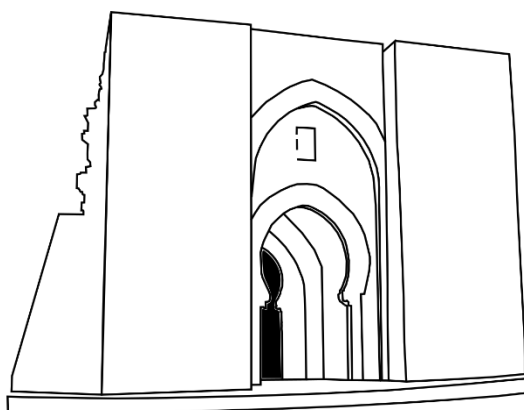


LIBRO DE ABSTRACTS



XLIII REUNIÓN DEL GRUPO ESPECIALIZADO DE ELECTROQUÍMICA DE LA REAL SOCIEDAD ESPAÑOLA DE QUÍMICA

Ciudad Real, 3 al 5 de Julio 2023

VI E3TECH WORKSHOP TOWARDS ELECTROCHEMICAL SUSTAINABILITY



Patrocinadores



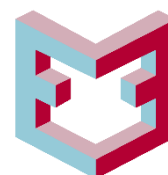
Patrocinadores



Ciudad Real
AYUNTAMIENTO



Organizadores



**XLIII Reunión del Grupo Especializado
de Electroquímica de la RSEQ (43
GERSEQ 2023)**

LIBRO DE RESÚMENES

Comité científico

Miembros de la Comisión Permanente del Grupo de Electroquímica (2023-2024):

- José Solla Gullón - Universidad de Alicante
- Aránzazu Heras - Universidad de Burgos
- Ignacio Sirés - Universidad de Barcelona
- Rebeca Marcilla García - IMDEA Energía
- Iluminada Gallardo - Universidad Autónoma de Barcelona
- Vicente Montiel - Universidad de Alicante
- Manuel Blázquez - Universidad de Córdoba
- Manuel Andrés Rodrigo - Universidad de Castilla La Mancha
- Cristina Sáez - Universidad de Castilla La Mancha

Miembro representante español en la ISE:

- María Escudero - Instituto Catalán de Nanociencia y Nanotecnología (ICN2)

Comité organizador

Presidentes:

- Pablo Cañizares
- Justo Lobato

Secretarios:

- Carmen María Fernández
- Ismael Fernández
- Engracia Lacasa

Vocales:

- Andrea N. Arias
- Pilar Castro
- Raira Castro
- Sergio E. Correia
- Rafael Granados
- Julia Isidro
- Miguel Ángel Montiel
- Ángela Moratalla
- Pablo Murillo
- Cristina Navas
- Agustina de Olivera
- Víctor Pertegal
- Iñaki Requena
- Alberto Rodríguez
- Géssica Santiago
- Isabel Torrejón

Programa resumido

Horario	Lunes 3 de Julio			
8.30-9.15	Registro (Facultad de Ciencias y Tecnologías Químicas)			
9.15-10.00	Ceremonia de Apertura (Biblioteca General Edif. Bernardo Balbuena)			
10.15-11.15	Plenaria 1: Enric Brillas (Biblioteca General Edif. Bernardo Balbuena)			
11.15-11.45	Pausa para Café y Sesión de Póster (Facultad de Ciencias y Tecnologías Químicas)			
12.00-13.45	Sesión de comunicaciones 1			
	Biblioteca General Edif. Bernardo Balbuena	Salón de actos Rector Ernesto Martínez Ataz	Sala José Helguero	Aula 0.02 (Aulario General)
	Almacenamiento y Conv. energía	Tec. e Ing. Procesos electroquímicos	Workshop	Electroquímica molecular
	Rafael Trócoli	Erika Bustos Bustos	D. Terrón	María Gómez-Mingot
	Nataly Carolina Rosero-Navarro	Ismael F. Mena	Lele Zhao	Jose Víctor Hernández Tovar
	Pilar Ocón	M. Pilar Castro	Paola Tirira	Eduardo Laborda
	Samuel Calabuig-Mompó	Martín Muñoz Morales	Mireia Cifre Herrando	Tehreema Naeem
	Juan Carlos Martínez-López	Isabel Torrejón	Carlos Domingo Torner	Joaquín González
	Florencio Santos	Carlos M. Sánchez-Sánchez	A. Balseviciute	Manuela López-Tenés
		Celia Gómez-Sacedón	Iñaki Requena	
14.00-16.00	Almuerzo			
16.00-19.00	Sesión de defensa de los "Trabajos Fin de Máster" y "Proyectos de Tesis" de estudiantes de los programas de Máster y Doctorado en "Electroquímica, Ciencia y Tecnología"			
20.00	Tour por Ciudad Real organizado por el ayuntamiento			
	Recepción Cóctel en el Casino de Ciudad Real			

Horario	Martes 4 de Julio			
8.30-10.00	Sesión de comunicaciones 2			
	Biblioteca General Edif. Bernardo Balbuena	Salón de actos Rector Ernesto Martínez Ataz	Sala José Helguero	Aula 0.02 (Aulario General)
	Almacenamiento y Conv. energía	Tec. e Ing. Procesos electroquímico	Workshop	Bioelectroquímica
	Ángel Cuesta	Sergio E. Correia	Ane Urriaga	Esther Sánchez-Tirado
	Jesús Serrano Jiménez	Salvador Cotillas	Sara Caruncho-Pérez	José Luis Olloqui-Sariego
	Jorge González-Morales	Irene Acosta Hernández	Engracia Lacasa	Antonio Berná
	Lara Lubian	C. Mozo-Mulero	Sherezade González	Marcos Pita
	Adrián Pardo	Andrea N. Arias	Loreto Peinado-Medrano	Julia Álvarez-Malmagro
		Hassay Medina Diaz	Miguel Herraiz-Carboné	María J. Sáenz-Espinar
10.15-11.15	Plenaria 2: Juan Feliu (Biblioteca General Edif. Bernardo Balbuena)			
11.15-11.45	Pausa para Café y Sesión de Póster (Facultad de Ciencias y Tecnologías Químicas)			
12.00-13.45	Sesión de comunicaciones 3			
	Biblioteca General Edif. Bernardo Balbuena	Salón de actos Rector Ernesto Martínez Ataz	Sala José Helguero	Aula 0.02 (Aulario General)
	Almacenamiento y Conv. energía	Electroquímica de materiales	Workshop	Tec. e Ing. Procesos electroquímicos
	Pablo Hiller	Sebastian Torres O.	Enrique García-Quimondo	Kevin Fernández-Caso
	Mario García-Rodríguez	Alberto Rodríguez-Gómez	Julia Isidro	Víctor Dato
	Maycol F. Mena	Andrea Cárdenas-Arenas	J. González-Lavín	Miguel A. Ortiz
	David Muñoz-Torrero	Mario Sánchez-Suárez	Alba Fombona-Pascual	Luis F. Leon-Fernandez
	Elena García-Chamacho	Francisco Javier Redio	Cheng Huang	Electroquímica fundamental (2)
	Juan Andrés Nieto-Simón	Ángela Fernández-Merino	Stephanie J. Martínez	Pepe Jordá-Faus
		Elías Rodríguez-Jara	V. Muñoz-Perales	Victoria Gámez
14.00-15.30	Almuerzo			
15.30-16.30	Premio VIII Antonio Aldaz del Grupo de Electroquímica de la Real Sociedad Española de Química: Dra. Silvia Mena Fernández. <i>Detección, captura, activación y valorización de CO₂ en disolventes verdes mediante procesos activados electroquímicamente</i> Premio 2023 de 'Jóvenes Talentos' del Grupo de Electroquímica: Dra. Rosa Arán Als. <i>Structure Sensitive Electrochemistry: Model Surfaces and Applied Electrocatalysts</i> Dr. Salvador Cotillas Soriano. <i>Tecnología electroquímica ante los retos del tratamiento de aguas</i>			
16.30-18.00	Asamblea del Grupo Especializado de Electroquímica (GEE) de la Real Sociedad Española de Química			
18.00-19.00	Reunión de la Red E3TECH-PLUS			
20.45	Cena de gala. Pago del Vicario (incluye visita a bodega)			

Horario	Miércoles 5 de Julio		
8.30-10.00	Sesión de comunicaciones 4		
	Biblioteca General Edif. Bernardo Balbuena	Salón de actos Rector Ernesto Martínez Ataz	Sala José Helguero
	Electroquímica analítica	Electroquímica de materiales	Workshop
	Joseba Totoricaguena-Gorriño	Marilia Fernandes Bolsanello	Juan M. Ortiz
	Maria Huidobro	Juan Carlos Galván	Andreina Alarcón
	Fabiola Olmo	Silvia Mena	J.J. López Cascales
	Álvaro Colina	Juan Manriquez	José Enrique Rodríguez Fernández
	David Ibáñez	Isidoro López	Elena Pastor
	Rafael Del Caño	Charla Técnica: SFTec	Silvia Mena
10.15-11.15	Plenaria 3: Xochitl Dominguez (Biblioteca General Edif. Bernardo Balbuena)		
11.15-11.45	Pausa para Café y Sesión de Póster (Facultad de Ciencias y Tecnologías Químicas)		
12.00-13.15	Sesión de comunicaciones 5		
	Biblioteca General Edif. Bernardo Balbuena	Sala José Helguero	
	Electroquímica analítica	Workshop	
	Paula Portugal Gómez	Lorena Hernández-Pérez	
	Claudia Yáñez	José J. García Jareño	
	Paula Esteiro	Inmaculada Márquez	
	Charla Técnica: MTB	Aida M. Díez	
13.15-13.45	Acto de clausura (Biblioteca General Edif. Bernardo Balbuena)		

Programa detallado

Lunes 3 Julio 2023

- 8.30-9.15 **Registro** (Facultad de Ciencias y Tecnologías Química)
- 9.15-10.00 **Ceremonia de Apertura** (Biblioteca General Edif. Bernardo Balbuena)
- 10.15-11.15 **Plenaria 1: Enric Brillas** (Biblioteca General Edif. Bernardo Balbuena)
- 11.15-11.45 Pausa para Café y Sesión de Póster (Facultad de Ciencias y Tecnologías Química. Edificio San Alberto Magno)
- 12.00-13.45 **Sesión de comunicaciones 1**

Sesión de comunicaciones 1. Almacenamiento y Conversión de Energía. Biblioteca General Edificio Bernardo Balbuena.

- 12.00-12.15 **Rafael Trocoli.** *Derivados de Azul de Prusia y sus aplicaciones electroquímicas en el almacenamiento de energía y la recuperación de metales*
- 12.15-12.30 **Nataly Carolina Rosero-Navarro.** *Síntesis de electrolitos cerámicos sólidos conductores de iones de litio mediante aditivos de sinterización derivados del proceso de solución*
- 12.30-12.45 **Pilar Ocón.** *Mejora de la capacitancia con la adición de hidroquinona en supercapacitores basados en COF*
- 12.45-13.00 **Samuel Calabuig-Mompó.** *Electrocatalizadores basados en óxido de grafeno preparados mediante expansión anódica de grafito. Análisis mediante espectroscopía de masas acoplada a la célula electroquímica*
- 13.00-13.15 **Juan Carlos Martínez-López.** *Nuevos polímeros de microporosidad intrínseca (PIMs) para almacenamiento electroquímico de energía*
- 13.15-13.30 **Florencio Santos.** *Electrochemical behaviour of different redox probes on a porous electrode modified with acetylene black and Nafion*

Sesión de comunicaciones 1. Tecnología e Ingeniería de Procesos Electroquímicos. Salón de actos Rector Ernesto Martínez Ataz (Facultad de Ciencias y Tecnologías Químicas)

- 12.00-12.15 **Erika Bustos Bustos.** *Sistema modular de electrocoagulación y electro-oxidación para el tratamiento de agua residual procedente de hemodiálisis*
- 12.15-12.30 **Ismael F. Mena.** *Generación electroquímica de ozono mediante celdas PEM y su aplicación a la remediación de suelos contaminados con pesticidas.*
- 12.30-12.45 **M. Pilar Castro.** *Eliminación de CECs en aguas depuradas mediante persulfatos electrogenerados*
- 12.45-13.00 **Martín Muñoz Morales.** *Valorización de fitomasa contaminada para la producción de materiales con aplicaciones electroquímicas*
- 13.00-13.15 **Isabel Torrejón.** *Prueba de concepto del uso de hidrogeles como separadores en pilas de combustible microbianas diseñadas mediante impresión 3D*
- 13.15-13.30 **Carlos M. Sánchez-Sánchez.** *Control de la selectividad de la reducción electrocatalítica de nitrato por medio del electrolito*
- 13.30-13.45 **Celia Gómez Sacedón.** *Catalizadores trimetálicos CrNiFe y CoNiFe preparados por la técnica de Magnetron Sputtering para su uso en un electrolizador de agua de intercambio aniónico (AEMWE)*

Sesión de comunicaciones 1. VI E3TECH Plus Workshop. Sala José Helguero (Facultad de Ciencias y Tecnologías Químicas)

- 12.00-12.15 **Daniel Terrón.** *ZnFe-MOF: nuevo catalizador para tratamientos Fenton y Electro-Fenton*
- 12.15-12.30 **Lele Zhao.** *Metal-free gas-diffusion electrode made from melamine-derived N-doped carbon for highly efficient H₂O₂ electrogeneration in water treatment*
- 12.30-12.45 **Paola Tirira.** *Degradación del corticosteroide prednisolona mediante fotoelectro-Fenton catalizado por el complejo Fe(III)-DTPA a pH neutro*
- 12.45-13.00 **Mireia Cifre Herrando.** *Degradación de metilparabeno por fotoelectrocatalisis utilizando nanoestructuras de WO₃ mejoradas*
- 13.00-13.15 **Carlos Domingo Torner.** *Eliminación de Norfloxacin mediante fotoelectrooxidación utilizando fotoánodos de Sb-SnO₂ recubiertos de Bi₂WO₆*
- 13.15-13.30 **Adele Balseviciute.** *Efecto del área iluminada de un electrodo cerámico de dióxido de estaño (SnO₂) dopado con antimonio (Sb) recubierto con un material fotocatalítico en la oxidación fotoelectroquímica de un contaminante emergente*
- 13.30-13.45 **Iñaki Requena.** *Implementación en el sector vitivinícola de la tecnología EDEN*

Sesión de comunicaciones 1. Electroquímica molecular. Sala planta alta José Helguero (Facultad de Ciencias y Tecnologías Químicas)

- 12.00-12.15 **María Gómez-Mingot.** *Líquidos iónicos en la electrocatálisis de CO₂ con compuestos moleculares*
- 12.15-12.30 **José Victor Hernández Tovar.** *Procesos electrocatalíticos con especies moleculares bi-electrónicas adsorbidas*
- 12.30-12.45 **Eduardo Laborda.** *Estudio espectroelectroquímico de procesos de catálisis molecular multi-electrónica: Reducción de oxígeno mediada por antraquinona-2-sulfonato*
- 12.45-13.00 **Tehreema Naeem.** *Study of Spectroelectrochromic behaviour of dimethyl terephthalate in solid matrix*
- 13.00-13.15 **Joaquín González.** *Estudio de la respuesta electroquímica de un mecanismo catalítico en electrodos porosos*
- 13.15-13.30 **Manuela López-Tenés.** *Teoría analítica sencilla para la voltametría de transferencias bieletrónicas de especies adsorbidas: Mecanismo E_iE_i superficial*
- 14.00-16.00 Almuerzo
- 16.00-19.00 **Sesión de defensa de los “Trabajos Fin de Máster” y “Proyectos de Tesis” de estudiantes de los programas de Máster y Doctorado en “Electroquímica. Ciencia y Tecnología”**
- 20.00-21.30 **Tour por Ciudad Real** organizado por el ayuntamiento. Salida Hotel Doña Carlota. Finalización: Antiguo Casino de Ciudad Real.
- 21.30-21.45 **Acto de entrega de premios del Grupo de Electroquímica.**
- 21.45- **Recepción Cóctel** en el Antiguo Casino de Ciudad Real

Martes 4 Julio 2023

- 8.30-10.00 **Sesión de comunicaciones 2**
- 10.15-11.15 **Plenaria 2: Juan Feliu** (Biblioteca General Edif. Bernardo Balbuena)
Electroquímica superficial
- 11.15-11.45 Pausa para Café y Sesión de Póster (Facultad de Ciencias y Tecnologías
Química)
- 12.00-13.45 **Sesión de comunicaciones 3**

Sesión de comunicaciones 2. Almacenamiento y Conversión de Energía. Biblioteca General Edificio Bernardo Balbuena.

- 08.30-08.45 **Ángel Cuesta.** *Estudio de una batería de flujo redox acido-base para desalinización de agua*
- 08.45-09.00 **Jesús Serrano Jiménez.** *Reformado electroquímico de moléculas procedentes de biomasa para la producción de hidrógeno renovable y productos de interés*
- 09.00-09.15 **Jorge González-Morales.** *Síntesis de compuestos del Mn como catalizadores bifuncionales para la reducción y evolución de oxígeno*
- 09.15-09.30 **Lara Lubian.** *Espectroscopía Raman operando en sistemas de flujo electroquímicos*
- 09.30-09.45 **Adrián Pardo.** *Fabricación y caracterización de pilas de combustible de óxido sólido reversibles de geometría plana*

Sesión de comunicaciones 2. Tecnología e Ingeniería de Procesos Electroquímicos. Salón de actos Rector Ernesto Martínez Ataz (Facultad de Ciencias y Tecnologías Químicas)

- 08.30-08.45 **Sergio E. Correia.** *Producción de dióxido de cloro a partir de reactivos electrogenerados: usos en el tratamiento de efluentes hospitalarios*
- 08.45-09.00 **Salvador Cotillas.** *Remediación de aguas subterráneas contaminadas con fases densas no acuosas mediante oxidación electroquímica*
- 09.00-09.15 **Irene Acosta Hernández.** *Recuperación de metales pesados de residuos de minería mediante la combinación de biolixiviación in-situ y electrocinética*
- 09.15-09.30 **C. Mozo-Mulero.** *Depuración low cost de aguas de refinería mediante electrocoagulación*

- 09.30-09.45 **Andrea N. Arias.** *Proceso Electro-Claus para la valorización de corrientes gaseosas contaminadas con H₂S: una prueba de concepto*
- 09.45-10.00 **Hassay Medina Díaz.** *Fitoextracción asistida electrocinéticamente de metales a partir de residuos mineros usando la especie autóctona *Spergularia rubra**

Sesión de comunicaciones 2. VI E3TECH Plus Workshop. Sala José Helguero (Facultad de Ciencias y Tecnologías Químicas)

- 08.30-08.45 **Ane Urtiaga.** *An integrated membrane-electrochemical prototype for PFAS remediation in landfill leachates*
- 08.45-09.00 **Sara Caruncho-Pérez.** *Atrapa el contaminante: Electroanálisis y degradación en tándem*
- 09.00-09.15 **Engracia Lacasa.** *Purificación del aire interior en hospitales utilizando una corriente gaseosa de ozono generado mediante tecnología PEM*
- 09.15-09.30 **Sherezade González.** *Oxidación anódica de lopamidol en diferentes materiales electródicos*
- 09.30-09.45 **Loreto Peinado-Medrano.** *Influencia en la actividad catalítica de la nanoestructura de ánodos basados en SnO₂ para la oxidación de paracetamol*
- 09.45-10.00 **Miguel Herraiz-Carboné.** *Influencia de las variables de operación en la eliminación de levofloxacin de aguas residuales hospitalarias mediante oxidación electroquímica*

Sesión de comunicaciones 2. Bioelectroquímica. Sala planta alta José Helguero (Facultad de Ciencias y Tecnologías Químicas)

- 08.30-08.45 **Esther Sánchez-Tirado.** *Bioplataformas electroquímicas como herramientas analíticas de elevado potencial en el diagnóstico de la artritis reumatoide*
- 08.45-09.00 **José Luis Olloqui-Sariego.** *Estudio de la Transferencia Electrónica de los Citocromos c1 y c Humanos Inmovilizados*
- 09.00-09.15 **Antonio Berná.** *Aplicaciones de Biofilms Electroactivos como Sensores en Tratamientos de Aguas Residuales: IoT Biosensing®*
- 09.15-09.30 **Marcos Pita.** *Bioelectrosynthesis of Formate reducing CO₂ by means of wired W-Formate Dehydrogenase*
- 09.30-09.45 **Julia Alvarez-Malmagro.** *Estudio de ATR-SEIRAS de la adsorción y co-adsorción de citosina y guanina en películas de oro en función del pH*
- 09.45-10.00 **María J- Sáenz-Espinar.** *Desarrollo de un Biosensor basado en la Inhibición Enzimática de Fosfatasa Alcalina para la Detección de Contaminantes en Medio Marino*

Sesión de comunicaciones 3. Almacenamiento y Conversión de Energía. Biblioteca General Edificio Bernardo Balbuena.

- 12.00-12.15 **Pablo Hiller.** *Estrategias de mejora del dióxido de titanio como electrodo negativo para baterías de ion sodio*
- 12.15-12.30 **Mario García-Rodríguez.** *Electrocatalizadores $La_{1-x}Sr_xMn_{0.7}Co_{0.3}O_3$ del tipo perovskita y su aplicación en la batería Zn-aire*
- 12.30-12.45 **Maycol F. Mena.** *Perovskita $Li_{0.3}La_{0.57}Ti_{1-x}V_xO_3$ dopado con vanadio para mejorar el rendimiento electroquímico como electrolito sólido para baterías ion-litio*
- 12.45-13.00 **David Muñoz-Torrero.** *Electrodos semisólidos para el desarrollo de baterías basadas en conceptos innovadores*
- 13.00-13.15 **Elena Garia-Chamocho.** *Electrodos de baterías de ion litio basados redes cristalinas metalorgánicas (MOFs)*
- 13.15-13.30 **Juan Andrés Nieto-Simón.** *Desarrollo de óxidos de titanio con estructura tipo hollandita para su uso como ánodo en baterías recargables de ion potasio*

Sesión de comunicaciones 3. Electroquímica de materiales. Salón de actos Rector Ernesto Martínez Ataz (Facultad de Ciencias y Tecnologías Químicas)

- 12.00-12.15 **Sebastián Torres O.** *Aplicación de carbones nanoporosos en la electrorreducción de CO_2*
- 12.15-12.30 **Alberto Rodríguez-Gómez.** *Exploring Noble Carbons as a catalytic support for the ethanol electro-oxidation process*
- 12.30-12.45 **Andrea Cárdenas-Arenas.** *Electrocatalizadores de carbón dopado con Fe-N obtenido a partir de residuos de fibras de posidonia oceánica para su uso en la reacción de reducción de oxígeno*
- 12.45-13.00 **Mario Sánchez-Suárez.** *Comportamiento electroquímico de materiales de carbono dopados con metales de transición: detección no enzimática de glucosa*
- 13.00-13.15 **F. Javier Recio.** *Estudio del efecto de filtro de spin en nanopartículas recubiertas con ligandos quirales frente a la OER/ORR*
- 13.15-13.30 **Ángela Fernández-Merino.** *Evaluación del proceso de síntesis y purificación de rCDs mediante técnicas electroquímicas*
- 13.30-13.45 **Elías Rodríguez-Jara.** *Nanoestructuras de ZnO sintetizadas y modificadas para la catálisis de la electro-reducción de CO_2*

Sesión de comunicaciones 3. VI E3TECH Plus Workshop. Sala José Helguero (Facultad de Ciencias y Tecnologías Químicas)

- 12.00-12.15 **Enrique García-Quismondo.** *Evaluación acelerada de la calidad de la interfase electrolítica sólida (SEI) de las baterías de ión-litio mediante análisis coulométrico con mediador redox*
- 12.15-12.30 **Julia Isidro.** *Aplicación de tecnologías de remediación electrocinética para el tratamiento de lodos altamente contaminados con HCHs*
- 12.30-12.45 **J. González-Lavín.** *Aerogeles de hierro como aditivo en la optimización de cátodos para SOFCs*
- 12.45-13.00 **Alba Fombona-Pascual.** *Desionización Faradaica Basada en Electrodo Simétrico de Políimida*
- 13.00-13.15 **Cheng Huang.** *Metal organic framework derived transition metal-based compounds to boost high-performance metal-sulfur battery*
- 13.15-13.30 **Sthephanie J. Martínez.** *Catalizadores de Ni soportados sobre materiales grafénicos para la reacción de reducción de oxígeno en medio alcalino*
- 13.30-13.45 **V. Muñoz-Perales.** *Modelo multifísico de una batería de flujo de vanadio como herramienta potencial para la optimización de microbaterías de flujo alternativas*

Sesión de comunicaciones 3. Tecnología e Ingeniería de Procesos Electroquímicos. Sala planta alta José Helguero (Facultad de Ciencias y Tecnologías Químicas)

- 12.00-12.15 **Kevin Fernández-Caso.** *Conversión electroquímica de CO₂ a formiato en continuo acoplada a la reacción de oxidación de glicerol empleando espumas basadas en níquel-cobalto*
- 12.15-12.30 **Víctor Dato.** *Uso de cobre como material anódico como alternativa al platino para la reducción electrocatalítica de CO₂*
- 12.30-12.45 **Miguel A. Ortiz.** *Reducción fotoelectrocatalítica de CO₂ utilizando una celda tipo filtro prensa*
- 12.45-13.00 **Luis F. León-Fernández.** *Electrocrystalización por Difusión de Gas: De la Investigación Fundamental a la Escala Piloto, Transformando Ideas en Realidades Industriales Innovadoras*

Sesión de comunicaciones 3. Electroquímica Fundamental. Sala planta alta José Helguero (Facultad de Ciencias y Tecnologías Químicas)

- 13.15-13.30 **Pepe Jordá-Faus.** *Estudio de la Reacción de Reducción de Oxígeno en Electrodo Monocristalinos de Pt-Pd*
- 13.30-13.45 **Victoria Gámez.** *Adsorción de líquidos iónicos basados en el catión imidazolio sobre una superficie de Au(111)*

- 14.00-15.30 Almuerzo
- 15.30-16.30 **Premio VIII Antonio Aldaz del Grupo de Electroquímica de la Real Sociedad Española de Química:**
- Dra. Silvia Mena Fernández.** *Detección, captura, activación y valorización de CO₂ en disolventes verdes mediante procesos activados electroquímicamente*
- Premio 2023 de ‘Jóvenes Talentos’ del Grupo de Electroquímica:**
- Dra. Rosa Arán Ais.** *Structure Sensitive Electrochemistry: Model Surfaces and Applied Electrocatalysts*
- Dr. Salvador Cotillas Soriano.** *Tecnología electroquímica ante los retos del tratamiento de aguas*
- 16.30-18.00 **Asamblea del Grupo Especializado de Electroquímica (GEE) de la Real Sociedad Española de Química**
- 18.00-19.00 **Reunión de la Red E3TECH-PLUS**
- 20.45-
Cena de gala. Pago del Vicario (incluye visita a bodega).
- Se proporcionarán autobuses que llevarán y traerán de vuelta a los asistentes en el aparcamiento situado en la parte trasera de la Facultad de Ciencias y Tecnologías Químicas

Miércoles 5 Julio 2023

- 8.30-10.00 **Sesión de comunicaciones 4**
- 10.15-11.15 **Plenaria 3: Xochitl Domínguez** (Biblioteca General Edif. Bernardo Balbuena)
Transformando metales estratégicos de recursos secundarios en materiales funcionales para tecnologías de energía electroquímica
- 11.15-11.45 Pausa para Café y Sesión de Póster (Facultad de Ciencias y Tecnologías Químicas)
- 12.00-13.15 **Sesión de comunicaciones 5**

Sesión de comunicaciones 4. Electroquímica analítica. Biblioteca General Edificio Bernardo Balbuena.

- 08.30-08.45 **Joseba Totoricaguena-Gorriño.** *Sistemas microfluídicos autopropulsados para aplicaciones de electroquimioluminiscencia (ECL) en "Point of Care" (PoC)*
- 08.45-09.00 **María Huidobro.** *Electrodos desechables de cobre para EC-SERS basados en placas de circuitos impresos aplicados a la detección de paraquat*
- 09.00-09.15 **Fabiola Olmo.** *Determinación espectroelectroquímica de ofloxacin*
- 09.15-09.30 **Álvaro Colina.** *Desvelando el origen de EC-SOERS*
- 09.30-09.45 **David Ibáñez.** *Detección de acetaldehído en vino mediante la monitorización espectroelectroquímica UV-Vis de un sistema enzimático*
- 09.45-10.00 **Rafael del Caño.** *Iontoforesis Reversa como técnica de extracción para la detección de biomarcadores*

Sesión de comunicaciones 4. Electroquímica de materiales. Salón de actos Rector Ernesto Martínez Ataz (Facultad de Ciencias y Tecnologías Químicas)

- 08.30-08.45 **Marilia Fernandes Bolsanello.** *Análisis quasi-simultáneo de la corrosión in situ de las dos caras del acero galvanizado mediante la técnica del electrodo vibratorio de barrido*
- 08.45-09.00 **Juan Carlos Galván.** *Carbon-clay based bionanocomposite coatings for corrosion protection of light alloys*
- 09.00-09.15 **Silvia Mena.** *Desarrollo de films radiocrómicos basados en moléculas radio-foto-electrocrómicas en sustratos flexibles*

- 09.15-09.30 **Juan Manríquez.** *Efecto de la magnetostricción inducida a la estructura cristalina de películas nanoparticuladas de TiO₂ soportadas sobre electrodos de malla de acero inoxidable y su relación con la decoloración foto-catalítica de disoluciones acuosas del tinte naranja G*
- 09.30-9.45 **Isidoro López.** *Errores comunes en el análisis XPS actual de materiales en electroquímica*
- 9.45-10.00 **Charla Técnica SFTec.** *Aplicación de grandes amplitudes sin errores de impedancia, cómo obtener resultados de EIS óptimos*

Sesión de comunicaciones 4. VI E3TECH Plus Workshop. Sala José Helguero (Facultad de Ciencias y Tecnologías Químicas)

- 08.30-08.45 **Juan M. Ortiz.** *Sistema BES-BioH₂: Tratamiento de aguas residuales y generación simultánea de hidrógeno empleando un sistema electroquímico microbiano*
- 08.45-09.00 **Andreina Alarcón.** *Electrodos de difusión de gas basados en Cu₂O-CeO₂ para electroreducción de CO₂ a C₂H₄*
- 09.00-09.15 **Jose Javier López Cascales.** *Determinación de la estructura de electrodos generados por electrospray mediante voltametría cíclica*
- 09.15-09.30 **José Enrique Rodríguez Fernández.** *Producción de H₂, vía electroquímica, mediante sustitución de OER en reactores tipo PEM*
- 09.30-09.45 **Elena Pastor.** *Catalizadores bidimensionales libres de metales nobles para la reacción de reducción de oxígeno y evolución de hidrógeno*
- 09.45-10.00 **Silvia Mena.** *Quasi-solid matrices based on ionic liquids for electrochemical reactions*

Sesión de comunicaciones 5. Electroquímica analítica. Biblioteca General Edificio Bernardo Balbuena.

- 12.00-12.15 **Paula Portugal Gómez.** *Detección amperométrica de tioles en espacio de cabeza utilizando electrodos serigrafiados de carbono modificados con ftalocianina de cobalto (II)*
- 12.15-12.30 **Claudia Yáñez.** *Electrodos serigrafiados de oro modificados con amino-β-ciclodextrinas para la determinación de pesticida propanil*
- 12.30-12.45 **Paula Estiero.** *Coge aire... ¡toma hierro!*
- 12.45-13.00 **Charla Técnica MTB. Cédric Martínez.** *OrigaLys, ventajas de la Electroquímica por el análisis de Corrosión*

Sesión de comunicaciones 5. VI E3TECH Plus Workshop. Sala José Helguero (Facultad de Ciencias y Tecnologías Químicas)

- 12.00-12.15 **Lorena Hernández-Pérez.** *Recuperación por electrodeposición del Sb y Bi presentes en efluentes provenientes del proceso de electrorrefinado del cobre*
- 12.15-12.30 **José J. García Jareño.** *Inserción de Cs⁺ en matrices poliméricas de Azul de Prusia para eliminación de residuos radiactivos*
- 12.30-12.45 **Inmaculada Márquez.** *Reconstrucción de un MOF de Cobalto Inducida Electroquímicamente para la Oxidación Electrocatalítica de Agua en Medio Alcalino*
- 12.45-13.00 **Aida M. Díez.** *Valorización de residuos agroindustriales como electrocatalizadores*
-
- 13.15-13.45 **Acto de Clausura. Biblioteca General Edificio Bernardo Balbuena.**

Sesión de pósters

Temática 1. Electroquímica Analítica

- T1. P1 **Cristina Mozo-Mulero.** *Optimización y caracterización de un sensor amperométrico de NADH*
- T1. P2 **Agustina Guiberteau.** *Biolubricante de aceite de fritura. Obtención, caracterización y análisis de Propilgalato*

Temática 2. Bioelectroquímica

- T2. P1 **Francisco J. Fernández-Morales.** *Valorización material y energética de drenaje ácido de mina real mediante la aplicación de sistemas bio-electroquímicos*
- T2. P2 **D. Ibáñez.** *Development of a non-invasive wearable biosensor device for physiological monitoring of first responders*
- T2. P3 **Francisco Huerta.** *Electroquímica directa de citocromo c empleando electrodos modificados con polímeros conductores basados en unidades EDOT*

Temática 3. Almacenamiento y Conversión Electroquímica de Energía

- T3. P1 **Alejandro Ortega-Murcia.** *Desarrollo de electrodos con bajo contenido en platino para pila de combustible PEM mediante técnicas avanzadas de spray: Aerosol Jet Printing*
- T3. P2 **David Arnaiz-Gil.** *Estudio del proceso de mediación en baterías de flujo mediante un nuevo, pequeño y sencillo diseño de celda*
- T3. P3 **Pablo Hiller.** *Electrolitos y electrodos innovadores para una nueva generación de baterías a base de sodio para aplicaciones estacionarias (NABASTAT)*
- T3. P4 **Mario García-Rodríguez.** *Síntesis mecanoquímica de óxidos metálicos $\text{LaMn}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_3$ y su aplicación en la batería recargable Zn-aire*
- T3. P5 **Zachary Warren.** *Understanding of the liquid-phase syntheses of $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ sulfide electrolyte*
- T3. P6 **Kevin Fernández Caso.** *Estudio del efecto de la configuración de electrodo en el proceso de valorización electroquímica de CO_2 a formiato*

Temática 4. Electroquímica de Materiales

- T4. P1 **Albert Serrà.** *Electrosíntesis de fotocatalizadores híbridos Cu@Cu₂O@CuO@CuS-polen para la fotodegradación de antibióticos*
- T4. P2 **Laura Huidobro.** *Electrodeposición de aleación FePt en códigos de identificación*
- T4. P3 **Oxel Urrea Sanchez.** *From material to application: A colloidal route to fabricate complex 3D energy storage devices by additive manufacturing (AM) technologies*
- T4. P4 **Juan Manríquez.** *Degradación foto-química de sucralosa acuosa empleando un sistema foto-fenton equipado con cátodos de malla de acero inoxidable modificados con películas nanoparticuladas de TiO₂ y compositos C|TiO₂ para la electro-generación continua de H₂O₂*
- T4. P5 **Alejandro Ares Dorado.** *Electrolitos sólidos basados en óxido de polietileno libre de flúor para baterías de ion potasio*
- T4. P6 **Judit Lloreda.** *Comportamiento magnetotérmico de electrodepositos de base Ni*
- T4. P7 **Daniel García Giménez.** *Estudio de la dinámica molecular y las propiedades electroquímicas de electrolitos poliméricos acuosos en presencia de CO₂*
- T4. P8 **Irene Humanes.** *Monocapa Autoensamblada de ácido 3-Mercaptopropiónico (MPA) en Sustratos de Oro. Carga y Organización superficial*
- T4. P9 **Karol Viviana Mejia Centeno.** *Electrochemical oxidation of compounds derived from biomass for the sustainable production of chemicals and hydrogen*
- T4. P10 **Pello Nuñez Marinero.** *Screen printable Glassy Carbon inks for electrochemiluminescence, ECL, applications*
- T4. P11 **Sara Valverde-Pérez.** *El uso de SCEM para estudiar la síntesis de capas de LiFePO₄*

Temática 5. Tecnología e Ingeniería de Procesos Electroquímicos

- T5. P1 **Miguel A. Ortiz.** *Configuración de celda en la reducción fotoelectrocatalítica de CO₂*
- T5. P2 **Valeria Colmena.** *Dispositivo no invasivo basado en el monitoreo multiparamétrico de biomarcadores a través del sudor*
- T5. P3 **Carlos Jiménez.** *Influencia de la humedad relativa en el proceso de reducción electrocatalítica de CO₂ en fase gas*
- T5. P4 **Jose Solla-Gullón.** *Acoplamiento de la reducción electroquímica de CO₂ a formiato con la electrooxidación de glicerol en modo continuo*
- T5. P5 **Erika Bustos Bustos.** *Degradación de tolueno en fase gaseosa empleando un sistema híbrido a base de carbón activado, TiO₂ y luz ultravioleta*

- T5. P6 **Javier Llanos.** *Recuperación de cobre de efluentes ácidos de mina mediante electrodiálisis inversa: influencia del número de pares de celda*
- T5. P7 **Luis F. Leon-Fernandez.** *Electrocrystalización por Difusión de Gas: De la Investigación Fundamental a la Escala Piloto, Transformando Ideas en Realidades Industriales Innovadoras*
- T5. P8 **María J. Sáenz-Espinar.** *Electrolisis de Agua de Mar: Depósito Electroasistido de Minerales para Captura de CO₂*
- T5. P9 **Francisco Cases.** *Tratamiento de microplásticos mediante oxidación electroquímica*
- T5. P10 **Martín Muñoz-Morales.** *Recuperación de metales contenidos en drenaje ácido de mina real mediante la aplicación de sistemas bio-electroquímicos*
- T5. P11 **Mireya Carvela.** *Optimización de métodos de fabricación y materiales para capas difusoras de gases en electrolizadores PEM*
- T5. P12 **Mireya Carvela.** *Combinación de procesos electroquímicos y de membrana para la producción de hidrógeno de alta pureza a través de aguas residuales*
- T5. P13 **Rafael Trócoli Jiménez.** *Método Electroquímico para la intercalación de metales empleando Análogos de Azul de Prusia*
- T5. P14 **Miguel Ángel Montiel.** *Diseño y fabricación de reactores electroquímicos para procesos de oxidación avanzada*
- T5. P15 **Agustina de Olivera.** *3D-printed electrochemical reactor for persulfate production coupled with a membrane photoreactor for treatment of nanofiltration and reverse osmosis concentrates*
- T5. P16 **Sergio Jesús Pérez Luque.** *Hydrogen production by means of electrolysis: A sustainable point of view from a Life Cycle Assessment*
- T5. P17 **Raira Castro.** *Effect of RuSb/Ti electrodes produced by different heating methods applied to the electrefinery concept*
- T5. P18 **Rafael Granados Fernández.** *Absorbedores asistidos electroquímicamente para la eliminación de compuestos orgánicos volátiles*

Temática 6. Electroquímica molecular

- T6. P1 **Aránzazu Heras.** *Spectroelectrochemistry study of cannabinoids*

Temática 7. Electroquímica Fundamental

- T7. P1 **Lorena Chico-Mesa.** *Searching for OH: An electrochemical study of platinum stepped single crystal electrode surfaces*

Workshop

- W. P1 **Bárbara Lomba-Fernández.** *Optimización de parámetros, diseño y escalado de un reactor para tratamiento electro-Fenton de contaminantes recalcitrantes*
- W. P2 **Bárbara Lomba-Fernández.** *Mejora de los procesos electro-Fenton mediante la integración de catalizadores en fibras*
- W. P3 **Yapci Remedios-Díaz.** *Electrocatalizadores basados en MXenes para la reacción de reducción de oxígeno*
- W. P4 **Sthephanie J. Martínez.** *Catalizadores de Ni soportados sobre materiales grafénicos para la reacción de reducción de oxígeno en medio alcalino*
- W. P5 **Antonio J. Fernández Romero.** *Síntesis y caracterización de hidrogeles basados en quitosano/almidón para su uso en baterías de zinc-aire una alternativa para apoyar una transición energética sostenible*
- W. P6 **M. Cifre-Herrando.** *Síntesis de nanoestructuras de WO_3 y nanoestructuras híbridas de Mo- WO_3*
- W. P7 **Antonio J. Fernández Romero.** *Hexagonal- MoO_3 composites-based positive electrodes applied to Zinc Ion Batteries (ZIBs)*
- W. P8 **Jennifer Rodríguez.** *Calcogenuros de níquel soportados sobre espumas de níquel como catalizadores para la reacción de evolución de hidrógeno*
- W. P9 **J. García-Antón.** *Estudio de la morfología en la síntesis de nanoestructuras de MoO_3*
- W. P10 **Ana J. Vega de Armas.** *Proyecto REGENERA: Investigación de tecnologías electroquímicas microbianas de almacenamiento híbrido para transformar la industria*
- W. P11 **Aida M. Díez.** *Compuesto metálico-orgánico estructurado como catalizador para la rotura electroquímica del agua*
- W. P12 **Ignacio Soler.** *Celda electroquímica basada en electrodos textiles*
- W. P13 **D. Terrón.** *Implementación del catalizador ZnFe-MOF para desinfección de patógenos en aguas residuales mediante oxidación anódica y Electro-Fenton*
- W. P14 **Martí Molera.** *Heteroestructuras $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{BiVO}_4$ para la fotooxidación parcial del glicerol*
- W. P15 **Francisco Cases.** *Protección contra la corrosión de espumas de Al mediante recubrimientos de óxido de grafeno reducido (RGO)*
- W. P16 **José Juan García Jareño.** *Electrogeneración de films de poli (azul de metileno) y estudio de sus propiedades electrocrómicas*
- W. P17 **Sergio Hernández-Salvador.** *Plataformas Electroquímicas basadas en Fosfuros y Nitruros de Cobalto como Electrocatalizadores para la Electrólisis del Agua*

- W. P18 **Stefan Delgado-Barreto.** *MXenes como catalizadores para la producción (foto)electroquímica de hidrógeno y remediación de aguas contaminadas*
- W. P19 **Jerónimo Agrisuelas.** *Enhanced capacitance of PEDOT by insertion of cobalt ions*
- W. P20 **Jerónimo Agrisuelas.** *Digital video in electrochemical impedance spectroscopy*
- W. P21 **Lele Zhao.** *ORR performance of bimetallic FeCu-MOF derivatives at different pH*
- W. P22 **Paola Tirira.** *Estudio de la estabilidad de quelatos de hierro en los procesos de la familia electro-Fenton*
- W. P23 **Víctor Pertegal.** *Integración de una corriente de ozono gas generada mediante celdas tipo PEM en conductos de aire, para la inactivación de bioaerosoles*
- W. P24 **Mahmoud Mohammed.** *Applications of the EDEN® technology on the transport sector: Study of the membranes*
- W. P25 **Jesús Fernández-Cascán.** *Degradación de organoclorados en limos del emplazamiento de Sardas*

PLENARIAS



43GERSEQ
Ciudad Real 2023

XLIII Reunión del Grupo Especializado de Electroquímica de la RSEQ (43 GERSEQ 2023)

Ciudad Real, 3-5 Julio 2023

Un camino de investigación: el desarrollo del proceso fotoelectro-Fenton solar para descontaminar aguas

Enric Brillas

Profesor Honorífico, Laboratori d'Electroquímica dels Materials i del Medi Ambient (LEMMA),
Departament de Ciència de Materials i Química Física, Facultat de Química, Universitat de Barcelona,
Martí i Franquès 1-11, 08028 Barcelona (e-mail: brillas@ub.edu)

Resumen

El camino a seguir en una línea de investigación ha de mostrar que se vayan cumpliendo los objetivos que se persiguen en ella. En esta conferencia se presenta el camino de investigación que hemos llevado a cabo en nuestro laboratorio para poner de manifiesto la efectividad y bajo coste del proceso fotoelectro-Fenton solar (SPEF) para la destrucción electroquímica de contaminantes orgánicos (colorantes, herbicidas y fármacos) en aguas sintéticas y reales desde 2007. El proceso SPEF surgió como una extensión de los procesos electro-Fenton (EF) y fotoelectro-Fenton UV (PEF) que propusimos en el año 1996 para destruir dichos contaminantes. El proceso EF supone el uso de una celda electrolítica con un cátodo de difusión de O_2 o aire para la electrogeneración in situ de H_2O_2 , que reacciona con una pequeña cantidad de Fe^{2+} para producir radicales $\bullet OH$ en el medio mediante la reacción de Fenton. Además, se originan radicales $\bullet OH$ heterogéneos sobre la superficie del ánodo por la descarga del H_2O . Dada la formación de complejos de $Fe(III)$ -carboxilato que se fotolizan fácilmente con luz UVA, se planteó el proceso PEF en el que la disolución tratada bajo condiciones EF era simultáneamente iluminada con dicha luz que producía no solo la fotodescarboxilación de los complejos de $Fe(III)$ -carboxilato, sino también la fotólisis de la especie $Fe(OH)_2^-$ para dar lugar a más radicales $\bullet OH$ en el medio mediante la reacción de foto-Fenton.

En una primera etapa se utilizó una planta de flujo de 2,5 L con un reactor filtro-prensa de BDD/ O_2 acoplado a un fotorreactor planar solar. Como ejemplo, cabe citar que el tratamiento de SPEF de 108 mg L⁻¹ del colorante amarillo ácido 10 conducía a su total degradación en 20 min y a más del 95% de reducción del TOC en 360 min con un MCE del 35% a 50 mA cm⁻². El proceso era más rápido a mayor densidad de corriente pero con menor MCE. Se vio que se formaba el ácido oxálico como ácido carboxílico final, cuyos complejos de $Fe(III)$ son rápidamente fotolizados por la luz solar. Más tarde, se comprobó el efecto positivo del Fe^{2+} y Cu^{2+} como co-catalizadores en el proceso SPEF del azul disperso 3.

La segunda etapa consistió en estudiar las características de una planta de flujo de 10 L con un reactor filtro-prensa asociado a un colector parabólico compuesto (CPC). Se usó una celda simple de Pt/aire con la que se trataron disoluciones de paracetamol. También se utilizó una celda combinada de BDD/aire y de Pt/filtro de carbón que se aplicó al tratamiento del beta-bloqueante atenolol. Con este sistema, se puso de manifiesto que la energía eléctrica de la planta pudiera ser directamente suministrada por una placa fotovoltaica, obteniendo así una planta autónoma de coste energético cero.

Finalmente, se presenta el comportamiento de diferentes sistemas para mejorar el proceso SPEF tales como: (i) un proceso híbrido fotoelectro-Fenton-fotocatalítico con TiO_2 solar, (ii) proceso fotoelectro-Fenton solar a pH neutro con un complejo de $Fe(II)$ -EDDS, (iii) proceso heterogéneo fotoelectro-Fenton solar con vermiculita, y (iv) proceso fotoelectro-Fenton-like solar con $HClO$ y Fe^{2+} .



XLIII Reunión del Grupo Especializado de Electroquímica de la RSEQ (43 GERSEQ 2023)

Ciudad Real, 3-5 Julio 2023

Electroquímica superficial

Juan M. Feliu

Instituto de Electroquímica, Universidad de Alicante
juan.feliu@ua.es

Resumen

Cuando pensamos en la superficie de un metal catalítico, como es el platino, trabajamos con una cantidad alrededor de 10^{15} átomos por centímetro cuadrado. Esto impone unas condiciones de trabajo especiales: para las reacciones en fase gaseosa, choques con las paredes, una impureza que tenga una presión parcial de una millonésima de milímetro de mercurio, bloqueará la superficie en un segundo. Está claro que el recorrido libre medio de una impureza, en disolución, es menor que en fase gas, pero, en cualquier caso, es necesario trabajar con las mejores condiciones de pureza posibles si queremos obtener resultados que sean fiables. Esto es necesario cuando queremos investigar reacciones electrocatalíticas, como las que tienen lugar en pilas de combustible. Además, en estas reacciones se sabe que cada agrupación de átomos, cada sitio o conjunto de sitios, tiene una reactividad diferente: la respuesta experimental de un metal será el promedio de todas las orientaciones presentes en la superficie, que depende de su preparación (hilo, placa...). Para simplificar la respuesta, es conveniente utilizar superficies modelo, monocristalinas, que tengan una o dos orientaciones superficiales, con disposiciones geométricas bien definidas en la superficie. Estas respuestas serán las que podrán compararse con los resultados de cálculos teóricos.

En estas condiciones, es posible explorar la reactividad electrocatalítica del platino en sus distintas superficies y llegar a comprender la respuesta del material poliorientado, incluyendo las nanopartículas, que serán las utilizadas en las aplicaciones prácticas.

En la presentación se expondrán distintos ejemplos en los que hemos trabajado en el laboratorio: el efecto de los adátomos en la electrocatálisis, el uso del desplazamiento de carga en la determinación de la estequiometría, la reactividad de las superficies escalonadas y quirales, la distribución de sitios en nanopartículas y, por último, los potenciales de carga cero y el pH interfacial.

Se enfatizará el trabajo electroquímico, que es el que permite comparar fácilmente entre los resultados de los distintos laboratorios, y el que guía muchas veces la utilización de técnicas superficiales más sofisticadas. En mi opinión, la electroquímica debe ir primero y es la que sugiere la realización de otros experimentos.

Agradecimientos

Agradezco encarecidamente a todos los que han contribuido, directa o indirectamente, a esta presentación. Son demasiados para incluirlos a todos. Dos excepciones: Toni Aldaz, quien me acogió en el Departamento de Química Física de la Universidad de Alicante, y Jean Clavilier, del Laboratoire d'Electrochimie Interfaciale, quien me guio durante mis primeros años de trabajo.



XLIII Reunión del Grupo Especializado de Electroquímica de la RSEQ (43 GERSEQ 2023)

Ciudad Real, 3-5 Julio 2023

Transformando metales estratégicos de recursos secundarios en materiales funcionales para tecnologías de energía electroquímica

Xochitl Dominguez Benetton

VITO - Instituto Flamenco para el Desarrollo Tecnológico, Bélgica.
xoch@vito.be

Resumen

La transformación directa de metales residuales en materiales funcionales para aplicaciones de energía electroquímica presenta una solución innovadora y sostenible para abordar los crecientes problemas de la gestión de residuos y la conservación de recursos. Al utilizar productos al final de su vida útil, materiales fuera de especificación, materiales de desecho y materiales usados como recursos secundarios, este enfoque puede reducir de manera efectiva los impactos ambientales y promover el desarrollo de tecnologías de energía limpia.

La electrocristalización por difusión de gas (GDEx) es una tecnología electroquímica novedosa que se puede utilizar como un paso para recuperar y convertir selectivamente estos en materiales funcionales para aplicaciones de energía electroquímica. Al aprovechar la reducción electroquímica de gases, como O_2 o CO_2 , para la producción *in situ* de agentes oxidantes (H_2O_2) o reductores (H_2 y CO), que también pueden dar lugar a la formación de otras especies químicas, por ejemplo, álcali (OH^-) en medio acuoso, GDEx facilita la precipitación de precursores metálicos solubles. Este proceso da como resultado la formación de nanopartículas metálicas con composiciones controladas, estructuras cristalinas, tamaños, morfologías y composiciones, adaptadas a aplicaciones electroquímicas específicas.

En esta charla se explicarán los principios del proceso GDEx y se brindarán ejemplos de su aplicabilidad en la transformación directa de metales contenidos en recursos secundarios para la producción de materiales funcionales para aplicaciones electroquímicas. En concreto, se atenderá la producción de electrocatalizadores para la oxidación de metanol a partir del reciclaje de lixiviados de convertidores catalíticos, así como la producción de materiales activos para baterías de Li-ion, y la recuperación de litio a partir de salmueras geotérmicas.

GDEx es una tecnología sostenible y escalable para la recuperación de metales críticos, contribuyendo a una economía circular y reduciendo el impacto ambiental de las actividades de minería y refinación. Esta tecnología brinda la oportunidad de producir materiales con un rendimiento mejorado, junto con el augurio de una solución personalizable y flexible que se puede integrar con las cadenas de reciclaje existentes.

Agradecimientos

Esta investigación ha recibido financiación de los programas de investigación e innovación Horizon 2020 y Horizon Europe de la Unión Europea en virtud de los acuerdos de subvención 958302 (Proyecto PEACOC), 101069685 (Proyecto Rhinoceros), 101069644 (Proyecto LICORNE), 101058163 (Proyecto CRM-Geothermal) y 101091715 (Proyecto FIREFLY).

Referencias

Prato M.R.A., Van Vught V., Chayambuka K., Pozo G., Eggermont S., Fransaer J., Dominguez-Benetton X. (2020) Synthesis of material libraries using gas diffusion electrodes. J. Mater. Chem. A. DOI: 10.1039/D0TA00633E.

Martinez Mora O., Pozo G., Leon-Fernandez L.F., Fransaer J., Dominguez-Benetton X. (2023) Synthesis of platinum group metal nanoparticles assisted by CO_2 reduction and H_2 cogeneration at gas-diffusion electrodes. RSC Sustain. DOI: 10.1039/D3SU00046J

PREMIOS



XLIII Reunión del Grupo Especializado de Electroquímica de la RSEQ (43 GERSEQ 2023)

Ciudad Real, 3-5 Julio 2023

Structure Sensitive Electrochemistry: Model Surfaces and Applied Electrocatalysts

Rosa M. Arán Ais

Instituto de Electroquímica. Universidad de Alicante. Apdo. 99, E- 03080, Alicante, Spain.

rosa.aran@ua.es

Abstract

The electrochemical reactions are complex processes that usually involve multiple steps and electron transfers. The adsorption of the reactive species on the surface of the electrode is a key point that determines the reaction mechanism and overall rate. Moreover, the interaction of these species with the catalyst is strongly determined by the atomic arrangement at the surface. In this sense, well-defined model electrodes, with a controlled surface atomic density, allow to correlate the charge transfer associated to the surface processes with the stoichiometry of the corresponding reaction. These fundamental studies favor the understanding of electrochemical processes on polycrystalline and nanoparticulated materials, and ultimately, lead to the innovation and development of more efficient and selective electrocatalysts.

Throughout my scientific career, my main research line has been devoted to fundamental studies on *surface structure–activity–selectivity* relationships for electrocatalytic processes. This work has been based on the study of model surfaces and metal nanoparticles of controlled size and shape, by electrochemical, microscopic, and spectroscopic techniques. On the occasion of the "Jóvenes Talentos 2023" award, I will give a brief overview of some of, what I consider, my major scientific outcomes.

Given that most of the electrocatalytic reactions of interest in energy conversion and storage are structure sensitive, I will highlight the importance of studying the effect played by the catalyst's surface using single-crystal electrodes. Considering more applied purposes, shaped nanoparticles provide the link between these fundamental studies and the practical nanostructured electrodes. Some examples on Pt and Cu electrocatalysts will be illustrated ¹⁻⁵[1(refs), pointing out the importance of coupling electrochemical methods with in situ techniques for a holistic comprehension of electrocatalytic processes.

Agradecimientos

Financial support from Generalitat Valenciana (CDEIGENT/2019/018) and the Max Planck Society is acknowledged.

Referencias

- [1] Arán-Ais, R. M. et al. On the behavior of the Pt(1 0 0) and vicinal surfaces in alkaline media. *Electrochim. Acta* 58, 184–192 (2011).
- [2] Vidal-Iglesias, F.J., Arán-Ais, R.M., Solla-Gullón, J., Herrero, E., Feliu, J.M. Electrochemical characterization of shape-controlled Pt nanoparticles in different supporting electrolytes. *ACS Catal.* 2, (2012)
- [3] Arán-Ais, R. M. et al. Identical Location Transmission Electron Microscopy Imaging of Site-Selective Pt Nanocatalysts: Electrochemical Activation and Surface Disorder. *J. Am. Chem. Soc.* 137, 14992–14998 (2015).
- [4] Arán-Ais, R. M., Scholten, F., Kunze, S., Rizo, R. & Roldan Cuenya, B. The role of in situ generated morphological motifs and Cu(I) species in C₂₊ product selectivity during CO₂ pulsed electroreduction. *Nat. Energy* 5, 317–325 (2020).
- [5] Arán-Ais, R. M. et al. Imaging electrochemically synthesized Cu₂O cubes and their morphological evolution under conditions relevant to CO₂ electroreduction. *Nat. Commun.* 11, 3489 (2020).



XLIII Reunión del Grupo Especializado de Electroquímica de la RSEQ (43 GERSEQ 2023)

Ciudad Real, 3-5 Julio 2023

Tecnología electroquímica ante los retos del tratamiento de aguas

Salvador Cotillas*

Departamento de Ingeniería Química y de Materiales, Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Complutense de Madrid, Avenida Complutense S/N, 28040 Madrid, España

*salvacot@ucm.es

Abstract

El aumento de la población mundial junto con el desarrollo de la actividad industrial ha contribuido significativamente a la generación de elevados volúmenes de aguas residuales. La contaminación de las aguas es una de las principales preocupaciones para la comunidad científica debido al gran impacto negativo que puede tener en la sociedad. Por ello, es necesario llevar a cabo una gestión adecuada de las aguas residuales que permita depurarlas de manera eficiente y sostenible. Todo ello es mucho más relevante en un escenario como el actual, donde la escasez de precipitaciones puede ocasionar situaciones límite de abastecimiento y se puede plantear la regeneración de aguas residuales como un recurso hídrico adicional. Por otro lado, el avance de los procesos industriales ha introducido nuevos contaminantes orgánicos en las aguas que son difíciles de degradar en las estaciones depuradoras convencionales, llegando a los puntos de vertido y descargándose en el medio ambiente. Dentro de estos contaminantes cabe destacar la presencia de antibióticos y otros fármacos, debido a que favorecen la aparición de bacterias resistentes a los antibióticos, es decir, bacterias para las que no existe un tratamiento de eliminación eficaz. Asimismo, la aparición de pesticidas en aguas residuales y subterráneas procedentes de los procesos de fabricación o de actividades agrícolas supone un riesgo ambiental y sanitario.

La presente ponencia se centra en exponer una visión general de las aplicaciones de la tecnología electroquímica para intentar dar solución a los problemas planteados anteriormente. En primer lugar, se mostrarán los principales resultados del estudio de regeneración de aguas residuales depuradas mediante procesos electroquímicos integrados, prestando especial interés a los principales parámetros de contaminación recogidos en la legislación española (R.D. 1620/2007) [1]. A continuación, se tratará la gestión de orinas hospitalarias mediante tecnología electroquímica, debido a la peligrosidad que representan la presencia de fármacos y bacterias multirresistentes en los efluentes generados en entornos sanitarios [2-3]. Finalmente, se evaluará el tratamiento de aguas subterráneas contaminadas con fases libres no acuosas en los vertederos de Bailín y Sardas (Sabiánigo, Huesca) y cómo la aplicación de procesos electroquímicos puede contribuir a la economía circular en el tratamiento de aguas residuales industriales.

Referencias

- [1] Cotillas, S., Llanos, J., Cañizares, P., Mateo, S., Rodrigo, M.A. 2013. Optimization of an integrated electrodisinfection/electrocoagulation process with Al bipolar electrodes for urban wastewater reclamation. *Water Research*, 47(5), 1741-1750.
- [2] Cotillas, S., Lacasa, E., Sáez, C., Cañizares, P., Rodrigo, M.A. 2018. Removal of pharmaceuticals from the urine of polymedicated patients: A first approach. *Chemical Engineering Journal*, 331, 606-614.
- [3] Herraiz-Carboné, M., Cotillas, S., Lacasa, E., Vasileva, M., Sainz de Baranda, C., Riquelme, E., Cañizares, P., Sáez, C. 2022. Disinfection of polymicrobial urines by electrochemical oxidation: Removal of antibiotic-resistant bacteria and genes. *Journal of Hazardous Materials*, 426, 128028.

Detección, captura, activación y valorización de CO₂ en disolventes verdes mediante procesos activados electroquímicamente

Silvia Mena^{a,*}, Gonzalo Guirado^a

^aDepartament de Química, Universitat Autònoma de Barcelona, 08193, Bellaterra (Barcelona), España

^{*}Silvia.mena@uab.cat, Gonzalo.guirado@uab.cat

Este trabajo presenta diferentes enfoques eficientes para la producción de componentes de alto valor añadido utilizando el CO₂ como base fundamental. La metodología empleada se basa en técnicas electroquímicas, las cuales permiten la utilización de soluciones químicas ecológicas, a la vez que se mantiene el objetivo de ofrecer una potencial estrategia a largo plazo para la reducción de las emisiones de CO₂ a la atmósfera, mientras se obtienen compuestos útiles, como por ejemplo ácidos aromáticos carboxílicos. El enfoque electroquímico se basa en tres estrategias diferentes para valorizar el CO₂; la primera de ellas se basa en la reducción directa del CO₂ en la superficie del electrodo en presencia de un líquido iónico tipo imidazol, obteniendo un líquido iónico carboxilado. La segunda estrategia se basa en la activación electroquímica a través de roturas de enlaces C-X, en presencia de disoluciones saturadas de CO₂, dando lugar a procesos de electrocarboxilación. La tercera estrategia consiste en un proceso catalítico basado en una catálisis homogénea, en la cual el CO₂ es reducido de manera indirecta en la disolución. Por otro lado, son los líquidos iónicos introducidos como una alternativa más ecológica a los disolventes orgánicos apróticos tradicionales utilizados en los experimentos electroquímicos, debido a sus mejoradas características y la eliminación de electrolito soporte. Finalmente, se presenta una síntesis, de un solo paso, sostenible de un líquido iónico, utilizando una estrategia de intercambio iónico.

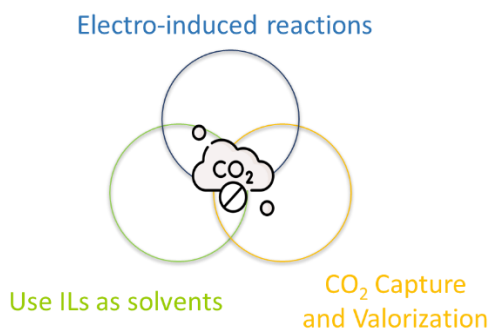


Figura 1. Relación entre los objetivos del trabajo

Agradecimientos

Los autores agradecen al Ministerio de Ciencia e Innovación de España, por la financiación recibida a través de los proyectos PID2019-106171RB-I00 y TED2021-130797B-I00. S.M. agradece la financiación des de la beca predoctoral PIF a la Universidad Autónoma de Barcelona y beca postdoctoral Margarita Salas UCM creada por el Ministerio de Universidades de España con la beca de la Unión Europea NextGenerationEU.

Referencias

<https://ddd.uab.cat/record/244241>

<https://www.tdx.cat/handle/10803/671986#page=1>

Sesión de comunicaciones 1

Almacenamiento y Conversión de Energía



43GERSEQ
Ciudad Real 2023

XLIII Reunión del Grupo Especializado de Electroquímica de la RSEQ (43 GERSEQ 2023)

Ciudad Real, 3-5 Julio 2023

Derivados de Azul de Prusia y sus aplicaciones electroquímicas en el almacenamiento de energía y la recuperación de metales

Rafael Trócoli^{a,*}, Victoria Carnero^a, Fabio La Mantia^b, Alberto Battistel^b, Ghonche Kasiri^b,
Amir Bani Hashemi^b, Collins Erinmwingbovo^b,

^a Departamento de Química Inorgánica e Ingeniería Química, Instituto Químico para la Energía y el Medioambiente (IQUEMA). Universidad de Córdoba, Campus de Rabanales, 14071 Córdoba (España)

^b Universität Bremen, Energiespeicher- und Energiewandlersysteme. 28359 Bremen (Alemania)

*iq2trjir@uco.es

Desde el “redescubrimiento” de los análogos de Azul de Prusia (PBAs) como materiales catódicos en baterías acuosas por Colin D. Wessells en 2011, la investigación de estos materiales ha experimentado un rápido crecimiento debido principalmente a su excelente comportamiento como cátodos en baterías de sodio y potasio. Sin embargo, la versatilidad de los PBAs permite su potencial elección como electrodos de baterías alternativas, pudiéndose ser además utilizados en otras aplicaciones (recuperación de metales, reciclado de baterías...). En esta comunicación y tras una breve revisión del histórico uso del Azul de Prusia, se detallarán las investigaciones llevadas a cabo por nuestro grupo enfocadas en una mayor comprensión de su comportamiento electroquímico en baterías de Zn/Mg y su potencial uso para el reciclado de baterías Li ion. La composición de los PBAs ($A_xM_1[M_2(CN)_6]_y \cdot zH_2O$, contenido de agua, vacantes, estado de oxidación) o su morfología puede ser modificadas mediante la variación de las condiciones de síntesis. Cuatro PBAs (M1 = Cu, Mn, Ni, Co) han sido preparados. Parámetros como la capacidad específica, la retención de capacidad, la eficiencia o la “rate capability” son analizados, así mismo, otras propiedades menos comunes como la selectividad o la coadsorción de cationes son también estudiados en detalle, para ello, múltiples técnicas estructurales como XRD, STEM-EDX, XPS, ICP-MS han sido empleadas para correlacionar la electroquímica y los cambios estructurales observados.

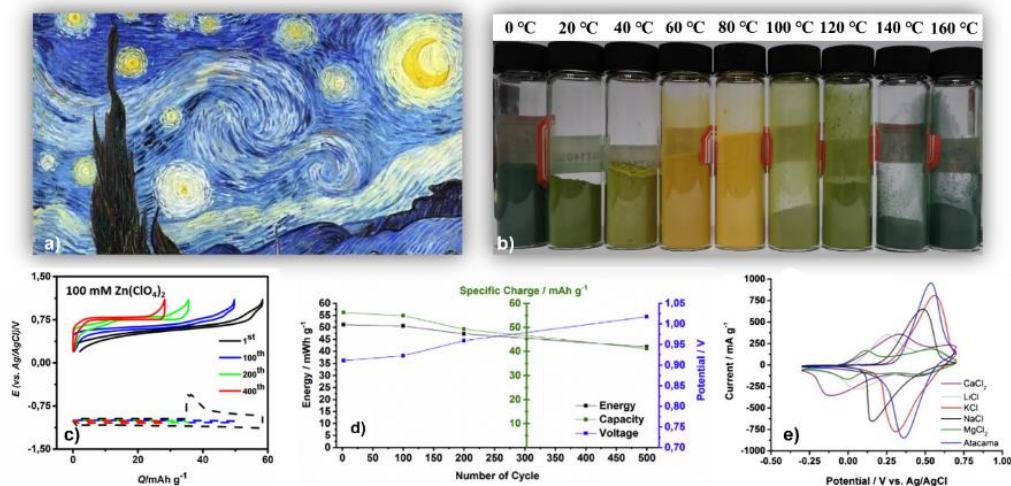


Fig. 1 (a) Cuadro La Noche estrellada de Van Gogh pintado con Azul de Prusia, (b) Variación del color con las condiciones de síntesis del PBA NiHCF, (c) Evolución de los perfiles electroquímicos en una batería CuHCF-Zn con el número de ciclos, (d) Evolución parámetros batería CuHCF-Zn con el ciclado, y (e) CV del NiHCF en diferentes electrolitos acuosos.

Agradecimientos: Los autores agradecen la financiación de los proyectos Emergia_0153 y ProyExcel_00330, PAIDI 2020 (Junta de Andalucía), y el proyecto TED2021-129314A-100 financiado por MCIN/AEI/10.13039/501100011033 y la Unión Europea NextGenerationEU/PRTR.



43GERSEQ
Ciudad Real 2023

XLIII Reunión del Grupo Especializado de Electroquímica de la RSEQ (43 GERSEQ 2023)

Ciudad Real, 3-5 Julio 2023

Síntesis de electrolitos cerámicos sólidos conductores de iones de litio mediante aditivos de sinterización derivados del proceso de solución

Nataly Carolina Rosero-Navarro^{a,b,*}

^a Glass Department, Institute of Ceramic and Glass, CSIC, Kelsen 5, Madrid 28049, Spain

^b Faculty of Engineering, Hokkaido University, Kita 13 Nishi 8, Sapporo 060-8628, Japan

*rosero@icv.csic.es

Abstract

La sinterización de electrolitos cerámicos sólidos de tipo granate (p. ej., $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$, LLZ) es bastante desafiante considerando la fácil volatilización del litio a altas temperaturas. La sinterización en fase líquida que utiliza aditivos de sinterización como Li_3BO_3 y Al_2O_3 se ha utilizado de forma eficaz para sinterizar electrolitos sólidos LLZ a bajas temperaturas. Sin embargo, la presencia de aditivos de sinterización afecta fuertemente la conductividad total de iones de litio del electrolito sólido. Dado que la conductividad de iones de litio de Li_3BO_3 es aproximadamente dos órdenes de magnitud inferior a la de LLZ, la adición de una gran cantidad de aditivo de sinterización aumenta la resistencia del electrolito sólido compuesto, mientras que una cantidad insuficiente conduce a una densificación deficiente y una ruta de litio insuficiente para la conductividad iónica.

En este estudio, proponemos una ruta alternativa para sinterizar electrolitos cerámicos sólidos de tipo granate utilizando aditivos de sinterización derivados del proceso de solución para superar las limitaciones de los aditivos de sinterización actuales. Utilizamos Li_3BO_3 y Al_2O_3 como aditivos de sinterización bien conocidos para los electrolitos sólidos LLZ dopados con Ta variando el procesamiento usando los aditivos de sinterización derivados de la solución. Este enfoque permite la reducción significativa de los aditivos de sinterización y, en consecuencia, la mejora de las propiedades de transporte de iones de litio logrando una alta conductividad iónica de $0,8 \text{ mS cm}^{-1}$ con baja energía de activación (9 kJ mol^{-1}) y una contribución casi insignificante de la resistencia del borde de grano (10%). Además, las celdas simétricas con litio metálico demostraron que el borato de litio en la microestructura del electrolito sólido suprime las dendritas de litio hasta 10 mA cm^{-2} . Finalmente, también se presenta una comparación con materiales interfaciales inorgánicos e híbridos para la preparación de baterías de estado sólido.

Agradecimientos

Financiado parcialmente por Nippon Sheet Glass Foundation FY2021. Este trabajo está siendo desarrollado actualmente dentro del marco del proyecto TED2021-130911B-I00, financiado por MCIN/AEI/10.13039/501100011033 y por la Unión Europea "NextGenerationEU"/PRTR.

Referencias

[1] Nataly Carolina Rosero-Navarro, *Journal of Sol-Gel Science and Technology* **2022** 103, 680–689

Mejora de la capacitancia con la adición de hidroquinona en supercapacitores basados en COF.

Laura Sierra^a, Jesús Ángel Martín-Illán^b, Félix Zamora^b, Pilar Ocón^{a,*}

^a Universidad Autónoma de Madrid (UAM), Departamento de Química Física Aplicada, C/Francisco Tomás y Valiente 7, 28049 Madrid, Spain.

^b Universidad Autónoma de Madrid (UAM), Departamento de Química Inorgánica, C/Francisco Tomás y Valiente 7, 28049 Madrid, Spain.

*pilar.ocon@uam.es

En los últimos años, la alta demanda de nuevos sistemas que permitan ser un puente entre las actuales fuentes de energía y las energías renovables ha centrado los esfuerzos en la búsqueda de sistemas de almacenamiento de energía eficientes, como las baterías y los supercondensadores. Estos últimos han captado gran interés debido principalmente a las altas densidades de potencia y energía que presentan, su alta ciclabilidad (>10,000 ciclos) y su rápida carga/descarga. Las investigaciones han centrado los esfuerzos en la búsqueda de nuevos materiales para mejorar el funcionamiento de estos dispositivos centrándose en la interfase electrodo-electrolito. En este sentido, las redes orgánicas covalentes o COF (*Covalent Organic Framework*) se postulan como uno de los candidatos para ser usado como electrodos debido a que presentan una estructura cristalina y definida, alta área superficial debido a su alta porosidad y alta estabilidad térmica y química.¹ Por otro lado, la elección del electrolito juega un papel crucial en el funcionamiento del dispositivo. La adición de especies redox al electrolito, como hidroquinona o sales inorgánicas como $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ permiten incrementar notablemente la capacitancia del sistema.² En este trabajo, presentamos el uso de COF como electrodos en supercondensadores con la adición de HQ como electrolito redox en medio ácido (H_2SO_4 0.1 M) y medio orgánico tetrabutilamonio hexafluorofosfato (TBAPF₆ en acetonitrilo). El dispositivo con una composición electrolítica HQ 0.38 M + H_2SO_4 0.1 M presenta valores de capacitancia de 451 mF cm⁻² a 2.0 mA cm⁻², así como una energía volumétrica de 27.7 mW h cm⁻³, mostrando valores notablemente superiores que sin la adición de HQ al electrolito (Figura 1a), con retención en capacitancia del 100% después de 10,000 ciclos. Por otro lado, en medio orgánico también se tiene una mejora con respecto al electrolito sin la adición de HQ, pero con valores de capacitancia notablemente inferior 40.3 mF cm⁻² a 2.0 mA cm⁻² (Figura 1b).

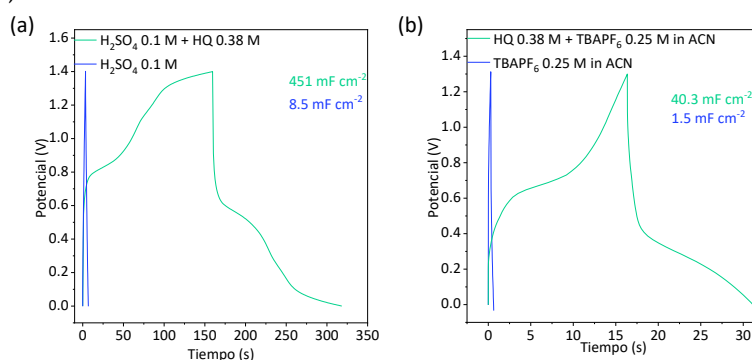


Figura 1. Carga/descarga galvanostática a 2.0 mA cm⁻² y 25 °C (a) medio ácido (b) medio orgánico.

Referencias

- [1] Martín-Illán, J. A.; Sierra, L.; Ocon, P.; Zamora, F., Electrochemical Double-Layer Capacitor Based on Carbon@Covalent Organic Framework Aerogels. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2022**, e202213106.
- [2] Bhat, T. S.; Patil, P. S.; Rakhi, R. B., Recent Trends in Electrolytes for Supercapacitors. *J. Energy Storage.* **2022**, 50.



43GERSEQ
Ciudad Real 2023

XLIII Reunión del Grupo Especializado de Electroquímica de la RSEQ (43 GERSEQ 2023)

Ciudad Real, 3-5 Julio 2023

Electrocatalizadores basados en óxido de grafeno preparados mediante expansión anódica de grafito. Análisis mediante espectroscopia de masas acoplada a la célula electroquímica.

Samuel Calabuig-Mompó^a, Diego Cazorla-Amorós^b, Emilia Morallón^a

^a Departamento de Química Física and Instituto Universitario de Materiales de Alicante (IUMA),
Universidad de Alicante, Ap. 99, 03080, Alicante, Spain

^b Departamento de Química Inorgánica and Instituto Universitario de Materiales de Alicante (IUMA),
Universidad de Alicante, Ap. 99, 03080, Alicante, Spain
samuel.calabuig@ua.es

El grafeno y sus derivados presentan interesantes propiedades, lo que despierta gran interés en el campo científico y tecnológico, destacando las posibles aplicaciones en el desarrollo de dispositivos para la producción de energía o la protección del medio ambiente. La expansión electroquímica del grafito es una ruta de bajo coste para producir óxido de grafeno. En este estudio, se utilizaron láminas de grafito en la expansión electroquímica y el proceso electroquímico se realizó en una célula en configuración de tres electrodos, conectada a un espectrómetro de masas. De esta forma, se ha monitorizado el voltagrama del electrodo de trabajo (grafito) y los productos gaseosos generados en función del potencial aplicado. Se ha producido óxido de grafeno y se ha analizado el electrolito, estudiando los parámetros electroquímicos de síntesis. Para mostrar la utilidad de los materiales como soportes de electrocatalizadores, se han preparado materiales basados en óxido de grafeno y ftalocianinas metálicas que se han evaluado como catalizadores para ORR en condiciones alcalinas.

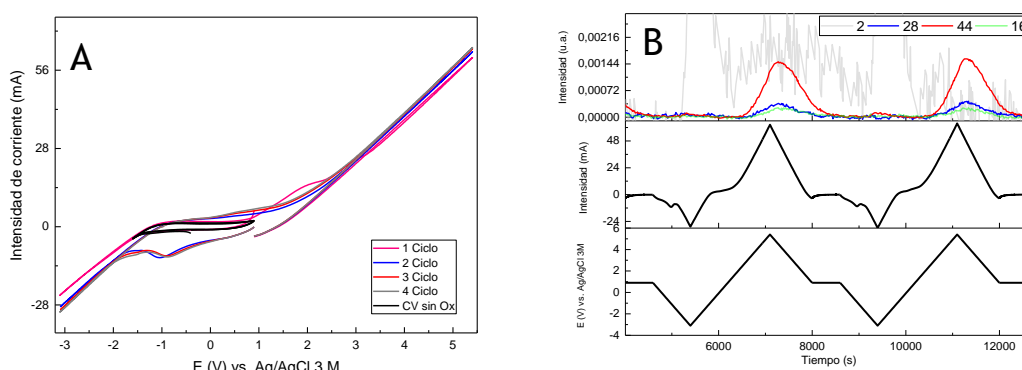


Figura 1. A) Voltametría Cíclica de un electrodo de grafito B) Espectroscopia de masas acoplada a la celda electroquímica. 0.5M Na₂SO₄.

Agradecimientos

Los autores agradecen al proyecto PID2019-105923RB-IOO financiando por MCIN/AEI/10.13039/501100011033. S. Calabuig-Mompó agradece al Ministerio de Universidades por FPU21/0123.

Nuevos polímeros de microporosidad intrínseca (PIMs) para almacenamiento electroquímico de energía

Juan Carlos Martínez-López*, Víctor Oliver Cuenca, Marta Santos Rodríguez,
Ángel E. Lozano, Cristina Álvarez, Javier Carretero González

Instituto de Ciencia y Tecnología de Polímeros, Consejo Superior de Investigaciones Científicas

*juancarm@ictp.csic.es

Abstract

Los polímeros de microporosidad intrínseca, más conocidos como PIMs, son polímeros lineales no entrecruzados que adquieren su microporosidad a partir del empaquetamiento ineficiente de sus cadenas, ya que su estructura molecular es rígida y contorsionada, lo que conduce a materiales con una gran fracción de volumen libre, una elevada área superficial y alta estabilidad térmica y química.

El desarrollo de nuevos PIMs fácilmente procesables en forma de membranas que posean una alta permeabilidad y selectividad a distintas especies en medio acuoso es de gran interés científico y técnico. La adaptación de las propiedades de los PIMs podría ayudar a sustituir las membranas perfluoradas de elevado coste que se utilizan en la actualidad, las cuales se encuentran en dispositivos de almacenamiento electroquímico de energía procedente de fuentes renovables, como son las baterías de flujo rédox.

Esta comunicación oral aborda el desarrollo y caracterización de nuevos PIMs a partir de monómeros de bajo coste obtenidos mediante rutas sintéticas sencillas. Gracias a su naturaleza orgánica y buena solubilidad ha sido posible caracterizarlos por técnicas como resonancia magnética nuclear, infrarrojos (FTIR), cromatografía por permeación de gel, análisis térmico y difracción de rayos X. El análisis y discusión de los resultados obtenidos han mostrado su potencial para emplearse como membranas poliméricas avanzadas en sistemas de almacenamiento electroquímico de energía y separación de gases. Además, a través de la modificación post-sintética de estos polímeros es posible controlar la porosidad y la afinidad por distintos electrolitos, lo que supone una ventaja frente a otros materiales microporosos.

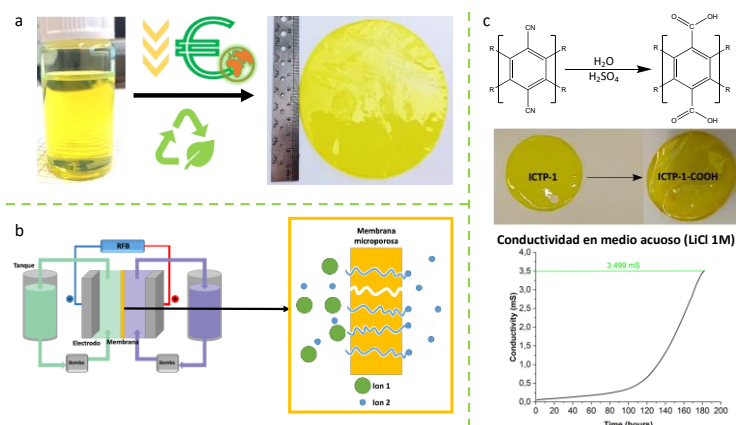


Figura 1. a: procesado de PIMs en forma de membrana; b: uso de los PIMs en baterías de flujo rédox; c: modificación post-sintética de PIMs para aumentar la conductividad iónica en electrolitos acuosos

Agradecimientos: Los autores agradecen la financiación a la plataforma temática interdisciplinar Transición Energética Sostenible+ (PTI-TRANSENER+) perteneciente al Consejo Superior de Investigaciones Científicas.



43GERSEQ
Ciudad Real 2023

XLIII Reunión del Grupo Especializado de Electroquímica de la RSEQ (43 GERSEQ 2023)

Ciudad Real, 3-5 Julio 2023

Electrochemical behaviour of different redox probes on a porous electrode modified with acetylene black and Nafion.

Florencio Santos^{a,b}, Sebastian Lorca^a, Jose Abad^a, Antonio J. Fernández Romero^a, Eduardo Laborda^b, Angela Molina^b, Joaquin Gonzalez^{b,*}

^a Grupo de Materiales Avanzados para la Producción y Almacenamiento de Energía, Universidad Politécnica de Cartagena, Campus de Alfonso XIII, 30203 Cartagena, Spain

^b Departamento de Química Física, Facultad de Química, Regional Campus of International Excellence "Campus Mare Nostrum", Universidad de Murcia, 30100 Murcia, Spain

E-mail: florencio.santos@upct.es

Abstract

The need for high-performance, sustainable electrochemical electrodes for redox flow batteries (RFB) has increased the use of carbon materials as smart surface modifiers of working electrodes. Among carbon materials, common and inexpensive acetylene carbon black has recently spurred the scientific community's interest for its outstanding capabilities as electrode modifier for analyte detection and as carbon felts electrodes in RFB. Determining the kinetic parameters of the employed redox-active species is essential for ascertain the impacts on the performance of a postulated or hypothetical RFB. Thus, we have used SEM and XPS to physical characterize the structural and morphological properties of the acetylene blacks used in our modified porous electrode and the results have been complemented with voltametric techniques in a series of electrochemical redox probes which showed mixed thin-layer and semi-infinite behavior at different extent degree depending on the nature of the redox probe and clearly influenced by the presence of Nafion.

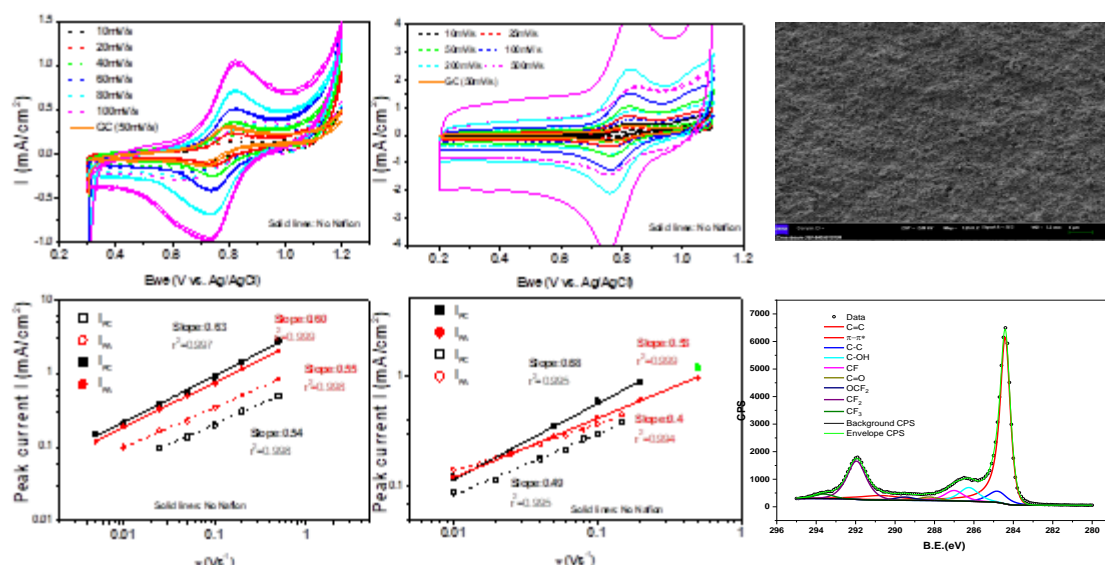


Figure 1. Cyclic voltammetry response by the AB modified electrode and their corresponding Logarithmic plots of peak current vs. scan rate of IrCl_6^{3-} (left) and $\text{Ru}(\text{CN})_6^{4-}$ (right) redox probes solutions in 1M KCl with and without Nafion. SEM image and C1s XPS analysis of AB and Nafion composite.

Agradecimientos

Ministerio de Ciencia e Innovación (Proyecto PID2019-106097GB-I00/AEI/10.13039/501100011033), así como MCIN/AEI/10.13039/501100011033 y UE "NextGenerationEU"/PRTR" (Proyecto TED2021-130334B-I00).

Referencias

- [1] H. Wang, S. Y. Sayed, E. J. Lubner, B. C. Olsen, S. M. Shirurkar, S. Venkatakrishnan, U. M. Tefashe, A. K. Farquhar, E. S. Smotkin, R. L. McCreery, J. M. Buriak, ACS Nano 2020, 14, 2575-2584.
- [2] E. Sánchez-Díez, E. Ventosa, M. Guarnieri, A. Trovò, C. Flox, R. Marcilla, F. Soavi, P. Mazur, E. Aranzabe, R. Ferret, J. Power Sources 2021, 481, DOI 10.1016/j.jpowsour.2020.228804.

Sesión de comunicaciones 1

Tecnología e Ingeniería de Procesos Electroquímicos

Sistema modular de electrocoagulación y electro-oxidación para el tratamiento de agua residual procedente de hemodiálisis

Erika Bustos Bustos^{a,*}, Víctor Julián González Nava^a, Jorge Adrián Castro Fernández^a, Roberto Fernando Frausto Castillo^a, Jesús Cárdenas-Mijangos^a, Fernando Felipe Rivera Iturbe^a

Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico en electroquímica, S.C. Parque Tecnológico Querétaro s/n, 76703, Sanfandila, Pedro Escobedo, Querétaro, México.

*ebustos@cideteq.mx

Abstract

Existen diferentes técnicas de tratamiento de aguas residuales, entre las cuales se encuentra la electrocoagulación (EC) y electro-oxidación (EO), las cuales fueron empleadas en este trabajo de investigación de manera acoplada para realizar el tratamiento electroquímico de agua residual sintética proveniente de la hemodiálisis (HD) en clínicas a nivel laboratorio; asimismo, se utilizaron las variables encontradas en el estudio a nivel laboratorio para escalar el tratamiento a nivel piloto utilizando el agua sintética [1] y posteriormente agua real, esto en un sistema modular de EC y EO (Figura 1). Es importante comentar que tanto a nivel laboratorio como a nivel piloto, los parámetros fisicoquímicos y biológicos presentes en el efluente disminuyen hasta un 100 % en la mayoría de ellos, como consecuencia del arreglo y material de los electrodos, tipo de reactores, y tiempo de electrólisis, los cuales fueron los parámetros de mayor influencia para obtener una eliminación de contaminantes presentes en el agua caracterizada a nivel laboratorio y piloto (Figura 1). Con ello, se propone como una alternativa para el tratamiento de agua residual procedente de hemodiálisis en clínicas y/u hospitales, considerando incluso la presencia de fármacos como la amoxicilina (AMX), y simulando algunos de los parámetros del proceso de EO por el software COMSOL [2], así como del sistema acoplado de EC-EO con el programa GPS-X.

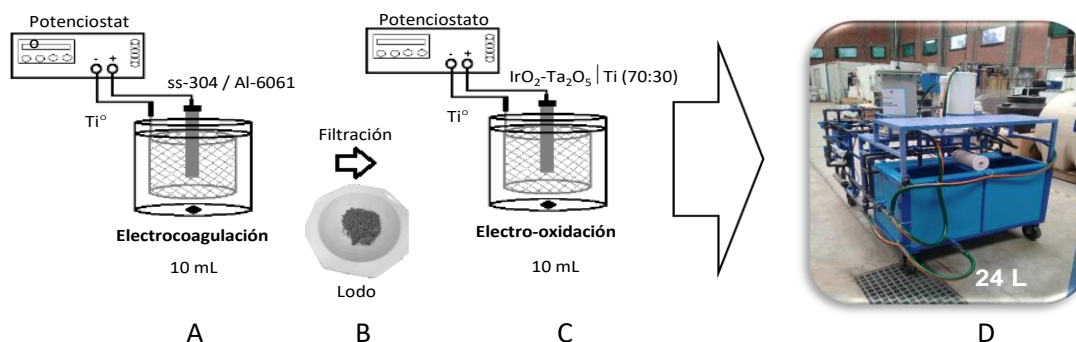


Figura 1. Representación de un sistema modular constituido de la EC (A) seguida de una filtración (B) y una EO (C) de agua sintética en presencia de AMX, para su posterior construcción a nivel piloto para tratar agua residual real procedente de HD (D).

Referencias

- [1] González-Nava, V. J., Bacame-Valenzuela, F. J., Reyes-Vidal, Y., Manríquez, J., Sepúlveda-Guzmán, S., Bustos, E. 2023. Electrochemical Treatment of Hemodialysis Wastewater including Pharmaceutical Products. *Electrochim. Acta* 437, 141470-10. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2022.141470>.
- [2] Castro, A., López-Maldonado, J. T., Cárdenas, J., Orozco, G., Bustos, E., Rivera, F. F. 2022. Design of an Electrochemical Flow Reactor Prototype to the Electro-oxidation of Amoxicillin in Aqueous Media Using Modified Electrodes with Transition Metal Oxides. *J. Environ. Chem. Engin.* 10, 107165-12. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2022.107165>.



XLIII Reunión del Grupo Especializado de Electroquímica de la RSEQ (43 GERSEQ 2023)

Ciudad Real, 3-5 Julio 2023

Generación electroquímica de ozono mediante celdas PEM y su aplicación a la remediación de suelos contaminados con pesticidas

Ismael F. Mena*, Cristina Navas, Miguel Ángel Montiel, Engracia Lacasa, Manuel Andrés Rodrigo, Cristina Sáez

Departamento de Ingeniería Química. Facultad de Ciencias y Tecnologías Químicas. Universidad de Castilla-La Mancha. Campus Universitario s/n 13071 Ciudad Real, España
*ismael.fernandez@uam.es

En los últimos años se han desarrollado multitud de procesos avanzados de oxidación para la eliminación de diversos tipos de contaminantes. Entre ellos, los procesos electroquímicos han demostrado ser uno de los más prometedores en el tratamiento de aguas, aunque, en la descontaminación de suelos, estos procesos ven limitada su eficiencia [1]. Por ese motivo, la generación de oxidantes gaseosos off-site ha surgido como una alternativa prometedora en el tratamiento de aguas y gases, así como en la remediación de suelos contaminados.

En este trabajo, se ha diseñado y optimizado una celdas electroquímica bicompartimentada por impresión 3D basada en un sistema PEM usando electrodos enrejados de diamante dopado con boro (DDB) separados por una membrana protónica (Nafion®) con un área interelectródica de 1,5 cm². Se han propuesto dos diseños de compartimento basados en flujo centrífugal con dos tipos de entrada (central o periférica) para determinar por simulación fluidodinámica computacional (CFD, Computational Fluid Dynamics) aquel diseño que favorece la turbulencia en la superficie electródica, siendo la entrada central el diseño seleccionado como compartimento anódico. Posteriormente, se ha evaluado la producción de ozono con la celda 3D diseñada. Para ello, se han evaluado diferentes densidades de corriente (50-200 mA/cm²) y temperaturas (5-25 °C). En este sentido, la producción de ozono se ve favorecida por el uso de una densidad de corriente y una temperatura altas, llegando a obtener valores de producción de ozono de 30 mg/h con un consumo eléctrico muy bajo (0.1 Wh/mgO₃).

En los estudios de degradación de oxifluorfen en agua (herbicida ampliamente utilizado en el sector olivar) se ha comprobado que la celda es capaz de degradar cerca de un 70 % de una concentración de 10 mg/L en menos de 60 min, con una ratio de eliminación de 0.25 mg de oxifluorfen degradado por mg de O₃ generado. En cambio, en el caso del tratamiento de un suelo contaminado con oxifluorfen se han empleado 3 conceptos diferentes para la introducción de ozono subsuperficial (introducción por una tubería vertical a 25 cm de profundidad, introducción por una tubería vertical perforada cada 2 cm a una profundidad de 25 cm, e introducción por una tubería horizontal perforada cada cm a una profundidad de 13 cm). En los estudios realizados, se ha comprobado una mayor degradación en el caso de la tubería horizontal perforada, con una eficiencia de eliminación de 0.006 mg de oxifluorfen degradado por mg de O₃ introducido, muy inferior a la obtenida en agua. Estos resultados preliminares indican la dificultad de degradación de oxifluorfen en suelos contaminados y hacen necesario la búsqueda de nuevas alternativas para su degradación.

Agradecimientos

El presente trabajo se realizó en el marco del proyecto SOIL O-LIVE project. Este proyecto ha recibido financiación del programa de investigación e innovación European Union's Horizon en virtud del acuerdo de subvención No. 101091255.

Referencias

[1] Trellu, C., Vargas, H.O., Mousset, E., Oturan, N., Oturan, M.A. 2021. Electrochemical technologies for the treatment of pesticides. Curr. Opin. Electrochem. 26, 100677.

Eliminación de CECs en aguas depuradas mediante persulfatos electrogenerados

M. Pilar. Castro^{a,*}, Agustina. R. De Olivera^b, Ismael. F. Mena^a, Miguel. A. Montiel^a, Cristina. Sáez^a, Manuel. A. Rodrigo^a.

^a Universidad de Castilla-La Mancha, ^b Universidad de Oporto.
*pilar.castro@uclm.es

Actualmente el cambio climático está causando graves períodos de sequías, altas temperaturas que sumado al uso indebido del agua provoca que los recursos hídricos se estén agotando. Por ello, es de vital importancia buscar nuevas fuentes de agua alternativas. Una de las propuestas más prometedoras es la reutilización de aguas depuradas para su uso en regadío de cultivos agrícolas. Sin embargo, las aguas provenientes de las estaciones de depuración de aguas residuales (EDAR) contienen una serie de compuestos de preocupación emergentes (CECs) que no pueden ser eliminados mediante procesos biológicos convencionales [1]. En este proyecto se propone un enfoque de tratamiento multibarrera, proceso con diferentes tecnologías consecutivas, que consiste en disminuir la dispersión de CECs de aguas residuales para su posterior uso en regadío de cultivos. En concreto este trabajo se enfoca en la electrogeneración de persulfato mediante electrolisis de disoluciones de sulfato con ánodos de Diamante Dopados con Boro (DDB) y empleando novedosos reactores electroquímicos donde se optimizan las propiedades fluidodinámicas mediante el diseño personalizado, permitiendo aumentar el rendimiento energético y la evacuación de gases generados durante el proceso. Los resultados muestran producciones de 0.2 M de persulfato con eficiencias coulombicas de 57.2%, superiores a lo mostrado anteriormente en bibliografía [2]. Una vez generado, se propone su empleo para la eliminación de CECs en aguas residuales reales depuradas, las cuales contienen 14 tipos de CECs, destacando entre ellos Valsartan, Venlafaxine, Ketoprofen o Lorazepam fármacos comúnmente usados como antihipertensivos, antidepresivos, analgésicos y ansiolíticos. Estos compuestos se encuentran dispersos en los efluentes secundarios en rangos desde 6000 - 100 ngL⁻¹. Para ello, se ha comprobado la capacidad de oxidación del persulfato electrogenerado suministrando distintas concentraciones desde 0.5 - 5 mM y el efecto sinérgico de su combinación con métodos de activación radicalaria como el peróxido de hidrógeno (H₂O₂) y la luz ultravioleta. Los resultados indican que, al aumentar la concentración de persulfato en el medio, el porcentaje de eliminación es mayor, en el caso del Valsartan se obtiene un 15% de eliminación con 0.5 mM y un 78% con 5 mM. Sin embargo, es con la combinación de la luz ultravioleta y altas concentraciones de H₂O₂ (5 mM) cuando se obtienen eliminaciones por encima del 90% en la mayoría de los CECs presentes en el efluente secundario tratado.

Agradecimientos

Los autores agradecen la financiación recibida del proyecto PCI2021-121963 (AEI/MICINN, UE next generation), a la EU y Bundesministerium für Bildung und Forschung, Germany, Ministero dell'Università e della Ricerca, Italy, Agencia Estatal de Investigación, Spain, Fundação para a Ciência e a Tecnologia, Portugal, Norges forskningsråd, Norway, Water Research Commission, South Africa for funding, in the frame of the collaborative international consortium SERPIC financed under the ERA-NET AquaticPollutants Joint Transnational Call (GA N° 869178). This ERA-NET is an integral part of the activities developed by the Water, Oceans and AMR Joint Programming Initiatives.

Referencias

- [1] Krzeminski, P., Concetta Tomei, M., Karaolia, P., Langenhof, A., R. Almeida, C. M., Felis E., Gritten F., Andersen, H. R., Fernandes T., Manaia, C. M., Rizzo, Luigi., Fatta-Kassinos, Despo. 2019. Performance of secondary wastewater treatment methods for the removal of contaminants of emerging concern implicated in crop uptake and antibiotic resistance spread: A review. *Science of the Total Environment* 648, 1052-1081.
- [2] Araújo, K.C., Silva, K.N., Monteiro, M.K., Da Silva, D.R., Quiroz, M.A., Dos Santos, E.V., Martínez-Huitle, C.A. 2022. Towards Use of Persulfate Electrogenerated at Boron Doped Diamond Electrodes as Ex-Situ Oxidation Approach: Storage and Service-Life Solution Parameters, *Journal of The Electrochemical Society*. 169, 033506.
-



XLIII Reunión del Grupo Especializado de Electroquímica de la RSEQ (43 GERSEQ 2023)

Ciudad Real, 3-5 Julio 2023

Valorización de fitomasa contaminada para la producción de materiales con aplicaciones electroquímicas

Álvaro Ramírez Vidal, Martín Muñoz-Morales*, Ester López-Fernández, F.J. Fernández Morales, Javier Llanos

Departamento de Ingeniería Química, Universidad de Castilla la Mancha, Avda Camilo José Cela s/n
Ciudad Real (España)

*martin.munoz@uclm.es

Abstract

El crecimiento natural de biomasa vegetal en ambientes contaminados, como emplazamientos mineros abandonados o puntos de vertido de aguas residuales contaminadas con microplásticos y/o productos farmacéuticos o de cuidado personal (PPCPs), implica la generación de biomasa vegetal que puede acumular elevadas cantidades de contaminantes no metabolizados por las plantas lo que, por tanto, supone un elevado riesgo de acumulación en el medio ambiente. Asimismo, la creciente producción de biomasa vegetal residual contaminada por procesos de fitorremediación (de suelos o residuos contaminados) o fitodepuración, supone un cuello de botella para la implantación de estas tecnologías, de gran interés por su sostenibilidad y creciente eficiencia. En todos los casos, el resultado es biomasa herbácea, que en este *abstract* se resume como fitomasa, término que une su naturaleza lignocelulósica y su origen en procesos de remediación ambiental (natural o a partir de fitotratamientos). Sin embargo, esta fitomasa contaminada puede ser también la base de una valorización energética y material que encaja perfectamente en la tendencia actual hacia la bioeconomía y la economía circular. Dentro de este concepto, la carbonización hidrotermal (HTC) se encuentra entre los procesos termoquímicos versátiles y con bajo gasto energético que permite obtener un material con una mejora estructural viable para múltiples aplicaciones electroquímicas y medioambientales [1]. En este contexto, en el presente trabajo se han comparado fitomasas contaminadas de diferente procedencia para la producción de materiales con actividad electrocatalítica. En primer lugar, *Spergularia Rubra* (*SpR*), especie de planta silvestre contaminada con metales pesados y obtenida de yacimientos mineros abandonados situados en el Parque Natural de Valle de Alcudia y Sierra Madrona y, en segundo lugar, *Phragmites Austrails* (*Pha*), obtenida del Parque Nacional de las Tablas de Daimiel. El uso y comparación entre ambas especies es interesante debido a los cambios estructurales motivados por su composición con y sin metales y porque en ambos casos su persistencia en el medio ocasiona un riesgo medioambiental, en el caso de Pha por el riesgo de incendios o problemas de eutrofización que pueden estar derivados de la por acumulación de cantidades ingentes de biomasa en humedales naturales. Resultados preliminares con reactores electroquímicos utilizando un cátodo de papel de carbono (Toray®) de 9 cm² han obtenido un incremento del 71% en la producción de H₂O₂ en comparación con el CB comercial en el mismo sistema utilizado hidrochar activado de Pha. La caracterización fisicoquímica (área superficial específica, conductividad eléctrica, análisis elemental) y electroquímica (voltametría lineales, con electrodo rotatorio y potenciometrías) confirman la vinculación entre la mejora de la producción de H₂O₂ y los cambios estructurales promovidos en estas especies vegetales.

Agradecimientos

Los autores agradecen la financiación de la Junta de Comunidades de Castilla la Mancha y del Ministerio de Ciencia e Innovación por los proyectos SBPLY/21/180501/000058 y TED2021-131810A-I00.

Referencias

[1] O.S. Djandja, R.K. Liew, C. Liu, J. Liang, H. Yuan, W. He, Y. Feng, B.G. Lougou, P.-G. Duan, X. Lu, S. Kang. 2023. Sci Tot Env. 873, 162119



XLIII Reunión del Grupo Especializado de Electroquímica de la RSEQ (43 GERSEQ 2023)

Ciudad Real, 3-5 Julio 2023

Prueba de concepto del uso de hidrogeles como separadores en pilas de combustible microbianas diseñadas mediante impresión 3D

I.Torrejón^{a,b,*}, A. Rodríguez^a, R. Granados^a, M.A. Rodrigo^a, E. Vázquez^b, C.M. Fernández^a

^aDpto. de Ingeniería Química, Laboratorio de Ingeniería Electroquímica y Ambiental, Universidad de Castilla-La Mancha, Avda Camilo José Cela 12 13005 Ciudad Real

^bInstituto Regional de Investigación Científica Aplicada (IRICA), Universidad de Castilla-La Mancha, Avda Camilo José Cela 1 13005 Ciudad Real

*isabel.torreon@uclm.es

Abstract

En los últimos años se han publicado numerosos estudios sobre la optimización de la configuración y los materiales de las pilas de combustible microbianas (MFC). En particular, las membranas de intercambio iónico desempeñan un papel importante en el sistema, pero su uso limita la potencia de salida y aumenta el coste operativo de la MFC [1]. Por otro lado, los hidrogeles son materiales biocompatibles blandos que, en presencia de electrodos y con un suministro de energía, pueden doblarse en respuesta a un gradiente iónico generado [2].

En este trabajo se han diseñado y probado seis configuraciones diferentes de pilas de combustible microbianas con el fin de comparar su rendimiento y generación de energía. Tres MFCs tienen dos cámaras y otras tres MFCs con cátodo en el aire, denominadas "air-breathing" (ABMFC). Las configuraciones estudiadas fueron las siguientes: a) MFC₁ y AB-MFC₁ equipadas con membrana de intercambio catiónico (Sterion®) ensamblada a los electrodos, b) MFC₂ y AB-MFC₂ equipadas con hidrogel y c) MFC₃ y AB-MFC₃ equipadas con membrana de intercambio catiónico (Sterion®) pero separada de los electrodos. Las celdas se fabricaron mediante impresión 3D. En las MFC se utilizaron telas de carbono como electrodos aniónicos y catiónicos y en las AB-MFC se utilizaron telas de carbono como electrodos aniónicos y los electrodos catódicos se fabricaron con papel de carbono en cuya superficie se depositó una carga de Pt 0,5 mg/cm² para potenciar la reacción de reducción catódica.

Agradecimientos

Este estudio forma parte del programa de Materiales Avanzados y ha sido apoyado por MCIN con financiación de la Unión Europea NextGenerationEU (PRTR-C17.I1) y por la Junta de Comunidades de Castilla-La Mancha.

Referencias (de forma opcional)

[1] F. Vicari, S. Mateo, F.J. Fernandez-Morales, P. Cañizares, A. Galia, O. Scialdone, M.A. Rodrigo. Journal of Electroanalytical Chemistry 2017 81-88

[2] López-Díaz, A., Martín-Pacheco, A., Rodríguez A.M., Herrero M.A., Vázquez A.S., Vázquez, E. Advanced Functional Materials 2020 30(46)



XLIII Reunión del Grupo Especializado de Electroquímica de la RSEQ (43 GERSEQ 2023)

Ciudad Real, 3-5 Julio 2023

Control de la selectividad de la reducción electrocatalítica de nitrato por medio del electrolito

Carlos M. Sánchez-Sánchez^{a,*}, Ana S. Fajardo^{a,b}, Sergi Garcia-Segura^b

^a Sorbonne Université, CNRS, Laboratoire Interfaces et Systèmes Electrochimiques (LISE), 4 place Jussieu, F-75005, Paris, France

^b Nanosystems Engineering Research Center for Nanotechnology-Enabled Water Treatment, School of Sustainable Engineering and the Built Environment, Arizona State University, Tempe, AZ 85287-3005, USA

*carlos.sanchez@sorbonne-universite.fr

El nitrato es uno de los 10 principales contaminantes más comúnmente presentes en el agua por encima del nivel máximo de contaminación aceptado por la Organización Mundial de la Salud (OMS) en todo el mundo. La reducción electroquímica de nitrato (REN) es una de las opciones más eco-responsables para disminuir su concentración en el agua, ya que da lugar a la generación de especies inocuas como el nitrógeno gas (N_2), o bien el amoníaco (NH_3/NH_4^+) que puede ser utilizado como precursor de otros muchos productos [1,2]. Esta comunicación explora cómo la adecuada selección del electrolito, que controla el campo eléctrico interfacial, puede ayudar a controlar la selectividad y la cinética de la REN en un electrodo de estaño (Sn). Se trata de un enfoque alternativo a la metodología más convencional del diseño de nuevos catalizadores sólidos para impactar en la actividad y selectividad de la REN. Los experimentos de eliminación de nitrato se llevaron a cabo en un reactor en flujo y se estudió la presencia de diferentes cationes alcalinos en la disolución (Li^+ , Na^+ , K^+ y Cs^+), lo cual tuvo un fuerte impacto en la velocidad de eliminación de nitratos y en la selectividad del producto mayoritario obtenido. De este modo, se consiguió un importante aumento de la producción de amoníaco (NH_3) en el siguiente orden $Li^+ < Na^+ \approx K^+ < Cs^+$. Aquí presentamos la primera evidencia de un cambio importante en la selectividad de los productos obtenidos en la REN, y en particular hacia la producción de NH_3 en electrodos de Sn, gracias al ajuste de la interfase electrodo-electrolito con los cationes adecuados [3]. Estos resultados abren el camino hacia la comprensión del impacto asociado a la coexistencia de especies iónicas en la interfase electroquímica como vía para mejorar la eliminación de diferentes contaminantes y la recuperación de recursos.

Agradecimientos

Los autores agradecen el apoyo del Centre National de la Recherche Scientifique (CNRS), la embajada de Francia en Estados Unidos y la Fundación FACE. Este proyecto ha recibido también financiación del programa de investigación e innovación Horizonte 2020 de la Unión Europea en virtud del acuerdo de subvención Marie Skłodowska-Curie n° 843870.

Referencias

- [1] Garcia-Segura, S., Lanzarini-Lopes, M., Hristovski, K., Westerhoff, P. 2018. Electrocatalytic reduction of nitrate: Fundamentals to full-scale water treatment applications, Appl. Catal. B Environ. 236, 546.
- [2] Van Langevelde, P.H., Katsounaros, I., Koper, M.T.M. 2021. Electrocatalytic Nitrate Reduction for Sustainable Ammonia Production, Joule 5, 290-294
- [3] Fajardo, A.S., Westerhoff, P., Garcia-Segura, S., Sánchez-Sánchez, C.M. 2023. Selectivity modulation during electrochemical reduction of nitrate by electrolyte engineering, submitted.

Catalizadores trimetálicos CrNiFe y CoNiFe preparados por la técnica de Magnetron Sputtering para su uso en un electrolizador de agua de intercambio aniónico (AEMWE).

C. Gómez-Sacedón^{1*}, J. Gil-Rostra², E. López-Fernández¹, V. Rodríguez-Pintor, J. Serrano-Jiménez¹, J. Lloreda², A. R. González-Elipse², F. Yubero², A. de Lucas-Consuegra¹

¹Departamento de Ingeniería Química, Facultad de Ciencias y Tecnologías Químicas, Universidad de Castilla-La Mancha, Avda. Camilo José Cela 12, E-13071, Ciudad Real, Spain.

² Laboratorio de Nanotecnología en Superficie y Plasma, Instituto de Ciencia de Materiales de Sevilla (CSIC - Univ. Sevilla), Av. Américo Vespucio 49, E-41092 Sevilla, Spain

La electrólisis de agua es una forma sostenible de producir hidrógeno siendo la electrólisis de intercambio aniónico una de las formas más destacables debido a su baja temperatura y concentración de electrolito. En un electrolizador de agua ocurren simultáneamente dos reacciones siendo la reacción de oxidación de agua (OER) la reacción crítica debido a su mayor sobrepotencial. Por ello, el objetivo es encontrar catalizadores que permitan reducir ese sobrepotencial, en particular, los catalizadores trimetálicos de metales no nobles son una buena opción para aumentar la eficiencia del electrolizador. La síntesis de dichos catalizadores puede llevarse a cabo mediante técnicas tradicionales húmedas como el magnetron sputtering (MS), alternativa óptima para preparar catalizadores nanoestructurados con un control estricto de la composición elemental, microestructura y cantidad.

En este trabajo, electrocatalizadores no-nobles trimetálicos CrNiFe y CoNiFe fueron preparados por la técnica de MS. Dichos catalizadores fueron caracterizados por distintas técnicas como microscopía electrónica de barrido (SEM), espectroscopia de rayos X de energía dispersiva (EDX) y espectroscopia de fotoelectrones de rayos X (XPS) en estado original y después de un testeo electroquímico para evaluar la eficacia en la OER en semicelda electroquímica empleando un electrodo de referencia de Ag/AgCl y como contra electrodo Pt. En la **Figura 1 a** se puede observar como los catalizadores trimetálicos (CrNiFe y CoNiFe) presentan una mayor actividad electrocatalítica que el catalizador bimetálico (NiFe). Además, la voltametría cíclica muestra como la incorporación del cromo al catalizador de NiFe supone un mejor rendimiento que con respecto a la incorporación del cobalto. Este resultado fue confirmado con las técnicas de voltametría lineal, impedancias y crono potenciometría que se llevaron a cabo durante el estudio.

Estos catalizadores fueron incorporados como electrodos en una celda de electrólisis de intercambio aniónico (AEMWE) para estudiar su actividad y estabilidad. En la **Figura 1 b** se muestra como el catalizador CrNiFe presenta una mayor actividad electroquímica en línea con los resultados obtenidos en semicelda electroquímica. Además, una buena estabilidad en un testeo de larga duración a 300 mA·cm⁻² fue reportado, así como, unos valores de resistencias óhmicas y de transferencia de carga menores que para el resto de los electrodos. Interesantemente, la microestructura del catalizador CrNiFe se mantuvo después del testeo electroquímico, sin mostrar ninguna degradación o delaminación de la capa catalítica.

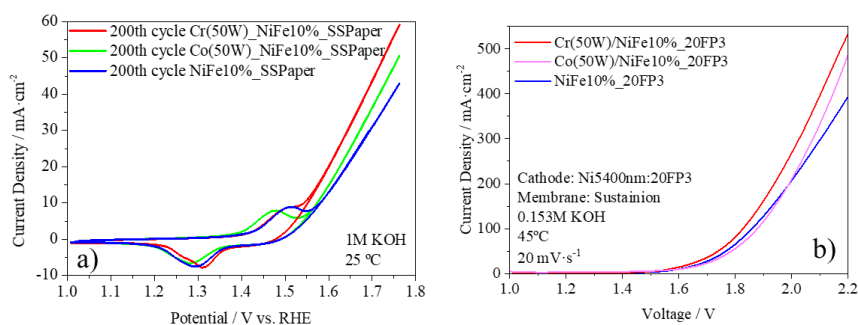


Figura 1. a) Voltametrías cíclicas de los catalizadores de CrNiFe, CoNiFe y NiFe. b) Voltametría lineal de CrNiFe, CoNiFe y NiFe catalizadores anódicos en celda de electrólisis de agua de intercambio aniónico.

Sesión de comunicaciones 1

Workshop

ZnFe-MOF: nuevo catalizador para tratamientos Fenton y Electro-Fenton

D. Terrón^{1,}, E. Rosales¹, M. Pazos¹, M.A. Sanromán¹*

Departamento de Ingeniería Química, Universidad de Vigo, Edificio Isaac Newton, Campus As Lagoas
Marcosende 36310, Vigo, España.

*daniel.terron@uvigo.gal

El incremento poblacional cada año lleva a una mayor presencia de contaminantes emergentes en las aguas residuales, los cuales significan un riesgo para la salud humana. Estos suponen además un problema para su eliminación en las plantas de tratamiento de aguas, ya que el proceso convencional, basado en un tratamiento biológico y físico, es ineficaz para la eliminación de estos contaminantes emergentes dada su naturaleza recalcitrante ^[1].

Para solucionar esta problemática, los procesos de oxidación avanzada se muestran como una opción viable y eficiente para la eliminación de estos compuestos. Dichos procesos requieren en su mayoría de un catalizador adecuado para llevar a cabo una reacción de radicales, que son los encargados de degradar los contaminantes. En los últimos años destacan los catalizadores denominados *Metal Organic Frameworks* (MOFs), que tienen la habilidad de adsorber una gran cantidad de contaminante y retenerlo entre sus poros. Además, recientemente se ha demostrado que algunos de ellos pueden actuar como poderosos catalizadores si contienen hierro, catalizador comúnmente utilizado en procesos de oxidación avanzada ^[2].

En nuestro estudio se ha sintetizado un ZnFe-MOF, que combinado con procesos de Fenton o electro-Fenton, es capaz de degradar el contaminante en un tiempo razonable, con un bajo coste económico, y reutilizable hasta 3 veces sin modificar su estructura bimetalica. El ensayo realizado con un contaminante orgánico modelo como la Rodamina B, alcanza su degradación completa en 90 min utilizando un proceso de Fenton; mientras que el tiempo se reduce a 60 min mediante el proceso de electro-Fenton. De esta manera, se postula el nuevo compuesto ZnFe-MOF como un prometedor catalizador: bifuncional, barato y reutilizable, capaz de degradar contaminantes mediante procesos de oxidación avanzada.

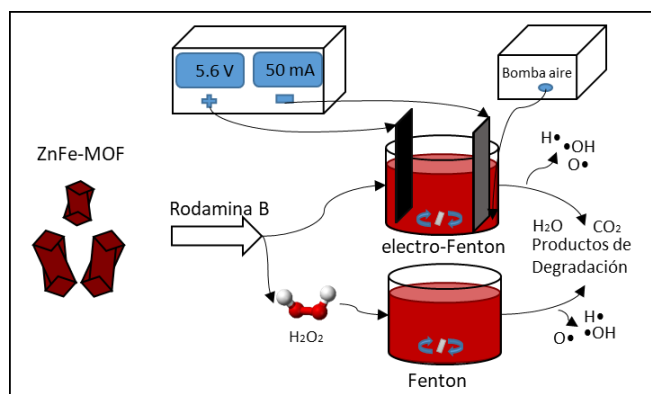


Figura 1. Resumen gráfico del trabajo realizado.

Agradecimientos

Esta investigación ha sido financiada por MCIN/AEI/10.13039/501100011033 Proyecto PID2020-113667GB-I00 y RED2022-134552-T, así como Xunta de Galicia y Fondo de Desarrollo Europeo Regional (ED431C 2021-43).

Referencias

- [1] G. Lama, A. Sanromán, M. Pazos et al., *Catalysts*, Volume 12, 344 (2022)
- [2] A. Fdez-Sanromán, M. Pazos et al., *International Journal of Environmental Research and Public Health*, Volume 19 (2022).

Metal-free gas-diffusion electrode made from melamine-derived N-doped carbon for highly efficient H₂O₂ electrogeneration in water treatment

Lele Zhao^{a,*}, Marco Mazzucato^b, Sonia Lanzalaco^c, Abdirisak A. Isse^b, Pere L. Cabot^a, Christian Durante^{b,*}, Ignasi Sirés^{a,*}

^a Laboratori d'Electroquímica dels Materials i del Medi Ambient, Departament de Ciència de Materials i Química Física, Secció de Química Física, Facultat de Química, Universitat de Barcelona, Martí i Franquès 1-11, 08028 Barcelona, Spain

^b Department of Chemical Sciences, University of Padua, Via Marzolo 1, 35131 Padova, Italy

^c Departament d'Enginyeria Química, EEBE, Universitat Politècnica de Catalunya, C/ Eduard Maristany, 10-14, Ed. I2, 08019 Barcelona, Spain

* lelezhao@ub.edu; christian.durante@unipd.it; i.sires@ub.edu

The electrochemical oxygen reduction reaction (ORR) is a simple and potentially low-cost strategy for greener H₂O₂ synthesis, which has recently boosted its investigation. However, the ORR kinetics is slow and, furthermore, it may co-exist with a competing 4-e⁻ ORR that yields H₂O. Therefore, novel catalysts showing greater activity and selectivity for the 2-e⁻ ORR are needed. Nitrogen doping has been reported to be an important factor to enhance the ORR performance of materials, significantly reducing the overpotential of the 2e⁻-ORR pathway [1]. In particular, different types of nitrogen bonding modulate in a different manner the electronic properties of adjacent atoms, which may shift the ORR selectively towards the 2e⁻ route [2]. Melamine, presenting an ultra-high nitrogen content, has great advantages as a nitrogen-containing precursor. Here, a nitrogen-doped metal-free carbon was synthesized through a simple direct pyrolysis method by mixing different ratios of melamine and commercial Vulcan carbon black (XC72). Some of the catalysts exhibited superior performance as compared to the Vulcan alone, with electron transfer numbers close to 2 and H₂O₂ selectivity close to 100% in neutral media, as measured by RRDE. XPS identification of various N species energy levels indicated that pyridine and graphitic nitrogen were introduced into the carbon backbone. A gas-diffusion electrode (GDE) based on these materials allowed the accumulation of up to 40 mM H₂O₂ within 5 h. This GDE seems promising as cathode for the degradation and mineralization of organic pollutants via the electro-Fenton process.

Acknowledgments

The authors are grateful to projects PID2019-109291RB-I00 and PDC2022-133624-I00 (MCIN/AEI/10.13039/501100011033, Spain), as well as to 2021PROD00171 (AGAUR, Spain) and P-DISC Grant (project No.: P-DISC#03NExuS_BIRD2021-UNIPD, University of Padova, Italy). Funding from the Spanish E3TECH-PLUS Research Network (RED2022-134552-T, MICINN/AEI) and the Ph.D. scholarship awarded to L.Z. (State Scholarship Fund, CSC, China) is also acknowledged.

References

- [1] Wang, N., Ma, S., Zuo, P., Duan, J., Hou, B. 2021. Recent Progress of Electrochemical Production of Hydrogen Peroxide by Two-Electron Oxygen Reduction Reaction. *Adv. Sci.* 8, 1-26.
- [2] Zhang, J., Zhang, G., Jin, S., Zhou, Y., Ji, Q., Lan, H., Liu, H., Qu, J. 2020. Graphitic N in Nitrogen-Doped Carbon Promotes Hydrogen Peroxide Synthesis from Electrocatalytic Oxygen Reduction. *Carbon* 163, 154-161.

Degradación del corticosteroide prednisolona mediante fotoelectro-Fenton catalizado por el complejo Fe(III)-DTPA a pH neutro

Paola Tirira*, Pere L. Cabot, Ignasi Sirés*

Laboratori d'Electroquímica dels Materials i del Medi Ambient, Departament de Ciència de Materials i Química Física, Secció de Química Física, Facultat de Química, Universitat de Barcelona, Martí i Franquès 1-11, 08028 Barcelona, España

* tirirapaola@ub.edu; i.sires@ub.edu

Los glucocorticoides (GCs) son fármacos con estructura similar a las hormonas, y son ampliamente prescritos por sus propiedades antiinflamatorias en seres humanos y animales. Sin embargo, en los últimos años, estos compuestos se han detectado como residuos en bajas concentraciones en cuerpos de agua natural, constituyendo la descarga de aguas residuales el principal vector de contaminación. Este hecho supone un alto riesgo, por ser considerados los GCs disruptores endocrinos y contaminantes ambientales [1]. Los procesos de oxidación avanzada (POAs) como la ozonización, fotólisis o los procesos combinados cloro/UVA y persulfato/Sol han sido empleados como tratamientos eficientes para disminuir los riesgos potenciales de los GCs [2]. Por su parte, los POAs electroquímicos, entre ellos el proceso electro-Fenton (EF), aparecen en el horizonte como una alternativa prometedora para el tratamiento de contaminantes orgánicos. Los procesos de la familia EF consisten en la generación in-situ de H_2O_2 , el cual se descompone para generar radicales hidroxilo ($\cdot OH$) en presencia de un catalizador metálico, generalmente a pH ácido [3]. Adicionalmente, la irradiación con fotones UVA acelera la regeneración del catalizador. En un trabajo reciente, nuestro grupo ha estudiado la degradación de un antibiótico mediante el proceso fotoelectro-Fenton solar (FEFS) a pH natural, empleando el complejo Fe(III)-EDDS, alcanzándose la eliminación total del contaminante. En el presente trabajo, se ha investigado la degradación de la prednisolona mediante varios procesos de la familia EF a pH neutro, utilizando un cátodo de difusión de aire para la producción de H_2O_2 de manera continua. Se ha empleado un nuevo complejo, Fe(III)-DTPA, como catalizador homogéneo, y se ha usado como fuente de irradiación un simulador solar. El tratamiento se realizó a diferentes densidades de corriente y concentraciones de catalizador. Además, se llevó a cabo la degradación del fármaco mediante otros POAs con fines comparativos. La eficacia de los procesos ha sido evaluada mediante el análisis de la estabilidad del complejo Fe(III)-DTPA y de la degradación del contaminante.

Agradecimientos

Se agradece la financiación por parte de los proyectos PID2019-109291RB-I00 y PDC2022-133624-I00 (MCIN/AEI/10.13039/501100011033, España), así como por el 2021PROD00171 (AGAUR, España). Del mismo modo, se hace constar la ayuda FPI (PRE2020-095114, MICINN, España) concedida a P.T. y cofinanciada por el FSE, y se agradece a la Red Española de Investigación E3TECH-PLUS (RED2022-134552-T, MICINN/AEI).

Referencias

[1] Cole, A.R., Brooks, B.W. 2023. Global Occurrence of Synthetic Glucocorticoids and Glucocorticoid Receptor Agonistic Activity, and Aquatic Hazards in Effluent Discharges and Freshwater Systems. *Environ. Pollut.* 329, 121638.

[2] Zhang, A., Jiang, X., Wang, Q., Hao, S., Zhu, D., Wang, J., Liu, M. 2022. Assessment of Glucocorticoid Removal by UVA/Chlorination and Ozonation: Performance Comparison in Kinetics, Degradation Pathway, and Toxicity. *Water* 14, 2493.

[3] Deng, F., Olvera-Vargas, H., Zhou, M., Qiu, S., Sirés, I., Brillas, E. 2023. Critical Review on the Mechanisms of Fe^{2+} Regeneration in the Electro-Fenton Process: Fundamentals and Boosting Strategies. *Chem. Rev.* 123, 4635-4662.

Degradación de metilparabeno por fotoelectrocatalisis utilizando nanoestructuras de WO₃ mejoradas.

Mireia Cifre Herrando*, Gemma Roselló Márquez, José García Antón

Ingeniería Electroquímica y Corrosión (IEC), Instituto Universitario de Seguridad Industrial, Radiofísica y Medioambiental (ISIRYM), Universitat Politècnica de València, C/ Camino de Vera s/n, 46022, Valencia, Spain

*mcifher@upvnet.upv.es

En los últimos años se ha notificado un aumento de la presencia de nuevos compuestos orgánicos, denominados "contaminantes emergentes", en las aguas residuales y los medios acuáticos. Los disruptores endocrinos (DE) son un tipo de contaminantes ambientales que pueden interferir con el sistema endocrino en determinadas dosis causando una alteración en los procesos hormonales, como trastornos metabólicos o cáncer de mama. Así pues, los ED representan un riesgo potencial para el ser humano y la vida en general. En el presente estudio, el contaminante estudiado fue el Metilparabeno, ya que es una sustancia química con carácter de disruptor endocrino, se emplea ampliamente como conservante en productos farmacéuticos y de cuidado personal y se ha detectado en el medio ambiente [1].

La fotoelectrocatalisis (PEC) ha emergido como uno de los procesos de oxidación avanzada con un gran potencial para aplicaciones medioambientales, como la eliminación de contaminantes emergentes de las aguas residuales. Además, las nanoestructuras de WO₃ están suscitando una atención creciente como electrodo en PEC debido a sus excelentes propiedades: buena conductividad, propiedades de transferencia de carga, alta estabilidad en soluciones ácidas, resistencia a la fotocorrosión y capacidad de absorción de luz visible.

En el presente estudio, se han sintetizado nanoestructuras de WO₃ mejoradas mediante el método de anodización en un medio ácido [2]. Posteriormente, estas nanoestructuras se han utilizado como electrodo para la degradación del Metilparabeno por PEC. La degradación de Metilparabeno se llevó a cabo durante 24 h aplicando un potencial de 1 V_{Ag/AgCl} e iluminación solar simulada. El proceso de degradación se siguió mediante Cromatografía Líquida de Ultra Alta Resolución y Espectrometría de Masas (UHPLC-MS-Q-TOF), lo que permitió obtener la concentración del contaminante durante el tiempo y la identificación de posibles intermedios de degradación. La degradación del metilparabeno se alcanzó al 100% a las 4 h del experimento PEC y se encontraron 3 intermediarios de degradación.

Agradecimientos

Los autores desean expresar su agradecimiento a AEI (PID2019-105844RB-I00/AEI/10.13039/501100011033) por el apoyo financiero. M. Cifre-Herrando agradece al Ministerio de Universidades la concesión de la beca predoctoral (FPU19/02466). G. Roselló-Márquez también agradece a la UPV la concesión de una beca postdoctoral (PAID-10-21) y la beca de fomento de la investigación postdoctoral en la UPV (PAID.-PD-22). Además, se agradece el financiamiento de la Red Española de Investigación E3TECH-PLUS (RED2022-134552-T, MICINN/AEI). Finalmente, se agradece el proyecto cofinanciado por el programa operativo FEDER 2014-2020 de la Comunitat Valenciana (IDIFEDER/18/044).

Referencias

- [1] H. Zúñiga-Benítez; G.A. Peñuela. Environ. Sci. Pollut. Res. **2017**, 24, 6022-6030
- [2] R. M. Fernández-Domene, G. Roselló-Márquez, R. Sánchez-Tovar, M. Cifre-Herrando, J. García-Antón, Surf. Coatings Technol., **2021**, 422, 12789.

Eliminación de Norfloxacin mediante fotoelectrooxidación utilizando fotoánodos de Sb-SnO₂ recubiertos de Bi₂WO₆.

Carlos Domingo Torner^{a,*}, Montserrat García Gabaldón^a, Manuel César Martí Calatayud^a, Sergio Mestre^b, Valentín Pérez Herranz^a

^a Grupo IEC, Universitat Politècnica de València, Camí Vera s/n, 46022, Valencia, España

^b Instituto Universitario de Tecnología Cerámica, Departamento de Ingeniería Química, Universitat Jaume I, Castellón, España

*cardotor@etsii.upv.es

Con el creciente y constante incremento del uso de antibióticos en los últimos años, su presencia en aguas residuales se ha visto incrementada de forma notable. Por ello es necesario desarrollar técnicas de degradación eficientes y respetuosas con el medio ambiente como los Procesos Electroquímicos de Oxidación Avanzada. En este trabajo se sintetizó y estudió el comportamiento de fotoánodos basados en Sb-SnO₂ recubiertos con un fotocatalizador, el Bi₂WO₆ (BWO-BCE). Los electrodos se caracterizaron electroquímicamente mediante voltametría lineal, evaluando simultáneamente el incremento de la fotocorriente con el sobrepotencial aplicado y en presencia de luz, obteniendo los perfiles de la Figura 1a. Además, se complementó con un estudio de cronoamperometría con pulsos de luz y espectroscopía de impedancia electroquímica, ambas revelando la clara mejora del sistema en presencia de luz. Se estudió su desempeño en la degradación (C/C_0) y mineralización (TOC/TOC_0) de norfloxacin a diversas densidades de corriente. Por ejemplo, a 33.3 mA·cm⁻² (Figura 1b), se obtienen altos rendimientos de degradación (cerca al 99%) a las 4 h, tanto en presencia como en ausencia de luz; además de una alta mineralización para la cual se observa mucho mejor el efecto de la luz a lo largo de todo el experimento, obteniendo tras 4 h un 71% en presencia de luz y un 65.5% en ausencia de ésta. El efecto positivo de la luz se corrobora en parámetros indicadores del rendimiento del sistema, como el MCE (eficiencia de la corriente en la mineralización) o el consumo de energía específico.

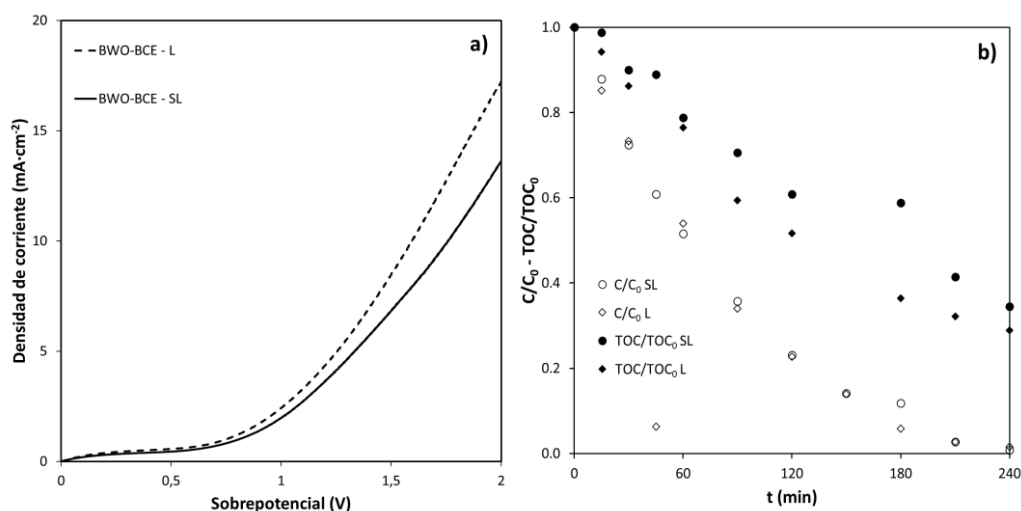


Figura 1. En presencia (L) y ausencia (SL) de luz: (a) Voltametrías lineales y (b) perfiles de degradación (C/C_0) y mineralización (TOC/TOC_0) a 33 mA·cm⁻²

Agradecimientos

Los autores están muy agradecidos con la Generalitat Valenciana (Proyecto GVA-THINKINAZUL/2021/013), a la Unión Europea NextGeneration EU/PRTR y a la Red Española de Investigación E3TECH-PLUS (RED2022-134552-T, MICINN/AEI) por su apoyo económico.

Efecto del área iluminada de un electrodo cerámico de dióxido de estaño (SnO₂) dopado con antimonio (Sb) recubierto con un material fotocatalítico en la oxidación fotoelectroquímica de un contaminante emergente

A. Balseviciute^a, M. García-Gabaldón^{a*}, M.C Martí-Calatayud^a, S. Mestre^b, V. Pérez-Herranz^a

^a Grupo IEC, ISIRYM, Universidad Politécnica de Valencia, 46022 Valencia, España

^b ITC, Universidad Jaime I, Castellón, España
adbal@etsii.upv.es

En la presente investigación se evaluó la aplicación de un electrodo cerámico de dióxido de estaño (SnO₂) dopado con antimonio (Sb) recubierto con un material fotocatalítico, fosfato de bismuto (BiPO₄) en la oxidación fotoelectroquímica de un contaminante emergente (norfloxacin). Se analizó el efecto del área iluminada sobre la degradación de la molécula y se estudió la cinética del proceso. En el estudio electroquímico se concluyó que el ánodo presenta fotoactividad a valores intermedios de potencial aplicado. El electrodo exhibe mayores densidades de corriente y menores resistencias a la transferencia de carga en presencia de luz.

La degradación del norfloxacin fue mayor en presencia de luz, observándose un efecto positivo del área iluminada del ánodo (Figura 1 (a)). Este comportamiento se ha atribuido al hecho de que el transporte de electrones (por lo tanto, la formación de huecos y su posterior reacción con el agua para formar radicales oxidantes) en la superficie del semiconductor es mayor. La degradación de norfloxacin siguió una cinética de orden mixto. El ajuste cinético de los datos experimentales se ha representado como líneas continuas en la Figura 1. Los datos siguen una primera región lineal (pseudo-orden cero) donde la concentración de norfloxacin desciende rápidamente. A continuación, la tendencia adquirió un carácter exponencial, donde la concentración de contaminante ya es baja y existen limitaciones por transferencia de materia (pseudo-primer orden). El coeficiente cinético de pseudo-primer orden aumenta con la densidad de corriente aplicada y en presencia de luz (Figura 1 (b)) confirmando el efecto sinérgico de la generación fotoquímica y electroquímica de radicales hidroxilo.

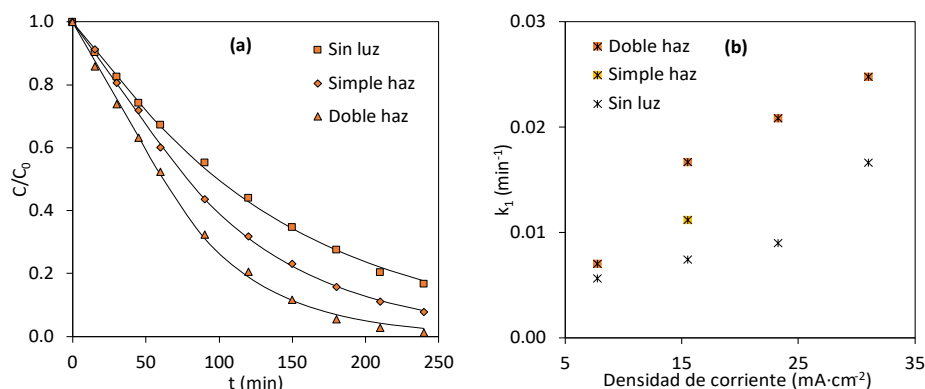


Figura 1. (a) Evolución de la concentración relativa de norfloxacin a 15.50 mA·cm⁻². El ajuste a una cinética mixta se representa con línea continua. (b) Evolución de los coeficientes cinéticos de pseudo-primer orden

Agradecimientos

Los autores agradecen a la Conselleria d'Innovació, Universitats i Societat Digital (referencia del proyecto AICO/2021/128) y a la Red Española de Investigación E3TECH-PLUS (RED2022-134552-T, MICINN/AEI)).

Implementación de la tecnología EDEN en el sector vitivinícola

Iñaki Requena*, Mahmoud Gomaa, Miguel García, Rafael Granados, Justo Lobato, Manuel A. Rodrigo, Carmen M. Marchante

Universidad de Castilla-La Mancha. Av. Camilo José Cela 12, Ciudad Real, Ciudad Real 13071

*Inaki.Requena@uclm.es

Abstract

En este trabajo se describe parte del desarrollo de un prototipo bancada para alimentación eléctrica de bombas de riego diésel usando la tecnología EDEN[1-5], dentro del marco del proyecto SER4Wine. La unidad transforma la energía solar recolectada en paneles solares fotovoltaicos en hidrógeno (H_2) y cloro (Cl_2) que se almacenan en gasómetros. El hidrógeno se utiliza posteriormente, en ciclo nocturno, para alimentar eléctricamente el motor de las bombas de regadío. Por su parte, el cloro generado se emplea en la desinfección de las aguas utilizadas para riego. El CO_2 generado por el motor diésel cuando no es suficiente la alimentación solar directa o acumulada se captura en una columna de absorción con el hidróxido sódico (NaOH) generado como subproducto de la producción de hidrógeno en el compartimento catódico. Dicha absorción genera una corriente acuosa compuesta principalmente de bicarbonatos de sodio, que son concentrados mediante evaporación utilizando un acumulador solar, obteniendo de esta manera carbonatos sólidos y una corriente de agua ultrapura en estado vapor. El sólido obtenido bien puede comercializarse para obtener rendimiento económico, o bien soterrarse para conseguir una descarbonización casi completa. La instalación experimental descrita está dimensionada para una superficie electrolítica de $6,25\text{ cm}^2$, capaz de rendir una potencia máxima de 2 W. Los gasómetros tienen una capacidad de almacenamiento de 1 hora en producción pico. Tanto el electrolizador como los gasómetros utilizados para el almacenamiento de reactivos y productos fueron concebidos, diseñados y fabricados utilizando tecnología de impresión 3D. Para el aprovechamiento del hidrógeno como fuente de energía, se utiliza una pila de combustible de membrana de intercambio protónico (PEMFC) con una superficie electrodica de 4 cm^2 , alimentada con aire atmosférico como comburente en exceso (factor de 3). En este trabajo se aportan detalles constructivos del prototipo y resultados de su operación

Agradecimientos

The authors thank the Junta de Comunidades de Castilla-La Mancha and the EU-FEDER for the financial Support through the Project SER4WINE (SBPLY/21/180501/000075)

Referencias

- [1] Carvela, M., et al., Effect of the anode composition on the performance of reversible chlor-alkali electro-absorption cells. Separation and Purification Technology, 2020. 248.
- [2] Carvela, M., J. Lobato, and M.A. Rodrigo, Storage of energy using a gas-liquid H_2/Cl_2 fuel cell: A first approach to electrochemically-assisted absorbers. Chemosphere, 2020. 254: p. 126795-126795.
- [3] Carvela, M., et al., Recent Progress in Catalysts for Hydrogen-Chlorine Regenerative Fuel Cells. Catalysts, 2020. 10(11).
- [4] Carvela, M., J. Lobato, and M.A. Rodrigo, Chloralkali low temperature PEM reversible electrochemical cells. Electrochimica Acta, 2021. 387.
- [5] Carvela, M., et al., Towards the Electrochemical Retention of CO_2 : Is it Worth it? Chemelectrochem, 2021. 8(20): p. 3947-3953.

Sesión de comunicaciones 1

Electroquímica Molecular



XLIII Reunión del Grupo Especializado de Electroquímica de la RSEQ (43 GERSEQ 2023)

Ciudad Real, 3-5 Julio 2023

Líquidos iónicos en la electrocatálisis de CO₂ con compuestos moleculares

Maria Gómez-Mingot^{a,*}, Elli Vichou^{a,b}, Carlos M. Sánchez-Sánchez^b and Marc Fontecave^a

^a Laboratoire de Chimie des Processus Biologiques, UMR 8229, CNRS, Collège de France, Sorbonne Université, PSL Research University, 11 Place Marcelin Berthelot, 75231 Paris Cedex 05, France

^b Sorbonne Université, CNRS, Laboratoire Interfaces et Systèmes Electrochimiques, LISE, 75005 Paris, France

*maria.gomez@college-de-france.fr

El desarrollo de nuevas tecnologías de almacenamiento de energía es fundamental para resolver los retos que plantea el uso generalizado de las energías renovables. La reacción de reducción del CO₂ (CO₂RR) permite convertir un material de desecho (CO₂) proveniente de la combustión de gas metano o combustibles fósiles en otros combustibles u productos de interés químico (CO, ácido fórmico, etanol, propanol...), siendo un enfoque respetuoso con el medio ambiente y una solución prometedora para almacenar la energía intermitente procedente de fuentes renovables. El hecho que el CO₂ tenga una estabilidad química intrínseca muy elevada y que su conversión implique reacciones multielectrónicas y multiprotónicas consecutivas (hasta 12e⁻/12H⁺ para etanol...), hace imprescindible el uso de catalizadores. Estos catalizadores deben de ser selectivos, eficientes y estables para mejorar la cinética y minimizar los sobrepotenciales. Algunos complejos moleculares han sido identificados como catalizadores de la CO₂RR de manera eficiente en fase homogénea (ambos reactivo y catalizador se encuentran en la misma fase líquida) [1, 2]. La mayor ventaja del uso de catalizadores homogéneos para la CO₂RR es que permiten una gran variabilidad ya que se puede modificar el centro metálico, los ligandos o el entorno del catalizador y, en particular, el disolvente y/o el electrolito.

En esta comunicación se muestran los resultados de la CO₂RR con diferentes catalizadores moleculares modelo [3,4] en diferentes disolventes (orgánico o acuoso), fuentes de protones (H₂O o ácido acético) y electrolitos (líquidos iónicos: imidazolio y pirrolidinio, o sales orgánicas). Los resultados experimentales y teóricos por DFT sugieren que la interacción $\pi+\pi$ que se produce entre el catión del IL de imidazolio y el ligando reducido de bipyridina del catalizador disminuye el sobrepotencial para la formación del intermedio activo del catalizador. También demostramos que la presencia de ILs garantiza la supresión parcial de la reacción de evolución del hidrógeno (HER) al crearse una interfase electrodo/electrolito desfavorable para la reducción de protones. De esta manera, por ejemplo, el uso del complejo [Rh(bpy)(Cp*)Cl]Cl para la CO₂RR permite obtener una eficiencia faradaica sin precedentes (FEHCOO⁻) ≥ 90 % en medio orgánico (acetonitrilo), y una elevada eficiencia en condiciones acuosas ácidas (FEHCOO⁻) ~ 45 %, nunca antes observada para ningún complejo molecular en disolución. Estos resultados abren una nueva estrategia basada en la ingeniería del electrolito para mejorar la CO₂RR.

Referencias

- [1] Chem Soc Rev, 2014, 43, 631-675.
- [2] Chem. Rev, 2018, 118, 4631-4701.
- [3] J. Phys. Chem. C, 2020, 124, 23764-23772.
- [4] ChemSusChem 2022, 15 (24), e2022015.

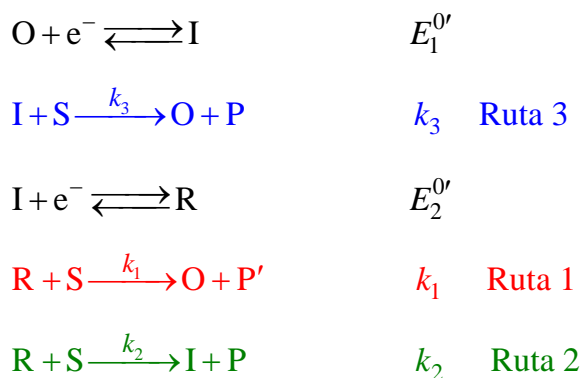
Procesos electrocatalíticos con especies moleculares bi-electrónicas adsorbidas.

Jose Víctor Hernández Tovar^{a,*}, Joaquín González^{a,*}, Manuela López Tenés^a

^a Departamento de Química Física, Facultad de Química, Universidad de Murcia, 30100 Murcia, España

*jvictor.hernandez@um.es

La electrocatálisis con especies moleculares se están aplicando a un número cada vez mayor de situaciones de interés. En este tipo de procesos, se generan por vía electroquímica especies moleculares activas que pueden presentar diferentes estados redox, capaces de oxidar o reducir a las especies diana a través de procesos multi-etapa y/o multi-transferencia de carga, a partir de los cuales la especie catalítica se regenera [1, 2]. Las especies catalíticas se pueden encontrar disueltas o bien confinadas en la superficie de un electrodo. Esta última situación presenta numerosas ventajas prácticas al eliminar las limitaciones debidas al transporte de materia del catalizador. Cuando se consideran catalizadores multi-electrónicos, el mecanismo global de la reacción es complejo ya que pueden tener lugar diferentes rutas catalíticas que pueden implicar múltiples etapas químicas y/o electroquímicas. Así, por ejemplo, en el caso más sencillo de este tipo de procesos, correspondiente a un catalizador capaz de transferir dos electrones, pueden darse hasta tres rutas catalíticas de forma separada o combinada, de acuerdo con el siguiente esquema:



Esquema 1. Mecanismo EEC' superficial

En esta comunicación se presenta un modelo para analizar la respuesta carga potencial de este tipo de procesos haciendo uso de la técnica de multipulso de potencial Voltametría de Onda Cuadrada de Carga (SWVC), incluyendo todas las posibles rutas de reacción. Se considerará además la influencia del transporte de masa cuando se utiliza un electrodo de disco rotatorio (RDE).

Agradecimientos

Ministerio de Ciencia e Innovación (Proyecto PID2019-106097GB-I00/AEI/10.13039/501100011033), así como MCIN/AEI/10.13039/501100011033 y la Unión Europea "NextGenerationEU"/PRTR" (Proyecto TED2021-130334B-I00).

Referencias

- [1]. J. M. Savéant, Molecular catalysis of electrochemical reactions. Mechanistic aspects, Chem. Rev. 108(2008)2348-2378
- [2] E. Laborda, J. Gonzalez, A. Molina, Nuances of the Voltammetry of Homogeneous Multi-Electron Molecular Catalysts: An Analytical Theory for Two-Electron Catalysis, J. Catal. 407(2022)232-240.

**Estudio espectroelectroquímico de procesos de
catálisis molecular multi-electrónica:
Reducción de oxígeno mediada por antraquinona-2-sulfonato**

Eduardo Laborda^{a,*}, Judit Moreno-Molina^a, Luis Romay^b, Joaquín González^a

^a Departamento de Química Física, Facultad de Química, Universidad de Murcia, 30100 Murcia, España

^b Departamento de Química, Universidad de Burgos, E-09001 Burgos, España

*elaborda@um.es

Abstract

La catálisis de reacciones electroquímicas de interés frecuentemente sigue esquemas de reacción de notable complejidad, especialmente cuando se consideran catalizadores moleculares multi-electrónicos. Estos son frecuentes y relevantes en la catálisis de reacciones clave, como es la transformación de moléculas pequeñas: O₂, CO₂, H₂O, bromato, clorato, ... Ya que el catalizador presenta diferentes estados de oxidación, son posibles diferentes rutas catalíticas, así como reacciones de comproporción-desproporción, por lo que identificar las rutas y especies más activas es una tarea complicada.

Si bien un estudio voltamétrico adecuado y sustentado en modelos teóricos precisos, puede permitir determinar el estado de oxidación más catalítico [1], la identificación inequívoca de la/s ruta/s catalítica/s puede requerir de fuentes de información adicionales. En este contexto, esta comunicación explora las potencialidades de la espectroelectroquímica (SEC), a través de la monitorización de la dinámica de formación y consumo de especies químicas participantes. En concreto, se presenta un estudio teórico-experimental de la catálisis de la reducción de oxígeno por parte de la antraquinona-2-sulfonato (AQ2S), la cual presenta dos posibles formas catalíticas. Como se ilustra en la Figura 1A, la respuesta del sistema y, por tanto, las señales electroquímica y de absorción están afectadas por la influencia conjunta y acoplada de múltiples fenómenos físico-químicos, incluyendo las distintas rutas catalíticas. Así, combinando medidas experimentales cronoabsortométricas con simulaciones numéricas, se evalúa la caracterización cualitativa y cuantitativa de dichas rutas a partir del análisis de la señal SEC UV-Vis en presencia y en ausencia del sustrato O₂ (Figura 1B).

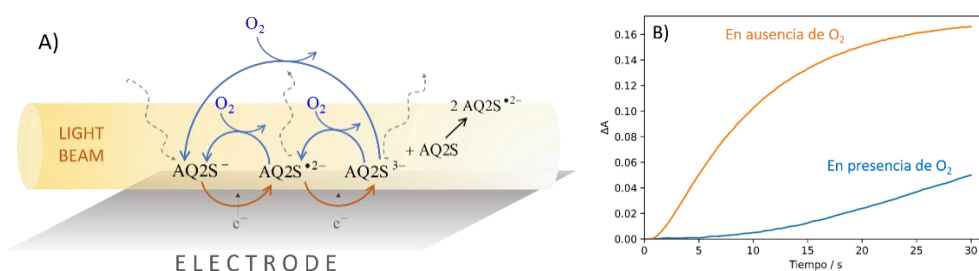


Figura 1. A) Esquema de las múltiples especies y rutas catalíticas del sistema AQ2S-O₂ y de los procesos (electro)químicos y de transporte de masa acoplados. **B)** Señal experimental cronoabsortométrica durante la electro-reducción de AQ2S a una longitud de onda (= 500 nm) donde la especie de mayor absortividad molar es el intermedio semiquinona en ausencia y presencia de O₂.

Agradecimientos

Ministerio de Ciencia e Innovación (Proyecto PID2019-106097GB-I00/AEI/10.13039/501100011033), así como MCIN/AEI/10.13039/501100011033 y la Unión Europea "NextGenerationEU"/PRTR" (Proyecto TED2021-130334B-I00).

Referencias

[1] E. Laborda, J. González, A. Molina, Nuances of the voltammetry of homogeneous multi-electron molecular catalysts: An analytical theory for two-electron catalysis, *J. Catal.* 407 (2022) 232-240. doi:10.1016/j.jcat.2022.01.014.

Study of Spectroelectrochromic behaviour of dimethyl terephthalate in solid matrix

Tehreema Naeem^a, Silvia Mena, Gonzalo Guirado*

Departament de Química, Universitat Autònoma de Barcelona, 08193, Bellaterra (Barcelona), Spain

*Email: tehreema.naeem@autonoma.cat; gonzalo.guirado@uab.cat

Abstract

In this study, we investigated the electrochromic behavior of dimethyl terephthalate (DMT) in ionogel membranes. The DMT molecules were incorporated into a PVDF-HFP based ionogel, where ionic liquid was employed as an electrolyte. The electrochromic behavior of the DMT/ionogel system is studied by using cyclic voltammetry and spectroelectrochemistry. DMT exhibits a reversible redox behaviour upon the electrochemical reduction-oxidation cycles, resulting in a vivid color change around -2.0 V and colorless at 0 V. Finally, a two-electrode device, which had been made with ITO coated glass substrates, has been fabricated to show the electrochromic behaviour of DMT at potential range of 0 to -2.0 V, demonstrating that ionogel membranes can be a promising platform for developing electrochromic devices, especially for sensing and display technologies.

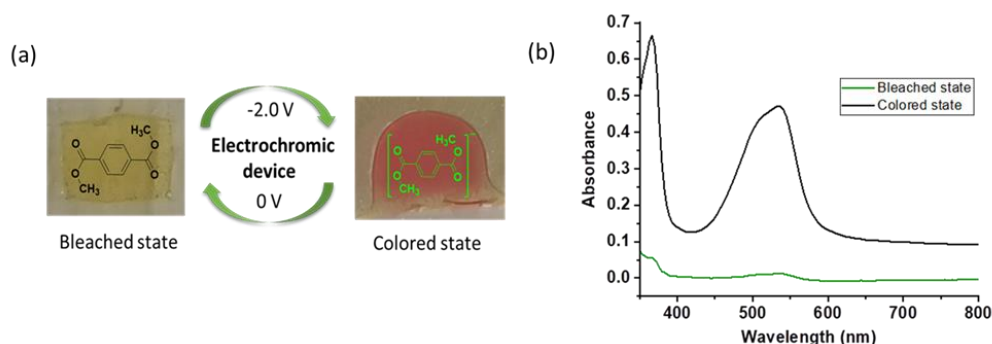


Figure 1. (a) Images of the bleached state and colored state of DMT in ITO sandwich showing reversible electrochromic behavior (b) Absorbance spectra of DMT in the bleached and colored state.

Acknowledgements

The authors thank the Ministerio de Ciencia e Innovación of Spain for financial support through project PID2019-106171RB-I00 and TED2021-130797B-I00. S.M. acknowledges support 457 from the Margarita Salas UCM postdoctoral grants funded by the Spanish Ministry of Universities with European Union-funds NextGenerationEU.

References

- [1] Santiago, S., Giménez-Gómez, P., Muñoz-Berbel, X., Hernando, J. and Guirado, G., 2021. Solid Multiresponsive Materials Based on Nitrospiropyran-Doped Ionogels. *ACS applied materials & interfaces*, 13(22), pp.26461-26471.
- [2] Urano, H., Sunohara, S., Ohtomo, H. and Kobayashi, N., 2004. Electrochemical and spectroscopic characteristics of dimethyl terephthalate. *Journal of Materials Chemistry*, 14(15), pp.2366-2368.
- [3] Watanabe, Y., Imaizumi, K., Nakamura, K. and Kobayashi, N., 2012. Effect of counter electrode reaction on coloration properties of phthalate-based electrochromic cell. *Solar energy materials and solar cells*, 99, pp.88-94.

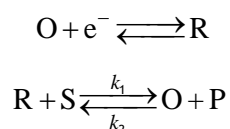
Estudio de la respuesta electroquímica de un mecanismo catalítico en electrodos porosos

Joaquín González, Eduardo Laborda, Angela Molina, Francisco Martínez-Ortiz

Departamento de Química Física, Facultad de Química, Universidad de Murcia, 30100 Murcia, España
*josquin@um.es

Abstract

Consideremos una reacción electrocatalítica monoelectrónica (mecanismo EC'), dada por el siguiente esquema:



Esquema 1. Mecanismo EC'

Debido a la naturaleza heterogénea del proceso de transferencia de carga, es fundamental considerar, además de la cinética homogénea, los procesos de transporte que afectan al suministro de reactivos en las proximidades de la región interfacial. Como es de esperar, la respuesta electroquímica de este proceso está condicionada por el tamaño y geometría de la superficie electródica [1]. Por esta razón, la evaluación y optimización del rendimiento de catalizadores moleculares cuando se usan electrodos modificados (por ejemplo con nanopartículas), o electrodos de naturaleza porosa (como sucede con las llamadas “Metal-Organic Frameworks”, MOFs, y “Covalent-Organic Frameworks”, COFs), es de gran interés [2, 3].

En esta comunicación se presenta una expresión analítica para la respuesta corriente-potencial correspondiente al proceso electrocatalítico molecular mostrado en el esquema 1, cuando se consideran electrodos porosos. Para su obtención, se ha considerado que el transporte de masa por difusión tiene lugar en un dominio finito. Esta expresión es aplicable a cualquier técnica electroquímica que se utilice en el estudio de sistemas tales como membranas líquidas permeables, películas delgadas y electrodos porosos. Se ha considerado el caso más general en el cual la reacción catalítica es reversible. La constante de equilibrio de este proceso puede ser fácilmente determinada a partir de la relación entre las corrientes límite anódica y catódica. Además, se proponen métodos para determinar las constantes de velocidad y la “longitud” de los poros a partir del análisis de las respuestas obtenidas.

Agradecimientos

Ministerio de Ciencia e Innovación (Proyecto PID2019-106097GB-I00/AEI/10.13039/501100011033), así como MCIN/AEI/10.13039/501100011033 y la Unión Europea “NextGenerationEU”/PRTR” (Proyecto TED2021-130334B-I00).

Referencias

- [1] Molina, A., González, J. 2016. Pulse Voltammetry in Physical Electrochemistry and Electroanalysis, Springer.
 - [2] Johnson, B. A., Beiler, A. M., McCarthy, B. D., Ott, S. 2020. Transport Phenomena: Challenges and Opportunities for Molecular Catalysis in Metal-Organic Frameworks, J. Am. Chem. Soc. 142, 11941-11956.
 - [3] Zhao, X., Pachfule, P., Thomas, A. 2021. Covalent organic frameworks (COFs) for electrochemical applications. Chem. Soc. Rev. 50, 6071-6913.
-

Teoría analítica sencilla para la voltametría de transferencias bieletrónicas de especies adsorbidas: Mecanismo E₁E₂ superficial

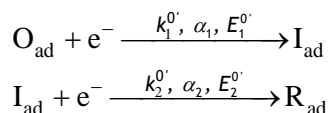
Manuela López-Tenés*, Joaquín González, Eduardo Laborda, Angela Molina

Departamento de Química Física, Facultad de Química, Universidad de Murcia, 30100 Murcia, España
*manuela@um.es

Abstract

Los procesos de transferencias multi-electrónicas suscitan gran interés dentro de diversos ámbitos de la Química, tales como la (bio)electrocatalisis, conversión de energía, electrónica molecular, quimioterapias, electroanálisis,... Una completa caracterización de dichos procesos requiere la determinación de la estabilidad cinético-termodinámica de los diferentes estados de oxidación de la (bio)molécula (enzimas, metaloproteínas, oligonucleótidos,...) que, en muchos casos, se encuentra inmovilizada en la superficie del electrodo con el fin de facilitar su recuperación y mejorar el rendimiento de la respuesta [1].

En recientes estudios, nuestro grupo de investigación ha llevado a cabo el análisis del mecanismo EE superficial (procesos bioelectrónicos) en voltametría cíclica, para cualquier grado de reversibilidad de las dos transferencias electrónicas y cualquier valor de sus potenciales formales [2,3]. Esta comunicación se enfocará en el caso en que ambas etapas tienen un comportamiento totalmente irreversible (Esquema 1), para el cual se presenta una expresión analítica sencilla y novedosa que es aplicable a cualquier técnica electroquímica, como las voltametrías cíclica y de onda cuadrada.



Esquema 1. Mecanismo E₁E₂ superficial

A partir de la expresión teórica obtenida, se proponen procedimientos sencillos para la determinación experimental de los potenciales formales ($E_1^{0'}$ y $E_2^{0'}$) y las constantes de velocidad estándar ($k_1^{0'}$ y $k_2^{0'}$) de ambas transferencias electrónicas a partir de curvas de trabajo universales en función de dos parámetros que definen completamente la posición, forma y magnitud de la curva voltamétrica normalizada.

Agradecimientos

Ministerio de Ciencia e Innovación (Proyecto PID2019-106097GB-I00/AEI/10.13039/501100011033), así como MCIN/AEI/10.13039/501100011033 y la Unión Europea "NextGenerationEU"/PRTR" (Proyecto TED2021-130334B-I00).

Referencias

- [1] Bartlett, P.N. 2008. Bioelectrochemistry: Fundamentals, Experimental Techniques and Applications, John Wiley & Sons Inc.
- [2] Gonzalez, J., López-Tenés, M., Molina, A. 2013. Non-nernstian two-electron transfer reactions for immobilized molecules: A theoretical study in cyclic voltammetry, J. Phys. Chem. C. 117, 5208-5220.
- [3] López-Tenés, M., Gonzalez, J., Laborda, E., Molina, A. 2023. Insights into the Cyclic Voltammetry of Surface-Confined Molecules Undergoing Two-Electron Transfers of Any Reversibility and Any Ordering of the Formal Potentials: Unravelling the Apparent Governing Factors. En revisión.

Sesión de comunicaciones 2

Almacenamiento y Conversión de Energía

Estudio de una batería de flujo redox ácido-base para desalinización de agua

Angel Cuesta*, Donald Macphee, Jani Shibuya

School of Natural and Computing Sciences, Department of Chemistry, University of Aberdeen, Meston Building, AB24 3UE

*angel.cuestaciscar@abdn.ac.uk

El tránsito hacia un sistema energético no basado en combustibles fósiles requiere mitigar el principal problema de las energías renovables, que es el de su intermitencia. Las baterías redox de flujo ofrecen la posibilidad de almacenar externamente el exceso de energía cuando la generación excede la demanda con alta eficiencia y con la posibilidad de expandir la capacidad de almacenamiento sin tener que aumentar la densidad de potencia. En esta contribución presentamos una batería redox de flujo ácido-base^[1] que usa hidrógeno como portador de carga, sin consumo o generación netos, y que produce agua desalinizada durante su descarga. Puesto que el potencial de equilibrio de la oxidación/evolución de hidrógeno depende del pH, una celda con dos electrodos en sendos compartimentos separados por membranas, uno de ellos inmerso en un electrolito ácido y el otro en un electrolito alcalino, genera un voltaje que originará una corriente si los electrodos se conectan a través de un circuito externo. Si añadimos un compartimento central a través del cual fluye agua de mar, separado del medio ácido por una membrana selectiva a cationes y del medio alcalino por una membrana selectiva a aniones, la migración de iones desde el compartimento central resulta en la desalinización del agua en dicho compartimento. Sistemas similares se han descrito en la literatura,^[2,3] pero ninguno ha demostrado la capacidad de desalinizar agua de mar (aproximadamente 0,6 M en NaCl) a niveles de agua potable (NaCl 0,01 M). Usado solamente en dirección de descarga con un ácido y base generado en un proceso previo, el sistema permite desalinizar agua sin consumo adicional de energía.

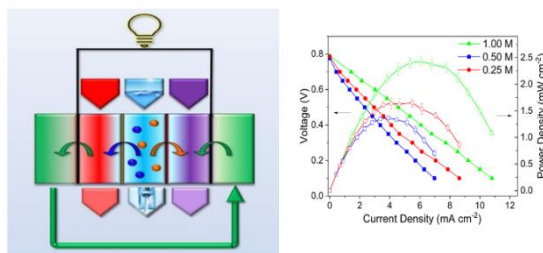


Figura 1. Esquema de la batería de flujo redox ácido base (izquierda), en el que las flechas verdes indican el flujo de hidrógeno del cátodo al ánodo y la migración de cationes desde el compartimento central, y curva de polarización durante la descarga a diferentes concentraciones de ácido y base.

Referencias

- [1] Sáez, A., Montiel, V., Aldaz, A. 2016. An acid-base electrochemical flow battery as energy storage system. *Int. J. Hydrogen Energ.* 41, 17801-17806.
- [2] Bhat, Z. M., Pandit, D., Ardo, S., Thimappa, R., Kottaichamy A. R., Dargily, N. C., Devendrachari, M. C., Thotiyl, M. O. 2020. An electrochemical neutralization cell for spontaneous water desalination. *Joule* 4, 1730-1742.
- [3] Loktionov, P., Bocharova, A., Konev, D., Modestov, A., Pichugov, R., Petrov, M., Antipov, A. 2021. Two-membrane acid-base flow battery with hydrogen electrodes for neutralization-to-electrical energy conversion. *ChemSusChem* 14, 4583-4592.

Reformado electroquímico de moléculas procedentes de biomasa para la producción de hidrógeno renovable y productos de interés

Jesús Serrano Jiménez^{a,*}, A. de Lucas-Consuegra^a, P. Sánchez^a, A. Romero^a, A.R. de la Osa^a

^a Departamento de Ingeniería Química, Facultad de Ciencias y Tecnologías Químicas, Universidad de Castilla-La Mancha (UCLM)

Avda. Camilo José Cela 12, 13071, Ciudad Real, España

*Jesus.SerranoJimenez@uclm.es

El año 2050 se plantea como la fecha objetivo para alcanzar el compromiso de neutralidad climática adquirido por la UE, a través del Acuerdo de París de 2015. En este sentido, el hidrógeno verde se plantea como una alternativa factible a los combustibles fósiles gracias a sus diversas ventajas técnicas. Actualmente, se produce principalmente mediante la electrólisis de agua, pero el elevado consumo energético asociado a este proceso hace que el reformado electroquímico de moléculas orgánicas procedentes de biomasa (por ejemplo, alcoholes y azúcares) se presente como una alternativa económicamente competitiva a fin de consagrar un modelo de economía circular basado en el uso de combustibles renovables. Teniendo esto en cuenta, en este trabajo se llevó a cabo la electro-oxidación en medio alcalino (NaOH) de diferentes monosacáridos (D-glucosa, D-xilosa y D-fructosa), en semicelda electroquímica. En primer lugar, se optimizó la concentración de electrolito (NaOH), y se sintetizaron y estudiaron un catalizador anódico monometálico (Pt) y dos bimetálicos (PtCo y PtNi) con una proporción másica Pt:M 2:1. La mejor actividad electroquímica y la mayor durabilidad se consiguieron utilizando D-xilosa con el catalizador PtNi, por lo que posteriormente se estudió la influencia de la proporción Pt:Ni. Tal y como se muestra en la Figura 1a, el catalizador Pt alcanzó la mejor actividad a potenciales medios, mientras que a potenciales más elevados se consiguió con el catalizador Pt:Ni 2:1 (15.3 mA cm⁻² a 1.5 V vs RHE). No obstante, tal y como se aprecia en la Figura 1b, el catalizador Pt:Ni 1:1 presentó una mejor actividad másica a 1.5 V vs RHE en comparación con el catalizador Pt:Ni 2:1 (404.7 y 378.4 mA mg_{Pt}⁻¹, respectivamente). En este sentido, ambos catalizadores fueron seleccionados para operar en un electrolizador tipo AEM (Anion Exchange Membrane) en diferentes condiciones de trabajo, utilizando como alimento diversas moléculas orgánicas procedentes de biomasa.

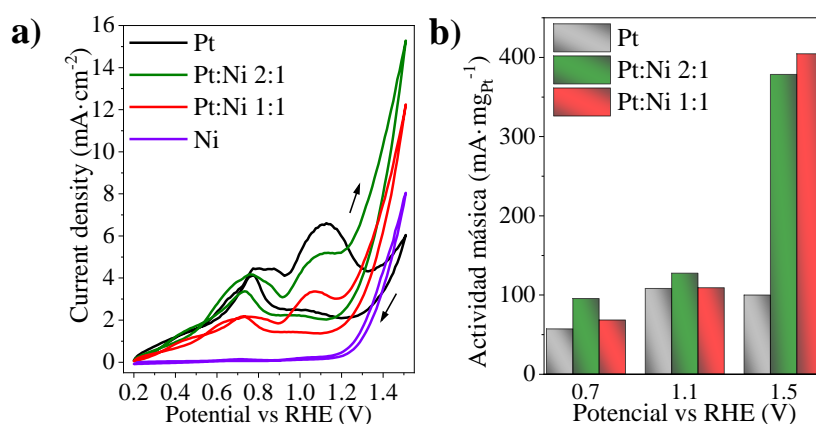


Figura 1. a) Voltamogramas cíclicos obtenidos con los catalizadores anódicos estudiados, en 0.1 M D-xilosa + 0.5 M NaOH. b) Actividades másicas obtenidas a diferentes potenciales. Condiciones: Velocidad de barrido: 10 mV s⁻¹, temperatura ambiente.

Agradecimientos

Ministerio de Ciencia e Innovación de España (proyecto PID2019-107499RB-I00/AEI/10.13039/501100011033).



XLIII Reunión del Grupo Especializado de Electroquímica de la RSEQ (43 GERSEQ 2023)

Ciudad Real, 3-5 Julio 2023

Síntesis de compuestos del Mn como catalizadores bifuncionales para la reducción y evolución de oxígeno

Jorge González- Morales^a, Nataly Carolina Rosero- Navarro^a, Mario Aparicio^a, Jadra Mosa^a

^a Instituto de Cerámica y Vidrio (CSIC), 28049 Madrid, España
jorge.gonzalez.morales@csic.es

La necesidad de electrificar los vehículos de combustión en la próxima década obliga a la drástica mejora de los sistemas de almacenamiento de energía eléctrica. Este proceso precisa del empleo de baterías con elevada densidad energética, y adecuada sostenibilidad y vida útil.

Una alternativa interesante son las baterías Zn-oxígeno acuosas. Estas baterías permiten un aumento de en torno a 3 veces la densidad energética respecto a las baterías ion-Li comercializadas en la actualidad. Esta densidad energética permite el uso de baterías Zn-oxígeno en medios de transporte de difícil electrificación como aviación o transporte pesado. Sin embargo, el uso masivo de baterías Zn-oxígeno está dificultada por el elevado precio de los catalizadores usados y por poseer una vida operacional inferior a las baterías ion-Li.

Con el fin de mitigar estas problemáticas se están desarrollando múltiples estrategias, entre las que destaca la sustitución de los catalizadores basados en PGM (metales del grupo del Pt) por otros materiales más sostenibles. Los PGM están siendo usados mayoritariamente como catalizadores bifuncionales, a pesar de su elevado precio y baja sostenibilidad, debido a su excelsa capacidad catalítica para la ORR (Reacción de Reducción del Oxígeno) y OER (Reacción de Evolución del Oxígeno). La sustitución de los PGM puede realizarse mediante varios compuestos destacando los compuestos del carbono o mediante el empleo de compuestos de metales de transición.

En este trabajo se presenta la síntesis de catalizadores bifuncionales basados en el Mn. Estos catalizadores bifuncionales para la ORR y OER han sido sintetizados mediante el método sol-gel junto agentes surfactantes. Dado que los óxidos de Mn carecen de capacidad catalítica para la OER, se ha precisado de la nitruración de las muestras mediante la incorporación de urea y tratamientos térmicos en atmósfera de amoníaco. Las propiedades estructurales y electroquímicas de los catalizadores han sido evaluadas en detalle. Los resultados permiten afirmar que mediante el método sol-gel se ha obtenido catalizadores bifuncionales para baterías Zn-oxígeno acuosas con capacidad de realizar 250 ciclos sin presentar indicios de degradación.

Espectroscopía Raman operando en sistemas de flujo electroquímicos.

Lara Lubian^{a,*}, Rubén Rubio-Presa^a, Roberto Sanz^a, Aránzazu Heras^a, Alvaro Colina^a, Edgar Ventosa^{a,b}

^a Departamento de Química, Universidad de Burgos, Plaza Misael Bañuelos s/n, E-09001, Burgos, España

^b ICCRAM, Universidad de Burgos Plaza Misael Bañuelos s/n, E-09001, Burgos, España

* llubian@ubu.es

Las baterías de flujo redox (RFBs) son sistemas de almacenamiento de energía prometedoras en aplicaciones estacionarias debido a su escalabilidad, e independencia de potencia y energía. La batería de flujo redox de vanadio (AVRFB) es actualmente el estado del arte de las RFB, aunque su implantación a gran escala supone un reto intrínseco porque el vanadio es un material crítico. Por lo tanto, la sustitución de este material por especies orgánicas acuosas redox está despertando un gran interés en baterías. Muchas de estas moléculas orgánicas que constituyen las baterías de flujo redox orgánicas acuosas (AORFB) han demostrado tener potenciales redox, cinéticas y solubilidades adecuados, aunque se debe mejorar su estabilidad de ciclo para su implantación a gran escala. Por lo tanto, se necesitan técnicas avanzadas para investigar los mecanismos de caída de capacidad en condiciones operando.

En esta contribución se analizará la aplicación de la espectroscopía Raman a los AORFB. Sorprendentemente, esta potente técnica analítica no ha sido explotada en RFBs a pesar de sus ventajas intrínsecas para investigar soluciones de especies electroactivas. El objetivo de esta contribución es promover el uso de la espectroscopia Raman dentro de la comunidad de RFB mediante la divulgación de detalles técnicos para su implementación y la discusión de un par de caso estudios (Figura 1). Es importante destacar que la metodología aquí presentada puede ser de interés para otras comunidades ya que se puede incorporar para otros sistemas electroquímicos de flujo como baterías de flujo semisólidas, oxidación electroquímica de contaminantes, electrosíntesis, etc.

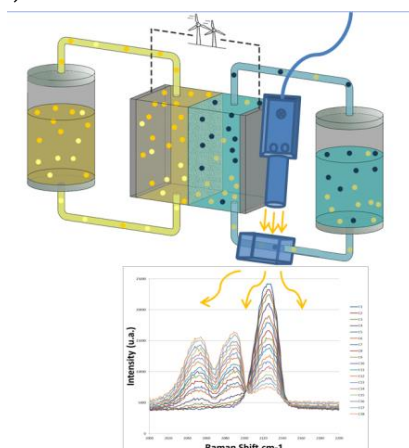


Figure 1. Esquema de una RFB acoplada con un sistema de espectroscopía Raman.

Agradecimientos

Este trabajo ha sido financiado por el Ministerio de Ciencia e Innovación y NextGenerationEU (TED2021-131651B-C21), el Fondo Social Europeo (PID2021-124974OB-C22) y el programa European Innovation Council (EIC) bajo el acuerdo de subvención nº 101046742.

Fabricación y caracterización de pilas de combustible de óxido sólido reversibles de geometría plana.

Adrián Pardo^a, Cristina Montes^a, Marc Martínez^a, Jesús Rodríguez^a, Roberto Campana^a

^a Centro Nacional del Hidrógeno (CNH2), Prolongación Fernando el Santo s/n 13500, Puertollano, España
Email del autor para correspondencia

En un contexto global en el que se requiere la reducción de emisiones de gases de efecto invernadero y se prioriza el incremento de la cuota de energías renovables y de la eficiencia energética, la producción de hidrógeno verde surge como principal solución a esta problemática. Los dispositivos de óxido sólido son los sistemas más prometedores debido a que su alta temperatura de operación (600-1000°C) ofrece altas eficiencias tanto para la transformación de hidrógeno en electricidad como para la generación de hidrógeno a partir de energías renovables, además permite emplear diferentes gases combustibles. Sin embargo, los principales desafíos que presentan estos dispositivos para su comercialización pasan por el aumento de la vida útil y la reducción de los costes de fabricación.

En el presente trabajo se muestra la fabricación y caracterización de celdas planas de óxido sólido reversible soportadas sobre electrolito con dimensiones de 10x10 cm y 250 μm de espesor. La fabricación de los soportes electrolíticos se realiza mediante la técnica de colado en cinta empleando suspensiones acuosas de YSZ. Las láminas de electrolito en verde obtenidas se cortan con la dimensión deseada y se prensan en caliente, tras un tratamiento térmico se obtiene el electrolito cerámico. Posteriormente se realiza la deposición de las capas delgadas que actuarán de barrera (GDC) y electrodos (NiO-YSZ y LSM) mediante aerografía. Se realiza un adecuado tratamiento térmico a cada una de las capas y se obtiene la celda completa para su caracterización.

Los resultados obtenidos en la caracterización electroquímica a 900°C muestran valores de resistencias de: 0,61 $\Omega\cdot\text{cm}^2$ y 0,77 $\Omega\cdot\text{cm}^2$ en modo pila de combustible y electrolizador, respectivamente. Además, se han realizado estudios de degradación de las celdas a 850°C aplicando densidades de corriente de más de 300 $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, que nos han permitido trabajar durante más de 900 horas de manera continua.

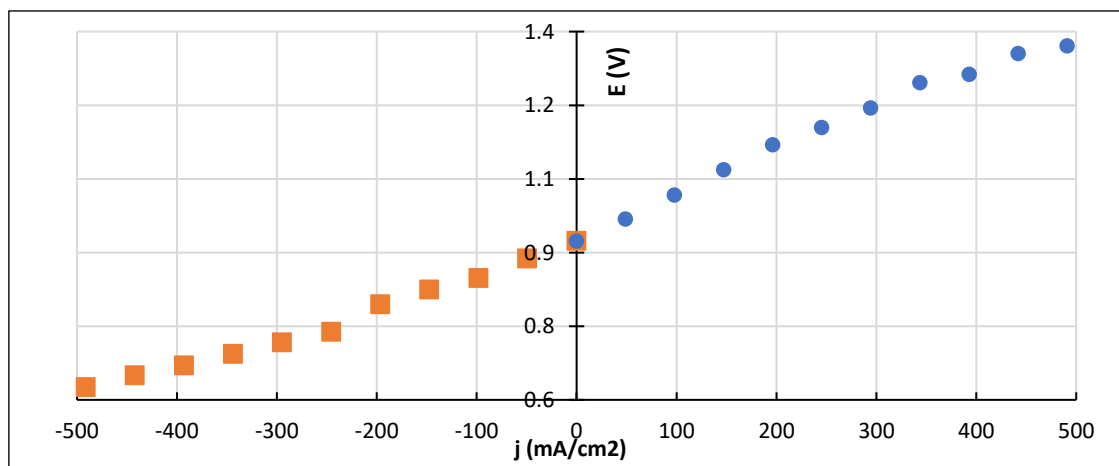


Figura 1. Curva de polarización

Agradecimientos

Los resultados fueron obtenidos en el marco de los proyectos: PID2020-115935RA-C44 y ICTP-20210003 financiado por Ministerio de Ciencia e Innovación (Gobierno de España) y la UE (programa FEDER). Y dentro de la Red E3Tech-Plus financiada por Ministerio de Ciencia e Innovación (Gobierno de España).

Sesión de comunicaciones 2

**Tecnología e Ingeniería
de Procesos
Electroquímicos**



XLIII Reunión del Grupo Especializado de Electroquímica de la RSEQ (43 GERSEQ 2023)

Ciudad Real, 3-5 Julio 2023

Producción de dióxido de cloro a partir de reactivos electrogenerados: usos en el tratamiento de efluentes hospitalarios.

Sergio E. Correia^a, Ángela Moratalla^a, Géssica O. S. Santos^a, Raíra S. S. Castro^a, Engracia Lacasa^b, Pablo Cañizares^a, Manuel Rodrigo^a, Cristina Sáez^a

^a Departamento de Ingeniería Química. Facultad de Ciencias y Tecnologías Químicas, Universidad de Castilla-La Mancha. Avenida Camilo José Cela 12, 13005. Ciudad Real. España

^b Departamento de Ingeniería Química. Escuela de Ingeniería Industrial, Universidad de Castilla-La Mancha. Avenida de España S/N, 02071. Albacete. España

*Sergio.Correia@uclm.es

Abstract

El dióxido de cloro (ClO_2) es un potente oxidante y desinfectante ampliamente utilizado para diversas aplicaciones, como por ejemplo, en la purificación de aguas. Su uso no solo se extiende en la eliminación de microorganismos, bacterias y virus en el medio acuoso, sino también la degradación de diversos contaminantes orgánicos, como fenoles de aguas residuales industriales [1]. El ClO_2 puede generarse a partir de la reacción del clorito con cloro gaseoso (Cl_2), ácido hipocloroso (HClO) o ácido clorhídrico (HCl). Sin embargo, estas vías suponen producir altas cantidades de cloruros en el medio [2]. Desde un punto de vista ambiental, la producción de ClO_2 mediante la combinación de clorato (ClO_3^-) y peróxido de hidrógeno (H_2O_2) en medio fuertemente ácido puede ser una alternativa interesante debido a que el principal subproducto formado es el oxígeno. Con estos antecedentes, el presente trabajo evalúa la producción electroquímica de soluciones ricas en ClO_3^- y H_2O_2 para su uso directo como reactivos en la producción de ClO_2 , y su posterior aplicación para el tratamiento de efluentes hospitalarios. Las celdas electroquímicas utilizadas en el presente trabajo para la generación en continuo de ClO_3^- y H_2O_2 (área del electrodo 78,5 y 10,9 cm^2 , respectivamente) han sido fabricadas y diseñadas utilizando tecnología de impresión 3D. Parámetros como la densidad de corriente, caudal de continuo, volumen de reacción y caudal de aire fueron investigados en la eficiencia del proceso. Operando a una densidad de corriente de 100 mA cm^{-2} y un caudal de continuo de 40 mL h^{-1} se puede alcanzar una producción continua de clorato de 4832 mg dm^{-3} y una conversión próxima del 75%. Para la generación electroquímica de H_2O_2 , se logra alcanzar una producción continua de H_2O_2 de 200-300 mg dm^{-3} con eficiencias faradaicas comprendidas entre el 52 y 25%. Por otra parte, a partir de las soluciones de ClO_3^- y H_2O_2 , se evaluó la generación de ClO_2 en medio fuertemente ácido. Los resultados indicaron que la formación de ClO_2 está fuertemente influenciada por la relación $\text{H}_2\text{O}_2/\text{ClO}_3^-$. Por último, se evaluó la capacidad de oxidación de una corriente de gas rica en ClO_2 para la eliminación de una mezcla de fármacos presente en un efluente hospitalario.

Agradecimientos

Esta investigación ha sido financiada por la Junta de Comunidades de Castilla-La Mancha (JCCM) y la Unión Europea (Fondo Europeo de Desarrollo Regional) a través del proyecto SBPLY/21/180501/000035 y por el Ministerio de Ciencia e Innovación a través del proyecto PID2019- 110904RB-I00. Sergio E. Correia agradece la beca PRE2020-094608 financiada por MCIN/AEI/10.13039/501100011033 y por "ESF Invierte en tu futuro".

Referencias

- [1] Monteiro, M.K.S., Moratalla, Á., Sáez, C., Santos, E.V.D., Rodrigo, M.A. 2022. Towards the production of chlorine dioxide from electrochemically in-situ produced solutions of chlorate. J. Chem. Technol. 97(8), 2024-2031.
- [2] Monteiro, M.K.S., Moratalla, A., Sáez, C., Santos, E.V. D., Rodrigo, M.A. 2022. Electrochemical Production of Hydrogen Peroxide in Perchloric Acid Supporting Electrolytes for the Synthesis of Chlorine Dioxide. J. Ind. Eng. Chem. 61(9), 3263-3271.



XLIII Reunión del Grupo Especializado de Electroquímica de la RSEQ (43 GERSEQ 2023)

Ciudad Real, 3-5 Julio 2023

Remediación de aguas subterráneas contaminadas con fases densas no acuosas mediante oxidación electroquímica

Miguel Herraiz-Carboné, Manuel Ocaña de Paz, Aurora Santos, Salvador Cotillas*

Departamento de Ingeniería Química y de Materiales, Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Complutense de Madrid, Avenida Complutense S/N, 28040 Madrid, España

*salvacot@ucm.es

Abstract

La presencia de compuestos orgánicos clorados (COCs) procedentes de fases densas no acuosas (*Dense Non Aqueous Phase Liquids*, DNAPL) en las aguas subterráneas es una de las principales preocupaciones para la comunidad científica debido a la peligrosidad de estos compuestos. Los DNAPL proceden de vertidos accidentales, fugas o descargas incontroladas en diferentes actividades industriales. Como caso particular, se consideran aquí las aguas subterráneas contaminadas por compuestos clorados en dos vertederos industriales (Bailín y Sardas) en Sabiñánigo (España). Durante varias décadas del siglo XX, grandes cantidades de DNAPL procedentes de la producción de lindano (γ -hexaclorociclohexano, γ -HCH) se depositaron en vertederos incontrolados situados en el noreste de España (Sabiñánigo). Estos DNAPL contienen 28 COCs diferentes, incluyendo diferentes isómeros del hexaclorociclohexano (HCH), estando estos compuestos solubilizados en las aguas subterráneas. Por este motivo, es necesario desarrollar tecnologías limpias y eficientes que permitan eliminar los COCs de las aguas subterráneas. En este contexto, los Procesos Avanzados de Oxidación (PAOs) pueden considerarse una alternativa adecuada para la degradación de estos contaminantes orgánicos.

Entre los diferentes PAOs, este trabajo se centra en la aplicación de la oxidación electroquímica para el tratamiento de las aguas subterráneas contaminadas con DNAPL procedentes de los vertederos de Bailín y Sardas. La tecnología propuesta se basa en la producción in situ de potentes oxidantes y radicales libres a partir de la oxidación de los iones contenidos de forma natural en los efluentes y de la oxidación del agua. Estas especies contribuyen significativamente a la degradación de los contaminantes orgánicos. La eficacia de la generación de oxidantes depende en gran medida del material del electrodo y de la densidad de corriente aplicada. Los electrodos de óxidos metálicos mixtos (MMO) basados en óxidos de rutenio y/o iridio sobre sustratos de titanio se han empleado para la producción electroquímica de cloro y el tratamiento de aguas residuales. Más recientemente, los electrodos de diamante dopado con boro (DDB) han sido considerados como excelentes materiales electrocatalíticos para la eliminación de contaminantes orgánicos de fases líquidas. Con estos antecedentes, el objetivo principal del presente trabajo ha consistido en evaluar la oxidación electroquímica como alternativa para la eliminación de COCs en aguas subterráneas contaminadas con DNAPL. Se ha estudiado la influencia de la densidad de corriente ($0\text{-}30\text{ mA cm}^{-2}$) y el material anódico en la degradación de los contaminantes, prestando especial atención a la eliminación de hexaclorociclohexanos (HCHs).

Agradecimientos

Esta investigación forma parte del proyecto PID2019-105934RB-I00 financiado por MCIN/AEI/10.13039/501100011033 y el proyecto S2018/EMT-4317 (CARESOIL CM) financiado por la Comunidad de Madrid. El Dr. Miguel Herraiz-Carboné agradece la ayuda "Juan de la Cierva-Formación" FJC2021-047911-I financiada por MCIN/AEI/10.13039/501100011033 y por la Unión Europea NextGenerationEU/PRTR.

Recuperación de metales pesados de residuos de minería mediante la combinación de biolixiviación in-situ y electrocinética

Irene Acosta Hernández^{a,*}, Hassay Medina Díaz^a, Martín Muñoz Morales^a, Luis Rodríguez Romero^a, José Villaseñor Camacho^a

^a Departamento de ingeniería química, Instituto de tecnologías químicas y medioambientales (ITQUIMA), Universidad de Castilla-La Mancha (UCLM), 13071 Ciudad Real, Spain

*irene.acosta@uclm.es

Abstract

Los residuos de minería abandonados como los lodos de balsa contienen una gran cantidad de sulfuros metálicos, siendo capaces de dispersar los metales pesados tóxicos al estar expuestos a los agentes meteorológicos. Mediante su tratamiento se pretende recuperar los recursos valiosos que contienen a la vez que eliminar el riesgo medioambiental que suponen. En este trabajo se han utilizado lodos de balsa reales procedentes de la mina abandonada de Pb/Zn de *San Quintín* en Ciudad Real, España.

Hay diferentes tratamientos fisicoquímicos convencionales capaces de tratar estos residuos, pero conllevan un alto gasto de recursos en cuanto a energía y reactivos y son poco respetuosos con el medio ambiente. Por el contrario, técnicas como la biolixiviación tienen un alto potencial al aprovechar la capacidad de ciertos microorganismos de oxidar el hierro ferroso del suelo a férrico, además de generar ácido sulfúrico, creando un agente lixivante capaz de oxidar el resto de los sulfuros metálicos presentes (Nguyen et al., 2021). Los principales inconvenientes de esta técnica son su bajo rendimiento de extracción y desarrollo ex-situ.

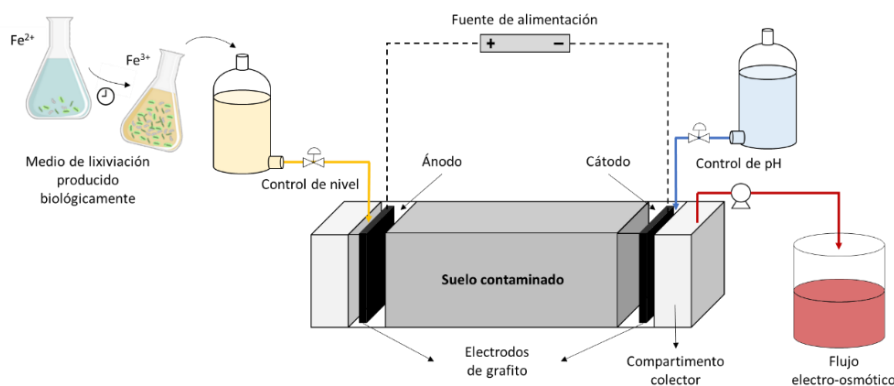


Figura 1. Esquema de la instalación experimental de la biolixiviación in-situ combinada con EK

Mediante la combinación de la biolixiviación con la electrocinética (EK) se pretenden solventar estos inconvenientes. La EK es un tratamiento de remediación capaz de extraer los metales solubles presentes en el suelo gracias a los procesos de transporte generados al aplicar corriente eléctrica (Reddy & Cameselle, 2009). La estrategia seguida se muestra esquemáticamente en la figura 1, consistió en generar externamente, gracias a la acción microbiana, el medio de lixiviación que se introducirá por el ánodo y, gracias a la electromigración, a su paso por el suelo oxidará los sulfuros metálicos presentes, que serán también transportados y extraídos por el cátodo.

Referencias

Nguyen, T.H., Won, S., Ha, M.-G., Nguyen, D. D., & Kang, H. Y. (2021). Bioleaching for environmental remediation of toxic metals and metalloids: A review on soils, sediments, and mine tailings. *Chemosphere*, 282 (May), 131108. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.131108>

Reddy, K. R., & Cameselle, C. (2009). *Electrochemical Remediation Technologies for Polluted Soils, Sediments and Groundwater*. Wiley. <https://doi.org/10.1002/9780470523650>

Depuración low cost de aguas de refinería mediante electrocoagulación

C. Mozo-Mulero^{a,*}, A. N. Martín-Gómez^b, J. Urbano^b, J. D. Mozo^a

^a Departamento de Electroquímica Aplicada, CCTH, Universidad de Huelva.

^b Departamento de Química, Facultad de Ciencias Experimentales, Universidad de Huelva.

*cristina.mozo@diq.uhu.es

Resumen

La electrocoagulación es una tecnología de depuración de aguas contaminadas ampliamente reconocidas y que ha demostrado su eficacia en tratamiento de aguas procedentes de la industria minera o siderúrgica con alto contenido metálico, así como de la industria papelera, alimentaria, textil, refinerías, etc. con alto contenido de carga orgánica.

Habitualmente los reactores se diseñan como tanques abiertos en los que los electrodos son placas planas que se colocan en vertical paralelamente, habiendo versiones de conexión monopolar y bipolar [1]. Como la reacción catódica genera gas hidrógeno, es una práctica común aprovechar esta evolución gaseosa para favorecer la flotación de los coágulos hacia la superficie del reactor donde se retiran con elementos mecánicos que los barren. Además, hay resultados que demuestran [1] que uno de los parámetros de mayor importancia es la distancia entre los electrodos, ya que hay que evitar que las especies coagulantes generadas en los ánodos se destruyan en los cátodos.

Nuestra propuesta es modificar radicalmente la geometría del reactor para facilitar la salida de los coágulos por flotación evitando a la vez la destrucción de las especies coagulantes. Ahora el reactor acomoda los electrodos en horizontal, apilados de forma que el cátodo se encuentra debajo del ánodo. El hidrógeno generado en la parte inferior ayuda a la distribución de los coaguladores por todo el volumen de la celda. El coagulador es un depósito cuadrangular con la parte superior abierta para el rebose y eliminación de los lodos flotados. El fondo tiene forma de tolva para la recogida de los lodos precipitados. Con este diseño también es posible trabajar de forma continua con sólo unas pequeñas modificaciones para la entrada y salida del agua a tratar.

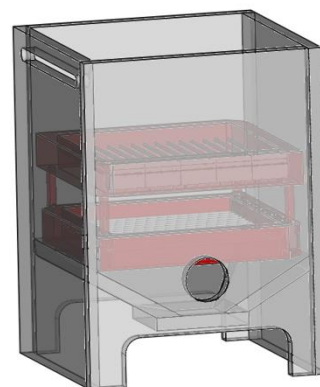


Figura 1. Diseño del reactor de electrocoagulación

Los electrodos están constituidos por varillas de soldadura de diferentes materiales (a evaluar) montadas en un marco rígido de resina que oculta las conexiones eléctricas. Estas varillas son muy accesibles, económicas y se pueden disponer en la cantidad necesaria en función de la superficie electródica que se desee (hasta 400 cm²/marco). Como los marcos están apilados, es muy sencillo reemplazarlos o disponer más de una pareja de electrodos.

Agradecimientos

Este proyecto (eCoag-2023) está financiado por la Cátedra Fundación Cepsa de la Universidad de Huelva.

Referencias

[1] Jianbo Lu, Peng Zhang, Jie Li, "Electrocoagulation technology for water purification: An update review on reactor design and some newly concerned pollutants removal" Journal of Environmental Management, vol. 296, pp. 113259, 2021, doi: 10.1016/J.JENVMAN.2021.113259.

**Proceso Electro-Claus para la valorización de corrientes gaseosas
contaminadas con H₂S: una prueba de concepto**

Andrea Arias Sánchez*, Rafael Granados-Fernández, Justo Lobato, Manuel A. Rodrigo

Departamento de Ingeniería Química, Facultad de Ciencias y Tecnología Químicas
Universidad de Castilla - La Mancha, Campus Universitario s/n, 13071 Ciudad Real, España

*Andrea.Arias@uclm.es

El sulfuro de hidrógeno (H₂S) es un contaminante gaseoso incoloro que se caracteriza por su fuerte y desagradable olor, incluso en bajas concentraciones, a huevos podridos. Aspectos como la producción, detección, efectos negativos biológicos y genotóxicos, alta toxicología, problemáticas ambientales y desafíos industriales asociados a las emisiones de H₂S han sido ampliamente estudiados, lo que demuestra que la investigación sobre procesos para su tratamiento es de alto interés científico [1]. En este contexto, la aplicación de tecnologías electroquímicas en el tratamiento de corrientes gaseosas contaminadas con sustancias odorizantes como el H₂S ha sido escasamente estudiada y es considerada una alternativa novedosa con interesantes ventajas entre las que se pueden destacar: poca o nula producción de residuos peligrosos secundarios, alta eficiencia energética y nula necesidad de productos químicos adicionales, lo que significa una menor contaminación cruzada y una separación más fácil de los productos formados en la degradación del contaminante [2].

El principal objetivo de este trabajo es estudiar el tratamiento de corrientes gaseosas contaminadas con H₂S mediante la electro-oxidación directa del gas en una celda electroquímica del tipo de ensamblaje de electrodos con membrana (MEA) conformado por diamante dopado con boro (BDD) como ánodo, Nafion® N-117 como membrana de intercambio protónico y carbono felt como cátodo. Los parámetros evaluados fueron el caudal del gas tratado (4, 7 y 10 mL min⁻¹) y la densidad de corriente aplicada (20, 50 y 100 mA cm⁻²).

Los resultados obtenidos muestran que la tecnología propuesta es funcional para el tratamiento de gases contaminados con H₂S logrando porcentajes de eliminación de hasta un 73 %. Los principales productos obtenidos fueron óxidos de azufre y azufre elemental y su especiación y eficiencias coulombicas dependen de las condiciones de operación, siendo los máximos valores obtenidos para la producción de SO₃ del 60 % (7 mL min⁻¹ y 20 mA cm⁻²) y de azufre elemental del 9.5 % (10 mL min⁻¹ y 50 mA cm⁻²). Los interesantes resultados obtenidos en este estudio constituyen una prueba de concepto sobre la viabilidad del proceso electro-Claus para la valorización electroquímicamente de corrientes gaseosas contaminadas con H₂S.

Agradecimientos

Se agradece la financiación del proyecto PID2019-107271RB-I00 (AEI/FEDER, UE) por parte del Ministerio de Economía, Industria y Competitividad del Gobierno de España y de la Unión Europea. Andrea Arias Sánchez agradece la beca FPI nº PRE2020-094902 (España).

Referencias

- [1] J.T. Hancock. 2019. Hydrogen sulfide and environmental stresses, *Environmental and Experimental Botany*. 161. 50-56. <https://doi.org/10.1016/j.envexpbot.2018.08.034>
- [2] F. Escalona-Duran, C. Saez, J. Lobato, C. Martinez-Huitle, M. Rodrigo. 2021. Electroscrubbers for removing volatile organic compounds and odorous substances from polluted gaseous streams, *Current Opinion in Electrochemistry*. 28. <https://doi.org/10.1016/j.coelec.2021.100718>
-

FITOEXTRACCIÓN ASISTIDA ELECTROKINÉTICAMENTE DE METALES A PARTIR DE RESIDUOS MINEROS USANDO LA ESPECIE AUTÓCTONA *Spergularia rubra*

Hassay Medina Díaz^{a,*}, Irene Acosta Hernández^a, Martín Muñoz Morales^a, Francisco Javier López-Bellido^c, Francisco Jesús Fernández-Morales^a, Jacinto Alonso-Azcárate^b, José Villaseñor Camacho^a y Luis Rodríguez Romero^a

^a Instituto de Tecnologías Química y Medioambiental (ITQUIMA), Universidad de Castilla La Mancha, Ciudad Real, Spain

^b Facultad de Ciencias Ambientales y Bioquímica, Universidad de Castilla La Mancha, Toledo, Spain

^c E.T.S. de Ingenieros Agrónomos, Universidad de Castilla La Mancha, Ciudad Real, Spain

*hassay.medina@uclm.es

Abstract

Aunque el sector de la minería metálica ha sido un importante motor de desarrollo económico en la zona sur de España en el siglo pasado, representa una de las principales fuentes antropogénicas de contaminación por metales pesados. Sus actividades han generado considerables cantidades de residuos altamente contaminados, que generalmente permanecen acumulados, abandonados y expuestos a diferentes agentes ambientales sin tratamiento alguno. La implementación de técnicas de descontaminación y de recuperación de recursos tales como la fitoextracción mediante el uso de especies hiperacumuladoras y su mejoramiento a través de la asistencia electrocinética, se presenta como una alternativa innovadora, poco estudiada y potencialmente conveniente para el tratamiento de los suelos y los residuos mineros. El efecto sinérgico entre las plantas y la corriente eléctrica facilita la movilización y disponibilidad de los metales a través del suelo, aumenta la acumulación de metales en los tejidos vegetales y promueve el crecimiento de la planta. Esta biotecnología se implementó en este estudio, usando residuos mineros provenientes una mina española abandonada de Pb/Zn (San Quintín, Ciudad Real) y una especie herbácea autóctona, hallada en las balsas de la mina e identificada como *Spergularia rubra*, junto con el suministro de diferentes gradientes de voltaje (1 y 2 V cm⁻¹) y tiempos de aplicación (6 y 12 horas) de corriente alterna durante un periodo de 14 días de ensayo (Figura 1). Se observó que la aplicación de un campo eléctrico de corriente alterna mejoró la producción de biomasa de *Spergularia rubra*, especialmente en su parte aérea (tallos y hojas) hasta en un 52%. También se detectaron considerables concentraciones de Zn, Pb, Cu y Cd en los tejidos vegetales, principalmente Zn en la parte aérea y Pb en la zona de las raíces. El campo eléctrico aplicado (AC) provocó cambios en la distribución geoquímica de los metales en del suelo, aumentando la concentración de metales en las fracciones más móviles y disponibles para las plantas (fracción intercambiable y fracción de óxidos de Fe/Mn) y disminuyendo su vinculación a la fracción mineral residual.

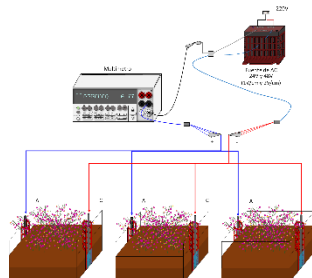


Figura 1. Diseño de la instalación experimental

Agradecimientos

Este trabajo de investigación ha sido financiado por el Gobierno Regional de Castilla-La Mancha (SBPLY/19/180501/000254), por el Ministerio de Ciencia e Innovación de España MCIN/AEI/1013039/501100011033 (PID2019-107282 RB-I00) y por la Universidad de Castilla-La Mancha y el Fondo Social Europea a través de una Beca Predoctoral del Plan Propio (2019-PREDUCLM-11569).

Sesión de comunicaciones 2

Workshop

An integrated membrane-electrochemical prototype for PFAS remediation in landfill leachates

Ane Urtiaga*, Sara Gutiérrez, Maria Isabel Díaz, Fernando Pardo, Gabriel Zarca, Sonia González-Lavín, Nazely Diban

Departamento de Ingenierías Química y Biomolecular. Universidad de Cantabria.
Av. Los Castros, 46. 39005 Santander (Cantabria). España.

*urtiaga@unican.es

Abstract

En este trabajo se presentan resultados de la prueba de concepto dirigida al desarrollo experimental de la integración de procesos de separación con membranas y electrooxidación, en su aplicación al tratamiento de sustancias per- y polifluoroalquiladas (PFAS) en lixiviados de vertedero de residuos sólidos urbanos (RUS). Los lixiviados de vertedero son una de las principales vías de entrada de contaminantes PFAS clasificados de alta persistencia y alta movilidad, y que se comportan como recalcitrantes en la aplicación de las tecnologías de referencia aplicables a los lixiviados en la actualidad [1, 2].

Partiendo del análisis teórico realizado con anterioridad mediante metodologías de optimización e ingeniería de procesos [3], se ha diseñado y construido un sistema experimental en el que se operan simultáneamente y en paralelo las etapas de nanofiltración y electrooxidación, con modo de operación en continuo. El estudio experimental se ha desarrollado con muestras de lixiviados procedentes del vertedero de Meruelo (Cantabria), analizándose la influencia de la densidad de corriente aplicada sobre el ensuciamiento y tiempo de vida de las membranas de nanofiltración, la calidad físico-química del permeado, y la cinética de eliminación de PFAS, y de otros parámetros de interés medioambiental como la materia orgánica (COT, DQO) y el amonio. Para el seguimiento de los PFAS en lixiviados reales se han desarrollado métodos de preparación de muestra por extracción en fase sólida y análisis mediante espectrómetro de masas con triple cuadrupolo, implementados en los equipos UPLC-TQD (Waters) disponibles en los laboratorios del grupo de investigación.

Mediante este desarrollo de prueba de concepto se avanza en la validación experimental del diseño conceptual previo, utilizando equipamiento y materiales de membranas y electrodos tecnológicamente accesibles a nivel de mercado, con el objetivo de incrementar el nivel de desarrollo de la tecnología dirigida a la destrucción de PFAS, evitando la generación de subproductos peligrosos sin utilizar procesos de incineración, y con ello aportando soluciones tecnológicamente avanzadas para prevenir la exposición a PFAS y los riesgos asociados sobre la salud humana y el medioambiente.

Agradecimientos

Los resultados presentados en esta comunicación están realizados en el marco del proyecto PDC2021-120905-I00 financiado por MCIN/AEI/10.13039/501100011033 y por la Unión Europea Next GenerationEU/PRTR. Asimismo, se agradece la concesión de la Red de investigación E3TECH-PLUS (RED2022-134552-T, MICINN/AEI).

Referencias

- [1] Urtiaga A., Gómez-Lavín S., Soriano A. 2022. Electrochemical treatment of municipal landfill leachates and implications for poly- and perfluoroalkyl substances (PFAS) removal. J. Env. Chem. Eng. 10(3) 107900.
 - [2] Fuertes I., Gómez-Lavín S., Elizalde M.P., Urtiaga A. 2017. Perfluorinated alkyl substances (PFASs) in northern Spain municipal solid waste landfill leachates. Chemosphere 168, 399-407.
 - [3] Soriano A., Gorri D., Biegler L.T., Urtiaga A. 2019. An optimization model for the treatment of perfluorocarboxylic acids considering membrane preconcentration and BDD electrooxidation. Wat. Res. 164, 114954.
-

Atrapa el contaminante: Electroanálisis y degradación en tándem

Sara Caruncho-Pérez^{1,2,*}, Nuria Bernárdez², Marta Pazos², M. Ángeles Sanromán², Elisa González-Romero^{1,*}

¹ Departamento de Química Analítica y Alimentaria, Universidade de Vigo, Campus Lagoas-Marcosende, 36310 Vigo, España

² CINTECX - Universidade de Vigo, Campus Lagoas-Marcosende, 36310 Vigo, España

*sara.caruncho@uvigo.es

*eromero@uvigo.es

El sulfametoxazol es un antibiótico perteneciente a la familia de las sulfamidas que, desde el año 2020, se encuentra en la lista de control de contaminantes emergentes en aguas [1]. Debido a su alta estabilidad química, su presencia en el ecosistema acuático podría significar su acumulación progresiva con el tiempo. Esto ha motivado la búsqueda de metodologías analíticas sensibles y selectivas que permitan detectar y cuantificar este compuesto en muestras de agua con matrices de distintas complejidades.

En este trabajo, resumido en la Figura 1, se presentan a las técnicas voltamperométricas como una alternativa a la cromatografía líquida, donde se consumen grandes cantidades de disolventes orgánicos. Concretamente, se recurre a la voltamperometría cíclica (CV) para caracterizar el proceso electroquímico, mientras que para el análisis se selecciona la voltamperometría diferencial de pulsos (DPV), debido a la elevada sensibilidad que ofrece [2]. Además, mediante el empleo de electrodos serigraviados se consigue minimizar el volumen de muestra requerido. Por último, se presentan estudios de la robustez y de la validación de la metodología, tanto intra como interlaboratorio.

La metodología propuesta permite llevar a cabo el seguimiento *in situ* del fármaco durante su degradación por procesos de oxidación avanzada [3], de manera fácil y rápida, sin perder sensibilidad durante el análisis. De esta forma se puede determinar la cinética del proceso de degradación, así como su eficiencia.

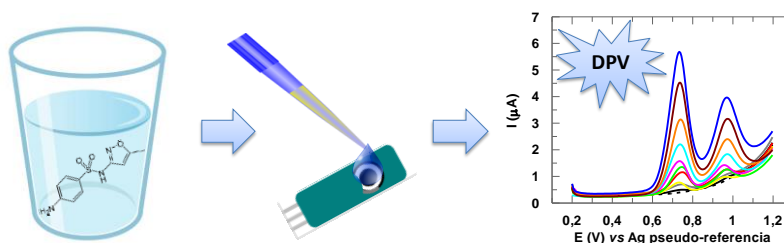


Figura 1. Resumen gráfico del presente trabajo

Agradecimientos

Este trabajo ha sido apoyado por el Proyecto PID2020-113667GB-I00, financiado por el Ministerio de Ciencia e Innovación del Gobierno de España MCIN/AEI/10.13039/501100011033 y European Union Next Generation EU/ PRTR (PDC2021-121394-I00). Financiación de la Red de Investigación Española E3TECH-PLUS (RED2022-134552-T, MICINN/AEI).

Referencias

- [1] Unión Europea. Decisión de ejecución (UE) 2020/1161 de 4 de agosto de 2020. Diario Oficial de la Unión Europea, L 257, 6 agosto 2020, p. 32 - 35.
- [2] Vinicius, L., Pedrosa, T., Da Silva, N., Figueira, G., Costa, M. A., Camargo, R., Abarza, R. A. 2021. Electrochemical methods for the determination of antibiotics in milk: A critical review. *Anal. Chim. Acta* 1173, 338569.
- [3] Poza-Nogueiras, V., Gomis-Berenguer, A., Pazos, M., Sanroman, A., Ania, C. O. 2022. Exploring the use of carbon materials as cathodes in electrochemical advanced oxidation processes for the degradation of antibiotics. *J. Environ. Eng.* 10, 107506.

Purificación del aire interior en hospitales utilizando una corriente gaseosa de ozono generado mediante tecnología PEM

Víctor Pertegal^{a,*}, Sergio E. Correia^b, Engracia Lacasa^a, Pablo Cañizares^b, Manuel A. Rodrigo^b,
Cristina Sáez^b

^aDepartamento de Ingeniería Química, Escuela Técnica Superior de Ingenieros Industriales de Albacete, Universidad de Castilla-La Mancha, Campus Universitario s/n, 02071 Albacete, España

^bDepartamento de Ingeniería Química, Facultad de Ciencias y Tecnologías Químicas, Universidad de Castilla-La Mancha, Campus Universitario s/n, 13005 Ciudad Real, España

*victor.pertegal@uclm.es

Abstract

Las bacterias resistentes a los antibióticos que son transportadas por el aire en forma de bioaerosoles, pueden causar infecciones nosocomiales en pacientes inmunodeprimidos en hospitales que pueden llegar a ser letales. Los bioaerosoles se pueden generar (i) a través del tracto respiratorio de los pacientes infectados cuando tosen, estornudan o incluso cuando hablan, y/o (ii) a través de la aerosolización de las heces y/o la orina durante la descarga del inodoro [1, 2]. En este sentido, es importante mejorar los diseños de las instalaciones de acondicionamiento del aire e incluso introducir metodologías novedosas de tratamiento del aire interior, para minimizar la presencia de patógenos aerotransportados. En este trabajo se pretende acoplar una corriente de gas ozono producida por un electro-ozonizador comercial de tecnología PEM (*Polymer Electrolyte Membrane*) a las instalaciones térmicas de los hospitales para la purificación del aire interior. El ozono es un poderoso oxidante y desinfectante, que tiene la capacidad de degradarse rápidamente a oxígeno sin dejar residuos tóxicos. El flujo másico de ozono se regula ajustando la intensidad de la corriente aplicada en una celda electroquímica tipo PEM (0,05, 0,5 y 1,0 A), por la que circula un electrolito inerte (0,5 mM de HClO₄) del que se desabsorbe el ozono generado. Esta corriente de ozono se introduce en una cámara de simulación (95 cm de largo, 11 cm de diámetro) donde se aerosolizan soluciones acuosas sintéticas inoculadas con *Klebsiella pneumoniae* BAA-1705, para reproducir el aire interior en los baños y las habitaciones de pacientes ingresados en hospitales. Se estudia la influencia del flujo másico de ozono en la inactivación de *Klebsiella pneumoniae* y del gen *bla*_{KPC-11}. Los resultados muestran que la concentración de *Klebsiella pneumoniae* se reduce en 5,16, 5,54 y 3,84 logs tras 120 minutos de tratamiento con 0,57 mg min⁻¹ de ozono cuando se nebuliza saliva, orina y agua residual, respectivamente. Asimismo, se logra reducir la concentración del gen *bla*_{KPC-11} en 1,27, 0,93 y 0,91 logs en las mismas condiciones de operación descritas anteriormente como consecuencia de que el ozono es capaz de alterar la pared celular de las bacterias.

Agradecimientos

A la Junta de Comunidades de Castilla-La Mancha (JCCM) y la Unión Europea (Fondo Europeo de Desarrollo Regional) por el proyecto SBPLY/21/180501/000035 y al Ministerio de Ciencia e Innovación por el proyecto PID2019-110904RB-I00.

Referencias

- [1] Pertegal, V., Lacasa, E., Cañizares, P., Rodrigo, M.A., Sáez, C. 2023. Understanding the influence of the bioaerosol source on the distribution of airborne bacteria in hospital indoor air. *Environmental Research*, 216.
 - [2] Chen, P., Guo, X., Li, F. 2022. Antibiotic resistance genes in bioaerosols: Emerging, non-ignorable and pernicious pollutants. *Journal of Cleaner Production*, 348.
-

Oxidación anódica de lopamidol en diferentes materiales electródicos

Sherezade González^{a,*}, Raúl Berenguer^a, Emilia Morallón^a

^a Departamento de Química Física e Instituto Universitario de Materiales. Universidad de Alicante (UA).
Apartado 99. E-03080 Alicante, España

*Email del autor para correspondencia: sherezade.gonzalez@ua.es

Abstract

Uno de los medios de contraste yodados más utilizados para pruebas radiológicas es el lopamidol. Su presencia se ha encontrado principalmente en aguas procedentes de hospitales y centros médicos, además de efluentes procedentes del tratamiento de aguas residuales. Por esta razón y por la falta de regulación, el lopamidol se considera un contaminante emergente. Además, existen muy pocos estudios sobre su degradación y menos aún sobre su oxidación. Sin embargo, estos estudios no logran una degradación completa.

Los procesos de oxidación avanzada se consideran entre los métodos más efectivos para el tratamiento terciario de aguas residuales. Dentro de estos procesos, se destaca la oxidación anódica por su sencillez. Puede oxidar y/o mineralizar contaminantes refractarios aplicando un potencial/corriente usando un material anódico apropiado. La mayoría de estudios sobre la oxidación anódica se realizan con los ánodos disponibles en el mercado, como los electrodos Si/BDD y Ti/Pt, los cuales resultan muy caros. Por otro lado, los ánodos de SnO₂-Sb dopados con platino constituyen una alternativa más económica y atractiva para el tratamiento electroquímico de contaminantes emergentes en aguas residuales.

En este trabajo se estudia y compara la respuesta electrocatalítica de los ánodos de Ti/Pt, Si/BDD y Ti/SnO₂-Sb-Pt (13% atómico) para la degradación de lopamidol. El ánodo de Ti/SnO₂-Sb-Pt (13% atómico) se preparó mediante descomposición térmica del precursor sobre un sustrato de titanio. La oxidación de lopamidol se analizó en Na₂SO₄ 0.5M con una concentración inicial de 500 ppm. Los experimentos de electrolisis se llevaron a cabo a corriente constante (50 mA/cm²) en una celda filtro-prensa y se evaluó el efecto de la separación de compartimentos. La concentración de lopamidol y la formación de subproductos se siguieron mediante diferentes técnicas y parámetros: UV-vis, DQO, COT, HPLC, HPLC/MS y CI. Además, se utilizó la técnica de voltametría cíclica para estudiar la respuesta electrocatalítica de los diferentes electrodos.

Los resultados indican que el ánodo Ti/SnO₂-Sb-Pt (13% atómico) oxida un 82% y 51% sin y con separación de compartimentos, respectivamente. Además, este ánodo consigue una eliminación completa de la disolución de 500 ppm de lopamidol en 24 h.

Agradecimientos

Los autores agradecen al proyecto TED2021-131028B-I00 financiado por MCIN/AEI/10.13039/501100011033 y "FSE invierte en tu futuro" y "Unión Europea NextGeneration EU/PRTR". También se agradece a la Generalitat Valenciana (INVEST/2022/267) y a la financiación de la Red de Investigación Española E3TECH-PLUS (RED2022-134552-T, MICINN/AEI).

Influencia en la actividad catalítica de la nanoestructura de ánodos basados en SnO₂ para la oxidación de paracetamol

Loreto Peinado-Medrano ^{a,*}, Raúl Berenguer ^a, Emilia Morallón ^a

^a Departamento de Química Física, Instituto Universitario de Materiales, Universidad de Alicante.
Apartado 99. E/03080 Alicante, España.

*loreto.peinado@ua.es

Abstract

Uno de los métodos más eficientes para eliminar compuestos orgánicos altamente tóxicos y refractarios, como por ejemplo los contaminantes emergentes, es la oxidación anódica (OA). Los electrodos basados en SnO₂ se han convertido en opciones muy interesantes para esta aplicación debido a su alto sobrevoltaje para la OER y su relativo bajo coste [1]. Investigaciones previas han demostrado que esta reacción es sensible a la morfología y tamaño de las partículas del electrocatalizador [2], sin embargo, todavía no se ha estudiado la influencia de esto en el comportamiento de electrodos de SnO₂. Por este motivo, este trabajo analiza la influencia del tamaño de partícula de los electrodos SnO₂-Sb, sin y con 13% metálico de Pt, en la oxidación de paracetamol. Para ello, se prepararon SnO₂-Sb y SnO₂-Sb-Pt (13%) por diferentes métodos: i) nanomoldeo mediante el uso de sílice como molde con un control del tamaño de las nanopartículas [2] y ii) descomposición térmica convencional sobre una placa de Ti y sin usar ningún molde [1]. Los diferentes óxidos metálicos obtenidos se caracterizaron mediante TEM, EDX, XPS, y voltametría cíclica (CV) en una disolución 0.5 M de Na₂SO₄. Además, la actividad electrocatalítica en la oxidación de paracetamol se estudió mediante CV y electrólisis galvanostática.

Las nanopartículas de SnO₂-Sb obtenidas mediante el primer método, fueron de un tamaño de partícula menor de 10 nm, mientras que por el método convencional se obtuvieron nanocristales altamente agregados debido a que sinterizan en ausencia de un molde. Los resultados obtenidos por voltametría cíclica muestran una mayor área electroquímicamente activa, lo cual se ve reflejado en un aumento de la capacidad de la doble capa eléctrica y mayores valores de las densidades de corriente anódica/catódica en el caso de las nanopartículas de SnO₂-Sb obtenidas por nanomoldeo, lo que sugiere que los óxidos metálicos obtenidos con una nanoestructura controlada poseen una mayor reactividad electroquímica.

Agradecimientos

Los autores agradecen a EDGJID/2021/330 (Generalitat Valenciana); RYC-2017-23618, TED2021-131028B-I00 financiado por MCIN/AEI/10.13039/501100011033 y por "FSE Invierte en tu futuro" y "Unión Europea NextGeneration EU/PRTR". También a la Red de Investigación española E3TECH-PLUS (RED2022-134552-T, MICINN/AEI).

Referencias

[1] Fernández-Aguirre, M.G., Berenguer, R., Beaumont, S., Nuez, M., La Rosa-Toro, A., Peralta-Hernández, J. M., Morallón, E. 2020. The generation of hydroxyl radicals and electro-oxidation of diclofenac on Pt-doped SnO₂-Sb electrodes. *Electrochim. Acta.* 354, 136686.

[2] Berenguer, R., Valdés-Solís, T., Fuertes A.B., Quijada, C., Morallón, E. 2008. Cyanide and Phenol Oxidation Nanostructured Co₃O₄ Electrodes Prepared by Different Methods. *J. Electrochem. Soc.* 155

**Influencia de las variables de operación en la eliminación de levofloxacin
de aguas residuales hospitalarias mediante oxidación electroquímica**

Miguel Herraiz-Carboné, Ana Hayat, Julio Ortiz-Montes, Eleni Manolakaki, Aurora Santos,
Salvador Cotillas

Departamento de Ingeniería Química y de Materiales, Facultad de Ciencias Químicas,
Universidad Complutense de Madrid, Avenida Complutense s/n, 28040 Madrid, España
miherrai@ucm.es

La aparición de compuestos farmacéuticos en aguas superficiales se ha convertido en un problema de preocupación ambiental y sanitaria, debido al impacto de este tipo de contaminantes en la salud humana. Concretamente, la presencia de antibióticos en las aguas puede promover el desarrollo y proliferación de bacterias resistentes a los antibióticos para las que no existe un tratamiento efectivo desde el punto de vista sanitario. Por tanto, pueden crear graves problemas de salud. Los efluentes generados en los entornos hospitalarios son considerados una de las principales vías de entrada de los antibióticos en el medio ambiente, ya que se trata de emplazamientos donde se suministran elevadas cantidades de estos fármacos [1]. Actualmente, la gestión de este tipo de efluentes se realiza junto con las aguas residuales urbanas, por lo que las operaciones existentes en las Estaciones Depuradoras de Aguas Residuales (EDAR) no son capaces de degradar los productos farmacéuticos debido a su complejidad y baja concentración. Por tanto, es necesario desarrollar nuevas tecnologías limpias y eficientes que permitan eliminar los antibióticos de las aguas residuales antes de su descarga en el medio ambiente.

La oxidación electroquímica puede considerarse como una excelente alternativa para la eliminación de antibióticos en aguas residuales hospitalarias. Esta tecnología se basa en la producción especies reactivas de oxígeno que presentan un elevado poder de oxidación para atacar a los contaminantes orgánicos y degradarlos. Dependiendo de las condiciones de operación, la composición del efluente y el material anódico se pueden producir otras especies oxidantes como el hipoclorito o el persulfato a partir de la oxidación del cloruro y el sulfato, respectivamente, lo que contribuye a aumentar la eficacia del proceso de degradación [2]. En este contexto, el objetivo principal de este trabajo es evaluar la aplicabilidad de la oxidación electroquímica en el tratamiento de efluentes hospitalarios para eliminar antibióticos. Se ha seleccionado el levofloxacin como compuesto modelo y se han evaluado las principales variables de operación en su eliminación: densidad de corriente, composición del efluente y material anódico (Diamante Dopado con Boro y Mezcla de Óxidos Metálicos). Además, se ha determinado la toxicidad de los efluentes tratados con el fin de comprobar que la tecnología propuesta permite eliminar el riesgo sanitario y ambiental de las aguas residuales hospitalarias. Los resultados muestran que es posible eliminar completamente el levofloxacin de los efluentes estudiados (5 mg dm^{-3}) aplicando densidades de corriente entre $10\text{-}50 \text{ mA cm}^{-2}$ y cargas eléctricas inferiores a 1 Ah dm^{-3} .

Agradecimientos

Esta investigación forma parte del proyecto CNS2022-135764 financiado por MCIN/AEI/10.13039/501100011033 y por la Unión Europea NextGenerationEU/PRTR, y del proyecto S2018/EMT-4317 (CARESOIL CM) financiado por la Comunidad de Madrid. El Dr. Miguel Herraiz-Carboné agradece la ayuda “Juan de la Cierva-Formación” FJC2021-047911-I financiada por MCIN/AEI/10.13039/501100011033 y por la Unión Europea NextGenerationEU/PRTR.

Referencias

- [1] Khan, A.H., et al., *Impact, disease outbreak and the eco-hazards associated with pharmaceutical residues: a Critical review*. International Journal of Environmental Science and Technology, 2022. **19**(1): p. 677-688.
 - [2] Ganiyu, S.O., C.A. Martínez-Huitle, and M.A. Oturan, *Electrochemical advanced oxidation processes for wastewater treatment: Advances in formation and detection of reactive species and mechanisms*. Current Opinion in Electrochemistry, 2021. **27**.
-

Sesión de comunicaciones 2

Bioelectroquímica

Bioplataformas electroquímicas como herramientas analíticas de elevado potencial en el diagnóstico de la artritis reumatoide

Esther Sánchez-Tirado*, Lorena García-Rodrigo, Claudia Ramos-López, Lourdes Agüí, Araceli González-Cortés, Paloma Yáñez-Sedeño, José M. Pingarrón

Departamento de Química Analítica, Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Complutense de Madrid, Plaza de las Ciencias 2, 28040, Madrid, España

*esther.sanchez@ucm.es

La artritis reumatoide (AR) es una enfermedad autoinmune severa y crónica y de etiología desconocida que afecta al 1% de la población mundial. Está asociada con una morbilidad sustancial, discapacidad, supervivencia reducida y elevados costes de atención médica. Aunque la AR como enfermedad clínica se clasifica principalmente en función de la presencia de inflamación articular, existen numerosas evidencias que sugieren que la autoinmunidad de la AR puede iniciarse en compartimentos extraarticulares. Esto está respaldado por estudios que aseguran que los autoanticuerpos circulantes (anti-CCP, RF y anti-PAD4) pueden detectarse años antes de que los pacientes presenten síntomas articulares y, en algunos casos, en ausencia de artritis demostrable, incluso con biopsia sinovial.^[1]

La medicina de precisión aplicada a la AR para la predicción de enfermedades, se basa en el seguimiento y cuantificación de diferentes biomarcadores como los autoanticuerpos, lo que permite una intervención más temprana, eficaz y personalizada ligada a las estrategias de prevención de enfermedades.^[2] La determinación de los niveles de estos biomarcadores predictivos, indicativos de la presencia de la enfermedad, o que sean dianas terapéuticas de tratamientos clínicos, puede ser la clave para la aplicación de una terapia médica adecuada, por lo que el desarrollo de nuevas herramientas con mejores características analíticas es esencial.

Con el propósito de la detección multiplexada rápida de varios anticuerpos biomarcadores de AR, se desarrolló una inmunoplateforma electroquímica cuádruple. La determinación simultánea de anticuerpos anti-proteína citrulinada (anti-CCP), factor reumatoide (RF), anti-arginina deiminasa 4 (anti-PAD4) y anti-vimentina citrulinada (anti-MCV) en muestras de suero humano se llevó a cabo utilizando micropartículas magnéticas funcionalizadas comerciales (MB) y electrodos de carbono serigrafiados desechables con cuatro electrodos de trabajo (SPC4E). Una vez optimizadas las variables experimentales, se establecieron los calibrados y las características analíticas de la inmunoplateforma desarrollada para la determinación amperométrica de los biomarcadores diana. Finalmente, la bioplataforma se aplicó al análisis de suero de veintidós pacientes con AR, mostrando un excelente rendimiento analítico y operativo, lo que la hace particularmente atractiva para su uso en hospitales o análisis ambulatorios de rutina.

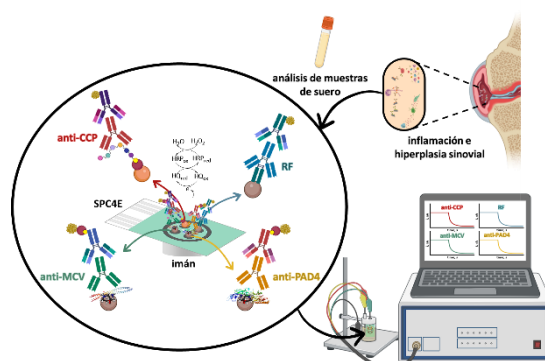


Figura 1. Bioplataforma electroquímica cuádruple

Referencias

- [1] Mikuls, T.R., Payne, J.B., Deane, K.D., Thiele, G.M. 2016. Autoimmunity of the lung and oral mucosa in a multisystem inflammatory disease: The spark that lights the fire in rheumatoid arthritis? J. Allergy Clin. Immunol. 137, 28-34.
- [2] Fritzler, M.J., Martínez-Prat, L., Choi, M.Y., Mahler, M. 2018. The Utilization of Autoantibodies in Approaches to Precision Health. Front. Immunol. 9, 2682.



XLIII Reunión del Grupo Especializado de Electroquímica de la RSEQ (43 GERSEQ 2023)

Ciudad Real, 3-5 Julio 2023

Estudio de la Transferencia Electrónica de los Citocromos *c1* y *c* Humanos Inmovilizados

José Luis Olloqui-Sariego,^{a,*} Gonzalo Pérez-Mejías,^b Alejandra Guerra-Castellano,^b Inmaculada Márquez,^a Antonio Díaz-Quintana,^b Juan José Calvente,^a Miguel A. De la Rosa,^b Irene Díaz-Moreno,^b Rafael Andreu^a

^a Departamento de Química Física. Universidad de Sevilla. Prof. García González 1, 41012 Sevilla, España

^b Instituto de Investigaciones Químicas (IIQ), Centro de Investigaciones Científicas Isla de la Cartuja (cicCartuja), Universidad de Sevilla-Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC), Avda. Américo Vespucio 49, Sevilla 41092, España
*jlolloqui@us.es

Un componente clave de la cadena de transporte electrónico en mitocondrias es el complejo III (CIII, o citocromo bc₁), el cual transfiere electrones desde la ubiquinona reducida al citocromo c soluble (Cc) acoplado a la translocación de protones en el espacio intermembrana mitocondrial. Según análisis estructurales recientes de CIII y su complejo transitorio con Cc, la interacción entre la subunidad de Rieske y Cc1 cambia intermitentemente durante la actividad de CIII. Sin embargo, las propiedades electroquímicas de Cc1 y su función como cable entre Rieske y Cc han sido escasamente exploradas.

En este trabajo, se ha llevado a cabo un estudio por voltamperometría cíclica de temperatura variable de la termodinámica y la cinética de la transferencia de electrones interfacial de Cc1 y Cc humanos inmovilizados, y del complejo Cc1-Cc. Los hallazgos revelan que Cc1 muestra dos canales para el intercambio de electrones, con una tasa de transferencia de electrones heterogénea notablemente rápida. Además, las propiedades electroquímicas están fuertemente moduladas por el modo de unión de la proteína. Además, mostramos que la transferencia de electrones de Cc1 a Cc se favorece termodinámicamente en el complejo proteico. [2, 3]

Los resultados obtenidos, en combinación con datos estructurales y funcionales del complejo Cc1-Cc obtenidos por resonancia magnética nuclear, sugieren que la naturaleza de la interacción proteína-proteína modula la funcionalidad del complejo proteico, actuando como interruptor unilateral en el transporte electrónico *vía* Rieske-Cc1-Cc.

Agradecimientos

Los autores agradecen la financiación recibida por parte del Ministerio de Ciencia e Innovación (PID2021-126799NB-I00, TED2021-130191B-C41 y TED2021-130191B-C42) y de la Junta de Andalucía (P20 01027 y PYC 20 RE 060 UAL).

Referencias

- [1] Xia, D., Esser, L., Tang, W.-K., Zhou, F., Zhou, Y., Yu, L., Yu, C.-A., *Biochim Biophys Acta-Bioenerg.* **2013**, 1827, 1278-1294.
- [2] Pérez-Mejías, G., Olloqui-Sariego, J. L., Guerra-Castellano, A., Antonio Díaz-Quintana, A., Calvente, J. J., Andreu, R., De la Rosa, M. A., Díaz-Moreno, I. *Biochim Biophys Acta-Bioenerg.* **2020**, 1861, 148277.
- [3] Olloqui-Sariego, J. L., Pérez-Mejías, G., Márquez, I., Guerra-Castellano, A., Calvente, J. J., Andreu, R., Díaz-Moreno, I. *Biochim Biophys Acta-Bioenerg.* **2022**, 1863, 148570.

Aplicaciones de Biofilms Electroactivos como Sensores en Tratamientos de Aguas Residuales: IoT Biosensing®.

Antonio Berná^{a,*}, Jesús Vázquez^{b,*}, Abraham Esteve-Núñez^c

^a Instituto IMDEA Agua. Avda. Punto Com 2, 28805 Alcalá de Henares (Madrid).

^b Nanoelectra S.L.. C/ Santiago Grisolia 2, 28760 Tres Cantos (Madrid).

^c Universidad de Alcalá. Pza. San Diego S/N, 28801 Alcalá de Henares (Madrid).

*antonio.berna@imdea.org

Abstract:

La utilización de biofilms electroactivos como sensores presenta múltiples ventajas frente a los biosensores convencionales basados en enzimas [1], principalmente debido a que la corriente eléctrica es una medida directa de la actividad metabólica. La cuantificación de acetato presente en muestras controladas [2] ha dado excelentes resultados, y en el campo de las aguas residuales, se ha propuesto su uso como herramienta para la detección de ácidos grasos volátiles [3]. En este trabajo se presentan los resultados obtenidos con sensores basados en biofilms electroactivos aplicados en el tratamiento de aguas residuales. Estos biosensores han demostrado que proporcionan una valiosa información sobre la calidad de los efluentes que va más allá de la cuantificación del contenido en materia orgánica y que incluye parámetros como el contenido en oxígeno o la toxicidad del medio. Toda esta información se extrae de las medidas electroquímicas de los biofilms electroactivos con técnicas como cronoamperometría y voltamperometría cíclica, gracias al desarrollo de una instrumentación específica de la empresa Nanoelectra S.L.

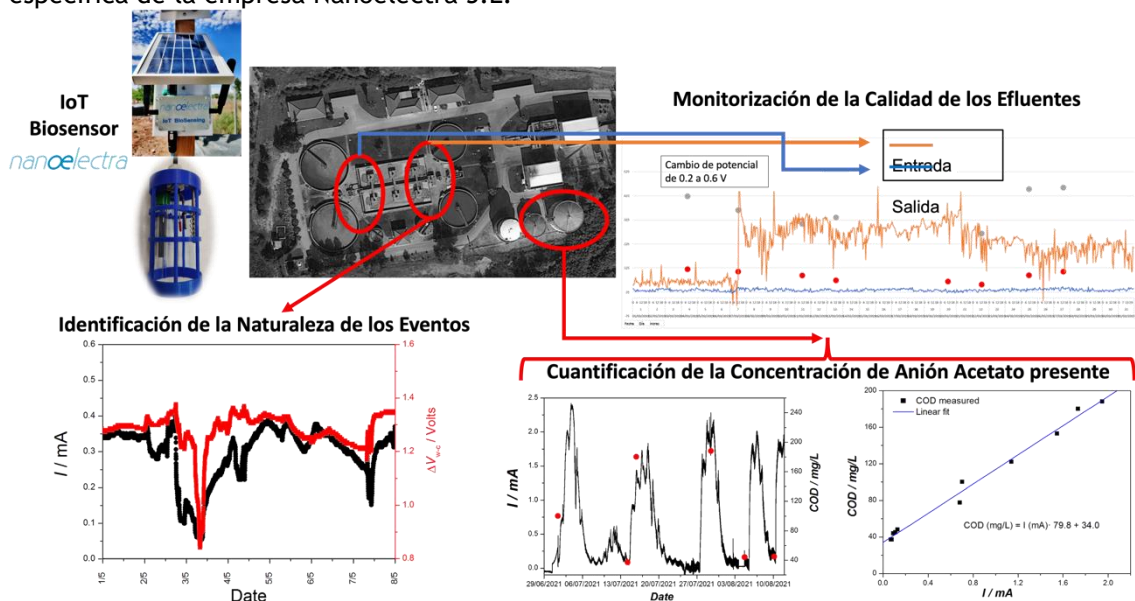


Figura 1. Aplicaciones de biofilms electroactivos como sensores en el tratamiento de aguas residuales.

Agradecimientos: AB agradece al Ministerio de Ciencia y Tecnología por la concesión de una ayuda Juan de la Cierva Incorporación.

Referencias:

- [1] PrévotEAU, A and Rabaey, K.. ACS Sensors, 2017, 2 (8): 1072.
- [2] Estevez-Canales, M, Berná, A, Borjas, Z, Esteve-Núñez, A. Energies. 2015, 8: 13211.
- [3] Kretzschmar, J, Koch, C, Liebetrau, J, Mertig, M., Harnisch, F. Sensors and Actuators B: Chemical, 2017, 241: 466.



XLIII Reunión del Grupo Especializado de Electroquímica de la RSEQ (43 GERSEQ 2023)

Ciudad Real, 3-5 Julio 2023

Bioelectrosynthesis of Formate reducing CO₂ by means of wired W-Formate Dehydrogenase

Marcos Pita,^a Cristian Fera,^a Julia Álvarez-Malmagro, Ana R. Oliveira, b Inês A. C. Pereira, b Antonio L. De Lacey

^a Instituto de Catalisis y Petroleoquímica, CSIC. C/ Marie Curie 2, L10. 28049 Madrid, Spain

^b ITQB Universidade Nova de Lisboa

e-mail: marcospita@icp.csic.es

Abstract

The decrease of greenhouse gases such as CO₂ has become a key challenge for the human kind and the study of the electrocatalytic properties of CO₂-reducing enzymes such as formate dehydrogenases is of importance for this goal. In this work, we study the covalent bonding of *Desulfovibrio vulgaris Hildenborough* FdhAB formate dehydrogenase to chemically modified gold and low-density graphite electrodes, using electrostatic interactions for favoring oriented immobilization of the enzyme. Electrochemical measurements show both bioelectrocatalytic oxidation of formate and reduction of CO₂ by direct electron transfer (DET). Atomic force microscopy and quartz crystal microbalance characterization, as well as a comparison of direct and mediated electrocatalysis, suggest that a compact layer of formate dehydrogenase was anchored to the electrode surface with some crosslinked aggregates [1]. Furthermore, the operational stability for CO₂ electroreduction to formate by DET is shown with approximately 100% Faradaic yield. Formate dehydrogenase performance was also studied after the coverage of the bioelectrodes with different polyelectrolytes [2]. The performance of nanostructured electrodes loaded with carbon nanotubes and several polyelectrolyte coverages of the enzymatic electrodes was matter of optimization [3].

Agradecimientos (de forma opcional) [Trebuched MS, 9 puntos]

This research acknowledges the following funding sources: Y2020/EMT-6419 "CEOTRES" Project funded by the Comunidad Autonoma de Madrid; PID2021-1241160B-I00 "ELECTROSYSCAT" project funded by MCIN/AEI/10.13039/501100011033 and by the European Union; the TED2021-129694B-C22 "DEFY-CO2" project funded by MCIN/AEI/10.13039/501100011033 and European Union- NextGenerationEU.

Referencias (de forma opcional) [Trebuched MS, 9 puntos]

[1] J. Álvarez-Malmagro, A. R. Oliveira, C. Gutierrez-Sanchez, B. Villajos, I. A. C. Pereira, M. Vélez, M. Pita, A. L. De Lacey. ACS Appl. Mat. Interf. 2021, 13, 11891-11900.

[2] J. Szczesny, A. Ruff, A. R. Oliveira, M. Pita, I. A. C. Pereira, A. L. De Lacey, W. Schuhmann. ACS Energy Letters 2020, 5, 321-327.

[3] M.C. Fera, R. R. Manuel, I. A. C. Pereira, J. M. Abad, A. L. De Lacey, M. Pita. Carbon 2023, 209, 118013



XLIII Reunión del Grupo Especializado de Electroquímica de la RSEQ (43 GERSEQ 2023)

Ciudad Real, 3-5 Julio 2023

Estudio de ATR-SEIRAS de la adsorción y co-adsorción de citosina y guanina en películas de oro en función del pH

Julia Alvarez-Malmagro^{a,*}, Francisco Prieto^a, Manuela Rueda^a

^a Departamento de Química Física. Universidad de Sevilla
c/ Profesor García González 2. 41012 Sevilla. España
*jalvarez21@us.es

Las interacciones a través de puentes de hidrógeno entre la citosina y la guanina son esenciales en la estabilización del ADN, así como en la replicación y la transcripción del código genético en los seres vivos. [1] Sin embargo, la presencia de tautómeros "raros" o con diferentes grados de protonación puede conducir a emparejamientos no apropiados entre las bases del ADN, originando así errores genéticos que en muchas ocasiones son responsables de enfermedades tales como el Parkinson o el Alzheimer. Este hecho ha impulsado el interés por estudiar las interacciones entre las bases del ADN por diferentes metodologías tanto teóricas como experimentales. Desde el punto de vista estructural caben destacar los métodos espectroelectroquímicos que proporcionan información sobre las interacciones intermoleculares de los adsorbatos en superficies sólidas. Además estos métodos también permiten estudiar la influencia de campos eléctricos de intensidades similares a los que existen en las interfaces biológicas.

En nuestro grupo, recientemente hemos estudiado por ATR-SEIRAS la adsorción de citosina sobre películas de oro a varios valores de pH. [2] Se ha encontrado que los tautómeros de la forma neutra de la citosina neutra se adsorben incluso a valores de pH muy ácidos. Sin embargo, la preponderancia de cada uno de ellos muestra una clara dependencia con el potencial aplicado. Así a potenciales bajos se ha sugerido la fisisorción predominante del tautómero cetó-amino mientras que a potenciales altos se quimisorbe el tautómero cetó-imino. Por otra parte, hemos estudiado la adsorción de guanina sobre películas de oro por ATR-SEIRAS en medio básico y neutro. Se ha encontrado que en medio neutro se adsorbe el tautómero cetó-amino de la guanina el cual rota ligeramente su plano molecular con el aumento del potencial. Sin embargo, en medio básico coexisten los tautómeros cetó-amino y cetó-imino cambiando su preponderancia con el potencial. [3]

En esta comunicación se presentan las adsorciones y la co-adsorción de citosina y guanina por ATR-SEIRAS en un amplio rango de pH. Los experimentos se han diseñado adecuadamente los experimentos para poder comparar los espectros de las bases co-adsorbidas con los de las bases adsorbidas individuales con el objetivo de estudiar las posibles interacciones entre ellas.

Referencias

- [1] Watson, J. D., & Crick, F. H. (1953). Molecular structure of nucleic acids: a structure for deoxyribose nucleic acid. *Nature*, 171(4356), 737-738.
- [2] Alvarez-Malmagro, J., Prieto, F., Rueda, M. (2019). In situ surface enhanced infrared absorption spectroscopy study of the adsorption of cytosine on gold electrodes. *J. Electroanal. Chem*, 849, 113362.
- [3] Alvarez-Malmagro, J., Prieto, F., Rueda, M. Guanine Adsorption on gold electrodes studied by in situ surface-enhanced infrared reflection absorption spectroscopy. (*submitted*)



XLIII Reunión del Grupo Especializado de Electroquímica de la RSEQ (43 GERSEQ 2023)

Ciudad Real, 3-5 Julio 2023

Desarrollo de un Biosensor basado en la Inhibición Enzimática de Fosfatasa Alcalina para la Detección de Contaminantes en Medio Marino

María J. Sáenz-Espinar^{a,*}, Catalina Farcas^a, Sergio Soriano-Tomás^a, Francisco Montilla^a, Francisco Huerta^b

^a Departamento de Química Física e Instituto Universitario de Materiales de Alicante (IUMA), Universidad de Alicante, Carretera San Vicente s/n, 03690, Alicante, Spain

^b Departamento de Ingeniería Textil y Papelera, EPS Alcoy, Universitat Politècnica de Valencia, Plz Ferrándiz y Carbonell 1, 03801 Alcoy, Spain

*mariajose.saenz@ua.es

Abstract

La contaminación marina es un problema que hoy en día afecta a todas las zonas del globo terráqueo. Las sustancias que más problemas medioambientales generan son de carácter antropogénico, como biocidas, metales pesados, compuestos organoclorados, hidrocarburos aromáticos policíclicos disueltos en las aguas marinas. Del mismo modo, especies que se pueden considerar nutrientes procedentes de vertidos agrícolas, como pueden ser fosfatos, nitratos o amonio dan lugar a eventos de eutrofización que afectan gravemente a los ecosistemas. En este trabajo, se plantea el desarrollo de un biosensor electroquímico de monitorización indirecta basado en la inhibición enzimática para la detección de este tipo de contaminantes en aguas marinas.

Se ha escogido como enzima la Fosfatasa Alcalina (ALP), que es una enzima hidrolasa que cataliza la defosforilación (rotura de enlaces C-fosfato) de una amplia variedad de moléculas como el *p*-nitrofenilfosfato, el *p*-aminofenilfosfato o la *p*-fenilendifosfato. En este trabajo se utiliza como sustrato esta última molécula (también denominada hidroquinona difosfato, HP) ya que su hidrólisis da lugar a un producto electroactivo, la hidroquinona. La presencia de esta especie procedente de la reacción enzimática puede detectarse mediante medidas voltamétricas.

Para el desarrollo del biosensor, la enzima se encapsula en una matriz de sílice sintetizada mediante la metodología sol-gel. A continuación, se comprueba su actividad en la reacción de hidrólisis de HP a través de estudios cinéticos. Por último, para estudiar la inhibición de la actividad catalizadora de la enzima ALP, se adicionan diferentes concentraciones de fosfato, observándose inhibición de la actividad de la enzima que puede relacionarse con la concentración de nutriente adicionado. Este sistema permitirá el desarrollo de un dispositivo para la detección temprana de contaminantes en el medio marino.

Agradecimientos

Investigación financiada por el Ministerio de Ciencia e Innovación (PDC2021-120884-I00 and TED2021-129894B-I00), Generalitat Valenciana (Prometeo CIPROM/2021/062, Advanced Materials MFA/2022/058 programs) y European Union NextGenerationEU (PRTR-C17.I1).

Sesión de comunicaciones 3

Almacenamiento y Conversión de Energía



XLIII Reunión del Grupo Especializado de Electroquímica de la RSEQ (43 GERSEQ 2023)

Ciudad Real, 3-5 Julio 2023

Estrategias de mejora del dióxido de titanio como electrodo negativo para baterías de ion sodio

Pablo Hiller^{a,*}, Roberto Gomez^a

Institut Universitari d'electroquímica i Departament de Química Física, Universitat d'Alacant, Apartat 99, 03080, Alacant, Spain

*pablo.hiller@ua.es

El continuo crecimiento de la población y de la economía junto a la rápida urbanización están resultando en un gran incremento de la demanda de energía, obtenida mayoritariamente de combustibles fósiles que, a su vez, son causantes de los problemas medioambientales surgidos en los últimos tiempos. Por esta razón y con el fin de producir menos emisiones de gases de efecto invernadero, el mundo se está moviendo hacia un mayor uso de las energías renovables. Como consecuencia, están cobrando gran importancia los sistemas de almacenamiento de energía. En este contexto, las baterías de ion sodio (SIBs) están recibiendo una gran atención ya que el sodio está entre los elementos más abundantes en la corteza terrestre, pudiendo convertirse en una alternativa rentable a las baterías de ion litio de última generación. La selección del electrodo negativo de estos dispositivos (metal Na, carbón u otros) depende en gran medida de la naturaleza del electrolito. Uno de los materiales que presenta un claro potencial como electrodo negativo en los SIB es el dióxido de titanio. Entre sus ventajas encontramos su amplia disponibilidad y bajo coste, el desarrollo de métodos de preparación a baja temperatura y la existencia de varios polimorfos versátiles [1]. Sin embargo, el TiO_2 ofrece una baja conductividad eléctrica, siendo esto un obstáculo para su aplicación práctica. Entre las diferentes estrategias que se han implementado para mejorar la respuesta de este material encontramos la nanoestructuración jerárquica. Resultados anteriores de nuestro grupo han mostrado buena capacidad de almacenamiento de carga en electrodos formados por nanotubos decorados con nanohilos de anatasa y rutilo (de alrededor de 2 nm de diámetro) mediante un baño químico sin necesidad de tratamiento térmico [2]. Por otro lado, también se ha comprobado que la fluoración superficial de la anatasa en medio acuoso mejora su capacidad de acumulación de carga y aumenta su reversibilidad [3].

En esta contribución, se presenta el estudio realizado sobre la combinación de nanoestructuración (nanoobjetos cuasi-unidimensionales) e ingeniería de superficies (mediante fluoración) aplicadas al dióxido de titanio para optimizar su uso potencial como electrodo negativo en SIBs.

Los autores agradecen la financiación del proyecto PLEC2021-007779 con título "Electrolitos y electrodos innovadores para una nueva generación de baterías de sodio para aplicaciones estacionarias (NABASTAT)", financiado por MCIN/AEI/10.13039/501100011033 y por la Unión Europea "NextGenerationEU"/PRTR.

[1]. Berger, T., Monllor-Satoca, D., Jankulovska, M., Lana-Villarreal, T. and Gómez, R. The Electrochemistry of Nanostructured Titanium Dioxide Electrodes. *ChemPhysChem*, 2012, 13, 2824-2875.

[2]. Jankulovska, M., Barceló, I., Lana-Villarreal, T.; Gómez, R. Improving the photoelectrochemical response of TiO_2 nanotubes upon decoration with quantum-sized anatase nanowires, *J. Phys. Chem. C*, 2013, 117, 4024 - 4031

[3]. Monllor-Satoca, D., Lana-Villarreal, T., Gómez, R. Effect of Surface Fluorination on the Electrochemical and Photoelectrocatalytic Properties of Nanoporous Titanium Dioxide Electrodes. *Langmuir* 2011, 27, 15312- 15321

Electrocatalizadores $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Mn}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_3$ del tipo perovskita y su aplicación en la batería Zn-aire

Jhony X. Flores-Lasluisa^a, Mario García-Rodríguez^{a,*}, Diego Cazorla-Amorós^b, Emilia Morallón^a

^a Dept. Química Física e Instituto de Materiales, Universidad de Alicante, Ap. 99, E-03080, Alicante, España.

^b Dept. Química Inorgánica e Instituto de Materiales, Universidad de Alicante, Ap. 99, E-03080, Alicante, España.

*mario.garcia@ua.es

Abstract

Actualmente, es crucial el uso de energías sostenibles y renovables para lograr un desarrollo sostenible. Para ello, es necesario desarrollar sistemas que generen y almacenen energía de forma renovable, como las pilas de combustible y las baterías Zn-aire. La limitación principal de estos sistemas electroquímicos es la cinética lenta de las reacciones de reducción de oxígeno (ORR) y de desprendimiento de oxígeno (OER), siendo necesario el desarrollo de electrocatalizadores bifuncionales y de bajo coste. En este trabajo, se propone la sustitución de La por Sr en diferentes porcentajes atómicos en un óxido metálico de tipo perovskita $\text{LaMn}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_3$, sintetizado por el método sol-gel y mezclado con negro de carbón. Los resultados de DRX muestran la síntesis exitosa de las perovskitas. Los experimentos electroquímicos demuestran que el electrocatalizador $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Mn}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_3$ presenta un mejor comportamiento bifuncional debido a su excelente actividad en la OER (Fig. 1). Esta perovskita se probó en una batería recargable Zn-aire, demostrando una actividad similar a la del catalizador comercial Pt/C.

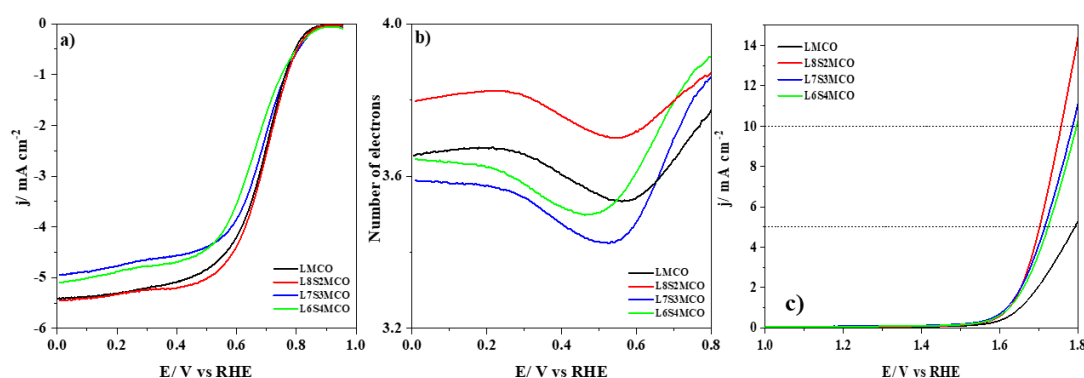


Figura 1. A) LSV de la ORR en 0.1 M KOH saturado con O₂ a 1600 rpm. B) Número de electrones transferido en la ORR. C) A) LSV de la OER en 0.1 M KOH saturado con N₂ a 1600 rpm.

Agradecimientos

Los autores agradecen al proyecto PID2019-105923RB-I00 financiado por MCIN/AEI/10.13039/501100011033 y M. G. R. agradece al Ministerio de Universidades del Gobierno de España por el contrato FPU20/01746.



XLIII Reunión del Grupo Especializado de Electroquímica de la RSEQ (43 GERSEQ 2023)

Ciudad Real, 3-5 Julio 2023

Perovskita $\text{Li}_{0.3}\text{La}_{0.57}\text{Ti}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_3$ dopado con vanadio para mejorar el rendimiento electroquímico como electrolito sólido para baterías ion-litio.

Maycol F. Mena^{a,b}, Ferley A. Vásquez^a, Nataly C. Rosero-Navarro^b, Jorge A. Calderón^a.

^a Universidad de Antioquia, Avenue 53 #61-30, Medellín, Colombia.

^b Instituto de Cerámica y Vidrio - CSIC. C/Kelsen 5, Madrid, España

*maycolf.mena@udea.edu.co

Abstract

Las baterías en estado sólido de iones-litio son una de las alternativas seguras para el almacenamiento de energía electroquímica. El electrolito sólido en la batería es un elemento clave para mejorar la estabilidad y reducir la inflamabilidad de las baterías de litio [1]-[3]. El desarrollo industrial y comercial de las baterías en estado sólido presentan algunos desafíos asociados con la baja conductividad de ion litio en electrolitos sólidos ($<1.0 \times 10^{-4} \text{ S/cm}^{-1}$) inferior a la de electrolitos líquidos de $10^{-2} \text{ S/cm}^{-1}$, así como una alta resistencia interfacial debido al mal contacto y reacciones interfaciales entre el electrolito sólido y los materiales activos, que pueden generar la formación de dendritas en el caso de ánodos de litio. Electrolitos sólidos como la perovskita $\text{Li}_{0.34}\text{La}_{0.51}\text{Ti}_{2.94}(\text{ABO}_3)$ muestran una alta estabilidad química, alta conductividad iónica a granel ($1.0 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$), la conductividad iónica total es menor ($1.96 \times 10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$) debido a la resistencia del límite del grano, lo que reduce el transporte iónico [4]. Dopar el sitio B de la estructura de perovskita con cationes de menor radio iónico es una alternativa para disminuir las fuerzas de enlace interatómico y mejorar la conductividad del litio [5]. En este trabajo, presentamos la síntesis del material $\text{Li}_{0.3}\text{La}_{0.57}\text{Ti}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_3$ ($x=0 - 0.05$) utilizando el método sol-gel, tratado térmicamente a 900°C , y el efecto de los métodos de sinterización (convencional a una temperatura de 1200°C y Spark Plasma) sobre la conductividad iónica. La formación de la estructura de perovskita en el sistema cristalino ortorrómbico de todas las composiciones de materiales $\text{Li}_{0.3}\text{La}_{0.57}\text{Ti}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_3$ ($x=0 - 0.05$) pudo comprobarse, mostrando parámetros de red más bajos con el dopaje de vanadio. Esto último puede atribuirse a la sustitución parcial del V^{5+} , que tiene un radio iónico (0.54 \AA) inferior a Ti^{4+} (0.605 \AA), en el catión B de la estructura de perovskita. El electrolito sólido $\text{Li}_{0.3}\text{La}_{0.57}\text{TiO}_3$ libre de vanadio exhibe la conductividad iónica total más alta $4.54 \times 10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$, y $\text{Li}_{0.3}\text{La}_{0.57}\text{Ti}_{0.98}\text{V}_{0.02}\text{O}_3$ exhibe una mayor conductividad de grano ($7.43 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$). Todos los electrolitos sólidos exhiben conductividades electrónicas con magnitud ($10^{-8} \text{ S cm}^{-1}$) requerida para la aplicación de electrolitos sólidos en baterías totalmente sólidas.

Los autores expresan un agradecimiento especial a el proyecto Becas de Excelencia Doctoral del Bicentenario (BPIN 2020000100391), proyecto SÉNECA (BPIN 202000100330) y al proyecto de sistemas de Energías Renovables del Chocó (BPIN: 2020000100330). Parcialmente financiado por proyecto TED2021-130911B-I00, financiado por MCIN/AEI/10.13039/501100011033 y por la Unión Europea "NextGenerationEU"/PRTR.

Referencias

- [1] J. Lu, Y. Li, and Y. Ding, *JOM*, 2020, vol. 72, no. 9, pp. 3256–3261.
- [2] Z. Hu *et al.*, *New J. Chem.*, 2018, vol. 42, no. 11, pp. 9074–9079.
- [4] Y. Inaguma *et al.*, *Solid State Commun.*, 1993, vol. 86, p. 689.
- [4] "Yang, Y., Wei, P., Wei, D., et al., *Transactions of China Electrotechnical Society*, 2015, 30, 172–180."
- [5] H. T. Chung, J. G. Kim, and H. G. Kim, *Solid State Ionics*, vol. 107, 1998, no. 1–2, pp. 153–160

Electrodos semisólidos para el desarrollo de baterías basadas en conceptos innovadores

David Muñoz-Torrero^{a,b,*}, Daniel Pérez-Antolín^{a,b}, Mario Borlaf^{a,c}, and Edgar Ventosa^{a,b}

^a ICCRAM, Plaza de Misael Bañuelos s/n, 09001 Burgos, España

^b Universidad de Burgos, Plaza de Misael Bañuelos s/n, 09001 Burgos, España

^c Universidad Autónoma de Madrid, Dpto. de Química Inorgánica, Calle Tomás y Valiente 7, 28049 Madrid, España

*dmunoz-torrero@ubu.es

Abstract

Las baterías de Li-ion, presentes en nuestra vida diaria ya sea en dispositivos portátiles o en vehículos eléctricos, son las más extendidas comercialmente debido a su alta densidad de potencia y de energía. Sin embargo, los problemas de escasez de materiales como el Co o el Li han impulsado el desarrollo de baterías que incorporan conceptos innovadores como son las baterías basadas en electrodos semisólidos (ESSs). Los ESSs son pastas densas compuestas por material activo y material conductor junto con electrolito en ausencia de aglutinante. Estos electrodos ofrecen varias ventajas frente a los electrodos convencionales. Entre ellas destacan el aumento de la capacidad areal de la batería ¹, la fácil modificación de sus propiedades mediante el cambio en la formulación de sus componentes o la capacidad de fluir debido a la ausencia de aglutinante. Estas características hacen a los ESSs un tipo de electrodo prometedor para su uso en baterías en un amplio rango de aplicaciones.

Este trabajo se centra en el estudio de las propiedades de ESSs y su aplicación en baterías. En primer lugar, se presentará el desarrollo de dos conceptos innovadores de baterías basados en ESSs: la **batería inyectable fácilmente reciclable** (Figura 1 a) y la **batería inyectable libre de forma** (Figura 1 b). El primer concepto se basa en el desarrollo de una batería con cavidades libres para su llenado con ESSs. Una vez que la vida de la batería ha acabado, este material puede ser fácilmente expulsado y reemplazado por electrodos nuevos para su uso. El segundo concepto consiste en el desarrollo de una batería inyectable 3D mediante la combinación de ESSs y la fabricación aditiva. En la segunda parte de esta contribución se debatirá sobre el desarrollo de técnicas analíticas para el estudio de las propiedades intrínsecas de los ESSs así como la descripción de los diseños específicos desarrollados para el estudio de dichas propiedades.

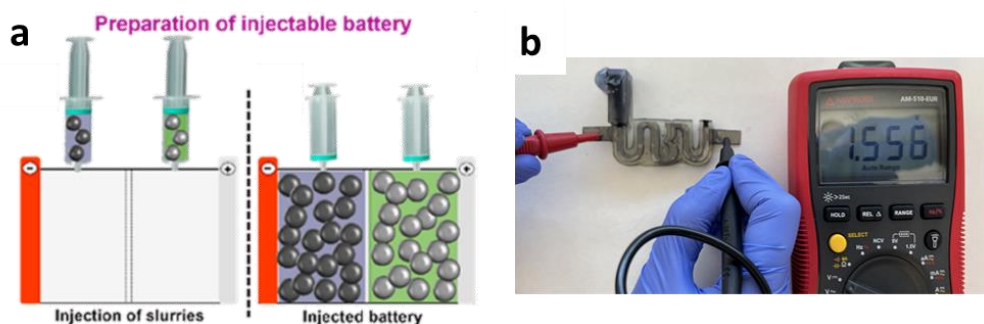


Figura 1. a) Preparación de una batería inyectable y b) ejemplo de una batería inyectable libre de forma

Agradecimientos

Este trabajo ha recibido fondos del Ministerio de Ciencia e Innovación (MICINN) y de los fondos NextGenerationEU (TED2021-131651B-C21) así como del Gobierno de Castilla y León (Junta de Castilla y León) y los fondos europeos NextGenerationEU / PRTR.

Referencias

- 1 D. Muñoz-Torrero, J. Palma, R. Marcilla and E. Ventosa, *ACS Appl. Energy Mater.* 3 (2020)

Electrodos de baterías de ion litio basados redes cristalinas metalorgánicas (MOFs)

Elena García-Chamocho^{a,*}, Elizabeth Castillo-Martínez^a y David Ávila Brande^a.

^aDepartamento de Química Inorgánica, Facultad de Ciencias Químicas,
Universidad Complutense de Madrid, 28040, Madrid, España.

*elegar21@ucm.es

El desarrollo tecnológico y poblacional ha aumentado de manera exponencial la demanda de energía, provocando una fuerte apuesta por el uso de fuentes de energía renovable a fin de hacer frente a la crisis medioambiental y energética. Se estima que el consumo energético renovable sea del 80% - 90% en 2050 [1], sin embargo, estas fuentes de energía tienen un gran inconveniente y es la intermitencia en su generación dependiente tanto de factores climáticos como geográficos, de manera que el uso de dispositivos de almacenamiento de energía (DAE) se convierte en un factor fundamental para conseguir una gestión eficiente entre la energía generada y la demandada [2]. Así, los DAE (pilas de combustible, baterías y supercondensadores) se convierten en los más adecuados para este fin.

Las Redes Metal-Orgánicas (MOFs) son materiales cristalinos de porosidad elevada formados por la unión de centros inorgánicos con ligandos polidentados. Debido a su extensa variedad estructural y composicional, y a su elevada y bien definida porosidad, los MOFs presentan un gran potencial para su uso en dispositivos de almacenamiento energético [3].

En esta comunicación, se presenta el estudio estructural y electroquímico de la CPO-27-Co para su uso como material catódico en baterías recargables de ion litio (LIBs), unos de los DAE más usados en la actualidad.

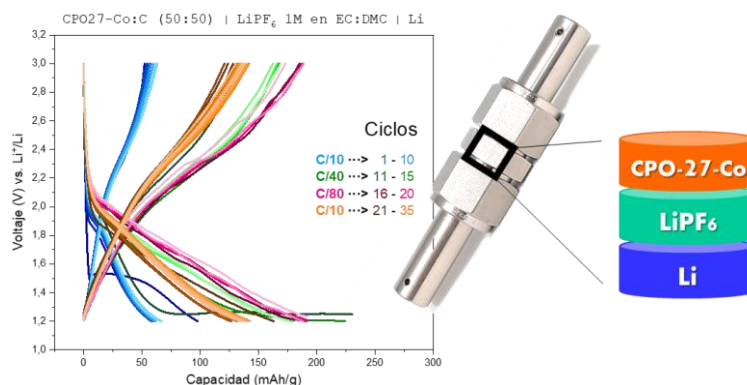


Figura 1. Estudio electroquímico de la CPO-27-Co.

Referencias

- [1] McKinsey & Company, "Global Energy Perspective 2022 McKinsey's Global Energy Perspective is a collaboration between Energy Insights and adjacent practices," *Exec. Summ.*, no. April, 2022, [Online]. Available: https://www.mckinsey.com/-/media/McKinsey/Industries/Oil_and_Gas/Our_Insights/Global_Energy_Perspective_2022/Global-Energy-Perspective-2022-Executive-Summary.pdf
- [2] A. Jarrett, "Peaks, troughs, electricity supply and demand," *MGA Thermals*, 2018. <https://mgathermal.com/blog/peaks-troughs-electricity-supply-and-demand> (accessed Nov. 16, 2022).
- [3] C. Wang, D. Liu, and W. Lin, "Metal-organic frameworks as a tunable platform for designing functional molecular materials," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 135, no. 36, pp. 13222-13234, 2013, doi: 10.1021/ja308229p.

Desarrollo de óxidos de titanio con estructura tipo hollandita para su uso como ánodo en baterías recargables de ion potasio

Juan Andrés Nieto-Simón^{a,*}, Marta María González-Barrios^a, Irene Rodríguez-Hernández^a, Jesús Prado-Gonjal^a y Elizabeth Castillo-Martínez^a

^a Departamento de Química Inorgánica, Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Complutense de Madrid, E-28040 Madrid, España

* juanandn@ucm.es

En la actualidad, la búsqueda de sistemas de almacenamiento electroquímico de energía, que sirvan como alternativas a las baterías recargables de ion-litio (LIBs), está ganando cada vez más importancia e interés debido al alto precio de este metal, generado por su baja disponibilidad en la corteza terrestre. De esta forma, una alternativa atractiva a las LIBs son las baterías recargables de ion-potasio (KIBs). Estas baterías son una opción interesante para sustituir a las LIBs debido a sus semejanzas con estas, como, por ejemplo, el potencial redox similar del potasio y el litio metálicos ($\text{Li}/\text{Li}^+ = 3.04 \text{ V vs. SHE}$; $\text{K}/\text{K}^+ = 2.93 \text{ V vs. SHE}$). Además, las KIBs presentan ventajas añadidas como: la gran abundancia del potasio metálico en la corteza terrestre con respecto al litio metálico ($\text{K} = 1.5\%$ y $\text{Li} = 0.0017\%$), los precios más bajos para las sales electrolíticas o el uso de colectores de aluminio más baratos que los de cobre utilizados en LIBs al alear el litio con el aluminio a bajo voltaje. En base a lo reportado para LIBs, uno de los retos actuales de las KIBs es encontrar materiales anódicos que inserten iones potasio de forma reversible sin una gran expansión volumétrica y una buena ciclabilidad¹.

Debido al mayor tamaño del ion-potasio (1.38 \AA) frente al ion-litio (0.76 \AA), en este trabajo hemos seleccionado materiales con estructuras rígidas tridimensionales que presenten túneles amplios en los que se incorporan los iones potasio sin una gran expansión volumétrica. Los materiales con estructura tipo hollandita ($\text{A}_x\text{B}_y\text{Ti}_{8-y}\text{O}_{16}$ donde A = ion alcalino y B = catión trivalente) son unos buenos candidatos por sus túneles (2x2) amplios formados por dobles cadenas de octaedros TiO_6 unidos por los vértices² (Figura 2). Además, la presencia del par redox $\text{Ti}^{4+}/\text{Ti}^{3+}$ en la estructura permitiría la inserción y desinserción de iones potasio a bajos potenciales de reacción como se busca en un material anódico³.

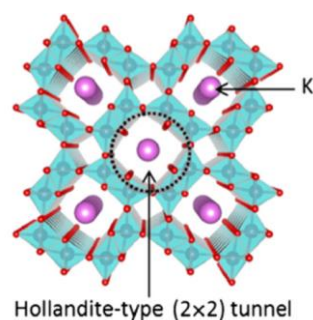


Figura 2. Representación esquemática de la estructura tipo hollandita con iones K^+ en los túneles (2x2)³.

Este trabajo se centra en la síntesis y caracterización electroquímica de nuevas fases hollandita con fórmula $\text{K}_x\text{B}_y\text{Ti}_{8-y}\text{O}_{16}$, siendo B = Al^{3+} o V^{3+} . Se discutirán los resultados de la caracterización estructural, microestructural y electroquímica de las fases sintetizadas con distintos contenidos en K^+ , $\text{Al}^{3+}/\text{V}^{3+}$ y Ti^{4+} .

Referencias

- [1] Kubota, K., Dahbi, M., Hosaka, T., Kumakura, S., Komaba, S. 2018. Towards K-Ion and Na-Ion Batteries as "Beyond Li-Ion". Chemical Record. 18, 459-479.
- [2] Hiroyuki, M. 1986. The crystal structure of hollandite. Mineralogical Journal. 13, 119-129.
- [3] Sakao, M., Kijima, N., Akimoto, J., Okutani, T. 2013. Lithium insertion and extraction properties of hollandite-type K_xTiO_2 with different K content in the tunnel space. Solid State Ionics. 243, 22-29.

Sesión de comunicaciones 3

Electroquímica de Materiales



XLIII Reunión del Grupo Especializado de Electroquímica de la RSEQ (43 GERSEQ 2023)

Ciudad Real, 3-5 Julio 2023

Aplicación de carbones nanoporosos en la electrorreducción de CO₂

Sebastian Torres O.^{a*}, Elhassan Amaterz^b, Alicia Gomis-Berenguer^a, Jesús Iniesta^a, Conchi Ania^b

^a Instituto de Electroquímica, Universidad de Alicante, 03080, Alicante (España)

^b CEMHTI (CNRS, UPR 3079), Univ. d'Orléans, 45100 Orleans (Francia)

*jsebastian.torres@ua.es

Abstract

La reducción electroquímica de CO₂ (CO₂ER) se presenta como una alternativa para mitigar el impacto ambiental generado por las masivas emisiones de CO₂. Hasta la fecha, los electrocatalizadores con mayor desempeño en esta reacción son aquellos a base de metales nobles, fases metálicas u óxidos de metales de transición. Recientemente, los materiales de carbono han demostrado ser una alternativa prometedora a los catalizadores metálicos para la CO₂ER, más respetuosa con el medio ambiente, con materias primas abundantes y fabricación barata en comparación con los catalizadores basados en metales. Asimismo, los materiales de carbono nanoporosos presentan una gran variedad de propiedades estructurales, texturales y de composición química que permiten modular las propiedades electroquímicas y favorecer el acceso del CO₂ a los sitios electroactivos. En este sentido, la mayoría de estudios sobre la utilización de materiales de carbono como electrocatalizadores para la CO₂ER se centran en explorar el impacto de la funcionalización con diversos heteroátomos [1,2], mientras que el papel de la porosidad ha sido menos estudiado y aún no está claro.

Por este motivo, en este trabajo se ha realizado un estudio racional del comportamiento electroquímico en la CO₂ER de carbones nanoporosos comerciales con diferentes tipos de química superficial y de porosidad en el rango de la micro- y la mesoporosidad. Los electrodos se prepararon por aerografía, utilizando papel toray como sustrato y tintas de mezclas material carbono:Nafion en etanol. La caracterización electroquímica de los electrodos de trabajo preparados se llevó a cabo en una celda de tres electrodos mediante voltamperometría de barrido lineal, empleando KHCO₃ 0.5 M como electrolito, Ag/AgCl 3M KCl fue usado como electrodo de referencia y grafito como contraelectrodo en atmósfera de Ar o CO₂ (pH 8.7 y 7.4 respectivamente). Se estableció el rango de potenciales más adecuado para llevar a cabo la CO₂ER. Se realizaron electrosíntesis a potencial controlado en una celda tipo H, manteniendo un flujo de CO₂ constante. Los productos de reacción se caracterizaron por 1H-NMR (fase acuosa) y GC-TCD (fase gaseosa), obteniéndose H₂ y CO como principales subproductos. La cuantificación de los mismos ha permitido evaluar las eficiencias faradaicas y realizar una correlación entre los descriptores electroquímicos y las propiedades texturales de los materiales de carbono estudiados.

Agradecimientos

ST: Programa Santiago Grisolia por la beca 2021-51136H0435 y al Consejo Europeo de Investigación (C.A. subvención ERC-CoG 648161), región Centre Val de Loire programa APR-IA (C.A. subvención MATHYFON). JI: Ministerio de Ciencia, Innovación y Universidades de España con la subvención PID2019-108136RB-C32 por el apoyo financiero. AG-B: Unión Europea NextGenerationEU (ZAMBRANO21-10) por la financiación.

Referencias

[1] Zhang, W., Jia, B., Liu, X. 2022. Surface and interface chemistry in metal-free electrocatalysts for electrochemical CO₂ reduction. Wiley- SmartMat 3: 5-34.

[2] Jia, C., Ren, W., Chen, X., Yang, W., Zhao, C. 2020. "(N, B) Dual Heteroatom-Doped Hierarchical Porous Carbon Framework for Efficient Electrorreduction of Carbon Dioxide. ACS Sustain. Chem. Eng. 8: 6003-6010

Exploring Noble Carbons as a catalytic support for the ethanol electro-oxidation process

Alberto Rodríguez-Gómez^a, Enrico Lepre^b, Luz Sánchez-Silva^a, Nieves Lopez-Salas^b, Ana Raquel de la Osa^a

^a Faculty of Chemical Sciences and Technology, University of Castilla-La Mancha, Enrique Costa Novella Building, Avda. Camilo José Cela, 12 | 13071 Ciudad Real, Spain

^b Colloid Chemistry Department, Max Planck Institute of Colloids and Interfaces, Am Mühlenberg 1, 14476, Potsdam

[*Alberto.RGomez@uclm.es](mailto:Alberto.RGomez@uclm.es)

In this work, three cytosine derived nitrogen doped carbonaceous materials (noble carbons, NCs) with different atomic C/N ratios and porous networks have been synthesized and used as supports for PtRu electrocatalysts in the ethanol oxidation reaction (EOR) for clean hydrogen production. Both, the metal phase and the carbon support play critical roles in the electrocatalysts final performance. A lower NPs size distribution was obtained over supports with low atomic C/N ratios (i.e., 4 and 6) and defined porosity (i.e., 1701 m² g⁻¹ for PtRu/CNZ and 1834 m² g⁻¹ for PtRu/CLZ, respectively). In contrast, a lower C/N ratio and poor porous network (i.e., 65 m² g⁻¹, PtRu/CLK) led to the largest particle size and fostered an increase of the alloying degree between Pt and Ru NPs (i.e., 3% for C/N-6 and 28% for C/N-3). The electrochemical active surface area was found to increase with decreasing NPs size and the alloy extent due to a higher availability of Pt active sites. Accelerated degradation tests showed that PtRu/NCs outperforms PtRu NPs on commercial carbon pointing at the stabilizing effect of NCs. PtRu/CNZ exhibited the best electrochemical performance (i.e., 69.1 mA mgPt⁻¹) outperforming PtRu/CLZ and PtRu/CLK by 3- and 9-fold, respectively, due to a suitable compromise between particle sizes, degree of alloy, textural properties and elemental composition (Figure 1). Best anodes were scaled-up to a proton exchange membrane cell and PtRu/CNZ was proved to provide the best electrocatalytic activity (262 mA cm⁻² and low energy requirements), matching that reported in the state of the art of EOR electrocatalysts [1].

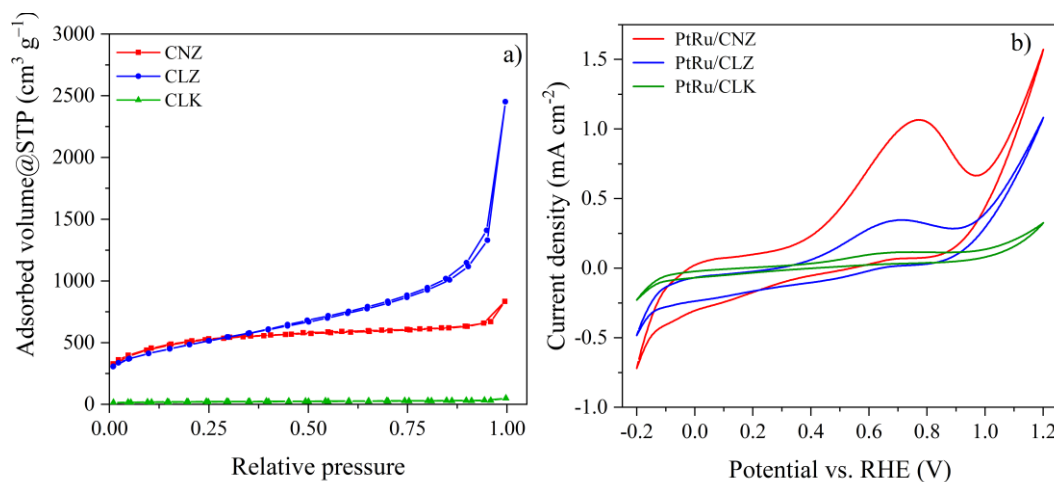


Figure 1. N₂ sorption isotherms at 77 K for the fresh noble carbon support. b) EOR electrochemical performance of PtRu/NCs in a half-cell configuration. Conditions: 4 M EtOH + 0.004 M HClO₄

References

[1] A. Rodríguez-Gómez, E. Lepre, L. Sánchez-Silva, N. López-Salas, A.R. de la Osa, PtRu nanoparticles supported on noble carbons for ethanol electrooxidation, *Journal of Energy Chemistry*, 66 (2022) 168-180.



XLIII Reunión del Grupo Especializado de Electroquímica de la RSEQ (43 GERSEQ 2023)

Ciudad Real, 3-5 Julio 2023

Electrocatalizadores de carbón dopado con Fe-N obtenido a partir de residuos de fibras de posidonia oceánica para su uso en la reacción de reducción de oxígeno

Andrea Cárdenas-Arenas^{a,b*}, Angus Pedersen^a, Jesús Barrio^a, María-Magdalena Titirici^a, José Solla-Gullón^b, Jesús Iniesta^b, Vicente Montiel^b

^aDepartment of Chemical Engineering, Imperial College London, Londres, SW7 2AZ, Reino Unido

^bInstituto de Electroquímica, Universidad de Alicante, Apdo. 99, Alicante, E-03080, España

*l.cardenas-arenas@imperial.ac.uk

En los últimos años, los electrocatalizadores Fe-N-C han surgido como una alternativa más económica y asequible a los electrocatalizadores basados en Pt utilizados actualmente en la reacción de reducción de oxígeno (ORR) que tiene lugar en el cátodo de las celdas de combustibles de intercambio protónico (PEMFCs) [1]. Aunque se han logrado grandes avances, aún quedan muchos desafíos por resolver para impulsar el uso de esta tecnología a nivel industrial como lo es la búsqueda de una forma rentable y escalable de sintetizar electrocatalizadores y soportes efectivos. Teniendo en cuenta lo anterior y dada la problemática climática por la que atraviesa el planeta, es imprescindible el desarrollo de materiales sostenibles y amigables con el medioambiente, siendo una opción viable la producción de electrocatalizadores a partir de sustancias inorgánicas renovables obtenidas de recursos de biomasa. En este trabajo, se presenta una ruta fácil para obtener carbones porosos a partir de residuos de fibras de posidonia oceánica dopados con N-Fe para ser usados como electrocatalizadores para ORR. La Posidonia oceánica es una hierba del mar Mediterráneo que se acumula en grandes cantidades en las costas haciendo necesaria su retirada de las playas en temporadas turísticas, lo que la convierte en un precursor de carbón renovable, de bajo coste y alta disponibilidad en nuestra región [2].

Como estrategia de síntesis de los materiales de carbón poroso se ha utilizado tratamiento hidrotermal asistido con H_3PO_4 , seguido de una carbonización a 450 °C. Los materiales N-C, han sido preparados mediante pirólisis de carbón, melamina como precursor de nitrógeno y una sal de Mg^{+2} utilizada como plantilla para los sitios activos de Fe. Las muestras obtenidas han sido lavadas con HCl para eliminar las especies de Mg. Los materiales Fe-N-C se han preparado mediante el método de impregnación húmeda en reflujo de metanol usando FeCl_2 como precursor de Fe. Los electrocatalizadores Fe-N-C han sido probados en la reacción de reducción de oxígeno en medio básico (0,1 M KOH) en una configuración de RDE y su actividad catalítica ha sido comparada con el electrocatalizador comercial CNFe pajarito.

Agradecimientos

A la Unión Europea - NextGenerationEU (MARSALAS22-06) por la financiación.

Referencias

- [1] Wang, L., Wan, X., Liu, S., Xu, L., Shui, J. 2019. Fe-NC catalysts for PEMFC: Progress towards the commercial application under DOE reference. J. Energy Chem. 39, 77-87.
- [2] Voca, N., Grubor, M., Peter, A., Kricka, T. 2019. Evaluation of Posidonia oceanica waste as a biomass source for energy generation. Bioenergy Res. 12(4), 1104-1112.



XLIII Reunión del Grupo Especializado de Electroquímica de la RSEQ (43 GERSEQ 2023)

Ciudad Real, 3-5 Julio 2023

Comportamiento electroquímico de materiales de carbono dopados con metales de transición: detección no enzimática de glucosa

Mario Sánchez-Suárez^{a,*}, Marina González-Barriuso^a, María del Carmen Blanco-López^b, Alberto Sánchez Calvo^b, Ana B. García^a, Ana Arenillas^a, Natalia Rey-Raap^a, Ignacio Cameán^a

^aInstituto de Ciencia y Tecnología del Carbono, INCAR-CSIC, 33011- Oviedo, España

^bDepartamento de Química Física y Analítica, Universidad de Oviedo, 33006 - Oviedo, España

*mario.sanchez@incar.csic.es

La glucosa es una de las biomoléculas más abundantes y está presente en una amplia diversidad de muestras, desde fármacos o alimentos hasta muestras biológicas. La diabetes, enfermedad causada por altos niveles de glucosa en sangre, es uno de los problemas de salud que más preocupan a nivel mundial hoy en día debido a la expectativa de multiplicarse el número de casos en los próximos años [1]. Resulta necesario, por tanto, desarrollar sensores de detección rápida de glucosa, fiables, sencillos y, a ser posible, no invasivos. La utilización de electrocatalizadores, en sustitución de las enzimas, en sensores electroquímicos resultaría de gran interés para el desarrollo de estos dispositivos con alta sensibilidad y bajo coste. El material electrocatalítico propuesto en este trabajo, está compuesto por un soporte de base carbonosa y una fase activa. Como soporte se utilizaron materiales de carbono obtenidos a partir de polímeros sintéticos con diferentes características químicas y porosas, sintetizados mediante la metodología sol-gel asistida con microondas [2]. Se utilizaron como reactivos resorcinol, formaldehído, agua y una dispersión de óxido de grafeno, y tras la polimerización los materiales se secaron, y seguidamente se carbonizaron o activaron. Como fase activa se utilizaron metales de transición como el hierro o el níquel, los cuales se incorporaron en el soporte de carbono mediante un proceso de impregnación húmeda y un posterior proceso de reducción en atmósfera de hidrógeno, obteniéndose así los electrocatalizadores [3]. Los materiales se caracterizaron en cuanto a su química, porosidad y conductividad eléctrica, y también electroquímicamente como materiales de electrodo en el proceso de electrooxidación de la glucosa. Los resultados obtenidos muestran que la porosidad y la conductividad eléctrica de los materiales son clave en la actividad electroquímica y, por lo tanto, en el comportamiento del sensor. Los soportes de carbono con conductividades y porosidades más elevadas dieron lugar a mayores intensidades de pico anódico en el proceso de electrooxidación de la glucosa, mejorando la sensibilidad en la detección. El empleo de electrocatalizadores con soporte carbonoso de tipo aerogel aumenta considerablemente la accesibilidad y la dispersión de los centros activos gracias a su estructura porosa. Esto, unido a la posibilidad de modificar a la carta sus propiedades fisicoquímicas durante el proceso de síntesis, resulta en unos materiales de gran interés y abre nuevas posibilidades para futuros desarrollos hacia la optimización de sensores no enzimáticos para la detección de glucosa.

Agradecimientos: Este trabajo ha sido realizado con financiación procedente del MICINN de España y del Programa de la Unión Europea NextGeneration EU/PRTR (Proyecto PID2020-113001RB-I00 I00 MCIN/AEI-10.13039/501100011033), del Principado de Asturias (AYUD/2021/50921) y de la Unión Europea Marie Skłodowska-Curie Action (Metgel 101059852). MSS agradece al MICINN su contrato predoctoral PRE2021-098471.

Referencias:

- [1] G. A. Naikoo *et al.* *Recent Advances in Non-Enzymatic Glucose Sensors Based on Metal and Metal Oxide Nanostructures for Diabetes Management - A Review.* *Frontiers in chemistry* (2021), 9, 748957.
- [2] N. Rey-Raap *et al.* *Simultaneous adjustment of the main chemical variables to fine-tune the porosity of carbon xerogels.* *Carbon* (2014), 78, 490-499.
- [3] S.A. Abrori *et al.* *Metal-Organic-Framework FeBDC-Derived Fe₃O₄ for Non-Enzymatic Electrochemical Detection of Glucose.* *Sensors* (2020), 20, 4891.



XLIII Reunión del Grupo Especializado de Electroquímica de la RSEQ (43 GERSEQ 2023)

Ciudad Real, 3-5 Julio 2023

Estudio del efecto de filtro de spin en nanopartículas recubiertas con ligandos quirales frente a la OER/ORR.

F. Javier Recio^{a,*}, Adriana Sigüenza^a, Enrique Fatás^a, J. José de Miguel^b, Karina Muñoz^c, Sergio Díaz-Tendero^d, Fernando Aguilar^d

^a Dpto de Química Física Aplicada. Facultad de Ciencias. Universidad Autónoma de Madrid

^b D Dpto Física de la Materia Condensada. Facultad de Ciencias. Universidad Autónoma de Madrid

^c Centro Integrativo de Biología y Química Aplicada. Universidad Bernardo O'Higgins. Chile

^d Dpto de Química. Facultad de Ciencias. Universidad Autónoma de Madrid

*javier.recio@uam.es

Abstract

Las reacciones de reducción de oxígeno (ORR) y de evolución de oxígeno (OER) son unas reacciones claves para los dispositivos de conversión de energía participando en los electrolizadores de agua, pilas de combustible y en baterías metal-aire. Ambas reacciones son catalizadas por metal nobles como el Pt, en el caso de la ORR, o el Ir o Ru en el caso de la OER. Sin embargo, el alto costo y la escasez de estos catalizadores es uno de los principales problemas para la masificación de este tipo de dispositivos. Generalmente, la búsqueda de catalizadores alternativos se basa en optimizar la interacción (Energía de adsorción) entre catalizador y las especies que son intermedios de reacción, no teniendo que ser ni muy fuerte ni muy débil (principio de Sabatier). Recientemente se ha demostrado que el spin de los electrones involucrados también juega un papel importante tanto en la actividad como en la selectividad de estas reacciones [1]. Mediante el efecto CISS (Chiral-induced spin selectivity) que provocan moléculas quirales se puede filtrar el spin de los electrones y de esta forma reducir el sobrepotencial y evitar la formación de intermedios como el H_2O_2 . El presente trabajo explora este efecto frente a las reacciones de reducción y evolución de oxígeno utilizando nanopartículas de Fe_3O_4 y $CoFe_2O_4$ funcionalizadas con ligandos quirales.

Las nanopartículas de Fe_3O_4 y $CoFe_2O_4$ fueron sintetizadas electroquímicamente en una celda de flujo en presencia de NaCl 0.04M. Una vez sintetizadas se realizó una dispersión con las nanopartículas en presencia de los enantiómeros R y S de la alfa-metilbencilamina con el fin de modificar la superficie de las NP. Los resultados electrocatalíticos muestran una disminución en el sobrepotencial tanto en la ORR como en la OER cercanos a 100mV cuando las nanopartículas estaban recubiertas con el enantiómero S, y una supresión de la generación de peróxido de hidrógeno como intermediario independientemente del enantiómero utilizado, mostrando el efecto del filtro de spin tanto en la reducción del sobrepotencial como en el aumento de la selectividad hacia 4 electrones en ambas reacciones. Estos resultados han sido comprobados mediante cálculos teóricos DFT indicando que el spin de los electrones filtrados por los sistemas funcionalizados con ligandos quirales está relacionado con el estado de spin del oxígeno.

Agradecimientos.

Trabajo Financiado por TED2021-131042B-I00 Proyectos de Transición Ecológica y Transición Digital.

Referencias.

[1] Naaman, R., Paltiel, Y. & Waldeck, D. H. Chiral induced spin selectivity gives a new twist on spin-control in chemistry. *Acc. Chem. Res.* 53, 2659-2667 (2020).

Evaluación del proceso de síntesis y purificación de rCDs mediante técnicas electroquímicas.

Ángela Fernández-Merino, Rafael del Caño, Guadalupe Sánchez-Obrero, Rafael Madueño, Manuel Blázquez, Teresa Pineda.

Departamento de Química Física y Termodinámica Aplicada, Instituto Químico para la Energía y el Medioambiente, Universidad de Córdoba, Ed. Marie 2ª Planta, Campus de Rabanales, 14014 Córdoba, España

e-mail: g42femea@uco.es

Abstract

Los nanopuntos de carbono (*carbon dots*, *CDs*) han atraído mucha atención debido a sus propiedades de emisión sintonizables que hacen posible su aplicación en diversos campos. En particular, los CDs con emisión en la región roja del espectro (*rCDs*) conforman una clase de nanomateriales que pueden aplicarse en bioimagen, celdas solares y fotoelectroquímica, entre otros campos [1]. Uno de los métodos más usados para la preparación de *rCDs* es la síntesis solvotermal mediante la estrategia *bottom-up*. Estos procedimientos, aunque eficientes, dan lugar a mezclas complejas que deben someterse a procesos de separación para obtener los *rCDs* y eliminar los subproductos que se producen. En el presente trabajo se describe el proceso de síntesis y posterior purificación de los *rCDs* formados mediante un procedimiento de síntesis solvotermal que emplea p-fenilendiamina (pPD) y tolueno, que se lleva a cabo en autoclave a una temperatura de 200 °C por un tiempo que va desde 2 a 24h. Se han llevado a cabo un conjunto de estrategias de purificación que van desde la diálisis, la cromatografía en columna y la centrifugación, siendo el último procedimiento el que ofrece mejores resultados. Se destaca que el principal subproducto es el propio reactivo de partida. Para validar nuestra hipótesis, se ha realizado, en paralelo, un estudio electroquímico de pPD en diferentes condiciones experimentales, con el objeto de discernir sobre la naturaleza de los subproductos de reacción. Este estudio sirve igualmente para contrastar las propiedades electroquímicas de los *rCDs*. El estudio se complementa con resultados de espectroscopía de UV-visible y fluorescencia que ayudan a establecer las propiedades finales de los *rCDs* sintetizados.

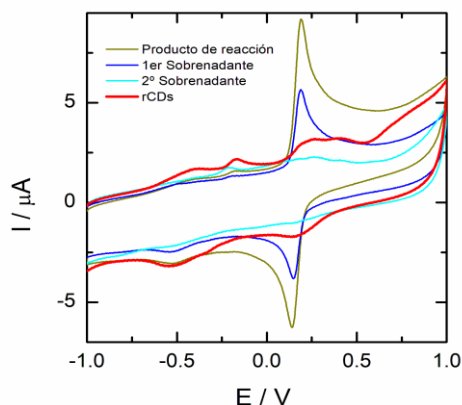


Figura 3. Voltamperogramas cíclicos de la reacción de formación de rCDs en las diferentes etapas del proceso de purificación.

Agradecimientos

Ministerio de Ciencia e Innovación (Project RED2018-102412-T Network of Excellence Electrochemical Sensors and Biosensors) y Junta de Andalucía (UCO-FEDER-2018: ref. 1265074-2B). A.F.M. agradece al Ministerio de Universidades (Ayuda FPU20/02616) por el apoyo económico para este trabajo. R.d.C. agradece a la Consejería de Transformación Económica, Industria, Conocimiento y Universidades de la Junta de Andalucía (POSTDOC_21_00033).

Referencias

[1] Y. Han, L. Liccardo, E. Moretti, H. Zhao, A. Vomiero, Synthesis, optical properties and applications of red/near-infrared carbon dots, *J. Mater. Chem. C* 10(33) (2022) 11827-11847.



XLIII Reunión del Grupo Especializado de Electroquímica de la RSEQ (43 GERSEQ 2023)

Ciudad Real, 3-5 Julio 2023

Nanoestructuras de ZnO sintetizadas y modificadas para la catálisis de la electro-reducción de CO₂.

Elías Rodríguez-Jara^{a,*}, Ryosuke Nakazato^b, Margherita Cavallo^c, Matthias Quintelier^d, Melodj Dosa^c, Keeko Matsumoto^b, Valentina Crocellà^c, Joke Hadermann^d, Francesca Bonino^c, Kiyoharu Tadanaga^b, Jadra Mosa^a, Mario Aparicio^a, Nataly Carolina Rosero-Navarro^a

^a Institute of ceramic and glass, CSIC, Calle Kelsen, 5, 28049, Madrid, Spain

^b Division of Applied Chemistry, Faculty of Engineering, Hokkaido University, Sapporo 060-8628, Hokkaido, Japan

^c Department of Chemistry, NIS and INSTM Reference Centers, Università di Torino, Via Quarello 15/A, 10135 Torino, Italy

^d EMAT, Department of Physics, University of Antwerp, Groenenborgerlaan 171, 2020 Antwerp, Belgium

* eliasrj@icv.csic.es

Abstract

El sector de la aviación representa el 3% de las emisiones mundiales anuales de CO₂. La investigación de combustibles más sostenibles es prioritaria para evitar los carburantes fósiles. La electro-reducción del CO₂ para obtener nuevos combustibles es una vía prometedora. Con frecuencia se utilizan catalizadores basados en Au, Ag y Cu. Otros basados en elementos abundantes y de bajo coste como el Zn también presentan actividad catalítica. En este trabajo se presenta la síntesis y caracterización de un catalizador basado en nanoestructuras de ZnO, interesantes por su mayor superficie específica y alta selectividad. La obtención de nanorods de ZnO se basa en la modificación de diferentes parámetros en un proceso de deshidratación térmica controlada de acetato de zinc, mientras que las nanopartículas de zinc se obtienen mediante una síntesis sol-gel a partir de acetato de zinc, metanol e hidróxido potásico. El catalizador se soporta sobre papel de fibra de carbono o espuma de níquel a partir de una tinta catalítica por *drop-casting*. Para la caracterización electroquímica se utiliza una célula H de 3 electrodos acoplada a un cromatógrafo de gases, en la que el catalizador soportado sobre carbono o níquel es el electrodo de trabajo con KHCO₃ 0,1 M como electrolito. La síntesis genera una fase principal cristalina de ZnO, formando nanopartículas esféricas homogéneas o una morfología orientada de nanorods con diferentes formas entre procesos y longitudes alcanzadas hasta 1 µm. También se identificaron partículas amorfas con diferente contenido en Zn-O. La eficiencia faradaica alcanza 41-58 % CO, 12-29 % H₂ y 28-35 % para otros productos a -1.4V (con hasta -21 mA cm⁻²). Se demostró así la eficacia catalítica del ZnO en la electro-reducción del CO₂.

Investigación realizada en el marco del proyecto *4AirCraft*, financiado por el programa de investigación e innovación *Horizont 2020* de la Unión Europea mediante el acuerdo n° 101022633. Este trabajo también cuenta con el apoyo de la *Agencia de Ciencia y Tecnología de Japón (JST)* bajo el acuerdo n° JPMJSC2102, y la *Fundación para la Investigación de Sao Paulo (FAPESP)* con el número de referencia 2022/04751-0. Este proyecto se lleva a cabo en el marco del *Mission Innovation Challenge 3: Carbon Capture*.

Sesión de comunicaciones 3

Workshop

Evaluación acelerada de la calidad de la interfase electrolítica sólida (SEI) de las baterías de ión-litio mediante análisis coulométrico con mediador redox

Enrique Garcia-Quismondo^{a,*}, Jesús I. Medina-Santos^a, Jesús Palma^a, Edgar Ventosa^{b,c}

^a Unidad de Procesos Electroquímicos, IMDEA Energía, Avda. Ramón de la Sagra 3, 28935, Móstoles, Madrid, España

^b Departamento de Química, Universidad de Burgos, Plaza Misael Bañuelos s/n E-09200 Burgos, España

^c Centro de Investigación Internacional en Materias Primas Críticas para Tecnologías Industriales Avanzadas-ICCRAM, Universidad de Burgos, Plaza Misael Bañuelos s/n, E-09001, Burgos, España.

*enrique.garcia@imdea.org

Abstract

Las baterías de ion-litio (LIBs) son ampliamente utilizadas en dispositivos portátiles, en sistemas de almacenamiento de energía estacionarios y en vehículos eléctricos [1,2]. La adecuada conformación de la Interfase Electrolítica Sólida (SEI) en el electrodo negativo de las LIBs durante su fabricación es un factor crítico en la vida útil de la batería, por lo que es esencial determinar claramente sus propiedades para los procesos de fabricación [3]. En este trabajo se propone una nueva metodología para estimar la calidad de la SEI como aislante eléctrico utilizando un mediador redox que conduce a un proceso interno de autodescarga inversamente proporcional al carácter eléctricamente aislante de la SEI. La metodología propuesta se prueba en prototipos de baterías de litio hierro fosfato con dos mediadores redox (ferroceno y metiltalimida) evaluando la influencia del carbonato de vinileno como aditivo de electrolito. Los hallazgos basados en la aplicación de esta coulometría mejorada por mediador pueden usarse para predecir con precisión la ciclabilidad de las LIBs, lo que es especialmente relevante para una mejor comprensión de las necesidades industriales futuras para la I+D de baterías a nivel de celda y en términos de mejoras de la producción.

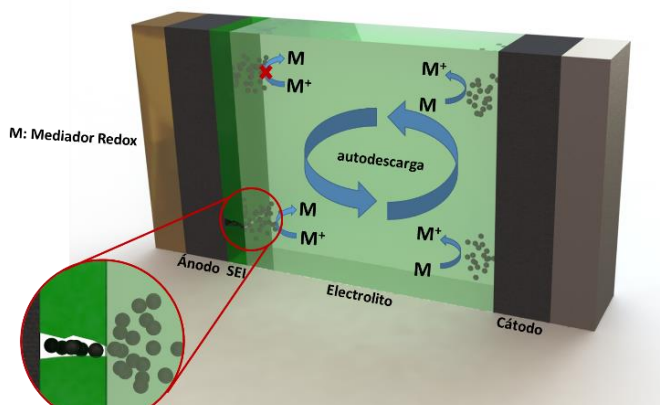


Figura 1. Representación esquemática del proceso de mediación redox

Agradecimientos

Los autores agradecen el apoyo financiero del proyecto NanoBat. NanoBat ha recibido financiación del programa de investigación e innovación Horizonte 2020 de la Unión Europea en virtud del Acuerdo de subvención n. 861962. También se recibe financiación de la Red de Investigación Española E3TECH-PLUS (RED2022-134552-T, MICINN/AEI)

Referencias

- [1] S. Manzetti and F. Mariasiu, Renewable & sustainable energy reviews, 51, 1004-1012 (2015).
- [2] E. Fan et al., Chemical Reviews (2020).
- [3] E. Ventosa, Current Opinion in Electrochemistry, 25, 100635 (2021).

Aplicación de tecnologías de remediación electrocinética para el tratamiento de lodos altamente contaminados con HCHs

Jesús Fernández-Cascán^{a,b}, Julia Isidro^{a*}, Joaquín Guadaño^c, Jorge Gómez^c, Cristina Sáez^a,
Manuel A. Rodrigo^a

^a Departamento de Ingeniería Química, Universidad de Castilla-La Mancha

^b Departamento de Agricultura, Ganadería y Mediambiente, Gobierno de Aragón

^c Empresa para la Gestión de Residuos Industriales SA (EMGRISA)

*julia.isidro@uclm.es

Abstract

En este trabajo, se evalúa la eficacia de la tecnología de remediación de suelos asistida por electroquímica para restaurar los lodos altamente contaminados con HCH acumulados en una balsa de vertido [1] como paso previo a su desmantelamiento sin riesgo de fuga en caso de rotura de la película de HDPE. Los lodos contienen una concentración muy variable de HCH, que oscila entre unos pocos mg/kg y menos de una docena de g/kg. La tecnología se presenta como una opción viable para secar los lodos mediante transporte de agua y reducir su peligrosidad induciendo procesos de deshalogenación y evaporación. La eficacia de las distintas estrategias se evalúa a escala bancada antes de su aplicación a escala real en la balsa del vertedero. En la primera etapa, se realizan varias pruebas utilizando maquetas con una porción de lodos colocada en una matriz de limo para estudiar el transporte de contaminantes a través del limo limpio hasta las fases líquida y gaseosa [2]. Los resultados indican la importancia del transporte de agua a los pozos catódicos, mientras que la movilización de especies a los pozos electrolíticos es insignificante en comparación con el compuesto arrastrado con aire, que también se ve favorecido por la temperatura. En la segunda etapa, se rellenan maquetas a escala bancada con lodos contaminados y se evalúa el impacto del campo eléctrico, la adición de tensioactivos y el tipo de material del electrodo en el proceso de deshidratación. Los resultados muestran que la deshidratación de los lodos varía en torno al 15-20% en función de las condiciones de funcionamiento. El uso de electrodos de hierro, soluciones SDS como fluido de lavado y un campo eléctrico elevado permiten una deshidratación más intensa. Por último, se lleva a cabo un tratamiento integrado de remediación in situ en una zona delimitada (5x5 m) de la balsa del vertedero, que implica la aplicación de un campo eléctrico directamente en la balsa y el posterior tratamiento de los efluentes líquidos y gaseosos producidos.

Agradecimientos

Se agradece al Ministerio de Ciencia e Innovación y a la Unión Europea a través del programa “Next Generation” por la financiación recibida para llevar a cabo el proyecto PDC2021-1211005-100 (EU/PRTR).

Referencias

- [1] Fernández, J., Arjol M.A., and Cacho C. 2013. POP-contaminated sites from HCH production in Sabiñánigo, Spain. *Eviron. Sci. Pollut. Res.* 20(4): p. 1937-1950.
- [2] Henrique, J.M.M., et al. 2022, Combining Soil Vapor Extraction and Electrokinetics for the Removal of Hexachlorocyclohexanes from Soil. *ChemistryOpen*.

Aerogeles de hierro como aditivo en la optimización de cátodos para SOFCs

J. González-Lavín^{a,*}, P. Winiarz^b, N. Rey-Raap^a, K. Świerczek^b, J. Prazuch^b, A. Arenillas^a

^aInstituto de Ciencia y Tecnología del Carbono, INCAR-CSIC

C. Francisco Pintado Fe, 26, 33011 Oviedo, Spain

^bAGH University of Science and Technology

aleja Adama Mickiewicza 30, 30059 Kraków, Poland

*judith.g.lavin@incarcsic.es

Una de las grandes preocupaciones actuales, a nivel social y científico, es la creciente demanda energética y la necesidad de suplirla de forma sostenible y a bajo coste. En 2022 la demanda aumentó un 2% incluso con el encarecimiento de los combustibles fósiles debido a conflictos políticos en Europa, y se espera un incremento anual del 3% hasta 2025 [1]. Una alternativa a la utilización de combustibles fósiles para la generación de energía, es el uso de pilas de combustible, como las Solid Oxide Fuel Cell (SOFC), pero su tecnología aún debe desarrollarse para usarse de forma masiva, con componentes eficientes, disponibles y a bajo coste. Una de las grandes ventajas de las SOFC es que no dependen de catalizadores basados en metales nobles, como el platino, necesarios en otro tipo de pilas de combustible. Sin embargo, en el caso de las SOFC, se suelen usar materiales de tipo perovskitas en el cátodo, y los problemas de interfase entre éstas y el electrolito cerámico sólido son los que limitan su actividad.

En este trabajo, se propone la optimización del cátodo en las SOFC mediante la inclusión de aerogeles de hierro (FeA) en perovskitas dobles de $\text{SmBa}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoCuO}_{5+\delta}$. Mediante este dopaje se pretende mejorar la eficiencia del material catódico, a la vez que se minimiza la utilización de materiales nocivos en su fabricación. Para ello se han sintetizado distintos FeA variando las condiciones de síntesis asistida con microondas. Estos aerogeles metálicos se han evaluado electroquímicamente mediante ciclovoltametrías y voltametrías lineales, con el fin de seleccionar el aerogel con mayor actividad electroquímica. Posteriormente, se han estudiado distintos porcentajes de dopaje en perovskitas dobles mediante celdas simétricas. El material más eficiente se ha ensayado en una celda completa para conocer su comportamiento bajo condiciones reales de trabajo. Los resultados obtenidos demuestran que los aerogeles de hierro sintetizados mediante un método sencillo, escalable y a partir de compuestos sostenibles y de bajo coste pueden mejorar el comportamiento catódico en pilas SOFC, ayudando a la mejora de sus prestaciones sin elevar costes.

Agradecimientos

Este trabajo ha sido financiado por el Ministerio de Ciencia e Innovación con los proyectos PCI2020-112039 (MCIN/AEI-10.13039/501100011033) y PID2020-113001RB-100 (MCIN/AEI/10.13039/501100011033), por la Unión Europea NextGenerationEU/PRTR; y por el Principado de Asturias (GRUPIN2021 IDI/2021/50921). NRR agradece el apoyo financiero de Horizon-MSCA-2021-PF-01-01 a través del proyecto Metgel 101059852. JGL agradece al Erasmus+ KA131 la financiación para colaborar con la universidad AGH.

Referencias

[1] IEA. 2023. Electricity Market Report 2023-Analysis-IEA. International Energy Agency, Paris. <https://www.iea.org/reports/electricity-market-report-2023>.

Desionización Faradaica Basada en Electrodos Simétricos de Poliimida

Alba Fombona-Pascual^{a,*}, Nagaraj Patil^a, Enrique García-Quismondo^a, Nicolas Goujonb, David Mecerreyes^{b,c}, Rebeca Marcilla^a, Jesús Palma^a and Julio J. Lado^a

^a Electrochemical Processes Unit, IMDEA Energy Institute, Avda. Ramón de la Sagra 3, 28935, Móstoles, Madrid, Spain

^b POLYMAT, University of the Basque Country UPV/EHU, Avenida Tolosa 72, Donostia-San Sebastián 20018, Spain

^c IKERBASQUE Basque Foundation for Science, 48013 Bilbao, Spain

*alba.fombona@imdea.org

Abstract

El agotamiento de las fuentes naturales de agua dulce impulsa la necesidad de reemplazar infraestructuras que suponen altos costes energéticos por nuevas tecnologías de tratamiento de aguas. Entre ellas, la desionización faradaica (FDI) es una técnica electroquímica emergente y prometedora que surge con el motivo de abordar eficazmente este problema. Las investigaciones en este campo se han centrado principalmente en compuestos de intercalación inorgánicos típicamente utilizados en baterías para almacenamiento de energía [1]. Sin embargo, problemas de estabilidad, junto con aspectos de seguridad y sostenibilidad, afectan a su empleo a largo plazo limitando su despliegue práctico.

Como alternativa, en este trabajo presentamos por primera vez una celda FDI basada en polímeros orgánicos que opera en un mecanismo “rocking-chair” con el objetivo de aumentar el rendimiento de desionización [2]. Para ello se diseñó una celda FDI simétrica utilizando como electrodos la forma oxidada y reducida de una poliimida (PNDIE). Nuestra celda FDI demostró una notable capacidad de desalinización (155.4 mg g^{-1}) junto con una alta tasa de eliminación de sal ($3.42 \text{ mg g}^{-1} \text{ min}^{-1}$). Además, las pruebas de estabilidad proporcionaron valores de retención de capacidad de adsorción de sal de más del 95 % tras 100 ciclos (23 días de operación). En comparación con los materiales de desionización de última generación, la celda aquí presentada exhibe un rendimiento superior, por lo que es una alternativa viable para aplicaciones electroquímicas sostenibles dentro del nexo “agua-energía”.

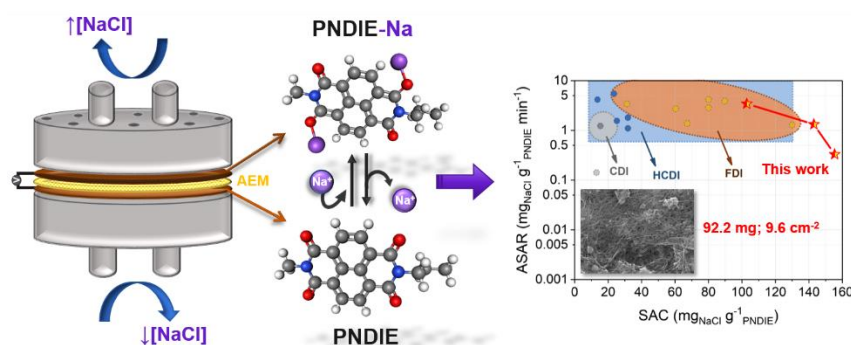


Figura 1. Graphical abstract.

Agradecimientos

El trabajo se enmarca dentro del proyecto SELECTVALUE (2020-T1/AMB-19799) del programa Talento de la Comunidad de Madrid

Referencias

[1] Q. Li, Advance Science, 2020, 7, 2002213

[2] A. Fombona-Pascual, Chemical Engineering Journal, 2023, 461, 142001

Metal organic framework derived transition metal-based compounds to boost high-performance metal-sulfur battery

Chen Huang^{a,b} Andreu Cabot^{a*}

^a Catalonia Institute for Energy Research - IREC Sant Adrià de Besòs, Barcelona 08930, Spain

^b Department of chemistry, Universitat de Barcelona, 08028 Barcelona, Spain

*Email acabot@irec.cat (A. Cabot)

Abstract

Metal-sulfur batteries (MSBs) have emerged as candidates for the next generation of energy storage-devices due to high energy density and specific capacity. However the shuttling effect of polysulfides, poor conductivity and huge volume expansion during the progress of the charging and discharging restrain the practical application for MSBs. In order to solve the shortcomings and improve sulfur utilization. Various effective measures have been proposed, including develop excellent host material, design functional separators and binder. Among these methods, the preparation of sulfur host materials has also been widely used in the field of metal-sulfur batteries to address the challenges.

In this project, introducing some strategies to solve challenges faced by sulfur host materials in the MSBs field. Firstly, Introducing the concept of metal-organic frameworks to restricts polysulfides of shuttle effect. Secondly, based on the electronic control strategy to improve the catalytic performance of the host material, specifically, the adsorption capacity of polysulfides were promoted by designing defect engineering, designed heterostructure is conducive to Li^+ diffusion and fast electron transport of catalyst.

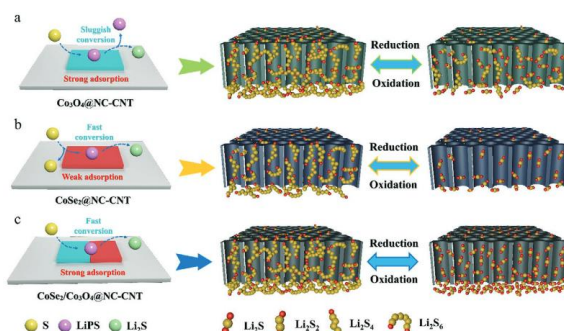


Figura 1. Mechanism of lithium polysulfide adsorption catalytic in Lithium-sulfur batteries

Catalizadores de Ni soportados sobre materiales grafénicos para la reacción de reducción de oxígeno en medio alcalino

Sthephanie J. Martínez^{a*}, Elena Pastor Tejera^a, José Luis Rodríguez^a, Alessandro Lavacchi^b, Marco Bellini^b, Francesco Bartoli^b

^aDepartamento de Química, Instituto de Materiales y Nanotecnología, Universidad de La Laguna, AP 456, 38206, La Laguna, Santa Cruz de Tenerife, España

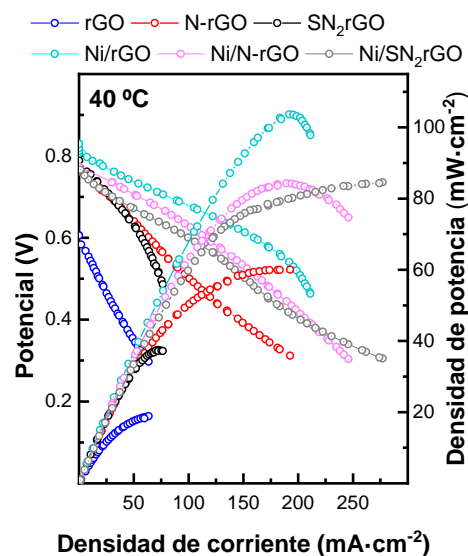
^bIstituto di Chimica dei Composti Organometallici-Consiglio Nazionale delle Ricerche, Via Madonna del Piano 10, 50019, Sesto Fiorentino, Firenze, Italia

*stmartin@ull.edu.es

El desarrollo de nuevos sistemas energéticos renovables y respetuosos con el medio ambiente, así como dispositivos que proporcionen energía limpia, resulta determinante para suplir la creciente demanda energética. El uso de materiales grafénicos (MGs) como soporte en los electrodos de las pilas de combustible de membrana polimérica (PEMFC) permite mejorar la dispersión y la distribución de las nanopartículas metálicas, incrementando a la vez la actividad catalítica hacia la ORR [1]. En este trabajo se sintetizaron materiales grafénicos dopados con azufre y nitrógeno sobre los que se depositaron nanopartículas de Ni mediante un tratamiento térmico reductor, para su uso como cátodo en pilas de combustible alcalinas. Los MGs fueron preparados obteniendo óxido de grafeno mediante el método de Hummers modificado [2], realizando una posterior reducción con citrato sódico, cafeína y tiocianato amónico para sintetizar óxido de grafeno reducido (rGO), rGO dopado con nitrógeno (N-rGO) y el bidopado azufre/nitrógeno (SN₂rGO), respectivamente.

La estructura, morfología y propiedades de los materiales sintetizados fueron caracterizadas mediante diferentes técnicas de rayos X (XRD, EDX), microscopía electrónica de barrido (SEM) y espectroscopía Raman. Asimismo, la respuesta electroquímica se evaluó mediante el uso del electrodo rotatorio de disco-anillo (RRDE) en medio alcalino previa al estudio en una estación de prueba para PEMFC.

Figura 1. Curvas de densidad de corriente y de potencia para los materiales obtenidos a 40 °C. Flujo de H₂ y O₂: 0,5 y 1,0 L/min, respectivamente. Ánodo: PtRu comercial (30 wt. % PtRu/C, carga de Pt de 20 %). Cátodo: catalizadores de Ni soportados sobre los diferentes MGs. Contenido metálico: 0,35 mg_{Ni}·cm⁻².



Agradecimientos

Este trabajo se ha desarrollado en el marco de los proyectos PCI2020-112249 financiado por MCIN/AEI/10.13039/501100011033 y por la Unión Europea NextGenerationEU/PRTR; y PDI2020-117586RB-I00 financiado por MCIN/AEI/10.13039/50110001103. Se agradece a la Red de Investigación Española RED2022134552-T financiado por MICIIN/AEI, por la ayuda recibida. SJM agradece a la ACISI por el contrato predoctoral (TESIS2019010150). Los autores agradecen al SEGAI por su colaboración.

Referencias

- [1] Rivera, L.M., Fajardo, S., Arévalo, M.C., García, G., Pastor, E. 2017. S-and N-doped graphene nanomaterials for the oxygen reduction reaction. *Catalysts*, 7(9).
- [2] Gao, W. (Editor). 2015. *Graphene Oxide. Reduction Recipes, Spectroscopy, and Applications*. Springer International, Switzerland.

Modelo multifísico de una batería de flujo de vanadio como herramienta potencial para la optimización de microbaterías de flujo alternativas

V. Muñoz-Perales^{a,b,*}, S.E. Ibañez^b, E. García-Quismondo^b, J. Palma^b, R. Marcilla^b, M. Vera^a

^a Departamento de Ingeniería Térmica y de Fluidos, Universidad Carlos III de Madrid, 28911-Leganés, España

^b Unidad de Procesos Electroquímicos, IMDEA Energía, Avda. Ramón de la Sagra 3, Móstoles 28935, Madrid, España

* vanesa.munoz@imdea.org

Las baterías de flujo redox (RFBs) se presentan hoy en día como una tecnología de almacenamiento de energía crucial para la transición energética. Para aumentar su eficiencia global y su consecutiva penetración en el mercado energético, es esencial optimizar el reactor electroquímico. En este contexto, se necesitan modelos matemáticos fiables y validados como punto inicial para escalar el sistema hacia niveles industriales. A día de hoy, han sido desarrollados variedad de modelos que intentan describir el comportamiento específico de cada uno de los fenómenos fisicoquímicos que ocurren de manera acoplada en la celda [1-2]. Sin embargo, existe una carencia de modelos robustos y validados capaces de predecir con precisión el impacto del diseño del reactor y condiciones de operación en el rendimiento de la batería.

En este trabajo, se ha desarrollado y validado experimentalmente un modelo 2D estacionario de la celda electroquímica, incluyendo descripciones del estado del arte y mejoras en la definición de las propiedades electroquímicas, transporte local de especies, y disociación del ácido sulfúrico en el electrolito. El modelo permite estudiar el impacto de diferentes condiciones de operación (estado de carga (SOC), caudal y temperatura) en el rendimiento de la batería y en los efectos indeseados que dan lugar a pérdidas en la capacidad (reacciones parásitas y crossover). Este modelo representa una herramienta versátil para predecir potenciales condiciones de operación, materiales y arquitecturas de celda para un funcionamiento óptimo en futuros dispositivos alternativos como baterías microfluídicas, minimizando así el tiempo de desarrollo y costes asociados [3].

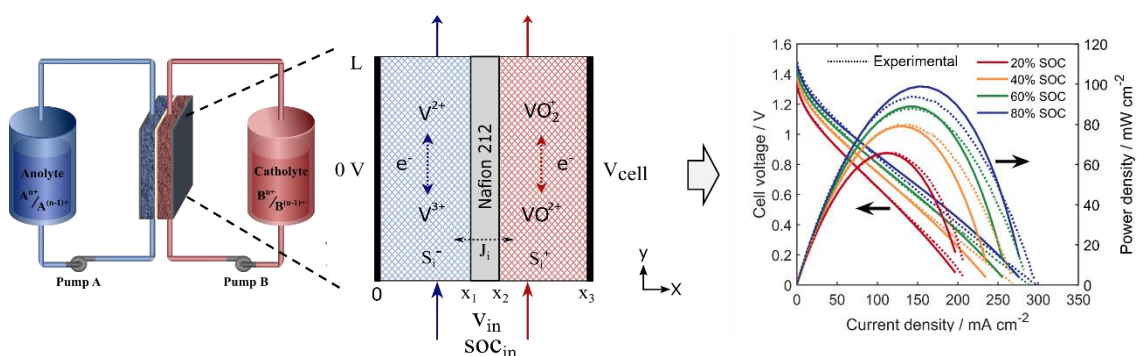


Figura 1. Modelo matemático de una RFB de vanadio validado a diferentes condiciones de operación.

Agradecimientos

Financiación de Red de Investigación Española E3TECH-PLUS (RED2022-134552-T, MICINN/AEI) y proyectos de la AEI (PID2019-106740RB-I00, RTC-2017-5955-3, TED2021-129378B-C21 y TED2021-129378B-C22). Financiación de European Research Council (ERC) (MFreeB no. 726217).

Referencias

- [1] K.W. Knehr, et. al *J. Electrochem. Soc.* 2012, 159, A1446-A1459.
- [2] Q. Xu, T. S. Zhao, C. Zhang, *Applied Energy* 2014, 130, 139-147.
- [3] V. Muñoz-Perales et al, *J. Electrochem. Soc.* 2022, 169 100522

Sesión de comunicaciones 3

Tecnología e Ingeniería de Procesos Electroquímicos



XLIII Reunión del Grupo Especializado de Electroquímica de la RSEQ (43 GERSEQ 2023)

Ciudad Real, 3-5 Julio 2023

Conversión electroquímica de CO₂ a formiato en continuo acoplada a la reacción de oxidación de glicerol empleando espumas basadas en níquel-cobalto

Kevin Fernández-Caso ^{a,*}, Martí Molera ^b, Teresa Andreu ^b, Guillermo Díaz-Sainz ^a, Manuel Álvarez-Guerra ^a, Ángel Irabien ^a

^a Departamento de Ingenierías Química y Biomolecular, Universidad de Cantabria, Avda. Los Castros, s/n, Santander, 39005, España.

^b Facultat de Química. Departament de Ciència dels Materials i Química Física. c/Martí i Franquès, 1.

* kevin.fernandez@unican.es

Abstract

La reducción electroquímica de CO₂ es una prometedora alternativa para la generación de productos de alto valor añadido, como el ácido fórmico (HCOOH) o el formiato (HCOO⁻). Sin embargo, la mayoría de los enfoques actuales en la literatura utilizan la reacción de evolución de oxígeno (OER, por sus siglas en inglés) como reacción anódica, lo que aumenta el potencial absoluto de celda y produce oxígeno como producto de bajo valor añadido [1]. En este contexto, acoplar una reacción de oxidación más relevante, como la del glicerol (GOR, por sus siglas en inglés), un subproducto generado en exceso en la producción de biodiesel, al proceso de conversión electrocatalítica de CO₂, puede tener beneficios claros en términos económicos y medioambientales [2]. En este sentido, trabajos previos del grupo de investigación DePRO han estudiado con éxito el acoplamiento de la electroreducción de CO₂ a HCOO⁻ con la GOR, generando productos de alto valor añadido como la dihidroxiacetona (DHA) y el gliceraldehído (GLAD) utilizando un ánodo preparado con partículas de Pt [3]. En esta comunicación, se estudia la implementación de novedosas espumas metálicas basadas en materiales de Ni y Co para llevar a cabo la GOR acoplada a la reducción electrocatalítica de CO₂ hacia HCOO⁻ en continuo, utilizando una alimentación líquida en el compartimento catódico del reactor de tipo filtro prensa.

A densidades de corriente de 45 mA cm⁻², empleando caudales de anolito y catolito por unidad de área geométrica de electrodo de 2.28 mL min⁻¹ cm⁻² y 0.57 mL min⁻¹ cm⁻², respectivamente, se lograron concentraciones de HCOO⁻ de 0.83 g L⁻¹ con eficiencias Faradaicas de hasta el 74 % y velocidades de producción de 1.74 mmol m⁻² s⁻¹. Además, se registraron voltajes de celda más bajos (-2.33 V), en comparación con -3.27 V obtenidos en trabajos previos utilizando el mismo sistema experimental y bajo las mismas condiciones de operación [3], lo que resultó en un descenso en el consumo de energía de casi un 40 %. En estas condiciones de operación, la producción de productos menos oxidados de tres carbonos, como la DHA, se incrementó en el ánodo, con eficiencias Faradaicas y velocidades de producción de hasta el 16.4 % y 382 μmol m⁻² s⁻¹, respectivamente, en comparación con el 6.9 % y 217 μmol m⁻² s⁻¹ obtenidos en trabajos previos [3]. A pesar de los resultados prometedores, futuros esfuerzos deben centrarse en trabajar a densidades de corriente más altas (>200 mA·cm⁻²), para aumentar la producción de HCOO⁻ en el cátodo sin afectar negativamente al rendimiento de la reacción anódica.

Agradecimientos

Los autores agradecen el apoyo financiero de la Agencia Estatal de Investigación (AEI) a través de los proyectos PID2019-108136RB-C31, PID2019-108136RB-C33 y PID2020-112845RB-I00 (MCIN/AEI/10.13039/501100011033).

Referencias

- [1] Fernández-Caso, K., Díaz-Sainz, G., Álvarez-Guerra, M., Irabien, A. 2023. Electroreduction of CO₂: Advances in the Continuous Production of Formic Acid and Formate, ACS Energy Lett. 8, 1992-2024.
- [2] Verma, S., Lu, S., Kenis, P.J.A. 2019. Co-electrolysis of CO₂ and glycerol as a pathway to carbon chemicals with improved technoeconomics due to low electricity consumption, Nat. Energy. 4, 466-474.
- [3] Fernández-Caso, K., Peña-Rodríguez, A., Solla-Gullón, J., Díaz-Sainz, G., Álvarez-Guerra, M., Irabien, A. 2023. Continuous carbon dioxide electroreduction to formate coupled with the single-pass glycerol oxidation to high value-added products, J. CO₂ Util. 70, 102431.



XLIII Reunión del Grupo Especializado de Electroquímica de la RSEQ (43 GERSEQ 2023)

Ciudad Real, 3-5 Julio 2023

Uso de cobre como material anódico como alternativa al platino para la reducción electrocatalítica de CO₂

Víctor Dato*, Carlos Jiménez, Rafael Camarillo, Fabiola Martínez, Isaac Asencio y Jesusa Rincón.

Dpto. de Ingeniería Química, Facultad de Ciencias Ambientales y Bioquímica, Universidad de Castilla La-Mancha, Avenida Carlos III, s/n, 45071 Toledo, España

*victor.dato@uclm.es

El aumento de la concentración de CO₂ antropogénico en la atmósfera es uno de los grandes retos ambientales de nuestro tiempo, ya que está considerado como el principal responsable del cambio climático. El gran problema del CO₂ es que hay una enorme concentración y es químicamente muy estable, lo que supone un reto de cara a disminuir su concentración en la atmósfera. Una alternativa para reducir las emisiones de CO₂ antropogénico que está cobrando interés en los últimos años es la reducción electrocatalítica, que permite convertir el CO₂ en combustibles u otros productos de interés como ácido fórmico o metanol. Consiste en aplicar una corriente eléctrica en una celda electroquímica por la que se hace pasar una corriente de CO₂ en la zona catódica, separada de la zona anódica por una membrana de intercambio iónico. En el ánodo se produce principalmente la oxidación del agua.

En este trabajo se estudiará la influencia del material anódico en la reducción electrocatalítica de CO₂. Para ello se ha decidido trabajar con un catalizador utilizado habitualmente como material anódico en la reacción de evolución de oxígeno como son las nanopartículas de platino depositadas sobre nanotubos de carbono (Pt/CNTs) y comparar su actividad catalítica con una opción más económica, como las nanopartículas de cobre depositadas sobre nanotubos de carbono (Cu/CNTs), que es un material utilizado habitualmente en el cátodo para reducir el CO₂. Estos catalizadores han sido sintetizados mediante la técnica de deposición mediante fluidos supercríticos (SCFD), que permite depositar nanopartículas metálicas sobre un soporte carbonoso empleando CO₂ supercrítico como disolvente. Dicha tecnología ha demostrado su eficacia en la obtención de catalizadores de manera medioambientalmente sostenible. Los catalizadores se caracterizan mediante ICP-AES para determinar el contenido de nanopartícula metálica y así saber la cantidad de catalizador hay que depositar en las telas de carbono para ensamblar los electrodos de difusión de gases (GDE) con la membrana en una celda tipo PEM (polymer electrolyte membrane). En un caso el ánodo y el cátodo fueron ambos de Cu/CNTs depositados en telas de carbono (Toray 090), mientras que en otro el ánodo estaba compuesto de Pt/CNTs y el cátodo de Cu/CNTs, depositados ambos en telas de carbono.

Tras analizar los productos obtenidos en la reducción de CO₂ con ambos materiales anódicos para distintos valores de densidad de corriente, se observó que con Pt/CNTs y Cu/CNTs como material anódico se obtiene como producto mayoritario monóxido de carbono a bajas intensidades de corriente, para valores altos de densidad de corriente usando Pt/CNTs, el producto mayoritario es ácido fórmico. A raíz de estos resultados, el uso de Cu como material anódico se plantea como una alternativa interesante al Pt, un material con un elevado coste y muy escaso.

Agradecimientos

Los autores agradecen al MCIN/AEI/10.13039/501100011033 por el proyecto PID2019-111416RB-I00 y a la Junta de Comunidades de Castilla-La Mancha por el proyecto SBPLY/19/180501 (co-financiado por la Unión Europea a través de FEDER).

Reducción fotoelectrocatalítica de CO₂ utilizando una celda tipo filtro prensa

Miguel A. Ortiz*, Carlos Jiménez, Rafael Camarillo, Isaac Asencio, Jesusa Rincón y Fabiola Martínez

Universidad de Castilla-La Mancha, Facultad de Ciencias Ambientales y Bioquímica, Departamento de Ingeniería Química. Avenida Carlos III, s/n, 45071 Toledo, España

*Email del autor: MiguelA.ortiz@uclm.es

La fotoelectrorreducción de CO₂ es un proceso prometedor que puede combinar la energía aportada por la luz solar con energía eléctrica proveniente de fuentes renovables para reducir la molécula de CO₂ a compuestos de interés. Este proceso se basa en la absorción de fotones por parte de un material semiconductor que genera pares electrón-hueco. Estos electrones se transfieren a un catalizador que, ayudado de un potencial eléctrico externo, reduce el CO₂ y permite obtener combustibles y otros productos químicos de valor añadido, ayudando así a reducir las emisiones de CO₂ y combatir el cambio climático.

Para llevar a cabo este proceso, nuestro grupo de investigación ha diseñado una celda de fotoelectrorreducción tipo filtro prensa que opera en continuo. La celda está compuesta por un fotoánodo y un cátodo formados por dos electrodos de difusión de gases (GDEs) unidos a una membrana que separa los compartimentos anódico y catódico. Su esquema se muestra en la Figura 1.

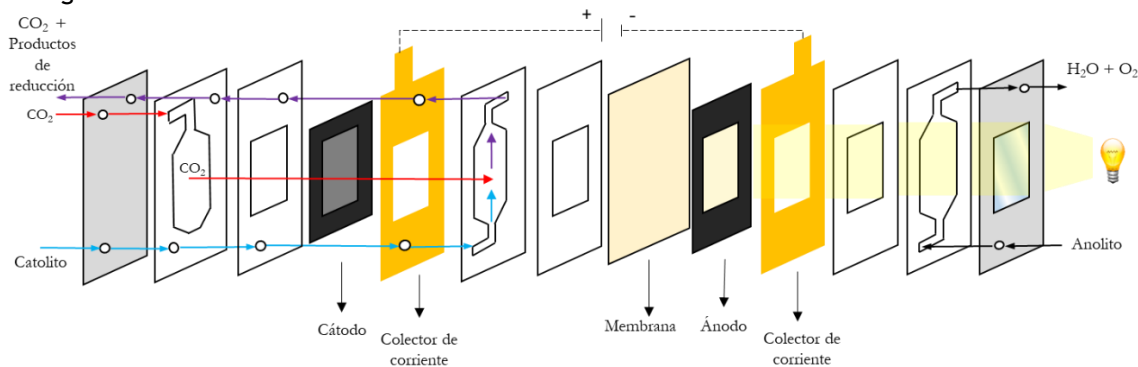


Figura 1. Esquema de la celda de fotoelectrorreducción de CO₂ tipo filtro prensa.

Por el compartimento catódico circula un electrolito acuoso a la vez que se introduce el CO₂ en estado gaseoso a la celda. El CO₂ atraviesa así el cátodo y reacciona en la superficie del catalizador en contacto con el catolito. El catalizador utilizado en el cátodo ha sido sintetizado en nuestro laboratorio depositando nanopartículas de cobre sobre nanotubos de carbono en medio supercrítico. En el ánodo se ha utilizado un catalizador de TiO₂ comercial.

La celda se ilumina con una lámpara de arco de Xenón que simula la luz solar. Los experimentos se llevan a cabo aplicando un potencial o una intensidad de corriente constante mediante un potenciostato/galvanostato. Los productos de reducción gaseosos se cuantifican en un MicroGC conectado en línea a la celda, y los productos líquidos son analizados mediante GC y HPLC.

Se ha trabajado a potenciales de celda entre 3V y 5V. El producto de reducción de CO₂ obtenido en mayor proporción ha sido el ácido fórmico (0,6 mmol/h), seguido de monóxido de carbono (0,1 mmol/h). También se han observado pequeñas cantidades de metano (0,003 mmol/h) cuando se trabaja a potenciales de celda superiores a los 4V.

Agradecimientos

Los autores agradecen al MCIN/AEI/10.13039/501100011033 por el proyecto PID2019-111416RB-I00 y a la Junta de Comunidades de Castilla-La Mancha por el proyecto SBPLY/19/180501 (co-financiado por la Unión Europea a través de FEDER).



XLIII Reunión del Grupo Especializado de Electroquímica de la RSEQ (43 GERSEQ 2023)

Ciudad Real, 3-5 Julio 2023

Electrocristalización por Difusión de Gas: De la Investigación Fundamental a la Escala Piloto, Transformando Ideas en Realidades Industriales Innovadoras

Luis F. Leon-Fernandez^{a,*}, Omar Martinez-Mora^{a,b}, Ramin Rabani^{a,c}, Jan Fransaer^b, Xochitl Dominguez-Benetton^{a,**}

^a Separation and Conversion Technologies, VITO, 2400 Mol, Belgium

^b Department of Materials Engineering, KU Leuven, 3001 Leuven, Belgium

^c Current affiliation: Department of Iron and Steelmaking, Centre for Research in Metallurgy, 4000 Liège, Belgium

luis.leon@vito.be*; xoch@vito.be**

La electrocristalización por difusión de gas (GDEx) es una tecnología electroquímica que permite recuperar metales en forma de (hidr)óxidos o en estado de valencia cero, formando nanopartículas (NPs) [1]. El dispositivo electroquímico utilizado para llevar a cabo GDEx incluye un electrodo de difusión de gas (GDE) utilizado como cátodo, que permite la percolación de un gas que será reducido electroquímicamente dentro del electrodo poroso. Esto resulta en la formación de especies oxidantes o reductoras, dependiendo del gas suministrado [1, 2].

GDEx se evaluó inicialmente utilizando efluentes sintéticos con el objetivo de comprender su funcionamiento en detalle (e.g., mecanismos y cinéticas de reacción). Se realizaron estudios utilizando modelos multifísicos para analizar el proceso. Los resultados obtenidos revelaron una distribución desigual de la velocidad del fluido en las cámaras anódicas y catódicas, lo que resultó en la presencia de áreas inactivas, acumulación de partículas y una distribución no uniforme de la densidad de corriente en el electrodo de difusión de gas. Teniendo en cuenta estos hallazgos, se mejoró el diseño del reactor para optimizar la fluidodinámica.

GDEx se probó exitosamente tanto en operación continua como discontinua utilizando efluentes reales, incluyendo corrientes de proceso proporcionadas por Johnson Matthey y lixiviados de productos al final de su ciclo de vida que contienen metales preciosos, logrando su recuperación selectiva. Actualmente, el proceso se encuentra en fase de escalado, desarrollando una unidad GDEx (stack de celdas más periféricos) capaz de producir 2 kg de metales del grupo del platino (PGMs), 10 kg de plata (Ag) y 0,5-1 kg de oro (Au) a partir de catalizadores de automóviles gastados, paneles fotovoltaicos (PV) y residuos de equipos eléctricos y electrónicos (WEEE), respectivamente.

Referencias

- [1] O. Martinez-Mora, G. Pozo, L. F. Leon-Fernandez, J. Fransaer, and X. Dominguez-Benetton, "Synthesis of platinum group metal nanoparticles assisted by CO₂ reduction and H₂ cogeneration at gas-diffusion electrodes," *RSC Sustainability*, vol. 1, no. 3, pp. 454-458, 2023.
- [2] L. F. Leon-Fernandez, A. Caballero-Ortiz, O. Martinez-Mora, J. Fransaer, and X. Dominguez-Benetton, "Mechanism and kinetics of gold recovery and Au nanoparticle synthesis by Gas-Diffusion Electrocristallization (GDEx)," *Electrochimica Acta*, vol. 460, pp. 142592, 2023/08/20, 2023.



This project has received funding from the European Union's Horizon 2020 research and innovation programme under grant agreement No 958302.

Sesión de comunicaciones 3

Electroquímica Fundamental

Estudio de la Reacción de Reducción de Oxígeno en Electrodos Monocristalinos de Pt-Pd

Pepe Jordá-Faus*, Rosa M. Arán-Ais y Enrique Herrero

Instituto de Electroquímica, Universidad de Alicante, España

*pepe.jorda@ua.es

La reacción de reducción de oxígeno (ORR) es una de las reacciones electroquímicas más estudiadas ya que es la reacción catódica en pilas de combustible de membrana de electrolito polimérico [1-2] y en baterías alcalinas de metal-aire [2]. El Pt es el metal puro con mayor actividad para esta reacción, y por ello generalmente se utiliza como material de referencia. Sin embargo, su bajo rendimiento limita su aplicabilidad. Para evitarlo, se pueden emplear sistemas bimetalicos como las aleaciones de Pt-Pd [3]. Siendo la ORR una reacción sensible a la estructura superficial del catalizador, estudios con electrodos monocristalinos pueden proporcionar información fundamental sobre el mecanismo de reacción [4].

En este trabajo se ha estudiado el comportamiento electrocatalítico de electrodos monocristalinos de aleación Pt-Pd ($\text{Pt}_{100-x}\text{Pd}_x$ (hkl)) para la ORR [5]. Estos electrodos tienen una disposición atómica y una concentración superficial de Pt y Pd bien establecidas. El comportamiento electrocatalítico de estas superficies se evaluó tanto en medio ácido (HClO_4 0,1 M) como en medio básico (NaOH 0,1 M). Nuestros resultados muestran un aumento significativo en la actividad ORR para los electrodos de $\text{Pt}_{100-x}\text{Pd}_x$ (100) con respecto al electrodo de Pt (100). El efecto del contenido de Pd es menos significativo en los electrodos $\text{Pt}_{100-x}\text{Pd}_x$ (111), donde no se detectó un cambio en el comportamiento catalítico. Estos resultados son una clara evidencia del papel dramático que juega la estructura y composición de la superficie en las reacciones electrocatalíticas, ya que ambos parámetros alteran la interacción de las diferentes especies involucradas en la reacción, modificando así la cinética de la reacción.

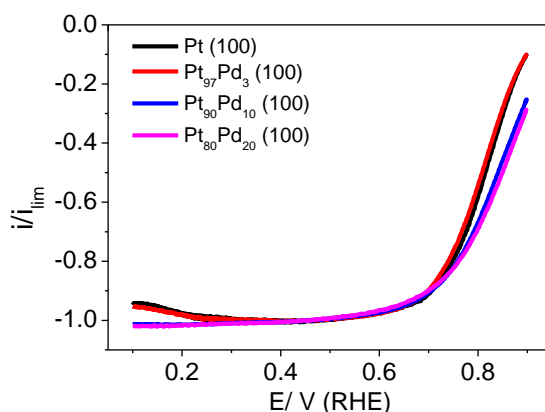


Figura 1. Curvas de polarización de la ORR en electrodos $\text{Pt}_{100-x}\text{Pd}_x$ (100) en una solución de HClO_4 0,1 M saturada en O_2 . Velocidad de barrido: 50 mV s^{-1} , Velocidad de rotación: 1600 rpm.

Referencias

- [1] F. Xiao, Y. C. Wang, Z. P. Wu, et al. Adv. Mater. 2021, 33 (50), 1-38.
- [2] X. Ge, A. Sumboja, et al. ACS Catal. 2015, 5 (8), 4643-4667.
- [3] Y. Zhang, et al. Int. J. Hydrogen Energy. 2017, 42 (27), 17112-17121.
- [4] A. Gómez-Marín, et al. Catal. Sci. Technol. 2014, 4 (6), 1685-1698.
- [5] M. Wakisaka et al. Electrochem Comm. 13 (2011) 317-320.

Adsorción de líquidos iónicos basados en el catión imidazolio sobre una superficie de Au(111)

Victoria Gámez^a, Rosa M. Arán-Ais^{a,*}, Víctor Climent^a

^a Instituto de Electroquímica, Universidad de Alicante, Ap. 99, E-03080 Alicante, España.

*vggg4@alu.ua.es

Resumen

Los líquidos iónicos a temperatura ambiente o RTILs (por sus siglas en inglés) son sales fundidas formadas por cationes (generalmente de amonio cuaternario) y aniones (orgánicos o inorgánicos) cada vez más utilizados en diferentes aplicaciones electroquímicas, gracias a su alta conductividad, alta estabilidad térmica y amplias ventanas de potencial.

En la superficie de un electrodo, la adsorción de iones del RTIL conduce a una redistribución de la carga superficial que modifica su reactividad, lo cual podría estar condicionado por el tamaño de la o las cadenas alquílicas que forman al catión o por el tipo de anión.

En este trabajo se realizó el estudio voltamétrico de la interfase Au(111) | RTIL, primero utilizando los RTILs $[\text{C}_4\text{MIm}^+][\text{BF}_4^-]$ y $[\text{C}_2\text{MIm}^+][(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-]$ directamente como electrolito y después se estudió la interfase Au(111)-RTIL | HClO_4 0.1M realizando una adsorción irreversible de RTILs sobre Au(111). Los RTILs son elegidos de forma sistemática para estudiar: i) el efecto de la longitud de la cadena alquílica del catión imidazolio ($[\text{C}_R\text{MIm}^+][(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-]$ donde $R=2,4,6,8$ y 10) y ii) el efecto del tipo de anión ($[\text{C}_4\text{MIm}^+][\text{A}^-]$ donde $\text{A}^- = \text{PF}_6, \text{BF}_4, \text{CF}_3\text{SO}_3$ y $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$). También se obtuvieron los voltagramas de la interfase Au(111) | HClO_4 0.1M + $[\text{Li}^+][(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-]$ 10^{-2} y 10^{-3} M. Finalmente para la interfase Au(111)- $[\text{C}_4\text{MIm}^+][(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-]$ | HClO_4 0.1M, se obtuvieron los voltagramas que muestran el efecto de la variación de temperatura.

Los resultados muestran que la respuesta voltamétrica usando directamente el RTIL como electrolito, presenta curvas poco definidas e inespecíficas, mientras que la adsorción irreversible revela procesos voltamétricos mejor definidos. Se encontró que el RTIL $[\text{C}_4\text{MIm}^+][(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-]$, presenta un pico reversible bien definido y afilado, para el cual, se determinan los parámetros ($\theta, r, \Delta G, k$) que lo caracterizan. Además el pico se deconvoluciona en tres isoterms de Frumkin que considera las interacciones laterales y se ajustan mejor a un proceso menos ideal. Este pico se asocia con un proceso de electrosorción que se corresponde a una reorganización pasando de tener Au-Catión-Anión a potenciales bajos a tener Au-Anión-Catión a potenciales altos como se muestra en la Figura 1.

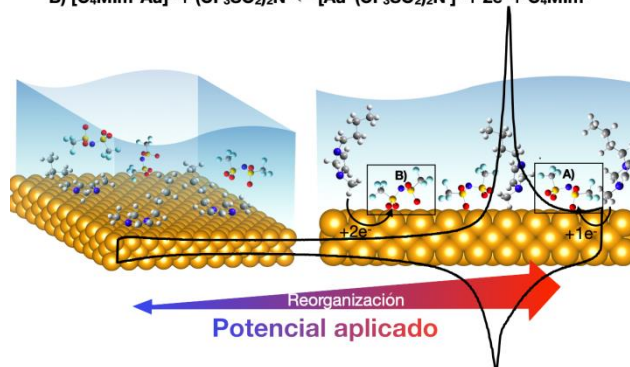
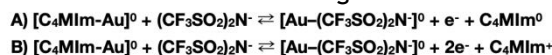


Figura 1. Proceso de electrosorción del RTIL $[\text{C}_4\text{MIm}^+][(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-]$ sobre una superficie de Au(111).

Sesión de comunicaciones 4

Electroquímica Analítica

Sistemas microfluídicos autopropulsados para aplicaciones de electroquimioluminiscencia (ECL) en “Point of Care” (PoC).

Joseba Totoricaguena-Gorriño^a, Yara Álvarez-Braña^b, Fernando Benito-López^b, F. Javier del Campo^{ac*}

^a BCMaterials, Basque Center for Materials, Applications and Nanostructures. UPV/EHU Parque Científico, 48940 Leioa, Bizkaia, España, ^b Microfluidics Cluster UPV/EHU, Analytical Microsystems & Materials for Lab-on-a-Chip (AMMa-LOAC) Group, Analytical Chemistry Department, University of the Basque Country UPV/EHU, 48940 Leioa, Spain., ^c IKERBASQUE, Fundación vasca para la ciencia, 48009, Bilbao, España;

* Javier.delcampo@bcmaterials.net

Abstract

Los teléfonos móviles se han usado en aplicaciones de diagnóstico de tipo PoC desde hace más de una década. Tras demostrar que el teléfono móvil puede tanto dar energía a un sensor electroquímico como realizar su lectura óptica mediante la cámara, aquí exploramos la forma óptima de llevar la muestra al sensor a través de un microcanal.

Para ello, se han estudiado dos sistemas microfluídicos autoalimentados, que no requieren del uso de bombas externas, como son una bomba de PDMS y un material hidrofílico. Las bombas de PDMS deben ser previamente tratadas en vacío y mueven el líquido debido a una presión negativa, generada por el propio

PDMS al recuperar el gas extraído. Por otro lado, un canal hidrofílico facilita el movimiento del líquido mediante fuerzas de capilaridad. Tras la caracterización de las celdas mediante el uso de bombas de jeringa, se procedió al estudio de los sistemas descritos de acuerdo a la teoría de Levich para electrodos en un canal.

Ambos sistemas ofrecen respuestas altamente lineales con la concentración, aunque con tiempos de respuesta y comportamientos transitorios claramente **diferenciados**. **En este trabajo se presentan las diferencias entre ellos, señalándose las ventajas y las limitaciones de cada uno.**

Por último, se realizaron medidas electroquimioluminiscentes con un derivado del luminol en presencia de glucosa oxidasa, comprobando la viabilidad de estas tecnologías para el desarrollo de dispositivos de tipo *point-of-care* (PoC).

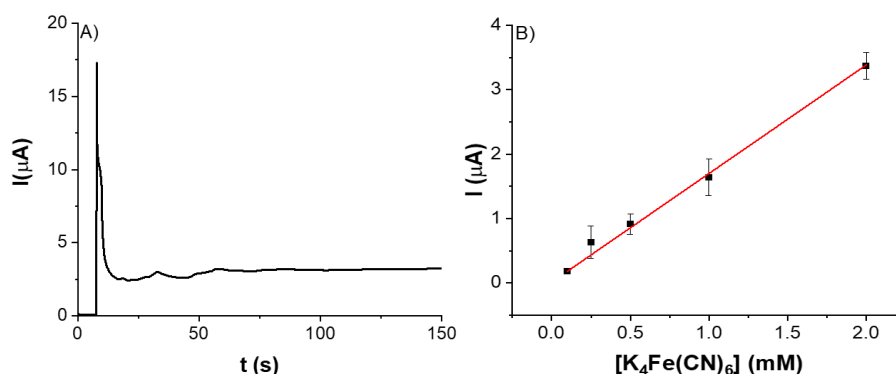


Figura 1. A) Cronoamperometría con polarización a 0.55V para el canal hidrofílico en 2 mM K₄Fe(CN)₆ en 0.1 M KNO₃. B) Calibración a diferentes concentraciones de K₄Fe(CN)₆.

Agradecimientos

Trabajo financiado por la Eurorregión Nueva Aquitania-Euskadi-Navarra (Programa de Economía del Conocimiento), y el programa Marie Skłodowska-Curie grant agreement No. 893544.

Referencias

[1] Totoricaguena-Gorriño, J.; Dei, M.; Alba, A. F.; Peřinka, N.; Rubio, L. R.; Vilas-Vilela, J. L.; Del Campo, F. J. Toward Next-Generation Mobile Diagnostics: Near-Field Communication-Powered Electrochemiluminescent Detection. *ACS Sensors* 2022, 7 (5), 1544-1554.
<https://doi.org/10.1021/acssensors.2c00425>.

[2] Alvarez-Braña, Y.; Etxebarria-Elezgarai, J.; Ruiz de Larrinaga-Vicente, L.; Benito-Lopez, F.; Basabe-Desmonts, L. Modular Micropumps Fabricated by 3D Printed Technologies for Polymeric Microfluidic Device Applications. *Sensors and Actuators B: Chemical* 2021, 342, 129991.
<https://doi.org/10.1016/j.snb.2021.129991>



XLIII Reunión del Grupo Especializado de Electroquímica de la RSEQ (43 GERSEQ 2023)

Ciudad Real, 3-5 Julio 2023

Electrodos desechables de cobre para EC-SERS basados en placas de circuitos impresos aplicados a la detección de paraquat.

María Huidobro^{a*}, Martín Pérez-Estébanez^a, Pello Nuñez-Marinero^{b,c}, F. Javier del Campo^{b,c},
Álvaro Colina^a, Aránzazu Heras^a

^a Departamento de Química, Universidad de Burgos. Facultad de Ciencias, Plaza Misael Bañuelos, s/n E-09001, Burgos (España)

^b BCMaterials, Basque Center for Materials, Applications and Nanostructures. UPV/EHU Parque Científico, E-48940 Leioa, Bizkaia, España

^c IKERBASQUE, Fundación Vasca para la Ciencia, E-48009, Bilbao, España

* mhlago@ubu.es

La espectroscopía Raman es una técnica muy versátil y eficaz en el desarrollo de sensores analíticos, en gran parte gracias al descubrimiento del fenómeno *Surface-Enhanced Raman Scattering* (SERS), que aumenta varios órdenes de magnitud la sensibilidad de la técnica [1]. La combinación de esta técnica con la electroquímica permite la generación y estudio *in-situ* de sustratos SERS, obteniendo un gran aumento de la señal espectroscópica y facilitando el estudio de los procesos electroquímicos.

Actualmente, muchas de las estrategias de generación de sustratos SERS utilizan nanoestructuras metálicas, ya que las propiedades plasmónicas de estos metales están fuertemente relacionadas con el aumento de la intensidad Raman de las especies adsorbidas. Tradicionalmente, los metales más usados en la fabricación de sustratos SERS son Au y Ag. Otros metales, como el Cu, también han sido utilizados para generar sustratos SERS, pero su uso no está demasiado extendido debido a su facilidad para oxidarse [2].

Hace unos años, nuestro grupo de investigación presentó un nuevo fenómeno de aumento Raman llamado *Surface-Oxidation Enhanced Raman Scattering* (EC-SOERS), basado en el uso de sales metálicas como sustrato de aumento Raman [3]. En este trabajo, se propone el uso de electrodos basados en *Printed Circuit Boards* (PCB) para el estudio espectroelectroquímico de paraquat, un herbicida altamente tóxico prohibido en la Unión Europea, pero muy utilizado en países como India o Brasil. En este estudio se describirán diversas estrategias para la electrogeneración de distintas sales de cobre, que proporcionan una alta sensibilidad para la detección de paraquat, incluso en concentraciones en el rango nanomolar.

Agradecimientos

Los autores agradecen la financiación del Ministerio de Ciencia e Innovación y la Agencia Estatal de Investigación (MCIN/AEI/ 10.13039/501100011033, PID2020-113154RB-C21, PID2020-113154RB-C22). M.H. agradece a la Junta de Castilla y León y al Fondo Social Europeo Plus (FSE+) su contrato predoctoral. M.P.E. agradece a la Junta de Castilla y León y al Fondo Social Europeo su contrato predoctoral

Referencias

- [1] Langer, J. et al. 2020. Present and Future of Surface-Enhanced Raman Scattering. *ACS Nano* 14, 28-117.
- [2] Ding S.-Y., You E.-M., Tian Z.-Q., Moskovits M., 2017. Electromagnetic theories of surface-enhanced Raman spectroscopy. *Chem. Soc. Rev.* 46, 4042-4076.
- [3] Perales-Rondon, J.V.; Hernandez, S.; Martin-Yerga, D.; Fanjul-Bolado, P.; Heras, A.; Colina, A., 2018. Electrochemical surface oxidation enhanced Raman scattering. *Electrochim. Acta.* 282, 377-383.



XLIII Reunión del Grupo Especializado de Electroquímica de la RSEQ (43 GERSEQ 2023)

Ciudad Real, 3-5 Julio 2023

Determinación espectroelectroquímica de ofloxacino

Fabiola Olmo^{a,*}, Aránzazu Heras^a, Álvaro Colina^a

^a Departamento de Química, Universidad de Burgos. Facultad de Ciencias, Plaza Misael Bañuelos, s/n, E-09001, Burgos, España

^{*}folmo@ubu.es

El ofloxacino (OFL) pertenece a un grupo de antibióticos sintéticos con una gran capacidad bactericida. Esta familia de antibióticos en su conjunto se clasifica como fluoroquinolonas (FQ). Concretamente, el OFL se considera una FQ de 2^a generación, que actúa contra bacterias Gram-negativas y que ha sido ampliamente utilizado en el tratamiento de infecciones de los sistemas respiratorio, digestivo y urinario [1,2].

El 70-80% del OFL ingerido es eliminado a través de la orina en una forma no metabolizada. Por lo tanto, el desarrollo de técnicas para controlar y cuantificar estos fármacos en la orina puede ayudar a determinar la eficacia de los tratamientos y optimizar la dosis adecuada que debe ser administrada a cada paciente. Por otra parte, también se han detectado una alta concentración de OFL en muchos ambientes acuáticos de todo el mundo. Esta exposición al agua contaminada con OFL no solo causa reacciones adversas en el cuerpo humano, sino que también conduce a múltiples problemas ambientales. Las altas concentraciones de OFL en estos medios, puede inducir a la resistencia de los microbios en el medio ambiente, y estos microbios pueden acabar en plantas y animales a través de la cadena alimenticia, causando problemas en la salud de los seres humanos [1,2]. Por todo esto, se considera de gran interés el desarrollo de métodos analíticos que permitan la cuantificación de OFL en matrices reales, lo cual no es una tarea sencilla, debido a la complejidad de estas matrices, donde la presencia de otras sustancias interferentes puede afectar a la cuantificación. Sus propiedades foto-físicas específicas, como son sus característicos espectros de absorción, su comportamiento ácido-base y la posibilidad de oxidarse electroquímicamente, los convierten en candidatos perfectos para ser estudiados con técnicas espectroelectroquímicas. La combinación de la espectroelectroquímica con herramientas quimiométricas adecuadas permite cuantificar este fármaco de manera fiable, reproducible y sensible. Una vez se ha verificado que los modelos de calibración son adecuados se ha abordado su cuantificación en muestras reales de orina [2,3].

Agradecimientos

Los autores agradecen la financiación recibida del Ministerio de Ciencia e innovación y de la Agencia Estatal de Investigación (MCIN/AEI/10.13039/501100011033, PID2020-113154RB-C21) y del Ministerio de Ciencia, Innovación y Universidades (RED2018-102412-T). F.O. agradece a la JCyL y al Fondo Social Europeo su contrato predoctoral.

Referencias

[1] Riaz L., Mahmood T., Khalid A., Rashid A., Bashir Ahmed Siddique M., Kamal A., Coyne M.S. 2018. Fluoroquinolones (FQs) in the environment: A review on their abundance, sorption and toxicity in soil. Chemosphere. 2018. 704-720.

[2] Li, J., Xue, Q., Chen T., Liu F., Wang Q., Chang C., Lu X., Taogeng Zhou T., Niwa O. 2021. The influence mechanism of the molecular structure on the peak current and peak potential in electrochemical detection of typical quinolone antibiotics. Royal Society of Chemistry. 23, 13873.

[3] Zhu L., Santiago-Schübel B., Xiao H., Hollert H., Kueppers S. 2016. Electrochemical oxidation of fluoroquinolone antibiotics: Mechanism, residual antibacterial activity and toxicity change. Water Research. 102. 52-62.



XLIII Reunión del Grupo Especializado de Electroquímica de la RSEQ (43 GERSEQ 2023)

Ciudad Real, 3-5 Julio 2023

Desvelando el origen de EC-SOERS

Álvaro Colina*, Sheila Hernández, Martín Pérez-Estébanez, William Cheuquepan, Juan V. Perales-Rondón, Aránzazu Heras

Departamento de Química, Universidad de Burgos. Facultad de Ciencias, Plaza Misael Bañuelos, s/n E-09001, Burgos (España)

* acolina@ubu.es

En 2018 nuestro grupo de investigación descubrió un nuevo fenómeno de aumento de la señal Raman que fue denominado como *Electrochemical-Surface-Oxidation Enhanced Raman Scattering* (EC-SOERS) [1]. Esta amplificación de la señal Raman tiene lugar en condiciones electrolíticas muy específicas y, desde su descubrimiento, ha sido considerado un fenómeno particularmente intrigante. EC-SOERS permite la observación del aumento Raman de diversas moléculas durante la oxidación de la superficie de un electrodo de plata, a potenciales donde las nanoestructuras metálicas con propiedades plasmónicas serían oxidadas. Dadas las diferencias conceptuales respecto a *Surface Enhanced Raman Scattering* (SERS), EC-SOERS puede considerarse una estrategia complementaria a EC-SERS.

EC-SOERS permite aumentar la señal Raman de una amplia gama de moléculas, siendo algunas de ellas particularmente difíciles de detectar mediante SERS o EC-SERS. Curiosamente, las moléculas detectadas comparten características comunes, como la presencia de grupos carboxilo, carbonilo o imida, normalmente conjugados con anillos aromáticos u otros grupos cromóforos. Por el contrario, las moléculas con grupos nitrogenados tipo amina o amida, así como moléculas típicamente utilizadas como sondas Raman, apenas presentan señal SOERS. Se han descrito factores de amplificación mayores a 10^5 , lo que sugiere que tanto el mecanismo electromagnético como el químico están implicados en la mejora de la señal. Además, este fenómeno ha demostrado ser muy útil para el análisis cuantitativo, logrando una excelente reproducibilidad y buenos límites de detección para diversos analitos. Hasta el momento se sabe que la señal Raman aumenta exclusivamente a potenciales anódicos, durante la oxidación de un electrodo de plata. Además, el fenómeno siempre se ha observado en condiciones electrolíticas específicas, existiendo una fuerte influencia de este medio en el aumento Raman observado, llegando incluso a proporcionar selectividad química.

En esta comunicación se demostrará que EC-SOERS no es exclusivo de los electrodos de plata, sino que también es posible observarlo en otros metales como el cobre. Asimismo, se pueden generar sustratos EC-SOERS con una amplia variedad de agentes precipitantes, utilizando la electrogeneración de nanocristales para aumentar la señal Raman de diversos tipos de moléculas. Finalmente, y tras varios años de estudio, se propone una teoría que permite comprender los fenómenos que ocurren durante el proceso de amplificación y desvelar el origen de este intrigante fenómeno, lo que sin lugar a dudas resulta fundamental para el desarrollo de nuevas metodologías de análisis basadas en SOERS.

Agradecimientos

Los autores agradecen la financiación del Ministerio de Ciencia e Innovación y la Agencia Estatal de Investigación (MCIN/AEI/ 10.13039/501100011033, PID2020-113154RB-C21). W.Ch, S.H y M.P.E. agradecen a la Junta de Castilla y León y al Fondo Social Europeo sus contratos postdoctorales y predoctorales. J.V.P.R. agradece al Ministerio de Universidades y NextGenerationEU por su contrato postdoctoral "María Zambrano".

Referencias

- [1] Perales-Rondon, J.V.; Hernandez, S.; Martin-Yerga, D.; Fanjul-Bolado, P.; Heras, A.; Colina, A. 2018. Electrochemical surface oxidation enhanced Raman scattering. *Electrochim. Acta.* 282, 377-383.
-

Detección de acetaldehído en vino mediante la monitorización espectroelectroquímica UV-Vis de un sistema enzimático

David Ibáñez*, María Begoña González-García, David Hernández-Santos, Pablo Fanjul-Bolado.

Metrohm DropSens, S.L., Vivero Ciencias de la Salud, C/Colegio Santo Domingo de Guzmán s/n,
33010 Oviedo (Asturias), España.

*david.ibanez@metrohm.com

La espectroelectroquímica es una técnica híbrida que proporciona dos informaciones de diferente naturaleza en una única medida. La monitorización óptica de los diferentes procesos electroquímicos aporta una doble perspectiva del sistema, y de este modo, se adquiere un conocimiento completo del mismo. Sin embargo, el avance de esta técnica ha estado tradicionalmente ligado al desarrollo de nuevos instrumentos, dispositivos y celdas que faciliten la realización de estas medidas.

En este trabajo se ha desarrollado un nuevo sensor espectroelectroquímico para la detección de acetaldehído en vino mediante la monitorización óptica de un sistema enzimático. El nuevo dispositivo se basa en la acción conjunta de aldehído deshidrogenasa y diaforasa (Figura 1), produciéndose la oxidación de acetaldehído, pero también la generación de ferrocianuro en las reacciones enzimáticas acopladas. El análisis de las propiedades ópticas del par ferrocianuro/ferricianuro permite la fácil detección de acetaldehído, ya que la señal óptica depende de la concentración de aldehído presente en la muestra [1]. Además, en los espectros UV-Vis no se detectan bandas adicionales relacionadas con los interferentes presentes en los vinos, y de ese modo, la detección espectroelectroquímica evita el pretratamiento de las muestras y simplifica el protocolo de detección ahorrando tiempo y costes.

En este trabajo se han evaluado dos vinos diferentes, obteniéndose resultados que concuerdan con los que proporciona un kit comercial diseñado para esta aplicación concreta, pero también con los obtenidos previamente mediante otros métodos más complejos [2]. Por tanto, este trabajo muestra la utilidad de la espectroelectroquímica UV-Vis y abre nuevas posibilidades en la industria del vino.

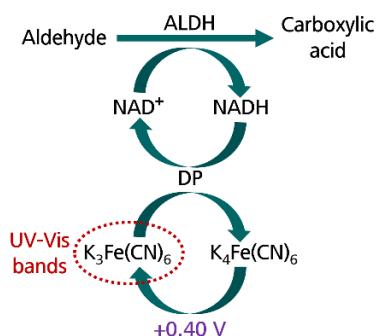


Figura 1. Sistema enzimático basado en aldehído deshidrogenasa y diaforasa.

Referencias

- [1] Ibáñez, D.; González-García, M.B.; Hernández-Santos, D.; Fanjul-Bolado, P., 2022 Spectroelectrochemical Enzyme Sensor System for Acetaldehyde Detection in Wine. Biosensors 12, 1032.
- [2] Escudero, A.; Asensio, E.; Cacho, J.; Ferreira, V., 2022. Sensory and Chemical Changes of Young White Wines Stored under Oxygen. An Assessment of the Role Played by Aldehydes and Some Other Important Odorants. Food Chem. 2002, 77, 325-331.

Iontoforesis Reversa como técnica de extracción para la detección de biomarcadores

Rafael Del Caño^{a,b,*}, Tamoghna Saha^b, Ernesto De La Paz^b, Joseph Wang^b

^a Departamento de Química Física y Termodinámica Aplicada, Instituto Químico para la Energía y el Medioambiente, Universidad de Córdoba, Córdoba, E-14014, Spain.

^b Department of Nanoengineering, University of California San Diego, San Diego, California 92093, United States

*q92caocr@uco.es

Abstract

En las últimas décadas, las técnicas electroquímicas han suscitado un creciente interés en cuanto al desarrollo de nuevos dispositivos de detección y extracción. Aunque este interés ha sido más evidente en el desarrollo de nuevos sensores electroquímicos más sensibles, selectivos y robustos, también se ha hecho mucho esfuerzo en el impulso a nuevas técnicas de extracción como la iontoforesis reversa (*reverse iontophoresis*, RI).

Esta técnica se basa en la aplicación de una corriente constante de forma que se produce un flujo de electrones entre los electrodos que actúan como cátodo y ánodo y un flujo de iones a través del medio conductor.¹ Gracias a la aplicación de una corriente constante, se produce una electromigración de especies cargadas al electrodo de polaridad opuesta, produciéndose a la vez un transporte electroosmótico de moléculas neutras y zwitteriónicas hacia el cátodo. Esta distribución de moléculas sobre los electrodos facilita su extracción en esas zonas y, por tanto, su detección a través de otros sistemas de sensorización.

En este trabajo, se expondrán los fundamentos de esta técnica, limitaciones y aplicaciones, así como los dispositivos desarrollados para la detección de biomarcadores de interés como lactato y glucosa, en diferentes sujetos como seres humanos² y plantas³ (Figura 1).

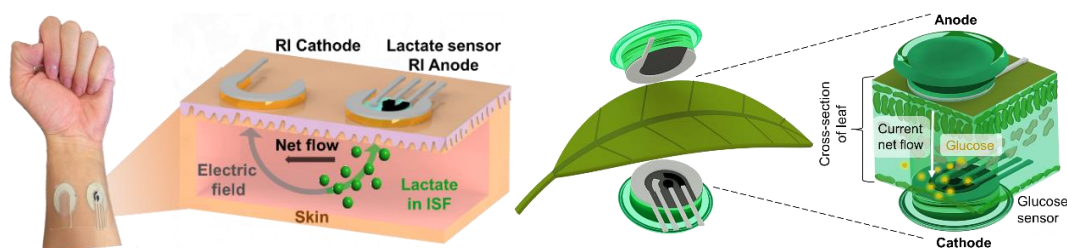


Figura 1. Aplicación de la Iontoforesis Reversa para la extracción y detección de lactato y glucosa en humanos y plantas.

Agradecimientos

Al Plan Propio de Investigación de la Universidad de Córdoba 2021, a la financiación obtenida de la Consejería de Transformación Económica, Industria, Conocimiento y Universidades de la Junta de Andalucía (POSTDOC_21_00033), a la empresa Phenotap Inc. y al *Center of Wearable* de la Universidad de California, San Diego por todo el apoyo brindado.

Referencias

- [1] Glikfeld, Hinz and Guy. 1989. Non-invasive sampling of biological fluids by iontophoresis. *Pharm. Res.* 6:988.
- [2] De la Paz, E., Saha, T., Del Caño, R., Seker, S., Kshirsagar, N., Wang, J. 2023. Non-invasive monitoring of interstitial fluid lactate through an epidermal iontophoretic device. *Talanta*. 254, 124122.
- [3] Perdomo, S. A., De la Paz, E., Del Caño, R., Seker, S., Saha, T., Wang, J., Jaramillo-Botero, A. 2023. *Biosens. Bioelectron.* 223, 115300.

Sesión de comunicaciones 4

Electroquímica de Materiales

Análisis *quasi*-simultáneo de la corrosión *in situ* de las dos caras del acero galvanizado mediante la técnica del electrodo vibratorio de barrido

Marilia Fernandes Bolsanello^{a,*}, Andrea Abreu^b, Yuri Confessor^c, Ricardo M. Souto^b, Isolda Costa^a, Javier Izquierdo^b, Jesualdo Luiz Rossi^a

^aInstituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, IPEN/CNEN-SP, São Paulo/Brazil

^bDepartamento de Química, Universidad de La Laguna, La Laguna/Spain.

^cInstituto de Física, Universidade de São Paulo, São Paulo/Brazil

*mariliabolsanello@usp.br

Abstract

La técnica de electrodo vibratorio de barrido (SVET) es una valiosa herramienta en el análisis de la corrosión en sistemas acuosos. A través de ella, es posible visualizar la progresión de la corrosión en términos de identificación de regiones anódicas y catódicas con estimación de las respectivas corrientes y su evolución en el espacio y en el tiempo. En el caso de los galvanizados, se han desarrollado revestimientos inteligentes para mejorar la protección contra la corrosión de los sustratos de acero, ya que garantizan la fiabilidad y el rendimiento a largo plazo de las piezas revestidas. Durante los procesos de recubrimiento por inmersión en caliente de chapas planas, ambas caras se recubren con la aleación del baño de galvanizado. Sin embargo, no siempre se encuentran los mismos grados de eficacia de revestimiento en ambas caras.

En este trabajo, mediante ensayos de SVET con una celda especialmente desarrollada para mantener las muestras en posición vertical, se analizaron en sucesivo ambas caras de una pequeña chapa de acero galvanizado con aleación de zinc-aluminio-magnesio durante 48 horas de inmersión. Para ello, también se modificó la sonda suprimiendo el ángulo con respecto a la superficie medida. Estos datos se compararon con los obtenidos utilizando la pendiente estándar del SVET, de 35 grados entre la sonda y la superficie, y se mantuvo la calidad de los resultados registrados. Las muestras galvanizadas también se analizaron mediante Espectroscopia Óptica de Emisión Atómica por Descarga Luminiscente en la Superficie (EOEA-DLS) y Espectroscopia de Energía Dispersiva de Rayos X (EDx) para evaluar posibles diferencias de composición que pudieran haber provocado variaciones en los resultados.

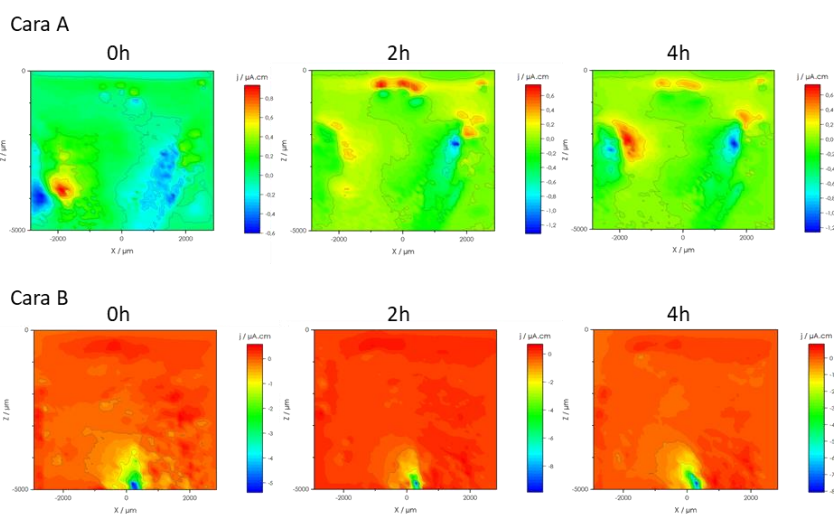


Figura 1. Imágenes SVET de ambas caras de la muestra galvanizada, tras 0h, 2h y 4h de inmersión.



XLIII Reunión del Grupo Especializado de Electroquímica de la RSEQ (43 GERSEQ 2023)

Ciudad Real, 3-5 Julio 2023

Carbon-clay based bionanocomposite coatings for corrosion protection of light alloys

Ana Barra^{a,b}, Federico R. García-Galván^c, Juan Carlos Galván^{d,*}, Cláudia Nunes^a, Paula Ferreira^a, Eduardo Ruiz-Hitzky^b

^a CICECO - Aveiro Institute of Materials, Department of Materials & Ceramic Engineering, University of Aveiro, Aveiro, 3810-193, Portugal

^b Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid, ICM (CSIC), c/ Sor Juana Inés de la Cruz 3, 28049 Madrid, Spain

^c Escuela de Arquitectura, Ingeniería y Diseño, Universidad Europea de Madrid, Villaviciosa de Odón, Madrid, Spain

^d Centro Nacional de Investigaciones Metalúrgicas, CENIM (CSIC), Avda. Gregorio del Amo 8, 28040 Madrid, Spain

* jcgalan@cenim.csic.es

Abstract

Bionanocomposite materials consisting by biopolymeric matrices reinforced with carbon-based nanofillers represent a promising green alternative to traditional corrosion inhibitors, such as chromates. In this study, chitosan and zein biopolymers were combined with eco-friendly carbon-clay fillers to obtain bionanocomposite films. These films were tested as potential agents for the protection of metals against corrosion using electrochemical techniques. The carbon-clay fillers showed interesting electronic properties and were prepared by impregnating liquid caramel into natural sepiolite clay, followed by thermal treatment at 550°C under N₂ flow for graphitization of caramel. The films were deposited using the dip-coating technique onto different sets of AA2024-T3 aluminium alloy and AZ31 magnesium alloy samples. An organic-inorganic hybrid coat was deposited on a set of bionanocomposite films to improve their corrosion resistance. The hybrid matrix was prepared by co-hydrolysis and polycondensation of a mixture of γ -methacryloxypropyltrimethoxysilane and tetramethyl orthosilicate by using the sol-gel process. The resulting coatings were characterized using FE-SEM, FTIR and thermal analysis. The corrosion protection of these coatings was evaluated by electrochemical impedance spectroscopy (EIS) and open circuit potential (OCP) measurements during immersion tests for up to one month in 0.06 M NaCl solution in the case of coated AA2024-T3 samples and Hanks' balanced salt solution in the case of coated AZ31 samples. FE-SEM images acquired on the corrosion test areas were confirming the corrosion protection offered by the bionanocomposite films. Electrochemical studies showed that the degradation process of these coatings goes through two stages. In the early stage, a barrier effect exerted by the sol-gel top-coat predominates. Once this layer has failed, an active protection mechanism against corrosion exerted by the bionanocomposite film is put into operation. As a remarkable conclusion of the study, it should be noted that these bionanocomposite films have provided excellent corrosion protection, making them a promising green alternative for use in the automotive and aeronautical industries, as well as for biomedical applications.

Acknowledgements

This work was developed within the scope of the project CICECO - Aveiro Institute of Materials, UIDB/50011/2020, UIDP/50011/2020 & LA/P/0006/2020, financed by national funds through the FCT/MEC (PIDDAC). AB is thankful to FCT for grant SFRH/BD/148856/2019. CN is grateful to Portuguese national funds (OE), through FCT, I.P., in the scope of the framework contract foreseen in the numbers 4, 5 and 6 of the article 23, of the Decree-Law 57/2016, of August 29, changed by Law 57/2017, of July 19. AB and ER-H acknowledges financial support from the MCIN/AEI/10.13039/501100011033 (Spain, project PID2019-105479RB-I00). FRG-G and JCG are grateful to financial support from the Spanish Ministry of Science and Innovation (project PID2019-104717RB-I00)

Desarrollo de films radiocrómicos basados en moléculas radio-foto-electrocrómicas en sustratos flexibles

Silvia Mena^{a,b,*}, Maria Gil^a, Xavier Muñoz-Berbel^b, Consuelo Guardiola^b, Gonzalo Guirado^{a,*}

^aDepartament de Química, Universitat Autònoma de Barcelona, 08193, Bellaterra (Barcelona), Spain

^b Instituto de Microelectrónica de Barcelona (IMB-CNM, CSIC), Bellaterra, Barcelona 08193, Spain

*Email: silvia.mena@uab.cat; gonzalo.guirado@uab.cat;

En radioterapia, una evaluación precisa de la dosis de radiación ionizante administrada a los pacientes es crucial para un tratamiento óptimo y la verificación de la dosis. En la actualidad, las películas radiocrómicas que muestran un cambio de color medible tras la irradiación de rayos X son los detectores pasivos 2D preferidos para la dosimetría, ya que presentan una alta resolución espacial, buena sensibilidad, baja dependencia de la energía, fácil manejo y equivalencia (cuasi)acuosa. [1] Sin embargo, los dosímetros radiocrómicos comerciales presentan algunos inconvenientes. En primer lugar, no pueden reutilizarse porque el desarrollo del color se debe a reacciones químicas irreversibles desencadenadas por los rayos X (por ejemplo, polimerizaciones). Además, como la evolución del color a menudo se produce incluso después de la exposición a la radiación, puede ser necesario un tiempo de retraso posterior a la exposición antes del análisis (>24 h). [2]. Esto, junto con la necesidad de instrumentos de sobremesa para la cuantificación del color (por ejemplo, espectrómetros), hace que las películas radiocrómicas actuales sean inviables para la evaluación de dosis en tiempo real e *in situ*, a pesar de los esfuerzos realizados para acoplarlas a detectores portátiles de fibra óptica. Para superar estas limitaciones, en este trabajo se presenta una nueva aproximación para el desarrollo de películas radiocrómicas que permitan tanto la reutilización como el análisis *in situ* tanto de la dosis como del área de irradiación. Para ello, se utilizarán moléculas que presenten propiedades radio-foto-electrocrómicas inmovilizadas en matrices flexibles como soportes que permitan la detección eléctrica en tiempo real del cambio del radiocromo inducido por la radiación ionizante.

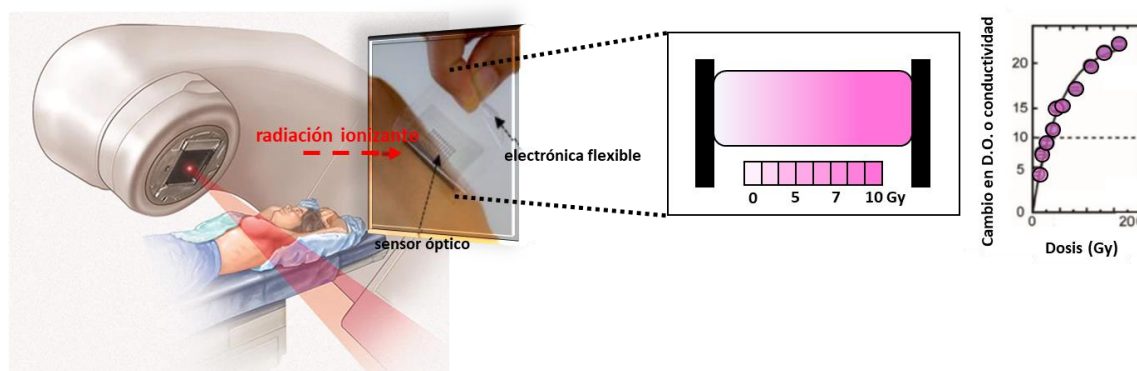


Figura 1. Representación gráfica de la película radio-foto-electrocrómica.

Agradecimientos

Los autores agradecen al Ministerio de Ciencia e Innovación de España, por la financiación recibida a través de los proyectos PID2019-106171RB-I00 y TED2021-130797B-I00. S.M. agradece la financiación des de la beca postdoctoral Margarita Salas UCM creada por el Ministerio de Universidades de España con la beca de la Unión Europea NextGenerationEU.

Referencias

- [1] S. Devic, *Phys. Medica*, 2011, **27**, 122-134.
- [2] S. Devic, *Med Phys*. 2006, **33**, 1116-1124.



XLIII Reunión del Grupo Especializado de Electroquímica de la RSEQ (43 GERSEQ 2023)

Ciudad Real, 3-5 Julio 2023

Efecto de la magnetostricción inducida a la estructura cristalina de películas nanoparticuladas de TiO_2 soportadas sobre electrodos de malla de acero inoxidable y su relación con la decoloración foto-catalítica de disoluciones acuosas del tinte naranja G

Juan Manríquez^{a,*}, Jesus-Israel Valdez-Nava^a, Laura-Lupita Martínez-Rodríguez^a, Erika Bustos^a, Fabricio Espejel-Ayala^a, Selene Sepúlveda^b

^aCentro de Investigación y Desarrollo Tecnológico en Electroquímica S.C., Parque Tecnológico Querétaro s/n, Sanfandila, Pedro Escobedo, 76703, Qro., México. ^bCIIDIT-FIME Universidad Autónoma de Nuevo León, Alianza Sur #101 Sur, 06500, Cd. Apodaca, N.L., México.
*jmanriquez@cideteq.mx

Abstract

El estudio del ferromagnetismo (FM) en óxidos semiconductores no cúbicos como el TiO_2 defectuoso es atractivo debido a sus aplicaciones en fotocatalisis [1]. El FM se puede activar en nanomateriales de TiO_2 mediante la promoción de vacantes de oxígeno (V_O) ubicadas en sitios defectuosos paramagnéticos $\text{Ti}^{3+}\text{V}_\text{O}\text{Ti}^{4+}$. En este contexto, las V_O pueden inducir una energía de anisotropía magnética (EAM) notable de $6,51 \times 10^6 \text{ erg/cm}^3$ en estructuras de TiO_2 dopadas con Ti^{3+} , lo que indica que la saturación magnética debe lograrse en campos magnéticos (CM) cercanos a 425 gauss [2]. Por lo tanto, la magnetostricción se puede observar en las películas ferromagnéticas de TiO_2 como un fenómeno en el que sus dimensiones y formas cambian cuando se magnetizan. En este trabajo, se modificaron electrodos de malla de acero inoxidable (ss) con películas de nanopartículas de TiO_2 (ssTiO_2) enriquecidas con sitios $\text{Ti}^{3+}\text{V}_\text{O}\text{Ti}^{4+}$, para comprender los efectos de la magnetostricción sobre las propiedades fotocatalíticas de los electrodos ferromagnéticos de TiO_2 . De esta forma, se aplicaron CM con intensidades (H) de 125, 250, 500, 1000 y 2000 gauss a los electrodos de ssTiO_2 durante 80 min bajo iluminación con luz ultravioleta para aumentar el número de sitios $\text{Ti}^{3+}\text{V}_\text{O}\text{Ti}^{4+}$. Nuestros resultados revelaron que las líneas magnéticas promovieron la compresión de la estructura de TiO_2 al alcanzar presiones (p) mayores a 4.67 GPa cuando se aplican CM con H mayor a 425 gauss, donde $p = 1/2(EAM/4\pi \text{ gauss}^2)H^2$. En consecuencia, el grado de desorden ($0 < \beta < 1$) de las trampas de electrones en la distribución del estado dentro de la banda prohibida a lo largo del eje de espesor (es decir, el eje x) de las películas de TiO_2 , disminuyó significativamente porque la fracción de electrones atrapados $f_{\text{trap}}(x)$ en el cuasi-nivel de Fermi $E_F(x)$ se maximizó de acuerdo con $f_{\text{trap}}(x) = m[e^{m(E_F(x) - E_F(0))} - 1]$, donde $m = kT/\beta$ (k y T son los constante de Boltzmann y la temperatura absoluta) [3]. Posteriormente, se observó un aumento significativo de agujeros atrapados capaces de llevar a cabo la oxidación fotocatalítica directa de naranja G acuosa (sin la ayuda de O_2 gaseoso como secuestrante de electrones fotogenerados). Por otro lado, la fotogeneración de radicales $\cdot\text{OH}$ oxidantes (oxidación fotocatalítica indirecta) disminuyó dramáticamente mientras que las intensidades H de los CM aumentaron.

Agradecimientos

Los autores agradecen al CONACyT (México) por el financiamiento vía los proyectos No. 258789 y FOINS No. 3838). JIVN agradece al CONACyT por el apoyo a sus estudios doctorales vía la beca No. 893260.

Referencias

- [1] Bian, Y. y col., 2021, RCS Adv., 11, 6284.
- [2] Shao, B. y col., 2014, J. Appl. Phys., 115, 17A915.
- [3] van de Lagemaat, J., y col., 2000, J. Phys. Chem. B, 104, 4292-4294.



XLIII Reunión del Grupo Especializado de Electroquímica de la RSEQ (43 GERSEQ 2023)

Ciudad Real, 3-5 Julio 2023

Errores comunes en el análisis XPS actual de materiales en electroquímica

Isidoro López^a

^aLaboratoire Interdisciplinaire Carnot de Bourgogne (ICB), UMR 6303 CNRS, Université de Bourgogne, 9 avenue Alain Savary, BP 47870, 21078 Dijon, France - FR CNRS 2050 SPE

*isidoro.lopez-marin@u-bourgogne.fr

Abstract

El análisis químico de las superficies de los materiales es una práctica esencial y fundamental para comprender los fenómenos interfaciales en los sistemas electroquímicos. Por ejemplo, el análisis de la composición química de las interfases sólidas (SEI) en las baterías de litio puede aportar información valiosa sobre las vías de descomposición del electrolito y las razones que explican el aumento de la resistencia de transferencia de carga en la interfaz electrodo/electrolito.¹ Otro ejemplo relevante es el estudio de los electrocatalizadores con el objetivo de revelar la composición de la superficie de un nuevo material y su evolución.

Entre todas las técnicas analíticas de superficies, la espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS) es probablemente hoy en día la más popular. Por desgracia, esta popularización también ha conllevado una sobreproducción de mediciones de calidad e interpretación cuestionables. Además, las publicaciones a menudo carecen de una descripción detallada de los parámetros experimentales esenciales utilizados. La comunidad internacional de expertos en XPS está alertando sobre el alarmante aumento de estas malas prácticas en la literatura científica.² Sin embargo, las advertencias y las recomendaciones propuestas de buenas prácticas se publican a menudo en revistas de ciencia de superficies o materiales. Por lo tanto, estos mensajes apenas llegan a la comunidad de investigadores electroquímicos dificultando el cambio necesario de tendencia en el análisis XPS de materiales con aplicaciones electroquímicas.

En esta comunicación original, discutiré varios ejemplos extraídos de la literatura que ilustran errores comunes encontrados en el análisis por XPS de la superficie de materiales empleados en el campo de la electroquímica. Estas publicaciones han sido aceptadas, pero un examen riguroso de los datos XPS proporcionados revela errores flagrantes que deberían haber sido corregidos. En algunos casos, la interpretación cuestionable de los datos XPS no refuta las conclusiones generales del trabajo de investigación, pero el análisis de los datos XPS es erróneo desde un punto de vista fundamental. Además, demostraré que el procedimiento de preparación de la muestra puede tener una influencia decisiva en la señal XPS registrada, a pesar de que casi nunca se describe en la sección experimental de los trabajos publicados. Los experimentos llevados a cabo en nuestro laboratorio y en otras instituciones muestran cómo el procedimiento utilizado para montar la muestra y/o pequeños ajustes de los parámetros de adquisición pueden conducir a la detección de señales que no representan la verdadera composición química de la superficie. Esta situación es denominada por el autor el fenómeno de la “modelización de picos fantasmas”.

Esta comunicación refleja la evolución personal del autor desde una actividad investigadora centrada principalmente en los fenómenos de transferencia de electrones sin una consideración exhaustiva de los datos XPS hacia un enfoque experimental en el que la adquisición e interpretación adecuadas de los espectros XPS desempeñan un papel significativo. Espero transmitir la necesidad de un cambio de paradigma similar en la comunidad general de electroquímicos.

Referencias

[1] López, I.; Morey, J.; Ledeuil, J.-B.; Madec, L.; Martinez, H. *J. Mater. Chem. A* **2021**, *9*, 25341.

[2] Linford, M. R *et al Microscopy and Microanalysis* **2020**, *26* (1), 1.

Sesión de comunicaciones 4

Workshop

Sistema BES-BioH₂: Tratamiento de aguas residuales y generación simultánea de hidrógeno empleando un sistema electroquímico microbiano.

Ana J. Vega de Armas^a, Marina Ramírez-Moreno^a, Martí Aliaguilla^b, Pau Bosch-Jimenez^b, Eduard Borrás^b, Zulema Borjas^c, Juan M. Ortiz^a, Abraham Esteve-Núñez^{a,d}

^aIMDEA Agua, Avenida Punto Com, 2, Parque Científico Tecnológico de la Universidad de Alcalá, 28805, Alcalá de Henares, Madrid, Spain.

^bLEITAT Technological Center, C/Pallars, 179-185, 08005 Barcelona, Spain.

^cSorigué, Ronda Guinardó, 99, 08041 Barcelona, Spain.

^dDepartamento de Química Analítica, Química Física e Ingeniería Química, Universidad de Alcalá, Alcalá de Henares, Spain.

e-mail: juanma.ortiz@imdea.org

Abstract

El proyecto REGENERA (CDTI- Misiones 2019) investiga el almacenamiento deslocalizado de energía proveniente de energías renovables en forma de combustibles verdes, hidrógeno y metano. En este sentido, se presenta el concepto de laboratorio BES BioH₂, una tecnología “Power-to-Gas” que tiene como objetivos generar hidrógeno (H₂) con un consumo energético menor a 20 kWh/kg H₂ mediante el empleo de una celda electroquímica microbiana. Este sistema hace uso de la materia orgánica contenida en las aguas residuales urbanas (combustible) y el CO₂ contenido en una corriente de biogás (torre de absorción o *scrubber*). La sinergia de los sistemas permite capturar el CO₂ del biogás para obtener biometano (*biogas upgrading*), tratar aguas residuales y recuperar la corriente de NaOH utilizada en el *scrubber*. En resumen, el sistema BES-BioH₂ es un sistema híbrido (electroquímico y biológico) que explora nuevas vías de valorización del agua residual urbana mediante la integración de energías renovables en las estaciones de depuración convencionales.

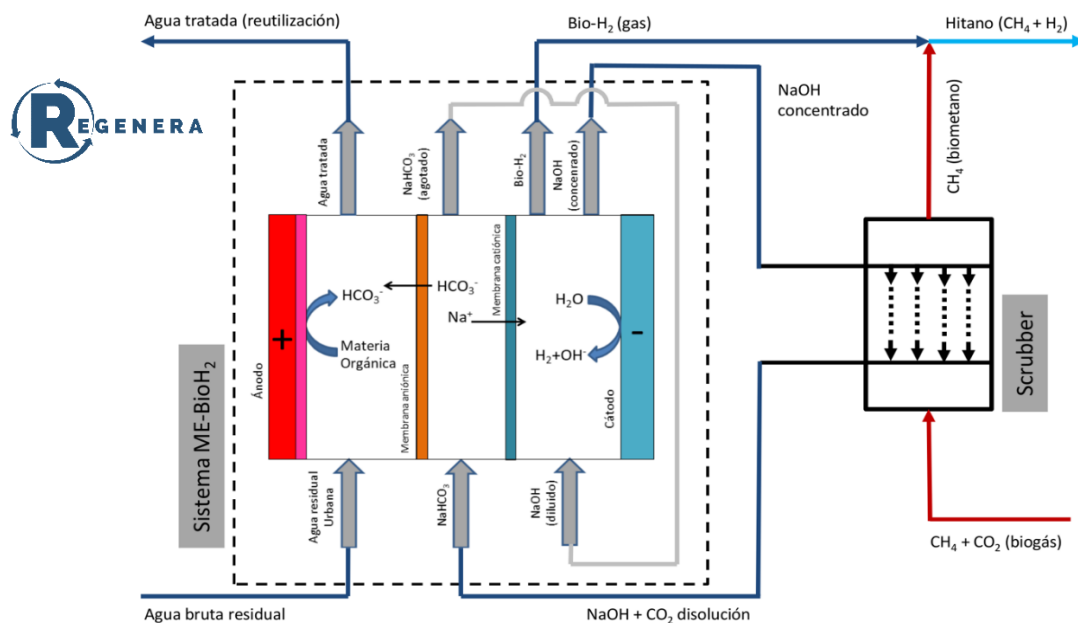


Figura 1. Diagrama del sistema BES-BioH₂.

Agradecimientos:

El proyecto REGENERA ha sido financiado por el CDTI en el marco del programa MISIONES 2019 con el apoyo del Ministerio de Ciencia e Innovación. Financiado por la Unión Europea - NextGenerationEU.

Electrodos de difusión de gas basados en Cu_2O - CeO_2 para electroreducción de CO_2 a C_2H_4

Andreina Alarcón^{a,*}, Teresa Andreu^a, Carlos Ponce de León^b

^a Departament de Ciència dels Materials i Química Física. Universitat de Barcelona. c/Martí i Franquès, 1. 08028-Barcelona.

^b Electrochemical Engineering Laboratory, Energy Technology Research Group, Faculty of Engineering and Physical Sciences, University of Southampton, Highfield Campus, University Road, Southampton, SO17 1BJ, United Kingdom.

*a.alarcon@ub.edu

La elevada demanda energética y la dependencia de los combustibles fósiles para la síntesis de productos químicos han puesto de manifiesto la necesidad de desarrollar tecnologías dirigidas hacia el uso de fuentes alternativas (dióxido de carbono (CO_2)) que permitan reducir los efectos negativos del cambio climático [1]. En este sentido, la electrorreducción de CO_2 (CO_2RR) hacia hidrocarburos representa una tecnología alternativa para la síntesis de productos de alto interés industrial como el etileno (C_2H_4). Actualmente, materiales catalíticos basados en cobre (metálico (Cu) y/o óxido metálicos (CuO y Cu_2O)) han sido los catalizadores reportados como capaces de convertir electroquímicamente el CO_2 en hidrocarburos con productividades y eficiencias aceptables. Sin embargo, la actividad, selectividad y estabilidad de estos materiales hasta ahora son bajas y están directamente asociadas con las limitaciones del material catalítico. Como una estrategia de diseño, la implementación de óxido de cerio (CeO_2) como un material promotor del catalizador puede ser una alternativa prometedora para gobernar la actividad, selectividad y estabilidad de la producción de C_2H_4 .

En este contexto, en este trabajo se ha diseñado un electrodo de difusión de gas basado en un catalizador de Cu_2O que es promovido por CeO_2 para la CO_2RR a C_2H_4 . La serie de catalizadores de Cu_2O - XCeO_2 se ha sintetizado mediante un método simple de reducción en fase líquida. Las pruebas electrocatalíticas realizadas a condiciones de reacción relevantes ($j = -[50-300]$ mA/cm^2 y $F_{\text{CO}_2} = 200$ mL/min) sobre la serie de catalizadores Cu_2O - XCeO_2 revelaron que la implementación de CeO_2 como promotor es favorable en términos de actividad y selectividad a C_2H_4 . En Figura 1 se muestra que la mejor eficiencia faradaica de C_2H_4 ($\text{FE}_{\text{C}_2\text{H}_4} = 53\%$ a -0.95 V vs RHE) ha sido obtenida utilizando una $j = -250$ mA/cm^2 y contenido de CeO_2 del 5 wt.%. En

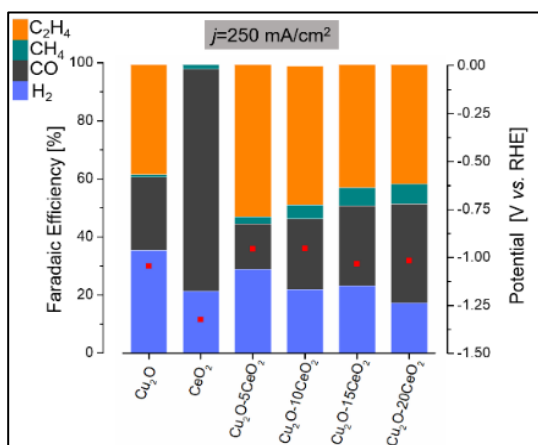


Figura 1. CO_2RR en la serie de Cu_2O - XCeO_2

particular, el incremento del contenido de CeO_2 favorece a la formación de CO y CH_4 . A la $j = -250$ mA/cm^2 , el catalizador $\text{Cu}_2\text{O}-5\text{CeO}_2$, ha mostrado tener una alta estabilidad. Por otro lado, de los resultados de XRD y TEM se ha identificado que incorporar CeO_2 influye en el tamaño de las partículas de Cu_2O , mientras que con el Raman se ha detectado que la introducción de CeO_2 en la estructura de Cu_2O crea modificaciones en la red cristalina y cambia el entorno de oxígeno alrededor de los iones metálicos. Estos hallazgos han permitido concluir que el exitoso desempeño catalítico del $\text{Cu}_2\text{O}-5\text{CeO}_2$ ha sido debido a la formación óptima de sitios defectuosos, que se logró mediante la fuerte interacción entre Cu^+ y Ce^{3+} , en concordancia con los resultados de XPS.

Agradecimientos

El trabajo ha sido financiado por el proyecto PID2019-108136RB-C33 de la Agencia Estatal de Investigación (MCIN/AEI/10.13039/501100011033) y la Beca Postdoctoral Margarita Salas-Universitat de Barcelona.

Referencias

[1] C. A. R. Pappijn et al. 2020. Challenges and Opportunities of Carbon Capture and Utilization: Electrochemical Conversion of CO_2 to Ethylene. Front. Energy Res, vol. 8.

Determinación de la estructura de electrodos generados por electrospray mediante voltametría cíclica

J.J. López Cascales^{a,*}, M. Aguirre Gómez^{a,*}, A. J. Navarro

^a Universidad Politécnica de Cartagena, Dep. Ing. Química y Ambiental, 30203 Cartagena

javier.lopez@upct.es

Abstract

Las pilas de combustible de membrana protónica [1] están ganando una gran relevancia en diferentes sectores como una alternativa a los combustibles fósiles, como puede ser el sector de la automoción.

Uno de los aspectos mas destacados en el proceso de fabricación de los electrodos empleados en estos tipos de pilas, es la optimización del empleo del catalizador, dada su elevada contribución al precio final de este tipo de pilas. En este sentido, la técnica de electrospray [2] está alcanzando una gran relevancia al permitir la optimización en la deposición del catalizador a escala nanométrica y de este modo, aumentar su actividad. Así, mediante la aplicación de un elevado potencial (del orden de kilovoltios) podemos ionizar una disolución catalítica (o tinta catalítica) formando un aerosol, cuyo tamaño de gota es del orden de nanómetros. La Figura 1 muestra un esquema típico del equipo empleado en la generación de dicho aerosol.

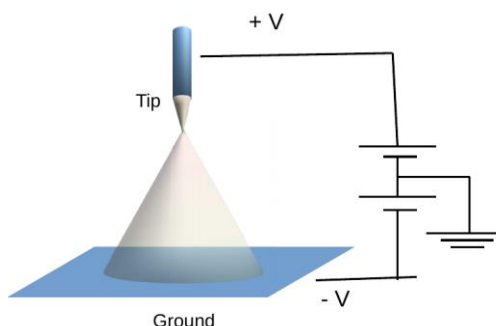


Figura 1: Esquema del procedimiento de deposición por electrospray.

En este trabajo, vamos a exponer como mediante la técnica de voltametría cíclica, podemos determinar de una forma sencilla, el efecto del potencial eléctrico aplicado durante el electrospray a la morfología de la película de electrodo generado, y cual es su efecto en el comportamiento en una pila de combustible tipo PEM.

Referencias

- [1] M. Gomez, A. Navarro, J. Giner-Casares, M. Cano, A. Fernández-Romero, J. Lopez-Cascales, Electrodes based on nafion and epoxy-graphene composites for improving the performance and durability of open cathode fuel cells, prepared by electrospray deposition, Int. J. Hydrog. Energy 47 (2022) 13980-13989.
- [2] A. Varea, O. Monereo, E. Xuriguera, J. Prades, A. Cirera, Electrospray as a suitable technique for manufacturing carbon-based devices, Journal of Physics D: Applied Physics 50 (2017) 315301-315311.

Producción de H₂, vía electroquímica, mediante sustitución de OER en reactores tipo PEM

José Enrique Rodríguez Fernández^{a,*1}, Juan Ramón Avilés Moreno^a, Pilar Ocón Esteban^a

^a Universidad Autónoma de Madrid (UAM), Departamento de Química Física Aplicada, C/Francisco Tomás y Valiente 7, 28049 Madrid, Spain.

^{*1}joseenrique.rodriquez@estudiante.uam.es

La revaloración de biomasa es un prometedor reaprovechamiento energético, en el que materiales naturales como la lignina, verían la luz hacia una segunda vida como aditivo en electrolizadores para producción de H₂.

A lo largo del tiempo y gracias al trabajo de diferentes grupos de investigación[1,2], se ha comprobado que el sobrepotencial de oxidación de compuestos orgánicos es menor en comparación al requerido para la reacción de evolución de O₂ (OER). Dentro de estos materiales se encuentra la lignina, biopolímero residual de la extracción de celulosa en el proceso Kraft. Este material es generado en cantidades ingentes, y a menudo es quemado por su clasificación y tratamiento como residuo.

Varios autores [3] han planteado la competición y/o sustitución de la OER por la reacción de oxidación de lignina (LOR), como alternativa de reducir el sobrepotencial en el proceso de producción de H₂. En este trabajo se plantea el uso de ligninas como aditivo anódico en un reactor de membrana polimérica de intercambio aniónico tipo PEM. El uso de técnicas espectroscópicas y electroquímicas permiten la caracterización de las ligninas empleadas, una comercial y otra procedente de material de poda de la Comunidad de Madrid. Se han utilizado celdas con catalizadores asimétricos: malla de Ni en el cátodo y Pt/C y Pt-Ru/C en el ánodo. Teniendo en cuenta la implantación del proceso a nivel industrial, se han caracterizado los gases producidos por CG-Masas y a diferentes cargas catalíticas. Técnicas amperométricas y potenciométricas son utilizadas en el estudio registrándose aumentos del 200% en la producción de H₂ cuando es empleado Pt-Ru/C a 0.09 mg cm⁻² en el ánodo. Se estudiaron dos electrolitos, NaOH 1M y KOH 1M. La lignina se posiciona como un aditivo prometedor cumpliendo dos puntos principales; la revalorización de un residuo orgánico y la reducción del sobrepotencial, y, por tanto, la reducción de costes energéticos en el proceso de producción de H₂.

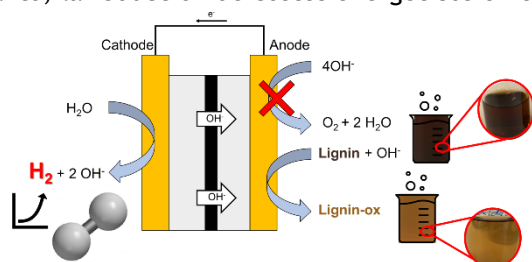


Figura 1. Electro-oxidación de lignina en celda PEM

Agradecimientos (de forma opcional)

A los proyectos P2018/EMT-4344 BIOTRES-CM, PID 2020-116712RBC21 and Madrid y a la red E3TECH-PLUS Research Network (RED2022-134552-T, MICINN/AE. Al ICP-CSIC por las muestras de lignina.

Referencias (de forma opcional)

1. Coutanceau, C.; Baranton, S. Electrochemical Conversion of Alcohols for Hydrogen Production: A Short Overview. *WIREs Energy and Environment* **2016**, *5*, 388-400, doi:10.1002/wene.193.
2. Lamy, C.; Jaubert, T.; Baranton, S.; Coutanceau, C. Clean Hydrogen Generation through the Electrocatalytic Oxidation of Ethanol in a Proton Exchange Membrane Electrolysis Cell (PEMEC): Effect of the Nature and Structure of the Catalytic Anode. *Journal of Power Sources* **2014**, *245*, 927-936, doi:10.1016/j.jpowsour.2013.07.028.
3. Caravaca, A.; Garcia-Lorefice, W.E.; Gil, S.; de Lucas-Consuegra, A.; Vernoux, P. Towards a Sustainable Technology for H₂ Production: Direct Lignin Electrolysis in a Continuous-Flow Polymer Electrolyte Membrane Reactor. *Electrochemistry Communications* **2019**, *100*, 43-47, doi:10.1016/j.elecom.2019.01.016.

Catalizadores bidimensionales libres de metales nobles para la reacción de reducción de oxígeno y evolución de hidrógeno

Elena Pastor

Instituto de Materiales y Nanotecnología, Departamento de Química, Universidad de La Laguna, AP 456, 38206, La Laguna, Santa Cruz de Tenerife, España
*sdelgadb@ull.edu.es

Abstract

El hidrógeno es considerado como un vector energético para la transición hacia un futuro basado en el uso de energías renovables. En este contexto, los electrolizadores permiten obtener H_2 de alta pureza, lo que supondría una gran ventaja para su utilización en pilas de combustible, especialmente las de electrolito polimérico que operan a baja temperatura. Sin embargo, el desarrollo de estos sistemas y su entrada en el mercado quedan condicionados por su elevado coste al utilizar catalizadores basados en metales nobles.

Recientemente, los materiales grafénicos han mostrado su potencial como soporte de electrocatalizadores, con actividades importantes, incluso similares, a las de los materiales basados en platino y otros metales nobles. El dopado de los materiales grafénicos ha resultado ser un método apropiado para modificar y controlar la respuesta electroquímica en reacciones

como la electrorreducción de oxígeno (ORR en pilas de combustible) o la evolución de hidrógeno (HER en electrolizadores). Otros materiales bidimensionales, como los dicalcogenuros de metales de transición y los MXenes, también han mostrado su potencial como catalizadores para estas reacciones, pudiendo modular su actividad mediante el desarrollo de materiales híbridos.

En la presente comunicación se presentará la síntesis y caracterización fisicoquímica de algunos de los materiales mencionados, mostrando su actividad electroquímica hacia la HER y la ORR.

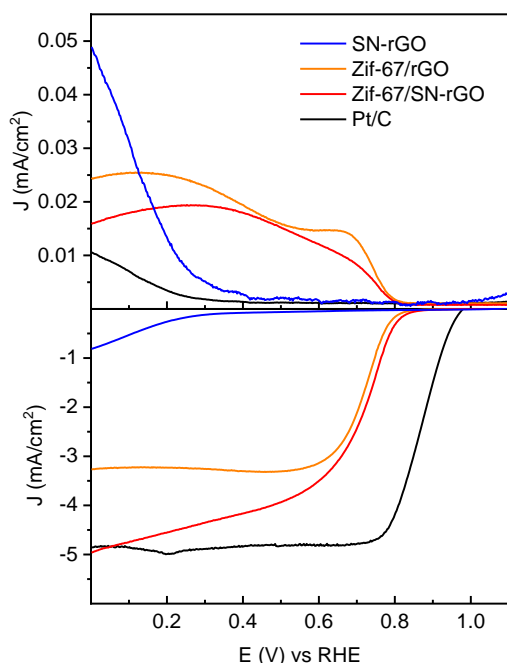


Figura 1. Panel superior: corrientes anódicas asociadas a la detección de H_2O_2 en el anillo de Pt durante las curvas de polarización en estado estacionario para la reducción de O_2 a 1600 rpm en H_2SO_4 0.5 M a 25 °C. Panel inferior: corrientes catódicas registradas en el disco relacionadas con la reacción de reducción de oxígeno. Velocidad de barrido de $0,002\text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$.

Agradecimientos

Este trabajo se ha desarrollado en el marco de los proyectos PDI2020-117586RB-100 financiado por MCIN/AEI/10.13039/501100011033 y ProID2021010098 financiado por la Agencia Canaria para la Investigación, la Innovación y la Sociedad de la Información (ACIISI) del Gobierno de Canarias (cofinanciado FEDER). También se agradece a la Red de Investigación Española E3TECH-PLUS (RED2022-134552-T, MICINN/AEI) la ayuda recibida y al SEGAI-ULL por su colaboración.

Quasi-solid matrices based on ionic liquids for electrochemical reactions

Silvia Mena*, Tehreema Naeem, Iluminada Gallardo, Gonzalo Guirado*

Departament de Química, Universitat Autònoma de Barcelona, 08193, Bellaterra (Barcelona), Spain
silvia.mena@uab.cat; gonzalo.guirado@uab.cat;

Ionic liquids (ILs) are solvents composed by ions, that generally have melting point below 100 °C. The particular and intrinsic properties of ILs (such as room-temperature ionic conductivity, broad electrochemical potential window, fine-tuneability, and thermal stability at high temperature) make them ideal candidates for electrochemistry applications. [1] The use of ILs as electrolytes has been recently explored since they are good candidates for the replacement of non-sustainable conventional organic electrolytes. The use altogether of ILs with polyfluorinated polymers (such as poly(vinylidene fluoride-co-hexafluoropropylene, PVDF-HFP) allow to obtain flexible, conductive, and reusable solid matrixes. Those matrixes, which are commonly defined as ionogels (IGs), [2] are a relatively new class of quasi-solid electrolytes. The use of those electrolytes overcomes some of drawbacks associated with the liquid nature of common electrolytes in practical applications. In this work, we will explore the electrochemical reduction mechanism of p-nitrobenzyl bromide in IG membranes using different electrochemical cells. To our knowledge, this is the first electrosynthesis reported in IG matrixes.

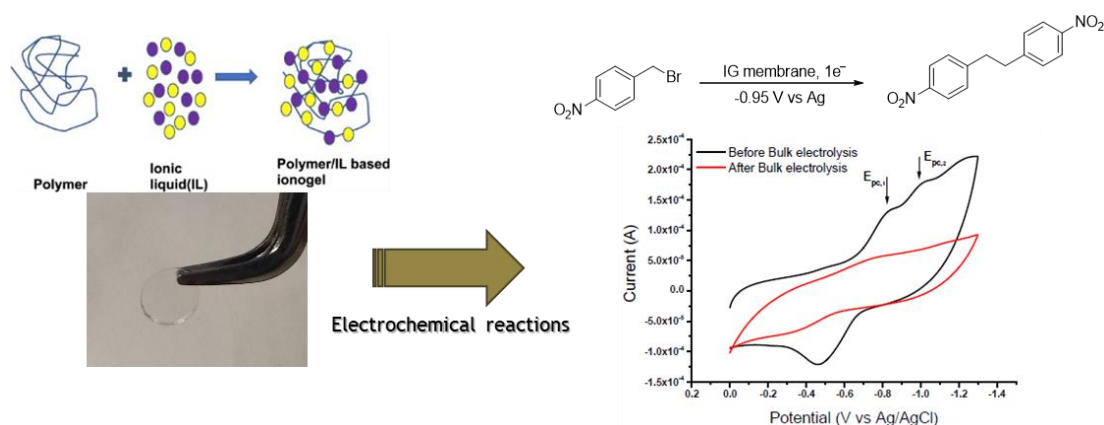


Figure 1. Example of electrochemical reaction in IG membrane based on ILs.

Agradecimientos

The authors thank the Ministerio de Ciencia e Innovación of Spain for financial support through projects PID2019-106171RB-I00, TED2021-130797B-I00, Generalitat de Catalunya (2021 SGR 00052) and Funding from the Spanish E3TECH-PLUS Research Network (RED2022-134552-T, MICINN/AE). S.M. acknowledges support from the Margarita Salas UCM postdoctoral grants funded by the Spanish Ministry of Universities with European Union-funds NextGenerationEU.

Referencias (de forma opcional)

- [1] Tiago, G. A. O., Matias, I. A. S., Ribeiro, A. P. C. & Martins, L. M. D. R. S. *Molecules*, **2020**, 25(24), 5812-5839.
- [2] Santiago, S., Muñoz-Berbel, X., and Guirado, G. J. *Molecular Liquids*, **2020**, 318, 114033-114040.

Sesión de comunicaciones 5

Electroquímica Analítica

Detección amperométrica de tioles en espacio de cabeza utilizando electrodos serigrafiados de carbono modificados con ftalocianina de cobalto (II).

Paula Portugal Gómez ^{a,*}, Olga Domínguez Renedo ^b, M. Asunción Alonso Lomillo ^b

^{a,b} Química Analítica, Facultad de Ciencias, Universidad de Burgos, Pza. Misael Bañuelos s/n, 09001, Burgos, España.

*pportugal@ubu.es

Abstract

El mercado actual del vino exige la elaboración de productos con un perfil sensorial adecuado. Las reacciones físicas y químicas que tienen lugar durante las diferentes etapas de la producción del vino pueden ocasionar defectos organolépticos, entre los que se encuentra el gusto azufrado provocado por la presencia en concentraciones elevadas de tioles. Por ello, su detección es de gran interés para corregir el problema y obtener vinos carentes de defectos [1,2]. En este trabajo se muestra el potencial de los electrodos serigrafiados modificados con ftalocianina de cobalto (II) para la detección amperométrica en espacio de cabeza de etanotiol, como representante de tioles en este tipo de muestras. La determinación en espacio de cabeza evita el contacto directo con la muestra, lo que favorece el análisis en continuo durante las diferentes etapas de la vinificación. En las condiciones óptimas de las variables experimentales, el procedimiento desarrollado se caracteriza por una reproducibilidad del 5% ($n = 5$) basada en las diferentes rectas de calibrado registradas en un rango de concentración entre 9.9 y 82.6 $\mu\text{g/L}$, una capacidad de detección de 12.5 $\mu\text{g/L}$ y un límite de decisión de 6.5 $\mu\text{g/L}$. Una vez estudiada la influencia de diferentes interferentes en la respuesta analítica, estos sensores se han utilizado también para la detección de etanotiol en muestras de vinos blancos y tintos de diferente procedencia.

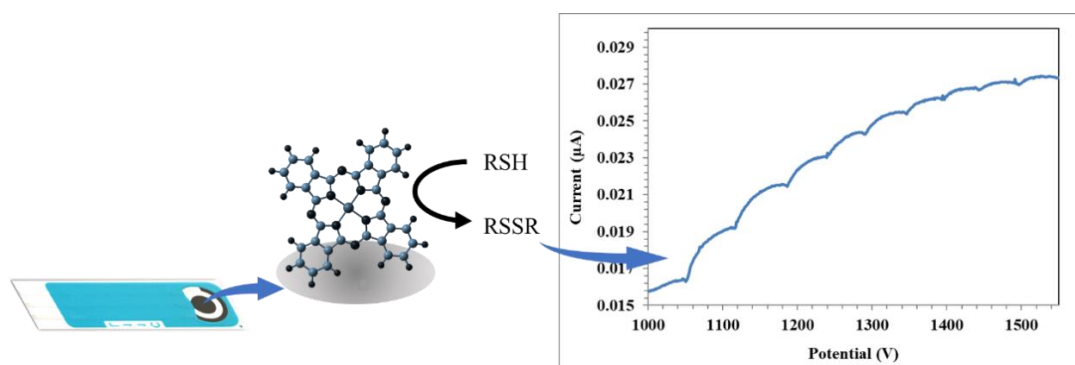


Figura 1. Determinación electroquímica de etanotiol utilizando un CoPc/SPCE.

Agradecimientos

Este trabajo ha sido financiado por la Agencia Estatal de Investigación (PID2020-117095RB-100).

Referencias

- [1] R. Eder, Defectos del vino: reconocimiento, prevención, corrección, Editorial Acirbia, 2006.
- [2] R.S.Jackson, Chemical Constituents of Grapes and wine, wine Sci. (2014) 347-426. <http://doi.org/10.1016/B978-0-12-381468-5.00006-3>.

Electrodos serigrafiados de oro modificados con amino- β -ciclodextrinas para la determinación de pesticida propanil

Claudia Yáñez^{a,*}, Martín Pérez^{a,*}, José F. Marco^b

^a CIPRex, Centro de Investigación de los Procesos Redox, Facultad de Ciencias Químicas y Farmacéuticas, Universidad de Chile, Santiago, Chile

^b Instituto de Química Física Rocasolano, Madrid, España.

*cyanez@ciq.uchile.cl

Los electrodos modificados químicamente muestran nuevas cualidades que pueden aprovecharse con fines analíticos. Esto significa que una modificación adecuada de la superficie puede ayudar en la detección y cuantificación de moléculas específicas. Con base en las propiedades encapsulantes de las ciclodextrinas (CDs), estos compuestos constituyen un grupo atractivo utilizado para modificar superficies. Las CDs son oligosacáridos cíclicos que presentan una forma toroidal con una cavidad hidrófoba y un exterior hidrófilo. Por lo tanto, pueden usarse para incluir en su cavidad selectivamente moléculas orgánicas para formar complejos de inclusión anfitrión-huésped que muestran una alta selectividad molecular.

En este trabajo, nosotros mostramos la preparación y caracterización de electrodos serigrafiados de oro modificados con amino- β -ciclodextrinas, las cuales han sido inmovilizadas a partir de *electrografting* de sales de diazonio, y su aplicación en la determinación del pesticida propanil. Los electrodos fueron caracterizados mediante voltamperometría cíclica (VC), impedancia electroquímica, microscopía de fuerza atómica (AFM) y espectroscopía de electrones generados por Rayos X (XPS). El comportamiento electroquímico de propanil fue estudiado mediante voltamperometría cíclica y de pulso diferencial. Una señal de oxidación se observa sobre el electrodo modificado a 1,16 V, mientras que, sobre el electrodo sin modificar no se observa señal bajo las condiciones y zona de potenciales estudiados (Fig. 1A). Para la determinación de propanil mediante titulación amperométrica con análisis por inyección en flujo (FIA-TA) se aplicó un potencial fijo de 1,115 V vs Ag y un tiempo de estabilización de 1200 segundos. Se prepararon los puntos para cada concentración haciendo diluciones con una solución 90:10 de buffer Britton-Robinson 0,1 M pH 5,0/Acetona, a partir de una solución stock 60 mM de propanil en acetona, desde 50 μ M hasta 1600 μ M (Fig. 1B). Bajo estas condiciones, no se observa respuesta de propanil con el electrodo serigrafiado de oro, mientras que con el electrodo modificado con ciclodextrina se obtiene una respuesta con un comportamiento lineal entre 50 y 700 μ M mostrando una sensibilidad de 16,2 μ A $\cdot\mu$ M⁻¹ y un límite de detección de 3,2 μ M.

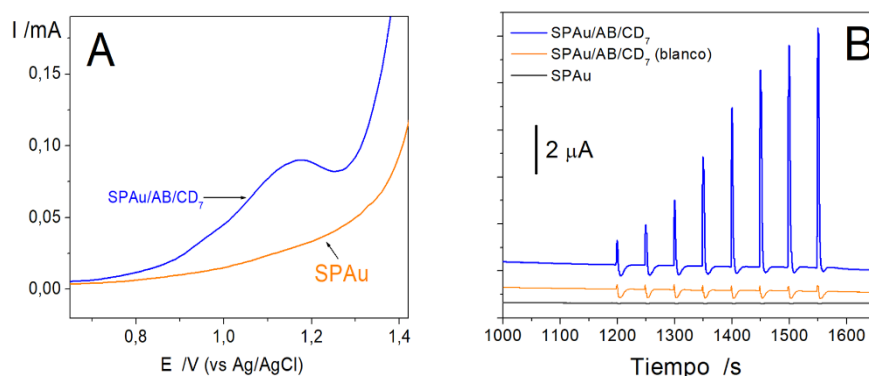


Figura 1. (A) Voltamperograma de pulso diferencial de propanil sobre SPAu y SPAu/AB/CD₇. (B) Amperogramas de propanil, realizados por FIA-TA, utilizando SPAu y SPAu/AB/CD₇.

Agradecimientos: Este trabajo fue financiado por FONDECYT-ANID Chile, proyecto N° 1200592



XLIII Reunión del Grupo Especializado de Electroquímica de la RSEQ (43 GERSEQ 2023)

Ciudad Real, 3-5 Julio 2023

Coge aire... ¡toma hierro!

Paula Esteiro^{a,c,*}, Martín Durán-Abreu^a, Emilio Rosales^b, Marta Calvo Catoira^{c,d} y Elisa González-Romero^{a,*}

^a Departamento de Química Analítica y Alimentaria y ^b CINTECX, - Departamento de Ingeniería Química, Universidad de Vigo, Campus As Lagoas - Marcosende, Vigo, 36310, España

^c Zenda S. A. Lugar La Relva, 36410, O Porriño, España

^d Escuela de Arquitectura y Politécnica, Universidad Europea de Valencia, 46022, Valencia, España

*paula.esteiro@uvigo.es y eromero@uvigo.es

Abstract

La anemia es una enfermedad común en animales y humanos que habitualmente se debe a la deficiencia de hierro, un oligoelemento esencial para la producción de la hemoglobina. El nivel normal de hierro en sangre se encuentra entre 10 - 30 $\mu\text{mol/L}$ y a niveles inferiores, se dispensan suplementos de hierro en la dieta o, en casos graves, se administra vía intravenosa. Actualmente, la concentración de hierro se determina mediante espectrofotometría UV-Vis a 535 nm, previa derivatización con batofenantrolina como ligando para formar el complejo con el hierro. ^[1] Esta metodología tiene algunas limitaciones como el uso de más reactivos y, consecuentemente, el aumento de la producción de residuos. Las técnicas electroanalíticas han demostrado su capacidad para determinar el hierro de forma directa en muestras complejas mediante voltamperometría de redisolución catódica. ^[2] Estas técnicas ofrecen mayores ventajas que la espectrofotometría UV-Vis, entre las que cabe destacar una mayor sensibilidad, selectividad y un tiempo de análisis más corto a consecuencia de la detección directa de hierro, ya que las muestras no suelen necesitar tanto tratamiento de la muestra como con las técnicas ópticas.

El objetivo de este trabajo es demostrar la viabilidad de las técnicas electroanalíticas para la determinación directa de la concentración de hierro en medicamentos. El primer paso ha sido estudiar el proceso electroquímico del sistema redox del hierro sobre electrodos serigrافيados (SPE) por voltamperometría cíclica (CV). Seguidamente, se selecciona la técnica entre las que ofrecen una mayor sensibilidad como son la voltamperometría diferencial de pulsos (DPV) y la voltamperometría de onda cuadrada (SWV), eligiendo los parámetros óptimos como, por ejemplo, el medio electrolítico y pH o el modificador de la superficie del electrodo idóneo para el electroanálisis, ensayándose con diferentes modificadores del tipo nanoestructurado (AuNPs, CNTs, Metales, agentes complejantes, etc). Una vez optimizada la metodología, se determina el hierro en diferentes formulaciones. Los fármacos seleccionados se eligieron con aplicaciones análogas; por ejemplo, uso veterinario o humano para el tratamiento del mismo trastorno. En este trabajo se ha utilizado un potenciostato convencional que ha servido para validar un potenciostato portátil miniaturizado de construcción propia, *Do It Yourself* (DIY). ^[3]

Agradecimientos

Los autores están agradecidos a las Instituciones por el apoyo financiero como el Proyecto PID2020-113667GB-I00 financiado por el Ministerio de Ciencia e Innovación de España MCIN/AEI/10.13039/501100011033. Paula Esteiro agradece a la empresa ZENDAL por su contrato de doctorado.

Referencias

- [1] Baginski, E. S., Foá, P. P., Suchocka, S. M., Zak B. 1969. Rapid Microdetermination of Hemoglobin Iron: Standardization of Hemoglobin. *Microchemical Journal* 14, 293-297
- [2] Croot, P.L., Johansson M. 2000. Determination of Iron Speciation by Cathodic Stripping Voltammetry in Seawater Using the Competing Ligand 2-(2-Thiazolylazo)-p-cresol (TAC). *Electroanalysis*, 12 (8), 565-576
- [3] Lopin, P., Lopin, K. V. PSoC-Stat: A single chip open source potentiostat based on a Programmable System on a Chip. *PLoS ONE* 2018, 7 (13), e0201353- e0201374

Sesión de comunicaciones 5

Workshop

Recuperación por electrodeposición del Sb y Bi presentes en efluentes provenientes del proceso de electrorrefinado del cobre

Lorena Hernández-Pérez^{a,*}, Alejandro Muñoz-Pérez^a, Manuel César Martí-Calatayud^a, Maria Teresa Montañés^a, Valentín Pérez-Herranz^a

^a Grupo IEC, ISIRYM, Universitat Politècnica de València, Camí de Vera s/n, 46022, València, España
*loherpre@upvnet.upv.es

Durante el proceso de electrorrefinado del cobre se generan diversos efluentes residuales como resultado de las impurezas presentes en los minerales de cobre, tales como Sb o Bi. En la electrolisis del cobre se emplean baños de ácido sulfúrico, el cual es recuperado para su reutilización mediante resinas de intercambio iónico que retienen las impurezas presentes en el mismo. Tras varios ciclos de limpieza, las resinas saturadas se regeneran con HCl; obteniéndose un efluente de ácido clorhídrico altamente concentrado que contiene antimonio y bismuto. Debido a la escasez de estos dos metales, resulta necesaria su recuperación de fuentes secundarias. Por ello, en el presente trabajo se plantea la recuperación por electrodeposición del Sb y Bi presentes en la disolución de regeneración de las resinas de intercambio iónico.

Los ensayos de electrodeposición se han llevado a cabo en modo galvanostático aplicando diferentes densidades de corriente, con una duración de 3 horas. Los experimentos se han realizado en un reactor electroquímico de 250 mL, empleando una lámina de cobre con un área de 20 cm² como cátodo, un ánodo dimensionalmente estable (DSA) y un electrodo de Ag/AgCl (3M KCl) como electrodo de referencia. Las concentraciones empleadas son 2.5 mM de Bi, 10 mM de Sb y 6 M HCl, simulando las características del efluente residual.

La Figura 1. a) muestra la conversión relativa alcanzada de ambos elementos en función de la densidad de corriente aplicada. Se observa que, a valores mayores de densidad de corriente aplicada, la cantidad de Sb y Bi depositada es más elevada. En la Figura 1. b) se representa la eficiencia de corriente para los diferentes ensayos. Comparando ambos gráficos, puede notarse que mientras la cantidad electrodepositada aumenta a elevadas corrientes, la eficiencia de corriente disminuye como consecuencia de posibles reacciones secundarias, tales como la formación de hidrógeno o la redisolución de los metales por la generación de Cl₂.

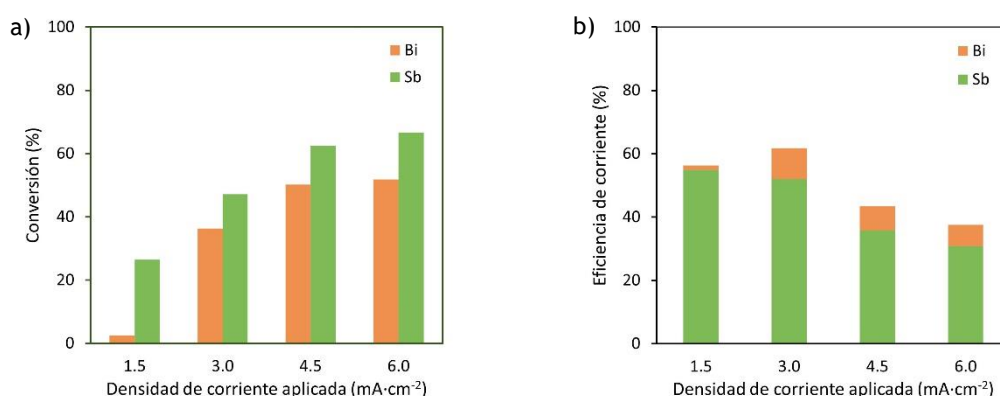


Figura 1. a) Conversión relativa de Sb y Bi en función de la densidad de corriente aplicada. b) Eficiencia de corriente alcanzada en la deposición de Sb y Bi en función de la corriente aplicada.

Agradecimientos

Los autores agradecen la financiación a la Agencia Estatal de Investigación (AEI/10.13039/501100011033) (España) bajo el proyecto PCI2019-103535, a FEDER Una manera de hacer Europa y a la Red Española de Investigación E3TECH-PLUS (RED2022-134552-T, MICINN/AEI).

Inserción de Cs^+ en matrices poliméricas de Azul de Prusia para eliminación de residuos radiactivos.

José J. García Jareño^{a,*}, Jerónimo Agrisuelas^a, César Berna^b, Alberto Escrivá^b Antoni Roig^c,
Francisco Vicente^a

^a Dept. Química-Física, Univ de Valencia, C Dr. Moliner 50, 46100 Burjassot (Valencia)

^b Instituto Universitario de Ingeniería Energética, Univ Politécnica de València, Camino de Vera s/n
46022 Valencia

^c Dept. de Química Física y Analítica, UJI, Av. Vicent Sos Baynat, s/n 12071 Castelló de la Plana

* Jose.J.Garcia@uv.es

Abstract

El Azul de Prusia es un material que presenta gran estabilidad frente al ciclado sucesivo en disoluciones acuosas de metales alcalinos. Por reducción se produce un compuesto incoloro conocido como Sal de Everitt o blanco de Prusia que requiere la inserción de cationes para compensar el defecto de carga positiva. Este intercambio de cationes se ha comprobado que tiene lugar de manera reversible y selectiva[1]. Es posible durante el proceso de generación del azul de Prusia hacer que este material sea más o menos selectivo a algunos cationes alcalinos por su tamaño y esfera de solvatación. Esto hace del azul de Prusia un buen candidato para retener algunos cationes. Las centrales nucleares aunque son cada vez más seguras no están exentas de presentar algún tipo de accidente y desde hace tiempo se trabaja en sistemas de retención durante un escape accidental que incluyen una piscina donde quedarían retenidos algunos de los compuestos radiactivos más peligrosos[2,3]. Se ha estudiado por técnicas electrogravimétricas en corriente continua y corriente alterna la inserción selectiva de Cs^+ en matrices poliméricas de azul de Prusia con el fin de evaluar su posible uso para recuperación selectiva de Cs^+ radiactivo en las piscinas de retención en centrales nucleares[4].

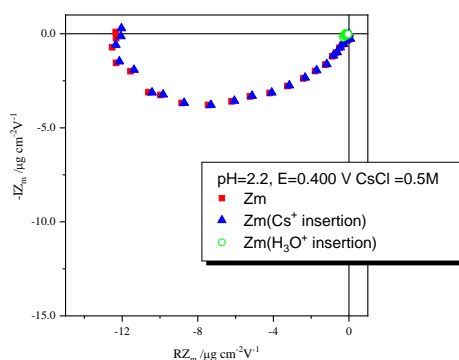


Figura 1. Ac-electrogravimetría de Azul de Prusia en CsCl 0.5 M

Agradecimientos

Funding from the Spanish E3TECH-PLUS Research Network (RED2022-134552-T, MICINN/AEI)

Referencias

- [1] A. Roig, J. Navarro, J.J. Garcia, F. Vicente, Voltammetric study of the stability of deposited Prussian blue films against successive potential cycling, *Electrochimica Acta*. 39 (1994) 437-442.
- [2] R. Catalán, J. Agrisuelas, A. Cuenca, J.J. García-Jareño, A.F. Roig, F. Vicente, Interfacial Role of Cesium in Prussian Blue Films, *J. Electrochem. Soc.* 162 (2015) H727-H733.
- [3] Md.R. Awwal, S. Suzuki, T. Taguchi, H. Shiwaku, Y. Okamoto, T. Yaita, Radioactive cesium removal from nuclear wastewater by novel inorganic and conjugate adsorbents, *Chem. Eng. J.* 242 (2014)
- [4] J.J. Garcia-Jareno, D. Gimenez-Romero, F. Vicente, C. Gabrielli, M. Keddad, H. Perrot, EIS and Ac-Electrogravimetry Study of PB Films in KCl, NaCl, and CsCl Aqueous Solutions, *J. Phys. Chem. B*. 107 (2003) 11321-11330.

Reconstrucción de un MOF de Cobalto Inducida Electroquímicamente para la Oxidación Electrocatalítica de Agua en Medio Alcalino

Inmaculada Márquez,^{a*} Silvia Gutiérrez-Tarriño,^b Arismendy Portorreal-Bottier,^a
Juan José Calvente,^a José Luis del Río-Rodríguez,^b Emilio Roldán,^a Pascual Oña-Burgos,^b
José Luis Olloqui-Sariego^a

^a Departamento de Química Física. Universidad de Sevilla. Prof. García González 1, 41012 Sevilla, España

^b Instituto de Tecnología Química, Consejo Superior de Investigaciones Científicas (UPV-CSIC), Avda. de los Naranjos s/n, 46022 Valencia. España

* imarquez1@us.es

Abstract

Los polímeros de coordinación porosos (conocidos como MOFs por sus siglas en inglés) presentan propiedades muy interesantes para su utilización como electrocatalizadores en reacciones de interés tecnológico.[1] No obstante, recientemente se ha demostrado que estos materiales presentan una baja estabilidad química y electroquímica en medio acuoso. En particular, en medio alcalino y cuando se someten a potenciales muy positivos, la mayoría de MOFs experimentan una transformación parcial o total, dando lugar a una nueva especie que actúa como catalizador real en las reacciones de oxidación química.[2] Estas nuevas especies generadas *in-situ* tienen las ventajas del MOF original y, en algunos casos, dan lugar a centros catalíticos más activos. Sin embargo, el conocimiento de los factores externos e internos que modulan la actividad catalítica de los compuestos resultantes de dicha transformación es escaso.

En el presente trabajo, se ha llevado a cabo una transformación *in-situ* inducida por el potencial de un MOF laminar de cobalto[3,4] en 1M KOH para su utilización como electrocatalizador para la reacción de oxidación de agua. El MOF transformado muestra unos valores de los parámetros cinéticos y termodinámicos muy eficientes para la reacción de evolución de oxígeno, que son superiores a los obtenidos con catalizadores de referencia (IrO₂ y RuO₂) y con oxi-hidróxidos de cobalto. El análisis estructural, mediante espectroscopía fotoelectrónica de Rayos X y espectroscopía Raman, revela que la electroactivación del MOF genera oxihidróxidos de cobalto como componente principal, donde los ligandos orgánicos se encuentran parcialmente coordinados al metal. Se ha demostrado que dicha coordinación parcial de los ligandos tiene un papel clave en las propiedades electrocatalíticas del material.

Un estudio electroquímico y espectroscópico adicional ha puesto de manifiesto que la aplicación de un potencial durante la electroactivación, la naturaleza química de los ligandos y la química coordinativa de los centros metálicos del MOF determinan las propiedades electrocatalíticas de las especies generadas.

Agradecimientos

Los autores agradecen la financiación recibida por parte del Ministerio de Ciencia e Innovación ((RTI2018-096399-A-I00, PID2020-113006-RB-I00, PID2021-126799NB-I00, TED2021-130191B-C41 y TED2021-130191B-C42) y de la Junta de Andalucía (P20 01027 y PYC 20 RE 060 UAL).

Referencias

- [1] Du, J., Li, F., Sun, L. *Chem. Soc. Rev.* **2021**, 50, 2663-2695.
- [2] Liu, Y., Wang S., Li, Z., Chu, H., Zhou, W. *Coord. Chem. Rev.* **2023**, 484, 215117.
- [3] Gutiérrez-Tarriño, S., Olloqui-Sariego, J. L., Calvente, J. J., Minguez-Espallargas, G., Rey, F., Corma, A., Oña-Burgos, P. *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, 142, 19198-19208.
- [4] Gutiérrez-Tarriño, S., Portorreal-Bottier, A., Trasobares, S., Calvente, J. J., Calvino, J. J., Olloqui-Sariego, J. L., Oña-Burgos, P. *Appl. Surf. Sci.* **2023**, 623, 157001.

Valorización de residuos agroindustriales como electrocatalizadoresAida M. Díez^{a,*}, María Bolaños-Vázquez^a, M. Ángeles Sanromán^a, Marta Pazos^a^a Grupo BIOSUV, CINTECX, Universidad de Vigo, As lagoas-Marcosende s/n, España

*adiez@uvigo.gal

Abstract

La electrólisis de agua se basa en la reacción de evolución de hidrógeno (HER) en la cual el agua se reduce en el cátodo para producir H₂ y en la reacción de evolución de oxígeno (OER), donde el agua es oxidada en el ánodo para producir O₂, y cuya cinética constituye una limitación en la mejora de la eficiencia del proceso. Por ello se utilizan catalizadores, que disminuyen el sobrepotencial necesario para que OER y HER tengan lugar. El objetivo de este estudio es obtener un catalizador a partir de un residuo agroindustrial capaz de proporcionar buenos resultados para OER, reduciendo el coste y el impacto medioambiental de los típicos catalizadores de metales nobles.

Para alcanzar este objetivo, se evaluó la utilidad diferentes residuos agroindustriales como precursores para obtener materiales carbonosos (MC) con propiedades catalíticas. Inicialmente, se lavaron, secaron y molieron. Posteriormente, se sintetizaron diversos MC: i) biocharres (BC) en un horno tubular (Aero-360) en atmósfera de N₂ (2 L/min) durante 2 h a 10°C/min a 400°C y 800°C; ii) hidrocharres (HC) mediante síntesis hidrotermal (HTC), introduciendo 8 g de cada residuo en un autoclave de 50 mL, con 40 mL de agua y realizando el tratamiento durante 2 h a 220 °C. De entre todos los MCs sintetizados se observa que los mejores resultados se obtuvieron con el HC de piel de patata, que además generó un pico de preoxidación elevado (28 mA cm⁻² a 200 mV), demostrando su elevada actividad como catalizador. Los BC de pieles de plátano y maíz también presentaron muy buenos resultados (Tabla 1), demostrando que el efecto de la temperatura varía en función del residuo. Así, 800°C resultaron óptimos para las pieles de plátano mientras que las pieles de maíz a 800 °C no llegan a alcanzar los 100 mA en la ventana de potencial fijada, alcanzando sólo valores de 73.9 mA a 0.4830 V.

Tabla 1. Resultados de distintos MC.

MC	Sobrepotencial (V)			Pendiente Tafel (mV/dec)
	10 mA	50 mA	100 mA	
BC-Plátano 400	0.3907	0.3907	0.4653	56.1
BC-Plátano 800	0.3817	0.4210	0.4481	50.4
BC-Maíz 400	0.3877	0.4319	0.4577	54.0
BC-Maíz 800	0.416	0.4659	-	63.2
HC-Patata	0.3620	0.4087	0.4313	51.4

En conclusión, con este trabajo se abre la posibilidad de contribuir a la generación de residuo cero mediante el uso a los residuos agroindustriales para la síntesis de catalizadores de aplicación en las reacciones de generación de H₂.

Agradecimientos

La investigadora Aida M. Díez agradece a la Xunta de Galicia la ayuda económica obtenida (ED481B 2019/091) que financia esta investigación, junto al proyecto CINTECX-CHALLENGE 2023. Los autores agradecen la financiación de la red española de investigación E3TECH-PLUS (RED2022-134552-T, MICINN/AEI) y del Proyecto PID2020-113667GB-I00, financiado por MCIN/AEI/10.13039/501100011033.

PÓSTERS

Temática 1

Electroquímica Analítica

Optimización y caracterización de un sensor amperométrico de NADH

C. Mozo-Mulero^{a,*}, A. N. Martín-Gómez^b, J. Carbajo^a, J. D. Mozo^a

^a Departamento de Electroquímica Aplicada, CCTH, Universidad de Huelva.

^b Departamento de Química, Facultad de Ciencias Experimentales, Universidad de Huelva.

*cristina.mozo@diq.uhu.es

Resumen

La nicotinamida adenina dinucleótido (NADH) es una coenzima que se compone de dos nucleótidos y se encarga de transferir electrones y protones en las cadenas de producción de energía celular a través de la siguiente reacción redox:

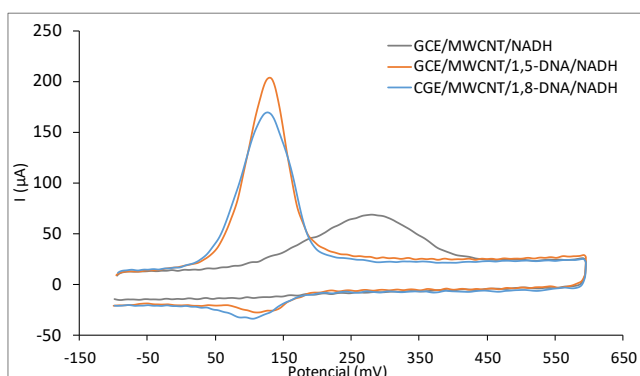
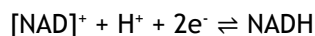


Figura 1. Efecto catalítico de los mediadores quinólicos

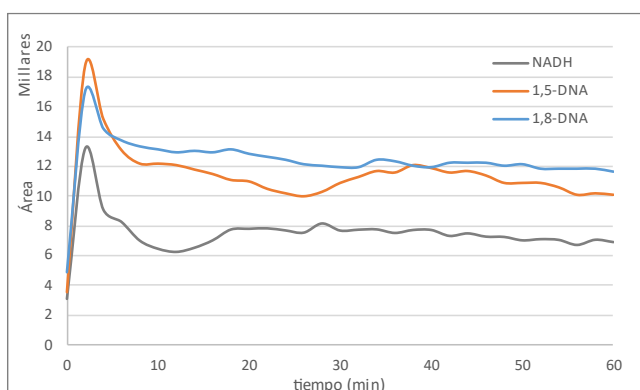
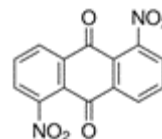


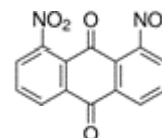
Figura 2. Estabilidad del catalizador en presencia de NADH

Debido a su elevado potencial de oxidación en electrodos de carbono y la contaminación que sus productos de oxidación [1] genera en éstos, es interesante utilizar electrodos modificados con mediadores redox para la detección electroquímica de esta molécula, como por ejemplo moléculas aromáticas con grupos dadores de electrones [2]. En este trabajo se ha estudiado la utilización de diferentes moléculas para catalizar la oxidación del NADH, analizando la estabilidad del efecto electrocatalítico y el rango de trabajo del electrodo modificado CGE/MWCNT/Q (donde Q es 1,5-DNA y 1,8-DNA).

1,5 - Dinitroantraquinona (1,5-DNA)



1,8 - Dinitroantraquinona (1,8-DNA)



Referencias

- [1] M. Santhiago, P. R. Lima, W. de J. R. Santos, A. B. de Oliveira, and L. T. Kubota, "In situ activated 3,5-dinitrobenzoic acid covalent attached to nanostructured platform for NADH electrooxidation," *Electrochim. Acta*, vol. 54, no. 26, pp. 6609-6616, Nov. 2009, doi: 10.1016/j.electacta.2009.06.032.
- [2] J. Urzúa, C. Yañez, J. Carbajo, and J. A. Squella, "Substituted Nitroquinolines Immobilized in Multiwalled Carbon Nanotubes: An Unconventional Voltammetric Experiment," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 165, no. 16, pp. G176-G181, 2018, doi: 10.1149/2.039181jes.



XLIII Reunión del Grupo Especializado de Electroquímica de la RSEQ (43 GERSEQ 2023)

Ciudad Real, 3-5 Julio 2023

Biolubricante de aceite de fritura. Obtención, caracterización y análisis de Propilgalato

Agustina Guiberteau^{a,b,*}, Sergio Nogales^{c,d}, María Jesús Almendro^a, José María Encinar^d

^aDepartamento de Química Analítica. ^bInstituto de Investigación del Agua, Cambio Climático y Sostenibilidad (IACYS). ^cDepartamento de Física Aplicada. ^dDepartamento de Ingeniería Química y Química Física. Universidad de Extremadura. Avda de Elvas s/n 06006 Badajoz.

*aguibert@unex.es

Abstract

La utilización de biolubricantes es una alternativa a los lubricantes derivados de combustibles fósiles, siendo éstos últimos una fuente de contaminación ambiental importante. En las últimas dos décadas hay trabajos publicados en relación con la obtención y caracterización de biolubricantes utilizando diferentes tipos de aceites vegetales o grasas animales mediante doble transesterificación con metanol y un alcohol superior como pentaeritritol. La estabilidad oxidativa es uno de sus grandes problemas asociados tanto al biodiesel como a los biolubricantes, por lo que la adición de antioxidantes sintéticos (PG, TBHQ, BHA...) se hace necesaria para mejorar dicha propiedad [1]. Así pues, el objetivo de este trabajo es la preparación y caracterización de un biolubricante obtenido mediante doble transesterificación con metanol y pentaeritritol utilizando aceite de fritura, establecer la cantidad de antioxidante a añadir (Propilgalato, PG) así como desarrollar un método voltamperométrico para cuantificar el PG que permanece en el biolubricante para diferentes tiempos de tratamiento de oxidación forzada. Como resultado, se obtuvo un biolubricante con un gran rendimiento (> 95 %) y con altos valores de viscosidad y puntos de inflamación y combustión (superando los 200 °C), lo cual son propiedades idóneas para su uso como biolubricante y su almacenamiento con seguridad. Sin embargo, la estabilidad a la oxidación fue relativamente baja (por debajo de las 8 horas), por lo que la adición de antioxidantes sintéticos es necesario, seleccionándose el PG. El PG presenta una onda de oxidación en CV y DPV en el electrodo de carbón vitrificado (GC) y en presencia de surfactante. Se ha estudiado la influencia de variables químicas e instrumentales, así como el establecimiento de los parámetros de calidad. El método de análisis utilizado fue el de la adición estándar para evaluar el contenido de PG en muestras de biolubricantes a diferentes tiempos de oxidación forzada. El método de análisis que se propone es rápido, simple y evita el uso de disolventes orgánicos como en el caso de la cuantificación de PG utilizando HPLC.

Agradecimientos

A. Guiberteau, agradece la financiación del Ministerio de Ciencia e Innovación de España (Proyecto PID2020-112996GB-I00 financiado por MCIN/AEI/10.13039/501100011033) y a la Junta de Extremadura (Proyecto IB20016) co-financiado por Fondos Europeos para el Desarrollo Regional. S. Nogales, y J.M. Encinar, por la Financiación de la Junta de Extremadura y fondos FEDER (GR21139 e IB18028).

[1] Nogales Delgado, S., Guiberteau Cabanillas, A., García Romero, A., Encinar Martín, J.M.; 2022, *Molecules*, 27(24), 8931

Temática 2

Bioelectroquímica

Valorización material y energética de drenaje ácido de mina real mediante la aplicación de sistemas bio-electroquímicos

Yelitza Delgado González, Martín Muñoz, Ester López, Javier Llanos, Francisco J. Fernández-Morales

Departamento de Ingeniería Química, Universidad de Castilla-La Mancha, Avda. Camilo José Cela s/n
13071 Ciudad Real

*yelitza.delgado@uclm.es

Abstract

En el presente trabajo se estudió la recuperación de metales contenidos en el drenaje ácido de mina real, extraído de la mina de San Quintín en Ciudad Real, mediante sistemas bio-electroquímicos [1].

Para realizar la recuperación del metal se empleó un sistema bioelectroquímico configurado como celda microbiana de combustible, Microbial Fuel Cell en inglés, (MFC). Fruto de la operación de la MFC se produjo energía eléctrica a la vez que se redujo Fe^{3+} a Fe^{2+} y se redujo el Cu^{2+} en disolución a Cu^0 , que se recuperó como cobre metálico electrodepositado sobre el cátodo. Una vez se conseguía la recuperación del Cu^0 se cambió a la configuración del sistema bioelectroquímico de MFC a celda microbiana de electrólisis, Microbial Electrolysis Cell en inglés (MEC). Operando en modo MEC se consiguió la recuperación del resto de metales contenidos en el DAM mediante la aplicación de un voltaje menor al teórico, debido a la contribución energética del biofilm creado en el ánodo, lo que permitió la valorización material del resto de metales contenidos en el DAM de un modo más sostenible.

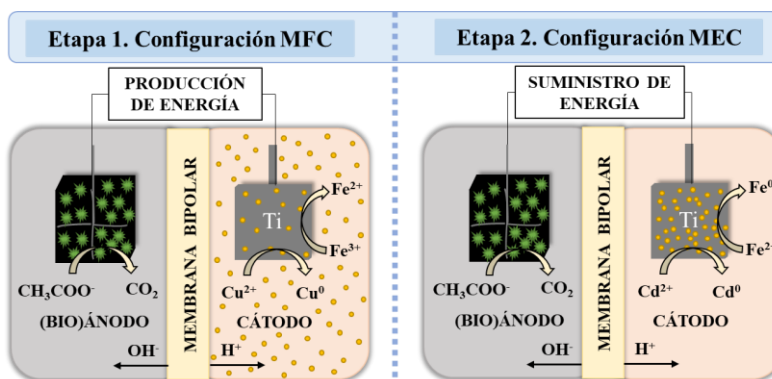


Figura 1. Esquema de las configuraciones MFC y MEC para la valorización del DAM.

En la Figura 1 se muestra un esquema de ambas configuraciones donde se presentan los componentes de las celdas, así como los principales procesos que tienen lugar.

Agradecimientos

Se agradece el apoyo financiero del proyecto SBPLY/19/180501/000254 de la Junta de Comunidades de Castilla-La Mancha y del Ministerio de Ciencia e Innovación de España a través del proyecto PID2019-107282RB-I00.

Referencias

[1] Delgado, Y., Fernández-Morales, F. J., & Llanos, J. (2021). An Old Technique with A Promising Future: Recent Advances in the Use of Electrodeposition for Metal Recovery. *Molecules*, 26(18), 5525.

Development of a non-invasive wearable biosensor device for physiological monitoring of first responders

M. Peña-Díaz^{1,*}, J. Lou-Franco^{1,*}, V. Mora-Sanz¹, X. Fernández-Arguimiro¹, B. Olalde¹, V. Kojić², M. Kostić², M. Štrbac², G. Jobst³, N. Jorgovanovic⁴, V. Ilic⁴, D. Ibáñez⁵, M.B. González-García⁵, P. Fanjul-Bolado⁵, N. Briz¹, G. Bijelić¹

¹Tecnalia, Paseo Mikeletegi 2, 20009 Donostia-San Sebastián, Spain; ²Tecnalia Serbia, Belgrade, Serbia;

³Jobst Technologies GmbH, Engesserstr. 4b, 79108 Freiburg, Germany; ⁴Global Electronic Solutions LTD, Novi Sad, Serbia; ⁵Metrohm DropSens S.L., Vivero Ciencias de la Salud, 33010 Oviedo, Spain.

*marina.pena@tecnalia.com, javier.lou@tecnalia.com

Dehydration, fatigue or stress levels can directly affect the performance of First responders (FRs), endangering their health and that of the people they are helping. To prevent a rapid physiological deterioration that could jeopardize the operational capabilities and safety of first responders, the SixthSense project [1] proposes a novel non-invasive wearable monitoring device for detection of key physiological parameters.[2] In combination with a novel sweat extraction method based on reverse iontophoresis, this sensing technology has shown great potential for real-life applications due to its non-invasive character and remote monitoring capability.

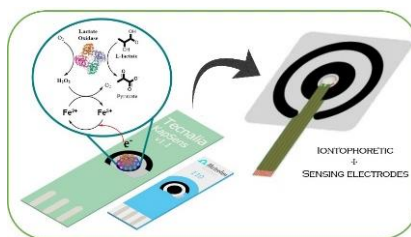


Figure 1. Scheme of the approximation followed from the know-how of state-of-the-art to the non-invasive wearable technology proposed in the SixthSense project.

This work reports the initial results achieved using flexible screen-printed electrodes (SPEs) for lactate and Na⁺ detection, associated with fatigue and dehydration of FRs. The developed electrodes have been benchmarked with commercially available sensors on ceramic substrate showing the same Tafel Slope and linear response in NaCl solution. This confirmed the feasibility of the proposed technology. Sodium (Na⁺) cations are potentiometrically quantified after deposition of a sodium-selective membrane (Na⁺-ISM), and measuring the open circuit potential; Lactate (Lac) is monitored using a commercial lactate oxidase (LOx) layer from MDS through the amperometric response. Furthermore, dehydration is also evaluated by electrochemical impedance spectroscopy (EIS).

The proposed bioanalytical assays have been validated in both ceramic and flexible SPES, as well as by employing reverse iontophoretic extraction and without it, both in a solution and in *in vitro* assays using pig skin. Since FRs deployment takes place in extreme conditions during long periods of time, a new electrode-skin interface that avoids false readouts is needed for Lac enzymatic monitoring. To address this potential issue, different materials were tested as electrode-skin interfaces to prolong the electrochemical performance of the sensor.

The experiments performed to validate the proposed bioanalytical assays have been repeated in the same conditions using the custom-made wearable acquisition system. This sensing technology has shown great potential for real-life applications due to its non-invasive character and remote monitoring capability although several shortcomings still need to be addressed for transcutaneous sweat collection.

References

[1] <https://sixthsenseproject.eu>

[2] A. J. Bandodkar and J. Wang, Trends Biotechnol., 2014, 32, 363-371.



XLIII Reunión del Grupo Especializado de Electroquímica de la RSEQ (43 GERSEQ 2023)

Ciudad Real, 3-5 Julio 2023

Electroquímica directa de citocromo c empleando electrodos modificados con polímeros conductores basados en unidades EDOT

Francisco Huerta^a, María José Sáenz-Espinar^b, Andrés F. Quintero-Jaime^c, Alonso Gamero-Quijano^b, Francisco Montilla^b

^a Dept. Ingeniería Textil y Papelera, Universitat Politècnica de Valencia, Alcoy, Spain

^b Dept. Química Física e Instituto Universitario Materiales de Alicante. Universidad de Alicante. Spain

^c Bernal Institute and Department of Chemical Sciences, University of Limerick, Ireland

*frahuear@upv.es

La comprensión de la transferencia directa de electrones (*Direct Electron Transfer, DET*) a proteínas redox tiene un alto interés, tanto en el estudio fundamental de procesos bioquímicos, como en el desarrollo de aplicaciones en biotecnología. Los procesos de transferencia de carga influyen en el rendimiento de dispositivos biotecnológicos como biosensores electroquímicos o pilas de combustible enzimáticas. Es necesario identificar qué aminoácidos intervienen en las reacciones redox entre proteínas y superficies conductoras. El citocromo c (cyt c) es una proteína modelo para el estudio de reacciones *DET*. Esta proteína redox tiene un papel crucial en procesos de apoptosis celular y en la cadena respiratoria mitocondrial. La *DET* entre cyt c y electrodos sólidos convencionales no es fácil de lograr, ya que el centro hemo redox-activo no está expuesto y se requiere una orientación adecuada sobre la superficie.

Los polímeros conductores son sistemas conjugados con gran versatilidad y biocompatibilidad. El PEDOT -poli(3,4-etilendioxitiofeno)-, uno de los polímeros conductores más biocompatibles, se ha utilizado para promover la *DET* a proteínas, enzimas, bacterias y neuronas. En un estudio previo [1] demostramos que el PEDOT dopado con PSS (poliestirensulfonato), facilita la *DET* al cyt c, con constantes de transferencia heterogénea dos órdenes de magnitud superiores a las obtenidas sobre electrodos convencionales o modificados con SAMs. Este polielectrolito fomenta la orientación adecuada del centro hemo por interacciones electrostáticas con ciertos residuos lisina de la proteína. Sin embargo, debido a que su presencia podría inducir a error en la interpretación de los procesos de transferencia de carga, es necesario profundizar en el conocimiento de las interacciones entre proteína y polímero electroactivo sin la presencia de PSS. Para ello, hemos sintetizado polímeros derivados del tiofeno, PEDOT y PHMeDOT (polihidroximetil-3,4-etilendioxitiofeno) en ausencia de PSS empleando un medio orgánico. Los experimentos espectroelectroquímicos proporcionan información sobre los procesos interfaciales implicados durante la *DET*. Se ha observado que las interacciones hidrofílicas favorecen una correcta orientación del hueco hemo hacia el polímero. Se produce una adecuada transferencia de carga cuando los aminoácidos lisina en posiciones 8, 13, 27, 72, 79, 86 (que se encuentran localizados en torno al grupo hemo) interaccionan con la superficie del electrodo. Al inyectar carga positiva en el polímero conductor, la repulsión electrostática entre proteína y superficie induce una desorción de los grupos lisina, produciéndose un volteo (*flipping*) de la proteína que se manifiesta por un acercamiento de la lámina- β (dominio ubicado al lado opuesto del hueco hemo) hacia la superficie. Este efecto es claro cuando se emplean electrodos modificados con PEDOT. Sin embargo, el electrodo modificado con PHMeDOT presenta mejor interacción con los residuos lisina, lo que inhibe parcialmente el volteo de la proteína. Cuando se alcanzan potenciales suficientemente elevados, específicamente aquellos donde el centro Fe(II) del cyt c comienza a oxidarse a Fe(III), ambos polímeros promueven la transferencia electrónica induciendo una reorientación similar de la proteína.

- [1] S. López-Bernabeu, F. Huerta, E. Morallón, F. Montilla, Direct Electron Transfer to Cytochrome c Induced by a Conducting Polymer, *J. Phys. Chem. C*. 121 (2017) 15870-15879. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.7b05204>.

Temática 3

Almacenamiento y Conversión Electroquímica de Energía

Desarrollo de electrodos con bajo contenido en platino para pila de combustible PEM mediante técnicas avanzadas de spray: Aerosol Jet Printing

María Porcel-Valenzuela^{a,*}, Alejandro Ortega-Murcia^a, Mayte Gil-Agustí^a, Alfredo Quijano-López^{a,b}, Marta García-Pellicer^a

^a Instituto Tecnológico de la Energía (ITE), Avenida Juan de la Cierva, 24, 46980, Paterna, Valencia, España

^b Instituto de Tecnología Eléctrica, Universitat Politècnica de València, Camino de Vera s/n Edificio 6C, 46022, Valencia, España

[*maria.porcel@ite.es](mailto:maria.porcel@ite.es)

Abstract

La necesidad actual de descarbonizar ciertos sectores junto con el creciente uso de energías renovables hacen que el uso del hidrógeno como vector energético esté cada vez más extendido. Las pilas de combustible de membrana de intercambio protónico (PEMFC) son dispositivos electroquímicos capaces de obtener energía a partir de hidrógeno y cuyo único producto es agua y energía en ausencia de emisiones contaminantes. Actualmente se está investigando para el despliegue y desarrollo de esta tecnología, ya que hay que abordar retos como el aumento de la vida útil, disminuir el coste, etc.

El conjunto de electrodos+membrana, es lo que se conoce como MEA, de sus siglas en inglés Membrane Electrode Assembly, es la parte más importante de la celda de combustible. Los electrodos están formados por capas catalíticas compuestas por catalizador, normalmente platino soportado sobre material carbonoso. El platino es un elemento crítico y que presenta un coste elevado.

En este trabajo, se han desarrollado electrodos empleando catalizadores con bajo contenido en platino, para contribuir a la disminución del coste. Además, las capas catalíticas se han depositado, para la obtención de las MEAs, mediante técnicas de spray avanzadas, como es el Aerosol Jet Printing. Se ha conseguido obtener MEAs eficientes y mediante un proceso que permite el escalado en la producción de celdas de combustible a un menor coste.

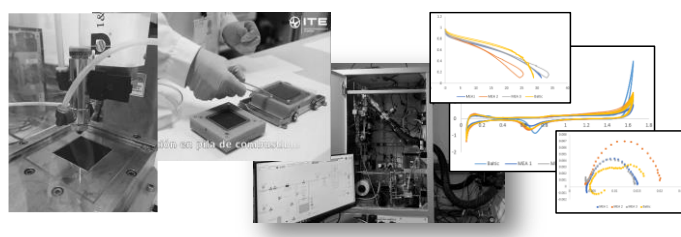


Figura 1. MEAs desarrolladas con bajo contenido en platino para pila de combustible tipo PEM.

Agradecimientos

Road4hydrogen con expediente IMDEEA/2022/36 ha sido cofinanciado por el IVACE y por la Unión Europea a través del FEDER

Referencias

- [1] Kui Jiao, Jin Xuan, Qing Du et al. Designing the next generation of proton-exchange membrane fuel cells. 2021. Nature 595, 361-369.
- [2] J. Sehn, Z. Hu, et al. Platinum based high entropy alloy oxygen reduction electrocatalysts for proton exchange membrane fuel cells. 2023. Materials Today Nano 21, 100282.

Estudio del proceso de mediación en baterías de flujo mediante un nuevo, pequeño y sencillo diseño de celda

David Arnaiz-Gil^{a,*}, Lara Lubian^a, Gimena Marin-Tajadura^a, Edgar Ventosa^{a,b}

^a Departamento de Química, Universidad de Burgos, Plaza Misael Bañuelos s/n, E-09001, Burgos, España

^b ICCRAM, Universidad de Burgos, Plaza Misael Bañuelos s/n, E-09001, Burgos, España

* dag1001@alu.ubu.es

El estudio de las baterías de flujo ha despertado interés debido a su potencial uso como dispositivos de almacenamiento electroquímico de energía para mitigar la intermitencia de las fuentes de energía renovables. Existen diferentes tipos de baterías de flujo, entre ellas, las baterías de flujo acuosas orgánicas destacan por el uso de compuestos electroactivos orgánicos que no solo son abundantes, sino que sus propiedades pueden ser fácilmente ajustables. Sin embargo, este tipo de baterías están limitadas por la solubilidad de las moléculas, lo cual limita mucho la densidad de energía. Para superar esta limitación se han propuesto las baterías de flujo mediadas que se basan en: introducir un sólido electroactivo confinado en los tanques externos que almacena la energía. Las moléculas orgánicas disueltas pasan a actuar como mediadores redox permitiendo el uso de moléculas menos solubles.

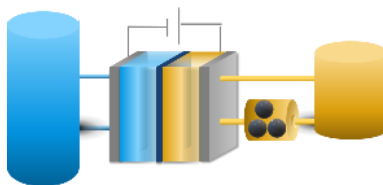


Figura 1. Esquema de una batería de flujo mediada.

El proceso clave en una batería de flujo mediada es la transferencia de carga espontánea y reversible entre el sólido y las especies electroactivas disueltas. Debido a la complejidad y laboriosidad del montaje de este tipo de celdas, la gran cantidad de posibles parejas sólido - mediador redox y, el trabajo que supone el diseño, optimización y desarrollo del sistema de empaquetamiento del material sólido para su acople a la celda de flujo, los avances en este campo están siendo lentos.

En este trabajo, se propone una metodología para estudiar de forma rápida la reversibilidad de la transferencia de carga entre sólido y especie disuelta. Además, dicha metodología requiere pequeñas cantidades de material, lo que es de suma importancia ya que la mayoría de los compuestos no son comerciales. La metodología se basa en una celda filtro prensa estática, que simula un reactor como los usados en las baterías de flujo, pero en un tamaño reducido. El área del reactor electroquímico es de 3 cm², lo que supone que el volumen de disolución de mediador redox disminuye drásticamente, ya que se usa menos de 1 mL. Y la cantidad de material sólido empleado es de en torno a 25 mg. En esta contribución se describirá el diseño de la celda, la preparación y aislamiento eléctrico del sólido y el método de inyección del mediador redox. Se mostrarán resultados utilizando materiales comerciales, así como algún ejemplo de parejas sólido-mediador no comerciales. También se detallarán las limitaciones encontradas en el desarrollo así como ciertas recomendaciones futuras.

Agradecimientos

Este trabajo ha sido financiado por el Ministerio de Ciencia e Innovación y NextGenerationEU (TED2021-131651B-C21), el Fondo Social Europeo (PID2021-124974OB-C22) y el programa European Innovation Council (EIC) bajo el acuerdo de subvención nº 101046742.



XLIII Reunión del Grupo Especializado de Electroquímica de la RSEQ (43 GERSEQ 2023)

Ciudad Real, 3-5 Julio 2023

Electrolitos y electrodos innovadores para una nueva generación de baterías a base de sodio para aplicaciones estacionarias (NABASTAT)

Pablo Hiller^{a,*}, Carmen Miralles^a, Teresa Lana-Villarreal^a, Roberto Gómez^a, José L. Tirado^b

^aInstitut Universitari d'Electroquímica i Departament de Química Física, Universitat d'Alacant, Apartat 99, 03080 Alicante, España

^bInst. Químico para la Energía y el Medioambiente, Depto. de Química Inorgánica e Ingeniería Química, Universidad de Córdoba, Edificio Marie Curie, pl 1, Campus de Rabanales, 14071 Córdoba, España

*pablo.hiller@ua.es

En los últimos años, el continuo crecimiento demográfico ha provocado un incremento tanto en la demanda de energía, como en las emisiones de gases de efecto invernadero. Como consecuencia, se están desarrollando fuentes de energía renovables, que se caracterizan por importantes fluctuaciones y discontinuidades en la generación de electricidad, lo que hace crítica la implementación de sistemas de almacenamiento. En este sentido, las baterías secundarias presentan importantes ventajas como una alta eficiencia de conversión y una respuesta dinámica. En este contexto, las baterías de ion y metal sodio están recibiendo mucha atención ya que el sodio se encuentra entre los elementos más abundantes en la corteza terrestre y pueden ser una alternativa económica a las baterías de ion litio de última generación.

En esta contribución se introducen las líneas generales del proyecto NABASTAT en el que se están desarrollando nuevas baterías a base de sodio para aplicaciones estacionarias a diferentes escalas. El proyecto implica la investigación de nuevos materiales para cátodo, ánodo y electrolito y su compatibilización en una batería completa teniendo como objetivos una energía específica de 300 Wh/kg y mil ciclos de vida. Se están buscando sistemas que minimicen el impacto ambiental y reduzcan costes de producción mediante estrategias que eviten el uso de elementos como litio o cobalto y disolventes contaminantes. Haciendo uso de la experiencia previa de los investigadores de las Universidades de Alicante y Córdoba se está trabajando en el desarrollo de un sistema de batería de sodio con diferentes soportes conductores y materiales inorgánicos para el ánodo y cátodos de naturaleza tanto orgánica como inorgánica. La tecnología seleccionada finalmente será validada a nivel de célula, teniendo como objetivos una eficiencia en energía por encima del 90%, operabilidad en un amplio rango de temperaturas y un coste de 0,05 €/kWh/ciclo.

Los autores agradecen la financiación del proyecto PLEC2021-007779 con título "Electrolitos y electrodos innovadores para una nueva generación de baterías de sodio para aplicaciones estacionarias (NABASTAT)", financiado por MCIN/AEI/10.13039/501100011033 y por la Unión Europea "NextGenerationEU"/PRTR.

Síntesis mecanoquímica de óxidos metálicos $\text{LaMn}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_3$ y su aplicación en la batería recargable Zn-aire

Mario García-Rodríguez^{a,*}, Diego Cazorla-Amorós^b, Emilia Morallón^a

^a Dept. Química Física e Instituto de Materiales, Universidad de Alicante, Ap. 99, E-03080, Alicante, España.

^b Dept. Química Inorgánica e Instituto de Materiales, Universidad de Alicante, Ap. 99, E-03080, Alicante, España.

*mario.garcia@ua.es

Abstract

Para paliar el cambio climático nuestra sociedad debe adoptar fuentes de energía renovable y sostenible. Sin embargo, estas fuentes tienen el problema del suministro intermitente, siendo necesaria la implementación de sistemas de almacenamiento sostenible, como las baterías recargables de Zn-aire. La principal limitación de estos sistemas es la lenta cinética de las reacciones que tienen lugar en el cátodo: la reacción de reducción de oxígeno (ORR) y de desprendimiento de oxígeno (OER), necesitando de electrocatalizadores baratos y bifuncionales. En este trabajo, se propone el uso de materiales basados en óxidos metálicos no nobles de estructura tipo perovskita ($\text{LaMn}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_3$) mezclados con negro de carbón como electrodos bifuncionales para estas baterías. Se proponen los métodos de mecanoquímica para sintetizar los óxidos de perovskita debido a su simplicidad y bajo costo. Los resultados muestran que la molienda en estado sólido es óptima para la obtención de electrocatalizadores activos para la ORR/OER (Fig. 1). Además, se ha demostrado que estos materiales tienen un mejor comportamiento electroquímico en términos de estabilidad en baterías de Zn-aire que los catalizadores comerciales de Pt/C.

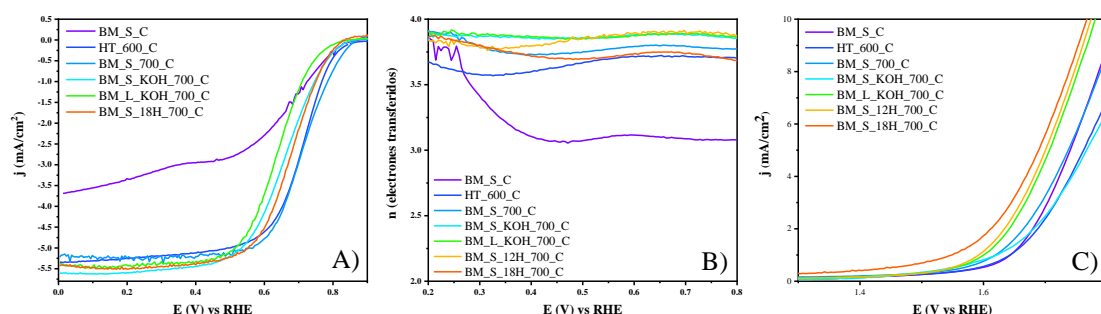


Figura 1. A) LSV de la ORR en 0.1 M KOH saturado con O_2 a 1600 rpm. B) Número de electrones transferido en la ORR. C) A) LSV de la OER en 0.1 M KOH saturado con N_2 a 1600 rpm.

Agradecimientos

Los autores agradecen al proyecto PID2019-105923RB-I00 financiado por MCIN/AEI/10.13039/501100011033 y M. G. R. agradece al Ministerio de Universidades del Gobierno de España por el contrato FPU20/01746.



XLIII Reunión del Grupo Especializado de Electroquímica de la RSEQ (43 GERSEQ 2023)

Ciudad Real, 3-5 Julio 2023

Understanding of the liquid-phase syntheses of $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ sulfide electrolyte

Zachary Warren*, J. Mosa, M. Aparicio, Nataly Carolina Rosero-Navarro

Departamento de Vidrio, Instituto de Cerámica y Vidrio, CSIC, Calle Kelsen 5, 28049, Madrid, Spain

*E-mail: warren@icv.csic.es

Abstract

All solid-state lithium-ion batteries have recently gained significant importance due to the high energy density and safer operating conditions that they offer, as compared to liquid electrolyte batteries. $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ is a promising solid-state electrolyte (SSE) with high conductivity (upwards of 1.5 mS cm^{-1} [1]) and a lower production cost than that of other SSEs. While $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ may be synthesized via solid-phase or liquid-phase process, the latter is preferential due to low processing temperatures, shorter processing times, and the increased controllability of particle size and morphology. Even though the liquid-phase process of $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ is advantageous over the solid-phase process, the understanding of the reaction mechanism is still uncertain under various conditions. It has been shown that by combining precursors in various stoichiometric ratios and various solvents, distinct products will be formed [1]. A liquid-phase process using Li_2S and P_2S_5 with a 74:26 molar stoichiometry, respectively, in acetonitrile was reported to generate $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ with an ionic conductivity of $1.0 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ at 22°C [2]. The same precursors in a 50:50 molar stoichiometric ratio in acetonitrile lead to a $\text{Li}_2\text{P}_2\text{S}_7$ phase, identified as an intermediate product for the further preparation of Li_3PS_4 or $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ [3]. The reaction mechanism of the liquid-phase process is strongly influenced by involved solvents and their precursor interactions. Here, we summarize the mechanism involved in the liquid-phase synthesis of $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ and compare it with different organic solvents and lithium precursors in terms of crystal phase, structure, morphology, and ionic conduction properties.

Referencias

- [1] A. Miura et al., Nature Reviews Chemistry 2019, vol. 3, no. 3., 189-198
 - [2] M. Calpa, et al., RSC Adv 2017, vol. 7, no. 73, 46499-46504
 - [3] M. Calpa, et al., Chemistry of Materials 2020, vol. 32, no. 22, 9627-9632
-

Estudio del efecto de la configuración de electrodo en el proceso de valorización electroquímica de CO₂ a formiato

Guillermo Díaz-Sainz^{a,*}, Kevin Fernández-Caso^a, Manuel Alvarez Guerra^a, Angel Irabien^a

^a Departamento de Ingenierías Química y Biomolecular, Universidad de Cantabria ETSilyT, Avenida de los
Castros s/n, 39005, Santander, España

*diazsg@unican.es

Abstract

La valorización electroquímica de CO₂ a ácido fórmico (HCOOH) o formiato (HCOO⁻) es actualmente una de las opciones tecnológicas más prometedoras para reducir las emisiones de CO₂ y aprovechar los excedentes energéticos en forma de productos químicos de alto valor añadido. En este contexto, el grupo de investigación “Desarrollo de Procesos Químicos y Control de Contaminantes” (DePRO), liderado por el Prof. Angel Irabien del Departamento de Ingenierías Química y Biomolecular de la Universidad de Cantabria, ha estado trabajando en el desarrollo de procesos de conversión electroquímica de CO₂ a HCOOH/HCOO⁻ durante más de una década, utilizando catalizadores basados en Pb, Sn y Bi. A lo largo de este tiempo, se ha demostrado que los catalizadores basados en Bi han obtenido los resultados más prometedores en términos de las diferentes figuras de mérito. No obstante, ha quedado patente, igualmente, que la configuración del electrodo puede jugar un papel fundamental en el rendimiento del proceso [1]. Por lo tanto, el objetivo de esta comunicación es presentar un análisis comparativo y riguroso de los diferentes resultados experimentales obtenidos en nuestros laboratorios (en las mismas condiciones de operación y la misma reacción anódica), utilizando catalizadores de Bi en diferentes configuraciones de electrodo: electrodo de Difusión de Gases (GDE, Gas Diffusion Electrode), electrodo de membrana recubierto de catalizador (CCME, Catalyst Coated Membrane Electrode) y ensamblaje de membrana-electrodo (MEA, Membrane Electrode Assembly) para la conversión electroquímica de CO₂ a HCOO⁻ en un reactor electroquímico de tipo filtro prensa en modo continuo.

En primer lugar, se ha observado que el uso de CCMEs mejora el rendimiento en términos de concentración de HCOO⁻ y consumo de energía en comparación con los GDEs. No obstante, se pueden alcanzar velocidades de HCOO⁻ más altas con los GDEs, ya que permiten operar a densidades de corriente de hasta 300 mA·cm⁻². Sin embargo, es importante destacar que los mejores resultados obtenidos hasta el momento en el grupo de investigación han sido empleando la configuración MEA, que ha permitido alcanzar concentraciones de HCOO⁻ de hasta 337 g·L⁻¹ y Eficiencias Faradaicas cercanas al 90 %, pero trabajando a pequeños valores de densidad de corriente (45 mA·cm⁻²), debido al mejor contacto entre los elementos en el interior del reactor electroquímico [2].

Sin embargo, todavía se requieren esfuerzos adicionales para mejorar los resultados, así como abordar otros aspectos, como la estabilidad de los electrodos, y, al mismo tiempo, continuar con la búsqueda de reacciones de interés en el compartimento anódico del reactor electroquímico.

Agradecimientos

Los autores agradecen plenamente el apoyo económico recibido de la Agencia Estatal de Investigación (AEI) a través de los proyectos PID2019-108136RB-C31, PID2020-112845RB-I00 y PLEC2022-009398 financiado por MCIN/AEI/10.13039/501100011033 y por la Unión Europea Next GenerationEU/PRTR.

Referencias

- [1] Fernández-Caso, K., Díaz-Sainz, G., Alvarez-Guerra, M., Irabien, A. 2023. Electrorreduction of CO₂: Advances in the Continuous Production of Formic Acid and Formate. ACS Energy Lett. 8, 4, 1992-2024.
- [2] Diaz-Sainz, G., Alvarez-Guerra, M., Avila-Bolívar, B., Solla-Gullón, J., Montiel, V., Irabien, A. 2021. Improving trade-offs in the figures of merit of gas-phase single-pass continuous CO₂ electrocatalytic reduction to formate. Chem. Eng. J. 405, 126965.

Temática 4

Electroquímica de Materiales



XLIII Reunión del Grupo Especializado de Electroquímica de la RSEQ (43 GERSEQ 2023)

Ciudad Real, 3-5 Julio 2023

Electrosíntesis de fotocatalizadores híbridos $\text{Cu@Cu}_2\text{O@CuO@CuS}$ -polen para la fotodegradación de antibióticos

Albert Serrà*, Miquel Ortiz, Elvira Gómez

Departament Ciència Materials i Química Física, Universitat de Barcelona, E-08028, Barcelona
Instituto de Nanociencia y Nanotecnología (IN²UB), Universitat de Barcelona, E-08028, Barcelona
*l.huidobro@ub.edu

El uso de bioplantillas es un método prometedor en la síntesis de catalizadores altamente eficientes y sostenibles con morfología y estructura controlada. Este método implica el uso de plantillas biológicas, como proteínas, virus o células, como sustrato/base para depositar materiales inorgánicos. La utilización de bioplantillas puede resultar en una amplia variedad de catalizadores con diferentes coberturas, incluyendo metales, óxidos metálicos y zeolitas, lo que confiere propiedades únicas y una alta actividad catalítica. Los catalizadores obtenidos presentan una alta área superficial, un tamaño de poro controlado y una buena estabilidad, lo que los hace altamente efectivos en reacciones catalíticas en campos como la energía, la remediación ambiental y la síntesis química [1].

El uso excesivo e inadecuado de antibióticos para tratar infecciones bacterianas en humanos y animales, así como en la producción intensiva de carne, ha llevado a la liberación de grandes cantidades de estos compuestos en el medio ambiente. Esta práctica ha tenido graves consecuencias, incluyendo el aumento de la resistencia antimicrobiana, la degradación del ecosistema y altos riesgos para la salud humana. En este contexto, la fotocatalisis ha surgido como una alternativa prometedora a las tecnologías tradicionales de tratamiento de agua.

En este estudio, se utiliza el polen de girasol como base para crear un fotocatalizador híbrido con una estructura compleja de heterounión $\text{polen@Cu@Cu}_2\text{O@CuO@CuS}$. La síntesis involucra una técnica de deposición electroless, recocido térmico y sulfuración para obtener un material eficiente y económico. El proceso comienza con la formación del híbrido de polen@Cu , el cual se somete a un tratamiento térmico para formar una capa protectora de Cu_2O en la superficie. Esta capa protege la capa interna de Cu y actúa como un precursor para el crecimiento de la capa de CuO . Luego, el híbrido se somete a sulfuración para formar una capa de CuS nanométrica que da lugar a la formación del fotocatalizador de heterounión $\text{polen@Cu@Cu}_2\text{O@CuO@CuS}$ [2].

El fotocatalizador híbrido desarrollado demuestra una alta eficacia en la fotodegradación de tetraciclina bajo irradiación de luz visible, superando incluso a los fotocatalizadores de última generación en términos de mineralización y consumo de energía. Esta actividad se atribuye a la formación efectiva de heterouniones similares a cebollas, compuestas por $\text{Cu@Cu}_2\text{O@CuO@CuS}$, lo que redujo la tasa de recombinación y promovió la generación de portadores de carga. Además, la fotocorrosión se reduce significativamente en este proceso.

Agradecimientos

Proyecto PID2020-115663GB-C32 financiado por Ministerio de Ciencia e Innovación/Agencia Estatal de Investigación (MCIN/ AEI/10.13039/501100011033).

Referencias

- [1] Serrà, S.; Artal, R.; García-Amorós, J.; Sepúlveda, B.; Gómez, E.; Nogués, J.; Philippe, L. *Advanced Science* 7 (2020) 1-9. <https://doi.org/10.1002/advs.201902447>.
- [2] Serrà, A.; Gómez, E.; Michler, J.; Philippe, L. *Chemical Engineering Journal* (2020). <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.127477>.

Electrodeposición de aleación FePt en códigos de identificación

Laura Huidobro*, Elvira Gómez, Albert Serra

Departament Ciència Materials i Química Física, Universitat de Barcelona, E-08028, Barcelona
Instituto de Nanociencia y Nanotecnología (IN2UB), Universitat de Barcelona, E-08028, Barcelona
*l.huidobro@ub.edu

La nanotecnología se enfrenta al desafío de desarrollar herramientas de diagnóstico y de distribución de fármacos a escala micro- y nanométrica controladas por estímulos externos, sistemas alineados con los ODS 3 y 9, enfocados en promover la vida saludable y el bienestar, garantizando la innovación sostenible. En esta línea, el desarrollo de materiales biocompatibles que cumplan los requisitos de suministro localizado de fármacos o de herramientas de diagnóstico es uno de nuestros objetivos.

Este trabajo se centra en la preparación por electrodeposición de códigos de identificación, biocompatibles, y sensibles al campo magnético para facilitar su localización. Como material se propone la aleación FePt [1]. Como el platino es un recurso costoso y escaso, se pretenden optimizar las condiciones de electrodeposición, a fin de maximizar el porcentaje de hierro y la estabilidad química del material, manteniendo la respuesta magnética. Dado que su aplicación final exige la funcionalización del material el área efectiva del recubrimiento resulta crucial.

En una primera etapa se analiza, sobre sustratos continuos Si/Ti/Au, el proceso de electrodeposición utilizando disoluciones base Fe(II) y Pt(IV) con una relación Fe(II)/Pt(IV)>>1, en las que se ha incorporado un copolímero a fin de potenciar la mesoporosidad. Los resultados electroquímicos junto con la caracterización morfológica y composicional de los depósitos obtenidos conducen a escoger como disolución de trabajo la disolución con 0,3 M de Fe(II).

Definidas las condiciones de electrodeposición, sobre los sustratos con las máscaras prediseñadas se electrodepositó la aleación utilizando la técnica potenciostática. El espesor del depósito en los códigos se controló ajustando convenientemente la carga depositada.

Completado el proceso de electrodeposición tras eliminar la resina utilizando un disolvente orgánico los códigos se someten a un proceso de liberación, con lo que quedan disponibles para su funcionalización y posterior incorporación en los sistemas de crecimiento celular.

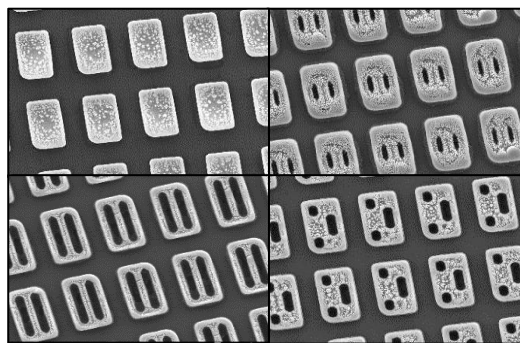


Imagen SEM de los códigos de FePt depositado tras retirar la plantilla de resina.

Agradecimientos

Proyecto PID2020-115663GB-C32 financiado por MCIN/ AEI /10.13039/501100011033.

Referencias

[1] Serra, A., Limón, D., Díaz-Garrido, N., Pérez-García, L., Gómez, E. 2021. Langmuir. 37, 8801-8810



XLIII Reunión del Grupo Especializado de Electroquímica de la RSEQ (43 GERSEQ 2023)

Ciudad Real, 3-5 Julio 2023

From material to application: A colloidal route to fabricate complex 3D energy storage devices by additive manufacturing (AM) technologies

Oxel Urrea Sanchez^{*} A.J Sanchez, B. Ferrari ^a:

^a Instituto de Cerámica y Vidrio, ICV-CSIC

* oxel@icv.csic.es

Evolution in the energy storage field requires the development of more sustainable and efficient high-performance electrochemical storage devices (EESDs). Although the materials have been widely investigated, there is a lack of feedstock development for new additive manufacturing technologies (AM). This work presents the fabrication of high-performance EESDs using a novel colloidal route and disruptive AM technologies. Colloidal processing opens up a range of possibilities when it comes to developing feedstock for AM technologies. The surface modification of the inorganic particles enables the enhancement of polymer/particle interaction in composite materials, the particle charge modification in liquid mediums or the obtention of completely homogenized inorganic precursor mixtures.

On one hand, through the colloidal route, a conductive graphene-based feedstock was developed for material thermal extrusion (MTE) of complex 3D electrodes. The enhanced particle-polymer interaction by the surface modification permits not only the macrostructural design by MTE, but it also allows the microstructural design of the electrode. The printing of different configured electrodes provokes anisotropy on the electrical properties of the final device. Thus, customizable macrostructures and electrical properties are unlocked by employing the developed colloidal conductive feedstock for MTE. On the other hand, a stable suspension with modified surface charge particles was developed for Electrophoretic deposition (EPD) of battery-like particles. Over conductive substrates, homogeneous binder-free coatings were developed by optimizing the electrokinetic parameters of the suspension. Using aeronautical and automotive fields raw materials such as carbon fibers high-performance electrodes were developed. The developed electrodes were used in a probe of concept assembled in a symmetric solid-state full-cell for its mechanical and electrochemical characterization. Moreover, powder feedstock in the form of completely homogenized precursor mixtures can be obtained by colloidal processing. The new generation of devices, besides demanding higher energy and power densities, must be safer and easier to manufacture. In this regard, solid ceramic electrolytes (SCE) have been shown to reduce considerably the risks associated with the use of liquid electrolytes. NASICON precursors mixture was obtained following the colloidal route for solid-state reaction (SSR) optimization. The obtained NASICON powder was then integrated into a hydrogel-based paste and used to print complex sandwich-type electrolytes by Direct ink writing (DIW). The electrolyte was composed of a dense layer impacted between porous patterns. The optimized colloidal NASICON and the design of porous patterns increased and enhanced the electrode/electrolyte interphase improving the electrochemical performance of the device.

Thus, the colloidal stabilization of the electroactive particles allows the preparation of customizable feedstock for AM technologies avoiding rheological issues. Thus, EESDs were fabricated by MTE, EPD and DIW enhancing the electrochemical performance by shaping complex 3D structures and binder-free electroactive coatings.



XLIII Reunión del Grupo Especializado de Electroquímica de la RSEQ (43 GERSEQ 2023)

Ciudad Real, 3-5 Julio 2023

Degradación foto-química de sucralosa acuosa empleando un sistema foto-fenton equipado con cátodos de malla de acero inoxidable modificados con películas nanoparticuladas de TiO_2 y composites $\text{C}|\text{TiO}_2$ para la electro-generación continua de H_2O_2

Juan Manríquez^{a,*}, Laura-Lupita Martínez-Rodríguez^a, Jesús-Israel Valdez-Nava^a, Heidi-Belén Reséndiz-Flores^{a,b}, Erika Bustos^a, José-Alberto García-Melo^b

^aCentro de Investigación y Desarrollo Tecnológico en Electroquímica S.C., Parque Tecnológico Querétaro s/n, Sanfandila, Pedro Escobedo, 76703, Qro., México. ^bUniversidad Tecnológica de Tula-Tepeji, Universidad Tecnológica No. 1000, El Carmen, 42830, Tula de Allende, Hidalgo, México.

*jmanriquez@cideteq.mx

Abstract

Los edulcorantes artificiales no calóricos son sustancias no bioasimilables. Entre estos, la sucralosa es 600 veces más dulce que la sacarosa natural y por ello se consume sin regulación en muchos países. Su persistencia ambiental de 337 días en lodos permite inferir que esta sustancia se considere un “contaminante emergente” [1]. En este trabajo, electrodos de malla de acero inoxidable (ss) se modificaron con películas nanoparticuladas base TiO_2 y composites $\text{C}|\text{TiO}_2$ (C es carbon vulcanTM). Ambos tipos de electrodos se emplearon como cátodos para la electro-generación *in situ* de H_2O_2 (Reacción 1, $\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2$) como precursor en la foto-generación de radicales $\cdot\text{OH}$ (Reacción 2, $\text{H}_2\text{O}_2 + h\nu \rightarrow 2\cdot\text{OH}$) que pudieran degradar sucralosa acuosa en un sistema foto-Fenton [2]. La preparación de cátodos base $\text{C}|\text{TiO}_2$ se realizó mediante depósito electroforético (DEF, 2 V/cm por 40 s) en malla de ss seguido de sinterizado a 450 °C por 1 h en aire. El proceso de DEF se realizó usando suspensiones coloidales acuosas que contenían proporciones masa/masa de $\text{C}|\text{TiO}_2 = 0/100$, 1/100, y 1/10 (la proporción 0/100 corresponde al sistema de TiO_2 sin C). Las Reacciones 1 y 2 se efectuaron en una celda de 2 electrodos que contenía sucralosa acuosa en medio acuoso pH 2 perpetuamente aereado para saturarlo con O_2 gaseoso (flujo volumétrico de 17 mL/s). En todos los casos, un ánodo de Ti grado 2 se sumergió en el medio electrolítico junto con uno de los cátodos $\text{ss}^*|\text{TiO}_2$ o $\text{ss}^*|\text{C}|\text{TiO}_2$. Como control se usó un electrodo de acero con tratamiento térmico a 450 °C por 1h en aire (ss^*) y como fuente de iluminación se empleó una lámpara de 254 nm ($h\nu$ en Reacción 2). Los resultados mostraron eficiencias de degradación de sucralosa del 99.1, 96.8, 91.3, y 88.6% para los cátodos ss^* , $\text{ss}^*|\text{TiO}_2$, $\text{ss}^*|\text{C}|\text{TiO}_2=1/100$, y $\text{ss}^*|\text{C}|\text{TiO}_2=1/10$, respectivamente. Asimismo, los cátodos $\text{ss}^*|\text{TiO}_2$ y $\text{ss}^*|\text{C}|\text{TiO}_2$ tuvieron una durabilidad 3 veces mayor que los ss^* (control), mientras que los electrodos $\text{ss}^*|\text{TiO}_2$ fueron 2 veces más duraderos que los $\text{ss}^*|\text{C}|\text{TiO}_2$. Estas observaciones indicaron que los cátodos tipo $\text{ss}^*|\text{TiO}_2$ y $\text{ss}^*|\text{C}|\text{TiO}_2=1/100$ son fuertes candidatos para construir sistemas foto-Fenton eficientes para la degradación de sucralosa acuosa y con alta viabilidad para la degradación de otros endulzantes artificiales.

Agradecimientos

Los autores agradecen al CONACyT (México) por el financiamiento vía los proyectos No. 258789 y FOINS No. 3838). LLMR agradece al CONACyT por el apoyo a sus estudios doctorales vía la beca No. 1007601.

Referencias

- [1] Xu, Y. y col., 2018, Chem. Eng. J., 353, 626-634.
- [2] Ferreira, G.F. y col., 2015, Int. J. Eng. Technol., 7, 438-444.

Electrolitos sólidos basados en óxido de polietileno libre de flúor para baterías de ion potasio

**Alejandro Ares Dorado^{a,*}, Mennatalla Elmanzalawy^a,
Elizabeth Castillo Martínez^b, Javier Carretero González^a**

^aInstituto de Ciencia y Tecnología de Polímeros (ICTP-CSIC), Madrid

^bDepartamento de Química Inorgánica, Universidad Complutense de Madrid

*alares@ictp.csic.es

Abstract

La transición hacia la descarbonización de la producción energética requiere de sistemas eficientes de almacenamiento de energía debido a la intermitencia de las fuentes de naturaleza renovable. Actualmente las baterías de ion litio son los sistemas preferidos de almacenamiento electroquímico de energía, pero estas baterías requieren componentes escasos, como el cobalto y el propio litio. Por ello es necesario buscar componentes abundantes cuya disponibilidad esté garantizada como el potasio.

Los electrolitos sólidos poliméricos pueden ser una alternativa viable a los electrolitos líquidos orgánicos en baterías de ion potasio, garantizando una mayor seguridad de operación por su menor inflamabilidad y mejorando la estabilidad de la interfase electrodo-electrolito alargando así su vida útil.

En esta comunicación mostraremos como diversos factores intervienen de forma competitiva en la conductividad de electrolitos sólidos poliméricos basados en óxido de polietileno (PEO) y una sal libre de fluor, como es el tetrafenilborato (KBPh₄) (Figura 1). Las muestras con altas concentraciones de sal, a pesar de tener una mayor cantidad de portadores de carga, tienen una conductividad baja debido a la gran interacción de los iones con las cadenas a temperaturas por encima y por debajo del punto de fusión de la fase cristalina del PEO. Por encima de la temperatura de fusión (~65°C), el compuesto pierde su fase cristalina, y los factores que determinan su conductividad son principalmente las interacciones entre las cadenas poliméricas y los iones, por lo que, a bajas concentraciones de sal, se obtienen mayores conductividades (PEO30, 30 moles de óxido de etileno por mol de sal, presenta una conductividad de $1,5 \cdot 10^{-4}$ S/cm, 80°C). En cambio, a temperaturas inferiores al punto de fusión del PEO, la formación de complejos cristalinos PEO/KBPh₄ que sustraen iones de la fase amorfa del PEO y reducen los efectos de entrecruzamiento, permiten una mayor movilidad de los iones, aumentando la conductividad en los electrolitos poliméricos con una mayor concentración (PEO15, $8 \cdot 10^{-6}$ S/cm, 45°C). Estos resultados hacen que los electrolitos poliméricos sean una alternativa a tener en cuenta en el desarrollo de baterías sostenibles de ion potasio de estado sólido.

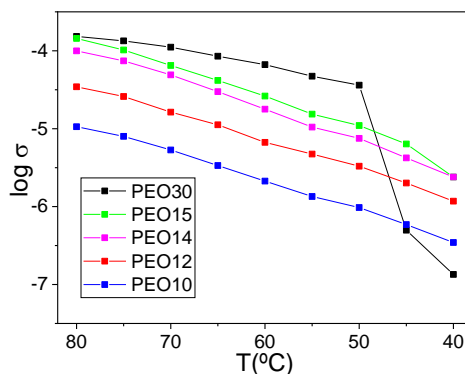


Figura 1. Gráficos tipo Arrhenius mostrando la conductividad iónica de sistemas PEO/KBPh₄

Comportamiento *magnetotérmico* de electrodepósitos de base Ni

Judit Lloreda^{a,b}, Albert Serrà^b, Elvira Gómez^b

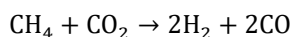
^a Consorci per a la Gestió dels Residus del Vallès Oriental, Camí Ral s/n, E-08401, Barcelona

^b Grup d'Electrodeposició de Capes Primes i Nanoestructures (GE-CPN), Departament de Ciència de Materials i Química Física, Universitat de Barcelona, Martí i Franquès, 1, E-08028, Barcelona

*juditlloreda@ub.edu

Abstract

Producir hidrógeno a partir de fuentes renovables es uno de los retos propuestos para cumplir con el objetivo global de descarbonización. La conversión de biogás (mezcla de CH₄ + CO₂) en hidrógeno contribuye a su valorización energética. Sin embargo, el reformado seco del biogás requiere un alto aporte de energía para alcanzar las elevadas temperaturas requeridas.



$$\Delta G_{278\text{K}} = 170 \text{ kJ/mol}$$

(1)

A fin de reducir el coste económico que conlleva la reacción, se propone el uso novedoso de la *magnetotermia*, técnica que mediante inducción magnética provoca el calentamiento del material, consiguiéndose elevar la temperatura utilizando bajas potencias, lo que supone la reducción del consumo energético.

En una primera aproximación se ha elegido, atendiendo a su carácter ferromagnético, los recubrimientos de níquel y de níquel-cobalto como potenciales catalizadores de la reacción. Dado que se trata de un proceso de catálisis heterogénea, el área efectiva del catalizador es una variable crucial. Como sustratos se han elegido discos de acero inoxidable preparados mediante sinterización, cuya porosidad contribuye al incremento de la superficie donde producirse la reacción, a la vez que permite que el gas circule a su través. El acero seleccionado es resistente a las altas temperaturas y su elevado contenido en ferromagnéticos contribuye, también, al calentamiento por efecto *magnetotérmico*.

Para la preparación de los catalizadores se han utilizado disoluciones de níquel y de cobalto-níquel, ésta última diseñada atendiendo al comportamiento anómalo del proceso [1]. En ambos casos se ha caracterizado el proceso de electrodeposición mediante voltametrías cíclicas, y se han seleccionado los diferentes potenciales de preparación de los depósitos. Con la disolución de CoNi se eligen potenciales que permitan obtener un rango de composiciones de níquel y cobalto, composición que se determina por SEM-EDX.

Realizado el estudio electroquímico, se preparan los recubrimientos y se analiza la influencia de los parámetros de preparación (potencial aplicado y carga depositada) sobre el comportamiento *magnetotérmico* de los catalizadores preparados, registrando las correspondientes curvas de calentamiento a una potencia constante.

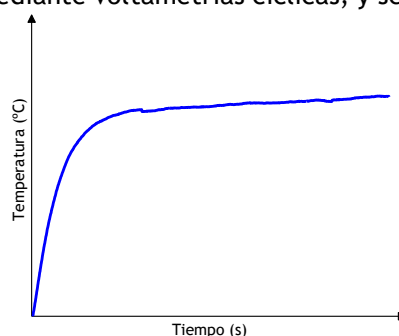


Figura 1. Curva *magnetotérmica*

Agradecimientos

Con el soporte del Plan de Doctorados Industriales del AGAUR-Generalitat de Catalunya (2022 DI 035). Ayuda TED2021-129898B-C22 financiado/a por MCIN/AEI/10.13039/501100011033 y por Unión Europea NextGenerationEU.

Referencias

[1] Vilana, J., Gómez, E., Vallés, E., Applied Surface Science 2016, 360, 816-825.

Comportamiento *magnetotérmico* de electrodepósitos de base Ni

Judit Lloreda^{a,b}, Albert Serrà^b, Elvira Gómez^b

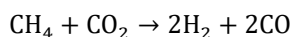
^a Consorci per a la Gestió dels Residus del Vallès Oriental, Camí Ral s/n, E-08401, Barcelona

^b Grup d'Electrodeposició de Capes Primes i Nanoestructures (GE-CPN), Departament de Ciència de Materials i Química Física, Universitat de Barcelona, Martí i Franquès, 1, E-08028, Barcelona

*juditlloreda@ub.edu

Abstract

Producir hidrógeno a partir de fuentes renovables es uno de los retos propuestos para cumplir con el objetivo global de descarbonización. La conversión de biogás (mezcla de CH₄ + CO₂) en hidrógeno contribuye a su valorización energética. Sin embargo, el reformado seco del biogás requiere un alto aporte de energía para alcanzar las elevadas temperaturas requeridas.



$$\Delta G_{278\text{K}} = 170 \text{ kJ/mol}$$

(1)

A fin de reducir el coste económico que conlleva la reacción, se propone el uso novedoso de la *magnetotermia*, técnica que mediante inducción magnética provoca el calentamiento del material, consiguiéndose elevar la temperatura utilizando bajas potencias, lo que supone la reducción del consumo energético.

En una primera aproximación se ha elegido, atendiendo a su carácter ferromagnético, los recubrimientos de níquel y de níquel-cobalto como potenciales catalizadores de la reacción. Dado que se trata de un proceso de catálisis heterogénea, el área efectiva del catalizador es una variable crucial. Como sustratos se han elegido discos de acero inoxidable preparados mediante sinterización, cuya porosidad contribuye al incremento de la superficie donde producirse la reacción, a la vez que permite que el gas circule a su través. El acero seleccionado es resistente a las altas temperaturas y su elevado contenido en ferromagnéticos contribuye, también, al calentamiento por efecto *magnetotérmico*.

Para la preparación de los catalizadores se han utilizado disoluciones de níquel y de cobalto-níquel, ésta última diseñada atendiendo al comportamiento anómalo del proceso [1]. En ambos casos se ha caracterizado el proceso de electrodeposición mediante voltametrías cíclicas, y se han seleccionado los diferentes potenciales de preparación de los depósitos. Con la disolución de CoNi se eligen potenciales que permitan obtener un rango de composiciones de níquel y cobalto, composición que se determina por SEM-EDX.

Realizado el estudio electroquímico, se preparan los recubrimientos y se analiza la influencia de los parámetros de preparación (potencial aplicado y carga depositada) sobre el comportamiento *magnetotérmico* de los catalizadores preparados, registrando las correspondientes curvas de calentamiento a una potencia constante.

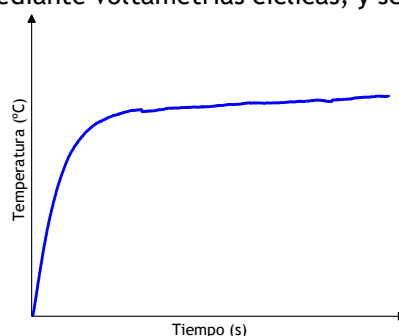


Figura 1. Curva *magnetotérmica*

Agradecimientos

Con el soporte del Plan de Doctorados Industriales del AGAUR-Generalitat de Catalunya (2022 DI 035). Ayuda TED2021-129898B-C22 financiado/a por MCIN/AEI/10.13039/501100011033 y por Unión Europea NextGenerationEU.

Referencias

[1] Vilana, J., Gómez, E., Vallés, E., Applied Surface Science 2016, 360, 816-825.



XLIII Reunión del Grupo Especializado de Electroquímica de la RSEQ (43 GERSEQ 2023)

Ciudad Real, 3-5 Julio 2023

Monocapa Autoensamblada de ácido 3-Mercaptopropiónico (MPA) en Sustratos de Oro. Carga y Organización superficial.

Irene Humanes, Guadalupe Sánchez, Rafael Madueño, Manuel Blázquez, Teresa Pineda
Departamento de Química Física y Termodinámica Aplicada, Instituto Químico para la Energía
y Medioambiente (IQUEMA), Universidad de Córdoba, España
q12hupei@uco.es

Abstract

Las monocapas autoensambladas (SAM) sobre sustratos metálicos han sido ampliamente estudiadas en las últimas décadas. En particular, la formada por el ácido 3-mercaptopropiónico (MPA) sobre oro que, a pesar de ser de cadena muy corta, forma SAM con capas moleculares bien organizadas, tal y como muestran las imágenes de STM [1]. El grupo carboxílico del adsorbato dota a la monocapa de carga superficial negativa que se puede modular con el pH del medio. Recientemente, estas capas están siendo estudiadas como modelo de membrana celular debido a la fácil formación de enlaces de hidrógeno por interacción electrostática con mediadores. En estas monocapas interesa el control de estructuras bien definidas y de la carga superficial para su aplicación en biosensores [2].

Una de las estrategias para caracterizar la modificación de los sustratos es el estudio electroquímico de la desorción reductiva de la SAM sobre electrodo de oro policristalino, en distintas condiciones de acidez o basicidad. En algunos de los estudios reportados en medio alcalino se ha descrito la formación de una fase condensada 2D por efecto de la interacción de los contraiones sobre el adsorbato cargado negativamente. Este comportamiento no observa en otras condiciones del medio. A pesar de estos resultados relevantes persisten aspectos aún no suficientemente explorados en relación con la formación de enlaces de hidrógeno, la interacción de la carga con biomoléculas y la formación de fases condensadas 2D.

En este estudio se abordará la preparación de monocapas MPA-SAM para caracterizar la desorción reductiva en medio ácido, en condiciones de protonación y disociación del grupo carboxílico que muestra características diferentes de la observadas en medio alcalino, donde se ha reportado uno o más picos de desorción reductiva en sustratos de oro. En nuestro estudio se analiza la forma, potencial, densidad de carga y características de los picos de desorción reductiva con varios sustratos de oro como monocristales con planos de base, policristalino y poliorientado para asignar los picos de desorción reductiva con la orientación de la superficie del sustrato y su potencial asignación a fase condensada.

Agradecimientos

Ministerio de Ciencia e Innovación (Project RED2018-102412-T Network of Excellence Electrochemical Sensors and Biosensors), Junta de Andalucía and Universidad de Córdoba (UCO-FEDER-2018: ref. 1265074-2B y Plan Propio, SUBMOD. 1.2. P.P. 2019).

Referencias

- [1] T. Sawaguchi, Y. Sato, F. Mizutani. J. Electroanal. Chem. 507, (2001), 256-262.
- [2] L. Zhang, N. Li, Z. Chen, X. Li, A. Fan, H. Shao. J. Electroanal Chem., 923 (2022) 116790.
- [3] Y. Kitagawa, D. Hobarra, M. Yamamoto, T. Kakiuchi. J. Solid State Electrochem. 12 (2008) 461-469.

Electrochemical oxidation of compounds derived from biomass for the sustainable production of chemicals and hydrogen.

Karol Viviana Mejia Centeno
Universidad de Barcelona
karol.mejiacenteno@hotmail.com

Mentor: Elvira Gómez. Universitat de Barcelona, Martí i Franquès 1, Barcelona, Spain.

Director: Paulina R. Martínez-Alanis and Andreu Cabot. Catalonia Institute for Energy Research (IREC), Sant Adrià de Besòs, 08930 Barcelona, Spain;

La preocupación ambiental por el cambio climático causado por el uso excesivo de desechos orgánicos producidos en el transcurso del tiempo es algo que requiere de mucha atención porque no se tiene signos de desaceleración y es un motivo de alerta mundial. Asimismo, en la búsqueda de cambiar la perspectiva, los residuos orgánicos pueden verse como una fuente valiosa de carbono con un alto potencial de valorización, en lugar de un residuo que deba eliminarse. Sin embargo, las propiedades electroquímicas de estos materiales de carbono, como la conductividad, el área superficial, etc., no son lo suficientemente buenas para las necesidades energéticas de las nuevas tecnologías como supercapacitores, baterías, electrodos de carbono, catálisis, etc., por esta razón, deben mejorarse con el uso de catalizadores apropiados para ayudar a alcanzar el alto rendimiento que se espera de estas aplicaciones energéticas. Un método atractivo para la conversión de derivados de biomasa es la oxidación electroquímica, que trabaja en condiciones estándar de presión y temperatura. La biomasa está compuesta por polímeros como la celulosa, hemicelulosa y lignina los cuales son uno de los principales residuos de biomasa y corresponde del 40 al 60% de sus residuos totales, dependiendo de su origen. Existen dos estrategias para el tratamiento de la lignocelulosa: i) procesamiento de lignocelulosa en su totalidad por vías termoquímicas a altas temperaturas y/o presiones, tales como pirólisis, gasificación o licuefacción, obteniendo mezclas de diferentes compuestos, y ii) fraccionamiento e hidrólisis que permiten realizar un procesamiento selectivo, aprovechando al máximo las propiedades fisicoquímicas de cada fracción, y para obtener productos químicos de gran interés [1], por ejemplo, la lignocelulosa celulosa se puede hidrolizar en azúcares C5-C6, que pueden convertirse en moléculas como alcoholes, glicerol, furanos, ácido levulinico y 5-hidroximetil-2-furfural (HMF) Figura 1. Este proyecto de doctorado se centra en el estudio de diferentes reacciones de oxidación derivadas de la biomasa acoplada a la producción de hidrógeno. Este proyecto tiene como objetivo sintetizar y caracterizar electrodos con nanomateriales de aleación de metales de transición, abundantes y de baja toxicidad, utilizándolos como catalizadores sobre soportes de espuma de Ni/CC. Mostrando resultados de mecanismo para GOR y la oxidación del furfural, de acuerdo con los resultados obtenidos.

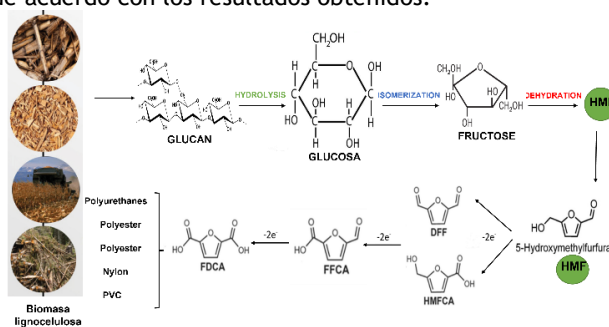


Figura 1. Oxidación electroquímica de 5-(hidroximetil)furfural derivado de biomasa en ácido 2,5-furandicarboxílico

Agradecimientos K. V. M. C, gracias por la beca de la Convocatoria 906 de 2021 para Doctorados en el Exterior ante el Ministerio de Ciencia, Tecnología e Innovación de Colombia. El proyecto que ha dado lugar a estos resultados ha recibido financiación del programa de investigación e innovación Horizonte 2020 de la Unión Europea en el marco del acuerdo de subvención Marie Skłodowska-Curie n.º 801342 (Tecniospring INDUSTRY) y la Agencia para la Competitividad Empresarial de la Generalitat de Cataluña (ACCIÓ).

Referencias

[1] Xu, C., Paone, E., Rodríguez-Padrón, D., Luque, R., Mauriello, F. (2020). Recent catalytic routes for the preparation and the upgrading of biomass derived furfural and 5-hydroxymethylfurfural. Chemical Society reviews, 49(13), 4273-4306

Screen printable Glassy Carbon inks for electrochemiluminescence, ECL, applications.

Pello Nuñez Marinero^{a,*}, Rajendra Kumar Reddy Gajjala^a, Roberto Fernández de Luis^a, Javier del Campo García^{a,b}

^a, BCMaterials, Basque Center for Materials, Applications and Nanostructures. UPV/EHU Parque Científico, E-48940 Leioa, Bizkaia, España

^b IKERBASQUE, Fundación Vasca para la Ciencia, E-48009, Bilbao, España

*pello.nunez@bcmaterials.net

Electrochemiluminescence (ECL) is the emission of light triggered by electrochemical processes. ECL presents important advantages over other analytical methods. Compared to amperometric methods, ECL is not affected by background currents, and its optical setup is simpler than those found in photoluminescence (PL) and fluorescence. Also, the electrochemical nature of ECL provides it with better temporal and spatial control compared with chemiluminescence (CL).

The quality of the ECL signal is strongly dependent on the electrode material. Glassy carbon (GC) is the benchmark material for ECL. However, due to the high cost of this material, its used is restricted to research laboratory environments. The availability of screen-printed glassy carbon electrodes can have a significant impact on the development of new portable ECL systems.

This work presents different screen printable GC inks were made using different kinds of binders and vitreous GC particles. These inks were then used to print electrodes and their electrochemical and ECL properties were studied.

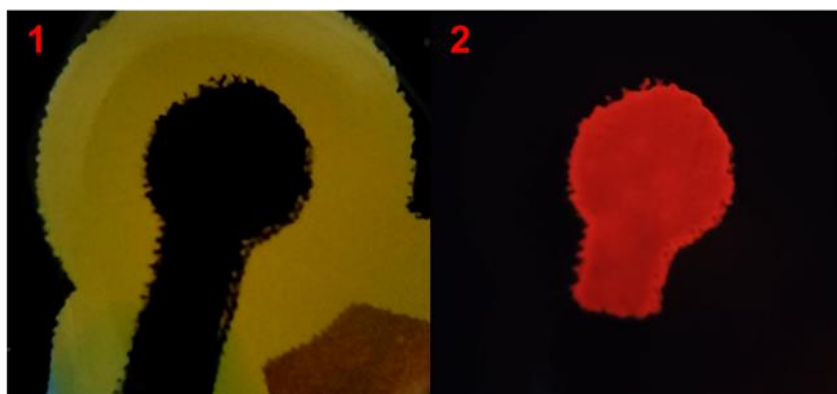


Figure 1. ECL experiments of screen-printed Glassy carbon electrodes in 1M of Ru(bpy)₃, 1 at the start of the experiment, 2 at 1V.

Referencias

[1] A. F. Alba *et al.*, 'Understanding electrogenerated chemiluminescence at graphite screen-printed electrodes', *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 914, no. January, p. 116331, Jun. 2022, doi: [10.1016/j.jelechem.2022.116331](https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2022.116331).



XLIII Reunión del Grupo Especializado de Electroquímica de la RSEQ (43 GERSEQ 2023)

Ciudad Real, 3-5 Julio 2023

El uso de SCEM para estudiar la síntesis de capas de LiFePO_4

Sara Valverde-Pérez^{a,*}, R. Figueroa^a, X. R. Nóvoa^a, D. S. Ramírez-Rico^b, V. Vivier^b

^aEncomat Group, CINTECX, Universidade de Vigo

^bCNRS, Laboratoire de Réactivité de Surface (LRS), Sorbonne Université

*savalverde@uvigo.es

Abstract

La producción de energía y la movilidad son los principales factores responsables del cambio climático. Por ello, los esfuerzos de los gobiernos en la agenda de desarrollo sostenible se centran, entre otros, en aumentar la cuota de vehículos eléctricos. Las baterías de Li-ion representan en la década de 2020 el sistema de almacenamiento de energía de referencia para disminuir la dependencia de los recursos fósiles. En este sentido, las baterías basadas en LiFePO_4 (LFP) representan una tecnología apropiada para la industria del automóvil. El LFP es un material no tóxico, de bajo coste, seguro y altamente reversible como cátodo [1,2].

El contacto eléctrico entre el material activo y el colector de corriente es la principal limitación para aumentar el rendimiento de la célula. El presente trabajo se centra en este aspecto mediante el crecimiento directo de capas de LFP sobre láminas de Fe^0 utilizando métodos electroquímicos. Dado que la lámina de hierro es el colector de corriente, se espera una alta conductividad en la interfase hierro/material activo fosfato. Además, la síntesis se simplifica debido a la ausencia de pasos de mezclado y prensado.

Las capas de conversión se sintetizan por voltamperometría cíclica (CV) entre -0,655 y 1,445 V vs $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{KCl sat.}$ a 10 mV/s. El electrolito empleado es 2,85 M H_3PO_4 + 2,85 M LiOH , por lo que se espera que el Li^+ se incorpore a la capa de fosfato de pasivación. Se utilizó microscopía electrónica de barrido (SEM) para la caracterización morfológica de la capa. Además, se emplearon la espectroscopia de rayos X de energía dispersiva (EDX) y la difracción de rayos X (XRD) para la caracterización química.

El mecanismo de formación de la capa pasiva se estudió mediante la monitorización $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ durante la síntesis utilizando Microscopía Electroquímica de Barrido (SECM). Ajustando la punta a los potenciales de oxidación y reducción del hierro, se pueden detectar las especies Fe^{2+} y Fe^{3+} en el microelectrodo. La monitorización de Fe^{2+} y Fe^{3+} proporciona información sobre la emisión de especies en función del potencial aplicado al sustrato de hierro y del número de ciclos. Este resultado se utilizó para monitorizar la estabilidad química de la película pasiva, que está correlacionada con la inserción efectiva de Li^+ en la capa de fosfato de hierro.

Durante el barrido del potencial anódico, en la zona activa del hierro (entre -0,5 y 0,25 V), la emisión de Fe^{2+} y Fe^{3+} aumentó con el potencial hasta que se produjo la pasivación (caída rápida de la corriente). La relación $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ alcanza su máximo a 0,25 V, donde la tasa de emisión de Fe^{3+} es >20 veces la de Fe^{2+} . A partir del ciclo 20-25, la transición activo-pasivo desapareció en los voltamperogramas que se transformaron progresivamente en un proceso redox reversible. Dicha característica corresponderá sin duda a la inserción/desinserción de Li^+ en la capa de fosfato asociada al proceso redox $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$.

Referencias

- [1] A.K. Padhi, K.S. Nanjundaswamy, J.B. Goodenough, Phospho-olivines as Positive-Electrode Materials for Rechargeable Lithium Batteries, *J. Electrochem. Soc.* 144 (1997) 1188-1194. doi:10.1149/1.1837571
- [2] J. Wang, X. Sun, Olivine LiFePO_4 : The remaining challenges for future energy storage, *Energy Environ. Sci.* 8 (2015) 1110-1138. doi:10.1039/c4ee04016c.

Temática 5

Tecnología e Ingeniería de Procesos Electroquímicos

Configuración de celda en la reducción fotoelectrocatalítica de CO₂

Miguel A. Ortiz*, Carlos Jiménez, Rafael Camarillo, Isaac Asencio, Jesusa Rincón y Fabiola Martínez

Universidad de Castilla-La Mancha, Facultad de Ciencias Ambientales y Bioquímica, Departamento de Ingeniería Química. Avenida Carlos III, s/n, 45071 Toledo, España

*Email del autor: MiguelA.ortiz@uclm.es

El cambio climático es un fenómeno global que se ha acelerado en las últimas décadas debido a la emisión de gases de efecto invernadero, principalmente dióxido de carbono (CO₂), a la atmósfera. El aumento de la concentración de CO₂ está provocando un calentamiento global que tiene consecuencias graves para el clima, el medio ambiente y las sociedades humanas. La fotoelectrorreducción es una técnica prometedora a la hora de reducir estas emisiones de CO₂ y ayudar a mitigar el cambio climático. Su fundamento radica en el uso de un semiconductor que absorbe los fotones generados por una fuente de luz y, asistida por un potencial eléctrico externo, es capaz de producir reacciones en los electrodos de una celda electroquímica para dar lugar a combustibles y otros productos químicos de valor añadido.

En este trabajo, se ha diseñado una celda de fotoelectrorreducción tipo filtro-prensa compuesta por un fotoánodo y un cátodo formados por dos electrodos de difusión de gases separados por una membrana de intercambio de protones. Por la zona anódica se hace circular un anolito acuoso, mientras que en la zona catódica se han probado varias configuraciones que se muestran en la Figura 1. En la configuración a) se disuelve el CO₂ en un catolito antes de introducirlo a la celda, mientras que en la b) el CO₂ se introduce a la celda directamente en fase gas (previamente humidificado). En la configuración c) el CO₂ se introduce en fase gas atravesando el electrodo de difusión de gases y saliendo burbujando junto al catolito.

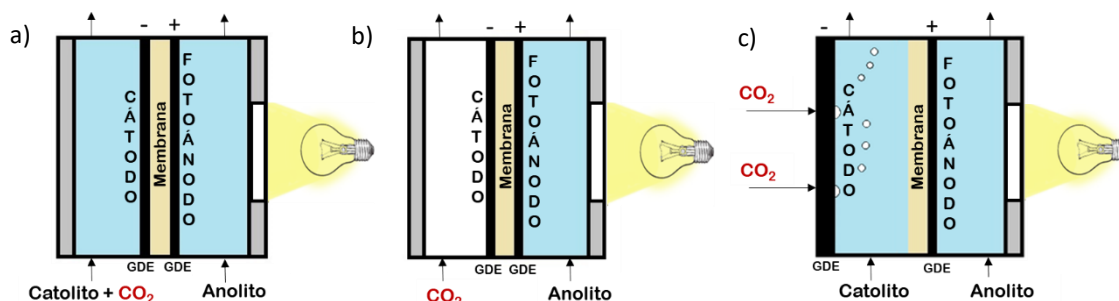


Figura 1. Diferentes configuraciones de celda para la fotoelectrorreducción de CO₂.

En el compartimento fotoanódico el semiconductor absorbe la luz generando pares electrón-hueco que pueden ser utilizados para oxidar agua y producir O₂, mientras que en el compartimento catódico la molécula de CO₂ se reduce gracias a los electrones y protones generados en el fotoánodo y al potencial eléctrico externo suministrado. Para conseguir unas condiciones que simulen la radiación solar se utiliza una lámpara de arco de Xenón equipada con un filtro Air Mass 1.5. El potencial eléctrico se suministra utilizando un potenciostato/galvanostato y la concentración de los diferentes productos gaseosos se analiza mediante un MicroGC (Agilent 990). La fase líquida se analiza utilizando HPLC y un GC equipado con un preconcentrador, cuantificándose así la concentración de los productos líquidos.

Los electrocatalizadores utilizados se sintetizan en medio supercrítico, técnica en la que el grupo tiene una amplia experiencia. Así, se ha sintetizado un catalizador de nanopartículas de cobre depositadas sobre nanotubos de carbono para el cátodo de la celda. Para el fotoánodo se ha utilizado un catalizador comercial de TiO₂.

Agradecimientos

Los autores agradecen al MCIN/AEI/10.13039/501100011033 por el proyecto PID2019-111416RB-I00 y a la Junta de Comunidades de Castilla-La Mancha por el proyecto SBPLY/19/180501 (co-financiado por la Unión Europea a través de FEDER).

Dispositivo no invasivo basado en el monitoreo multiparamétrico de biomarcadores a través del sudor

Valeria Colmena^{a,*}, Jaime Punter^c, Javier Aguilar^c, Genis Rabost^c, Samantha Toinga^c, Albert Alvarez^c, Andrea Fajardo^c, Andrea Cardona^c, Xavier Muñoz^c, Xavier Muñoz-Berbel^b, Gonzalo Guirado^a

^aDepartamento de Química, Universidad Autónoma de Barcelona, 08193, Bellaterra (Barcelona), Spain

^b Instituto de Microelectrónica de Barcelona (IMB-CNM, CSIC), Bellaterra, Barcelona 08193, Spain

^c Onalabs Inno-hub, S.L., Avinguda Parc Tecnològic 3, 08290, Cerdanyola del Vallès (Barcelona), Spain

*Email: v.colmena@onalabs.com

En los últimos años, la medición de los niveles de lactato y deshidratación en deportistas se ha vuelto cada vez más importante para monitorear el rendimiento físico y prevenir lesiones [1]. Los métodos tradicionales para medir estos parámetros a menudo implican procedimientos invasivos. Por lo tanto, el uso de la medición multiparamétrica no invasiva de los biomarcadores del sudor tiene el potencial de revolucionar el campo de la medicina personalizada. En la presente comunicación se expone el desarrollo de un dispositivo no invasivo para la medición simultánea de los niveles de lactato y deshidratación en atletas mediante el análisis del sudor. El dispositivo incorpora un sistema microfluídico que permite la recolección y análisis de muestras de sudor en tiempo real. Además, tiene integrados sensores que monitorean los electrolitos y metabolitos del sudor, así como la frecuencia cardíaca. El dispositivo constituye una alternativa prometedora a los métodos tradicionales para monitorear el rendimiento deportivo, lo que permite mediciones más precisas de parámetros fisiológicos clave.



Figura 1. Esquema del funcionamiento del dispositivo.

Agradecimientos

This work was supported by grants PID2019-106171RB-I00 and 2021 SGR 00052 (Generalitat de Catalunya). V.C. thanks the Generalitat de Catalunya (AGAUR) for his predoctoral “Doctorat Industrial” fellowship (2022 DI 032).

Referencias

[1] Lee, E. C., Fragala, M. S., Kavouras, S. A., Queen, R. M., Pryor, J. L., & Casa, D. J. (2017). Biomarkers in sports and exercise: Tracking health, performance, and recovery in athletes. *Journal of Strength and Conditioning Research*, 31(10), 2920-2937.



XLIII Reunión del Grupo Especializado de Electroquímica de la RSEQ (43 GERSEQ 2023)

Ciudad Real, 3-5 Julio 2023

Influencia de la humedad relativa en el proceso de reducción electrocatalítica de CO₂ en fase gas.

Carlos Jiménez*, Víctor Dato, Rafael Camarillo, Fabiola Martínez, Isaac Asencio y Jesusa Rincón.

Universidad de Castilla-La Mancha, Facultad de Ciencias Ambientales y Bioquímica, Departamento de Ingeniería Química. Avenida Carlos III, s/n, 45071 Toledo, España

*carlos.jimenez@uclm.es

La reducción electrocatalítica de dióxido de carbono (CO₂) es un proceso que ha atraído una atención cada vez mayor en los últimos años debido a su potencial para convertir un gas de efecto invernadero en productos químicos y combustibles útiles. El CO₂ es uno de los principales contribuyentes al cambio climático global, y reducir sus emisiones es crucial para mitigar los efectos del cambio climático.

La reducción electrocatalítica de CO₂ implica el uso de un electrocatalizador para facilitar la conversión de la molécula de CO₂ en otros compuestos químicos, como ácido fórmico, metano o etileno. El proceso consiste en aplicar un potencial eléctrico en una celda electroquímica en cuyo cátodo se hace pasar CO₂. De manera habitual, el CO₂ se burbujea en un electrolito líquido, si bien esta configuración presenta problemas debido principalmente a la baja solubilidad del CO₂ en agua. Una alternativa consiste en introducir el CO₂ en fase gas en la celda electroquímica, por ejemplo, mediante el uso de electrodos de difusión de gases (GDEs) en celdas tipo PEM (polymer electrolyte membrane). Los GDEs son estructuras que contienen una interfase gas/líquido/sólido y un catalizador conductor eléctrico, cuyo objetivo es aliviar las limitaciones en la transferencia de materia hacia la superficie del catalizador. Típicamente están constituidos por una capa de difusión de gases (mezcla de negro de carbón hidrofóbico y una dispersión de teflón) y una capa de reacción (mezcla de partículas de catalizador y un soporte carbonoso).

Una de las variables de operación a las que se debe prestar atención en las celdas que llevan a cabo la reducción de CO₂ en fase gas es la humedad relativa (Higgins y col., 2019). Por un lado, un grado de humedad insuficiente de la membrana daría lugar a la disminución de su conductividad (y a un aumento del potencial de celda y costes energéticos) y por otro, un exceso de agua podría ocasionar los inconvenientes asociados a la reducción de CO₂ en fase líquida (relacionados con su baja solubilidad, como se ha comentado). Sin embargo, el efecto de este parámetro y de otros tales como los caudales de reactivos, la temperatura y el potencial de celda sobre las velocidades de conversión de CO₂ y su eficiencia han sido muy poco estudiados hasta el momento y constituyen una oportunidad para modular su funcionamiento y selectividad (Higgins y col., 2019).

En el presente trabajo se ha analizado la influencia de la humedad de la corriente de CO₂ en fase gas introducida a una celda electrocatalítica tipo PEM con un catalizador de cobre soportado en nanotubos de carbono (Cu/CNT) en la selectividad y velocidad de conversión de CO₂ del proceso. Para ello, el CO₂ se hace pasar por un frasco lavador vacío o con agua a distinta temperatura para controlar su humedad y un medidor de humedad en línea que indica el porcentaje de humedad relativa en cada momento.

Agradecimientos

Los autores agradecen al MCIN/AEI/10.13039/501100011033 por el proyecto PID2019-111416RB-I00 y a la Junta de Comunidades de Castilla-La Mancha por el proyecto SBPLY/19/180501 (co-financiado por la Unión Europea a través de FEDER).

Referencias

[1] Higgins, D., Hahn, C., Xiang, C., Jaramillo, T.F., Weber, A.Z. 2019. Gas-Diffusion Electrodes for Carbon Dioxide Reduction: A New Paradigm. ACS Energy Lett. 4(1) 317-324.



XLIII Reunión del Grupo Especializado de Electroquímica de la RSEQ (43 GERSEQ 2023)

Ciudad Real, 3-5 Julio 2023

Acoplamiento de la reducción electroquímica de CO₂ a formiato con la electrooxidación de glicerol en modo continuo

Kevin Fernández Caso^a, Ailen Peña-Rodríguez^b, Guillermo Díaz-Sainz^a, Manuel Álvarez-Guerra^a, Angel Irabien^a, Vicente Montiel^b, Jose Solla-Gullón^{b,*}

^aDepartamento de Ingenierías Química y Biomolecular, Universidad de Cantabria, Avda. Los Castros, s/n, 39005 Santander, España

^bInstituto de Electroquímica, Universidad de Alicante, Apdo. 99, E-03080 Alicante, España
*jose.solla@ua.es

La reducción electroquímica de CO₂ es una alternativa muy prometedora para reducir simultáneamente las emisiones de CO₂ y producir productos de valor añadido [1]. Entre otros, la producción de ácido fórmico/formiato resulta especialmente atractiva. Aunque ya se han obtenido resultados prometedores en la literatura [2], uno de los enfoques recientes para mejorar el proceso consiste en el uso de una reacción alternativa en el ánodo en lugar de la tradicional reacción de evolución de oxígeno (OER) [3]. En este contexto, en este trabajo se estudia el proceso de reducción electroquímica de CO₂ a formiato y su acoplamiento a la electrooxidación de glicerol a productos de alto valor añadido y en donde ambas semirreacciones operan en modo continuo con un único paso de los reactantes a través del reactor electroquímica. Los resultados obtenidos en el proceso catódico son muy similares a los previamente obtenidos utilizando la OER [4] como proceso anódico y se obtienen concentraciones de formiato de unos 18 g L⁻¹ a 200 mA cm⁻². Además, en el ánodo se alcanzaron simultáneamente producciones prometedoras de dihidroxiacetona (uno de los productos más interesantes que se puede obtener de la oxidación de glicerol) de 196 μmol m⁻² s⁻¹ en la corriente de salida del compartimento anódico [5]. Estos resultados son muy prometedores y pueden contribuir de forma significativa al avance en esta tecnología electroquímica.

Agradecimientos

Los autores agradecen la financiación del Ministerio de Ciencia e Innovación a través de los proyectos PID2019-108136RB-C31 y PID2019-108136RB-C32.

Referencias

- [1] Yuan, L., Zeng, S., Zhang, X., Ji, X., Zhang, S. 2023. Advances and challenges of electrolyzers for large-scale CO₂ electroreduction. *Materials Reports: Energy*, 3(1), 100177.
- [2] Díaz-Sainz, G., Álvarez-Guerra, M., Ávila-Bolívar, B., Solla-Gullón, J., Montiel, V., Irabien, A. 2021. Improving trade-offs in the figures of merit of gas-phase single-pass continuous CO₂ electrocatalytic reduction to formate. *Chem. Eng. J.*, 405, 126965.
- [3] Xu, Z., Peng, C., Zheng, G. 2023. Coupling Value-Added Anodic Reactions with Electrocatalytic CO₂ Reduction. *Chem. Eur. J.* 29, e202203147.
- [4] Díaz-Sainz, G., Álvarez-Guerra, M., García-Cruz, L., Solla-Gullón, J., Montiel, V., Irabien, A. 2019. CO₂ electroreduction to formate: Continuous single-pass operation in a filter-press reactor at high current densities using Bi gas diffusion electrodes. *J. CO₂ Util.* 34, 12-19.
- [5] Fernández-Caso, K., Peña-Rodríguez, A., Solla-Gullón, J., Montiel, V., Díaz-Sainz, G., Álvarez-Guerra, M., Irabien, A. 2023. Continuous carbon dioxide electroreduction to formate coupled with the single-pass glycerol oxidation to high value-added products. *J. CO₂ Util.* 7(2), 102431.

Degradación de tolueno en fase gaseosa empleando un sistema híbrido a base de carbón activado, $\text{TiO}_{2,\text{nt}}$ y luz ultravioleta

Erika Bustos Bustos^{a,*}, Karla Verónica Bolaños Romero^a, Rosa Luz López Carbajal^a, Antonia Sandoval González^{a,b}, Goldie Oza^a, Juan Manríquez Rocha^a, Susana Citraly Gaucin Gutiérrez^a

^a Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico en electroquímica, S.C. Parque Tecnológico Querétaro s/n, 76703, Sanfandila, Pedro Escobedo, Querétaro, México.

^b Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología, CONACyT - CIDETEQ, Parque Tecnológico Querétaro, s/n, Sanfandila, Pedro Escobedo, Qro., 76703, Mexico.

*ebustos@cideteq.mx

Abstract

Actualmente, por las actividades naturales y antropogénicas que se desarrollan en todo el mundo, han incrementado los contaminantes orgánicos volátiles (COVs) en la atmósfera, dentro de los cuales se encuentran los BTEX (Benceno, Tolueno, Etilbenceno, y los isómeros de Xileno), los cuales requieren atención inmediata para ser removidos de la atmósfera. Por tal motivo, en este estudio se evaluaron tres reactores distintos para la remoción de tolueno en fase gaseosa: reactor de adsorción con carbón activado (ACA), reactor para tratamiento electroquímico (TEQ) [1] empleando $\text{TiO}_{2,\text{nt}}$, y reactor fotolítico (F) [2] con luz UV de 253 nm. Inicialmente, se evaluó la eficiencia de cada reactor de manera individual (ACA, TEQ y F) para la remoción de tolueno en fase gaseosa, posteriormente, se acopló un sistema para evaluar su eficiencia en conjunto (ACA+TEQ+F), observando que el sistema acoplado o híbrido fue más eficiente (99.58 %) que los individuales (ACA = 50.29 %, TEQ = 44.38 % y F = 52.71 %), lo cual genera una nueva propuesta para el tratamiento de aire contaminado con tolueno en exteriores y/o interiores.

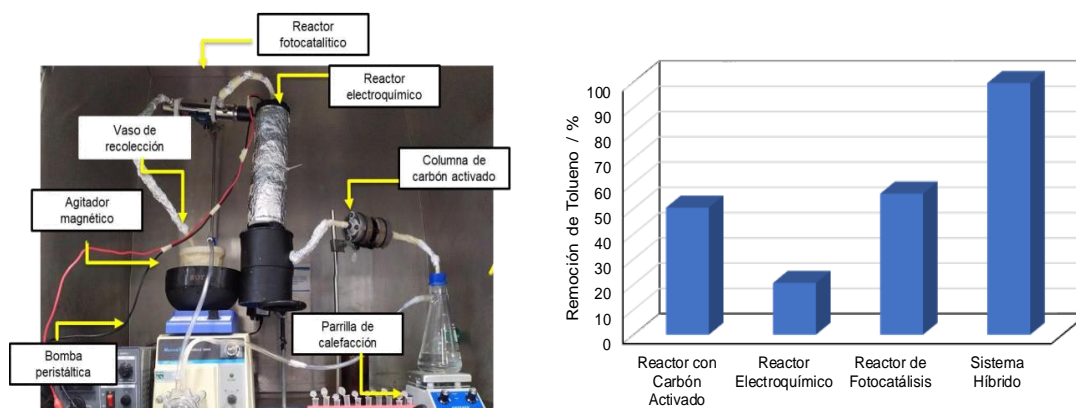


Figura 1. Esquema del sistema híbrido, así como el porcentaje de remoción del tolueno en el mismo y en cada reactor individual: con carbón activado, electroquímico empleando $\text{TiO}_{2,\text{nt}}$, y fotolítico con UV de 253 nm.

Referencias

- [1] Parra, S., Ovarzún, D.P., Núñez, C., Mansilla, H.D., Chiang, G. 2020. Toluene Removal from Air Using a Boron-Doped Diamond Electrode: Electro-oxidation and Mass Transfer Analysis. J. Hazard. Mater. 388, 122059.
- [2] Kikuchi, Y., Fujishima, A., Honda, K. 2014. Toluene Degradation by TiO_2 Photocatalysis Under Weak UV Irradiation: Effects of Water and Ethanol on Reaction Kinetics. Chem. Engin. J. 248, 316-323.



XLIII Reunión del Grupo Especializado de Electroquímica de la RSEQ (43 GERSEQ 2023)

Ciudad Real, 3-5 Julio 2023

Recuperación de cobre de efluentes ácidos de mina mediante electrodiálisis inversa: influencia del número de pares de celda

Yelitza Delgado-González, Martín Muñoz-Morales, Ester López-Fernández, Francisco J. Fernández-Morales, Javier Llanos*

Departamento de Ingeniería Química, Universidad de Castilla-La Mancha, Avda Camilo José Cela s/n
Ciudad Real (España)

*Javier.llanos@uclm.es

Abstract

Debido a la intensa actividad minera que se realiza en todo el mundo, cada vez hay más lugares contaminados por actividades mineras abandonadas, lo que repercute directamente en el uso de estos recursos y supone un riesgo para la salud pública. Los residuos procedentes de actividades mineras abandonadas se clasifican básicamente en cuatro tipos: vertederos, balsas, presas y drenaje ácido de mina (DAM). Los DAM consisten básicamente en corrientes acuosas generadas por la oxidación de residuos minerales y su posterior arrastre por el agua de lluvia y la escorrentía, generando efluentes similares a los contenidos en balsas y presas.

Por otro lado, la tecnología de Electrodiálisis Inversa (RED) permite obtener energía a partir de la mezcla controlada de soluciones con diferente conductividad. En este proceso son necesarias reacciones catódicas y anódicas que permitan convertir el movimiento de iones en una corriente eléctrica externa. En este sentido, históricamente se han utilizado reacciones con bajo sobrepotencial, como las basadas en el par redox hexacianoferrato(III)/hexacianoferrato(II) [1], aunque potencialmente podría dar lugar a la producción de cianuros tóxicos al mezclarse con soluciones ácidas.

En relación con estos temas, nuestro grupo de investigación ha demostrado recientemente que un AMD real podría ser potencialmente valorizado para ser utilizado como solución de par redox en una pila RED. Dentro de estos trabajos previos, se verificó que el sistema puede ser operado con soluciones sintéticas que imitan la composición de un AMD real, evaluando el papel del material catódico. A continuación, también se comprobó que era posible operar el stack RED con AMD real, obteniendo una densidad de potencia máxima tan sólo un 5,5% inferior a la registrada con la solución sintética. Basándose en estos resultados previos, en el presente trabajo se incrementó el número de pares de celdas de 20 a 40, estudiando la influencia del tamaño de la pila RED en la producción de energía y la potencial recuperación de los metales pesados del residuo bruto. Como principal resultado, se comprobó que es posible recuperar cobre metálico en la superficie del cátodo cuando se opera con 40 pares de celdas, debido al aumento del potencial generado. La recuperación de cobre fue comprobada por SEM-EDX, demostrando que la técnica RED podría ser potencialmente utilizada tanto para recuperar cobre del AMD real como para producir energía simultáneamente.

Agradecimientos

Los autores agradecen la financiación de la Junta de Comunidades de Castilla la Mancha y del Ministerio de Ciencia e Innovación por los proyectos SBPLY/21/180501/000058, SBPLY/19/180501/000254 y TED2021-131810A-I00.

Referencias

[1] J. Veerman, M. Saakes, S.J. Metz, G.J. Harmsen, Reverse electrodialysis: Evaluation of suitable electrode systems, *Journal of Applied Electrochemistry*, 40 (2010) 1461-1474.



XLIII Reunión del Grupo Especializado de Electroquímica de la RSEQ (43 GERSEQ 2023)

Ciudad Real, 3-5 Julio 2023

Electrocrystalización por Difusión de Gas: De la Investigación Fundamental a la Escala Piloto, Transformando Ideas en Realidades Industriales Innovadoras

Luis F. Leon-Fernandez^{a,*}, Omar Martinez-Mora^{a,b}, Ramin Rabani^{a,c}, Jan Fransaer^b, Xochitl Dominguez-Benetton^{a,**}

^a Separation and Conversion Technologies, VITO, 2400 Mol, Belgium

^b Department of Materials Engineering, KU Leuven, 3001 Leuven, Belgium

^c Current affiliation: Department of Iron and Steelmaking, Centre for Research in Metallurgy, 4000 Liège, Belgium

luis.leon@vito.be*; xoch@vito.be**

La electrocristalización por difusión de gas (GDEx) es una tecnología electroquímica que permite recuperar metales en forma de (hidr)óxidos o en estado de valencia cero, formando nanopartículas (NPs) [1]. El dispositivo electroquímico utilizado para llevar a cabo GDEx incluye un electrodo de difusión de gas (GDE) utilizado como cátodo, que permite la percolación de un gas que será reducido electroquímicamente dentro del electrodo poroso. Esto resulta en la formación de especies oxidantes o reductoras, dependiendo del gas suministrado [1, 2].

GDEx se evaluó inicialmente utilizando efluentes sintéticos con el objetivo de comprender su funcionamiento en detalle (e.g., mecanismos y cinéticas de reacción). Se realizaron estudios utilizando modelos multifísicos para analizar el proceso. Los resultados obtenidos revelaron una distribución desigual de la velocidad del fluido en las cámaras anódicas y catódicas, lo que resultó en la presencia de áreas inactivas, acumulación de partículas y una distribución no uniforme de la densidad de corriente en el electrodo de difusión de gas. Teniendo en cuenta estos hallazgos, se mejoró el diseño del reactor para optimizar la fluidodinámica.

GDEx se probó exitosamente tanto en operación continua como discontinua utilizando efluentes reales, incluyendo corrientes de proceso proporcionadas por Johnson Matthey y lixiviados de productos al final de su ciclo de vida que contienen metales preciosos, logrando su recuperación selectiva. Actualmente, el proceso se encuentra en fase de escalado, desarrollando una unidad GDEx (stack de celdas más periféricos) capaz de producir 2 kg de metales del grupo del platino (PGMs), 10 kg de plata (Ag) y 0,5-1 kg de oro (Au) a partir de catalizadores de automóviles gastados, paneles fotovoltaicos (PV) y residuos de equipos eléctricos y electrónicos (WEEE), respectivamente.

Referencias

- [1] O. Martinez-Mora, G. Pozo, L. F. Leon-Fernandez, J. Fransaer, and X. Dominguez-Benetton, "Synthesis of platinum group metal nanoparticles assisted by CO₂ reduction and H₂ cogeneration at gas-diffusion electrodes," *RSC Sustainability*, vol. 1, no. 3, pp. 454-458, 2023.
- [2] L. F. Leon-Fernandez, A. Caballero-Ortiz, O. Martinez-Mora, J. Fransaer, and X. Dominguez-Benetton, "Mechanism and kinetics of gold recovery and Au nanoparticle synthesis by Gas-Diffusion Electrocrystallization (GDEx)," *Electrochimica Acta*, vol. 460, pp. 142592, 2023/08/20, 2023.



This project has received funding from the European Union's Horizon 2020 research and innovation programme under grant agreement No 958302.

Electrolisis de Agua de Mar: Depósito Electroasistido de Minerales para Captura de CO₂

María J. Sáenz-Espinar^{a,*}, Salma Hafed-Khatiri^a, Catalina Farcas^a, Laura Hernández-Coves^a,
Francisco Huerta^b, Francisco Montilla^a

^a Departamento de Química Física e Instituto Universitario de Materiales de Alicante (IUMA), Universidad de Alicante, Carretera San Vicente s/n, 03690, Alicante, Spain

^b Departamento de Ingeniería Textil y Papelera, EPS Alcoy, Universitat Politècnica de Valencia, Plz Ferrándiz y Carbonell 1, 03801 Alcoy, Spain

*mariajose.saenz@ua.es

Abstract

Se presenta un método de captura de CO₂ basado en un proceso electroquímico que acelera la disolución del dióxido de carbono y su transformación en iones carbonato mediante un cambio local del pH en electrodos polarizados como cátodos. Los iones carbonato favorecen el crecimiento de depósitos minerales en el medio marino en presencia de cationes metálicos, como Ca²⁺, Sr²⁺ o Mg²⁺, al formar sus respectivos carbonatos insolubles. Se ha estudiado el comportamiento de distintos electrodos de trabajo en agua de mar sintética empleando la voltametría cíclica. Se ha electrolizado agua de mar en un sistema cerrado de 30 L y se ha determinado cómo afecta este proceso a sus parámetros químicos: salinidad, pH, alcalinidad, concentración de calcio, magnesio, carbonatos, bicarbonatos y CO₂(aq). Diversas electrolisis se han desarrollado empleando electrodos comerciales de grafito y aplicando densidades de corriente entre 0.05-5.0 mA cm⁻². Estas medidas se han realizado en el acuario marino de investigación (con una capacidad de 1 m³) del Grupo de Electrocatálisis y Electroquímica de Polímeros (GEPE) de la Universidad de Alicante (fig. 1). Se ha determinado el efecto de las condiciones electroquímicas en la composición y propiedades de los depósitos. Se ha estudiado sistemáticamente el efecto de la corriente aplicada en relación con la eficiencia electroquímica del depósito, sus propiedades morfológicas, composición química y estructura cristalográfica. Se observa que corrientes bajas favorecen el crecimiento de depósitos de carbonato de calcio en forma de aragonito mientras que corrientes elevadas producen depósitos de brucita (hidróxido de magnesio).



Figura 1. (Izquierda) Acuario marino de investigación con capacidad de 1000 L del GEPE en la Universidad de Alicante. (Derecha) Imagen de detalle del acuario.

Agradecimientos

Investigación financiada por el Ministerio de Ciencia e Innovación (PDC2021-120884-I00 and TED2021-129894B-I00), Generalitat Valenciana (Plan Complementario en Ciencias Marinas Thinkinazul, GVA-THINKINAZUL/2021/015) y European Union NextGenerationEU (PRTR-C17.I1).



XLIII Reunión del Grupo Especializado de Electroquímica de la RSEQ (43 GERSEQ 2023)

Ciudad Real, 3-5 Julio 2023

Tratamiento de microplásticos mediante oxidación electroquímica

Rubén Rodrigo, Paula Vilaplana, Javier Molina, Jose Antonio Bonastre, Francisco Cases*

*Email del autor: fjcases@txp.upv.es

Departamento de Ingeniería Textil y Papelera, Escuela Politécnica Superior de Alcoy, Universitat Politècnica de València, Plaza Ferrándiz y Carbonell, s/n, 03801 Alcoy, España

La presencia innegable de microplásticos (MPs) en el suelo, el aire y los ambientes acuáticos ha revelado a los MPs como un contaminante emergente. La demanda social de una gestión correcta y eficaz de los microplásticos aumenta constantemente. La presencia ubicua de estos contaminantes en diferentes ambientes naturales conlleva un riesgo potencial para animales y humanos, principalmente debido a la entrada de microplásticos en la cadena alimentaria. Aunque las plantas de tratamiento de aguas residuales (EDAR) logran la eliminación de una parte significativa de los microplásticos de las aguas residuales principalmente atrapándolos en lodos, estas instalaciones aumentan la concentración de microplásticos en el punto de descarga. Por lo tanto, está claro que las EDAR son una fuente significativa de microplásticos liberados en el medio ambiente. Alternativamente, las técnicas de separación reducen la cantidad de microplásticos en el agua tratada, reduciendo la contaminación posterior de las masas de agua. El problema es que estas tecnologías de tratamiento solo promueven la transferencia de fase del estado líquido al sólido, generando así residuos peligrosos. Por lo tanto, la mineralización completa de microplásticos debe ser el objetivo principal de los tratamientos de MPs.

Como se sabe, el proceso de electrooxidación (EO) puede degradar los contaminantes persistentes y el proceso es respetuoso con el medio ambiente. Hay pocos trabajos publicados sobre el EO de MPs, pero los resultados son prometedores y sugieren que no se fragmentan en partículas más pequeñas, sino que se mineralizan. Nuestro equipo de investigación está ensayando el uso de ánodos dimensionalmente estables (DSA) basados en electrodos de mallas o de fieltros de Ti modificados superficialmente y de electrodos de diamante dopado con Boro (BDD) con distinto grado de dopaje, que muestran excelentes cualidades como electrocatalizadores y una fuerte resistencia a la corrosión en condiciones de operación continua. Los resultados obtenidos con este tipo de material han demostrado ser muy alentadores en la eliminación de sustancias orgánicas tóxicas; se espera un buen rendimiento de estos ánodos en la degradación de MPs ya que estos electrodos permiten trabajar a altas densidades de corriente.

Agradecimientos: Agradecer al Proyecto TED2021-130905B-I00 financiado por MCIN/AEI /10.13039/501100011033 y por la Unión Europea NextGenerationEU/ PRTR

**Recuperación de metales contenidos en drenaje ácido de mina real
mediante la aplicación de sistemas bio-electroquímicos**

Yelitza Delgado González, Martín Muñoz-Morales*, Francisco J. Fernández-Morales, Javier Llanos

^a Departamento de Ingeniería Química, Universidad de Castilla-La Mancha, Avda. Camilo José Cela s/n
13071 Ciudad Real

*martin.munoz@uclm.es

Abstract

Son numerosos los trabajos a nivel internacional que recogen como las actividades mineras intensivas han producido una gran cantidad de residuos ricos en metales como Pb, Zn, Cu, As, Hg o Cd en aguas y suelos aledaños a las actividades mineras abandonadas, lo que tiene un impacto directo en la utilización de esos recursos y supone un riesgo para la salud pública [1]. Dentro de los residuos que pueden generarse en este tipo de entornos, destaca por su peligrosidad y potencial movilidad los drenajes ácidos de mina, caracterizados por una elevada concentración de metales y un pH fuertemente ácido.

En el contexto de dos proyectos dedicados a la recuperación de entornos mineros abandonados, en este trabajo se ha procedido a la recuperación de metales contenidos en un drenaje ácido de mina real, extraído de la mina de San Quintín, situada en el Parque Natural de Valle de Alcudia y Sierra Madrona, mediante sistemas bio-electroquímicos, esquematizados en la Figura 1. En primer lugar, se ha empleado la configuración en celda microbiana de combustible (MFC) produciendo energía a la vez que se reduce Fe(III) a Fe(II) y se electrodeposita cobre metálico sobre el cátodo. Una vez se ha conseguido la reducción de ambos metales, se cambió a la configuración a celda microbiana de electrolisis (MEC), donde gracias al biofilm creado en el ánodo, se necesitó la aplicación de un voltaje menor para la electrodeposición del resto de metales contenidos en el catolito, demostrando ser una técnica viable y eficaz para la recuperación de este tipo de metales de efluentes ácidos de mina.

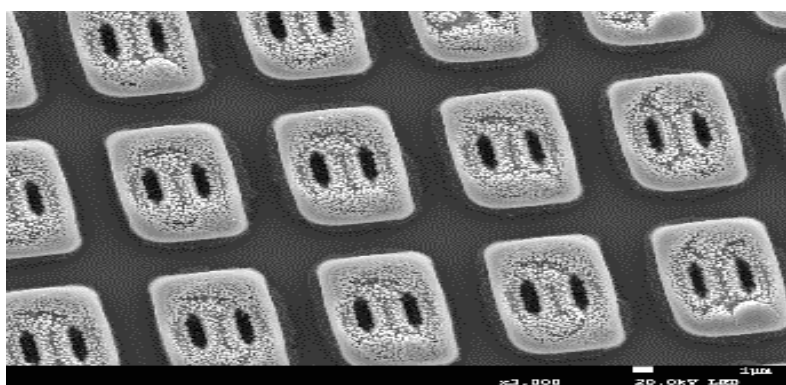


Figura 1. Esquema de los sistemas bio-electroquímicos para la recuperación de metales

Agradecimientos

Se agradece el apoyo del proyecto SBPLY/19/180501/000254 de la Junta de Comunidades de Castilla-La Mancha y del Ministerio de Ciencia e Innovación de España a través del proyecto PID2019-107282RB-I00.

Referencias

[1] Hadjipanagiotou, C., et al.,. Environmental Science and Pollution Research, 2020. 27(33): p. 41279-41298.



XLIII Reunión del Grupo Especializado de Electroquímica de la RSEQ (43 GERSEQ 2023)

Ciudad Real, 3-5 Julio 2023

Optimización de métodos de fabricación y materiales para capas difusoras de gases en electrolizadores PEM

Mireya Carvela^{a,*}, Daniel Mesas^a, Alba María Chalán^a, María José Torres^a, Hermenegildo García^b

^a Centro Tecnológico Industrial de Castilla-La Mancha (ITECAM), Ctra. Pedro Muñoz, Km. 1, 13700 Tomelloso (Ciudad Real), España

^b Departamento de Química e Instituto de Tecnología Química CSIC-UPV, Universitat Politècnica de València, Av. de los Naranjos s/n, 46022 Valencia, España

*mireya.carvela@itecam.com

Abstract

Dentro del nuevo desafío de descarbonización que estamos afrontando en los últimos años para frenar el cambio climático, el hidrógeno se está imponiendo como uno de los grandes protagonistas en el ámbito energético. Para obtener hidrógeno de origen renovable es muy usual apostar por sistemas de electrólisis, los cuales permiten romper la molécula de agua y obtener tanto H₂ como O₂. En este campo, una de las técnicas electrolíticas más madura y con mayor implantación a nivel industrial son los electrolizadores de membrana de intercambio de protones (PEM). Uno de los principales componentes de estos dispositivos es la MEA (*Membrane Electrode Assembly*), donde los electrodos se encuentran ensamblados con la membrana. Después de la MEA se coloca una capa porosa denominada *Gas Diffusion Layer* (GDL), que se encarga de canalizar el agua hacia los centros activos y evacuar los productos generados. Teniendo en cuenta su composición, uno de los retos que presentan estos electrolizadores es su optimización mediante la mejora de la GDL, pieza clave para mejorar los equipos actuales. La GDL permite el transporte de reactivos, electrones, calor y productos a través de las capas catalíticas. En este aspecto, el titanio se ha posicionado como una de las mejores alternativas para la fabricación de estos dispositivos por su alta resistencia a la corrosión, buenas propiedades mecánicas, baja densidad y biocompatibilidad. Sin embargo, hay varios aspectos que limitan o dificultan su uso a gran escala, como el elevado coste y su difícil mecanizado.

Teniendo en cuenta estas consideraciones previas, el principal objetivo de este trabajo es la optimización de uno de los principales componentes de un electrolizador PEM, la GDL. Para ello se llevará a cabo un profundo estudio que permitirá valorar y comparar diferentes tecnologías de fabricación y materiales a usar en la elaboración de estos componentes. Los objetivos principales son reducir el coste de fabricación y permitir el planteamiento de geometrías más complejas. Para lograrlo, se compararán diferentes tecnologías de fabricación alternativas a la espuma de Ti (la más empleada comúnmente): la malla de titanio fabricada mediante tecnología láser, y la malla de titanio fabricada mediante impresión 3D y recubierta mediante un tratamiento de *sputtering* (la primera alternativa por su eficiencia en costes, mientras que la segunda por su competitividad y versatilidad), comparando además entre estas tecnologías las porosidades de las mallas. Esto permitirá analizar la viabilidad técnico-económica de aplicar nuevas técnicas de procesamiento a estos componentes. Paralelamente, se realizará un estudio comparativo entre diferentes materiales donde se analizarán las ventajas e inconvenientes que plantea el titanio frente al acero inoxidable (material con un menor coste, mayor disponibilidad y fácilmente mecanizable). A partir de estos resultados, se podrán comparar las diferentes respuestas de los materiales y técnicas por medio de ensayos de caracterización electroquímica.

Agradecimientos

Proyecto financiado por el Ministerio de Ciencia e Innovación, la Agencia Estatal de Investigación y la Unión Europea a través de los Fondos FEDER (PLEC2021-007831).



XLIII Reunión del Grupo Especializado de Electroquímica de la RSEQ (43 GERSEQ 2023)

Ciudad Real, 3-5 Julio 2023

Combinación de procesos electroquímicos y de membrana para la producción de hidrógeno de alta pureza a través de aguas residuales

Mireya Carvela^{a,*}, Daniel Mesas^a, Alba María Chalán^a, Silvia Doñate^b, María José Torres^a, Hermenegildo García^c

^a Centro Tecnológico Industrial de Castilla-La Mancha (ITECAM), Ctra. Pedro Muñoz, Km. 1, 13700 Tomelloso (Ciudad Real), España

^b Departamento de Innovación en Depuración de Aguas del Mediterráneo (DAM), Av. Benjamín Franklin, 21, 46980 Paterna (Valencia), España

^c Departamento de Química e Instituto de Tecnología Química CSIC-UPV, Universitat Politècnica de València, Av. de los Naranjos s/n, 46022 Valencia, España

*mireya.carvela@itecam.com

Abstract

El cambio climático, causado en gran medida por el consumo de energía procedente de combustibles fósiles, y los problemas relacionados con la escasez de agua, son dos de las principales preocupaciones en la actualidad. En este sentido, el hidrógeno, como vector energético, se convierte en un candidato prometedor como alternativa a las fuentes de energía tradicionales. Desde el punto de vista de su producción sostenible, la ruptura del agua mediante electrólisis es una de las alternativas más destacadas. Sin embargo, su empleo exhibe problemas relacionados con la escasez y calidad del agua, debido tanto a la pureza como a las cantidades masivas de agua que son necesarias para producir hidrógeno puro. Teniendo en cuenta esto, el tratamiento de las aguas residuales cobra un papel esencial, ya que las producidas en actividades domésticas e industriales son un recurso con un gran potencial de aprovechamiento para contribuir a la producción de energía limpia. Las opciones más empleadas para el tratamiento de estas aguas son los procesos basados en membranas (ósmosis inversa y electrodesionización) o procesos sin membrana (procesos de oxidación avanzada) [1].

Con los antecedentes descritos, el objetivo principal de este trabajo es evaluar la viabilidad de alimentar un electrolizador con efluentes procedentes de una planta de tratamiento de aguas residuales (EDAR). Para ello, en una fase preliminar, se ha evaluado la implantación de un sistema de filtración con diferentes tecnologías (ósmosis inversa, ultrafiltración, nanofiltración, etc.) para el tratamiento de estos efluentes, y entre ellas, se pretende incluir un tratamiento electroquímico como es la electrodesionización. Tras esto, el siguiente paso es alimentar una celda PEM con estos efluentes y estudiar la influencia, de forma independiente, de cada una de las tecnologías de filtración y el efecto de las impurezas durante el proceso de electrólisis [2]. Por último, para evaluar la producción de hidrógeno sostenible, se realizarán pruebas electroquímicas, en las que se evaluará la influencia del caudal y la densidad de corriente. A la vista de estas premisas iniciales, el uso de aguas residuales se convierte en uno de los retos más importantes en la generación de hidrógeno en un electrolizador.

Agradecimientos

Proyecto financiado por el Ministerio de Ciencia e Innovación, la Agencia Estatal de Investigación y la Unión Europea a través de los Fondos FEDER (PLEC2021-007831).

Referencias

[1] Demir, M.E. Dincer, I. 2022. An integrated solar energy, wastewater treatment and desalination plant for hydrogen and freshwater production. *Energy Convers. Manag.* 267, 115894.

[2] Chauhan, D., Ahn, Y.H. 2023. Alkaline electrolysis of wastewater and low-quality water, *J. Clean Prod.* 397.

Método Electroquímico para la intercalación de metales empleando Análogos de Azul de Prusia

Rafael Trócoli Jiménez^a, Victoria Carnero Roldán^{a*}, Fabio La Mantia^b

^a Departamento de Química Inorgánica e Ingeniería Química, Instituto Químico para la Energía y el Medioambiente (IQUEMA). Universidad de Córdoba, Campus de Rabanales, 14071 Córdoba (España)

^b Universität Bremen, Energiespeicher- und Energiewandlersysteme. 28359 Bremen (Alemania)
*q62carov@uco.es

En esta comunicación, se presenta un nuevo método electroquímico de recuperación de los cationes metálicos que constituyen las baterías Li-ion. Debido a que la producción de estas baterías se ha incrementado en las últimas décadas por su empleo en la electrificación de vehículos de combustión y en el almacenamiento de energías renovables, existe cierta controversia sobre la disponibilidad de los materiales que las componen. Por todo ello, el reciclado de baterías es clave para disminuir la presión en la cadena de suministro y reducir el impacto ambiental. Los métodos actuales de reciclaje de baterías Li-ion presentan ciertas deficiencias en términos de coste, eficiencia y pureza de los metales recuperados. Estas deficiencias, podrían superarse mediante el desarrollo de un método electroquímico que puede describirse en cuatro pasos (Figura 1): i) Captura de cationes de interés desde una disolución alimentación (batería gastada), mediante la aplicación de una determinada corriente catódica, ii) Cambio de la disolución de alimentación por una disolución de recuperación de menor volumen, iii) Extracción de los cationes insertados aplicando una corriente anódica (recuperación de los metales de interés), iv) Cambio de la disolución de recuperación por la alimentación pudiendo comenzar un nuevo ciclo de recuperación [1].

El método aquí propuesto se basa en el empleo de derivados de Azul de Prusia (PBAs, $A_xM'[M''(CN)_6]_y \cdot zH_2O$), materiales capaces de intercalar los cationes de interés en su estructura. [2] El efecto de las condiciones de síntesis (temperatura, presencia de quelante, flujo...) en la propiedades morfológicas y estructurales de estos PBAs han sido analizadas mediante diversas técnicas (ICP-MS, ATG, STEM...) así como su influencia en la capacidad de intercalación de los cationes de interés evaluadas mediante voltametría cíclica y medidas galvanostáticas.

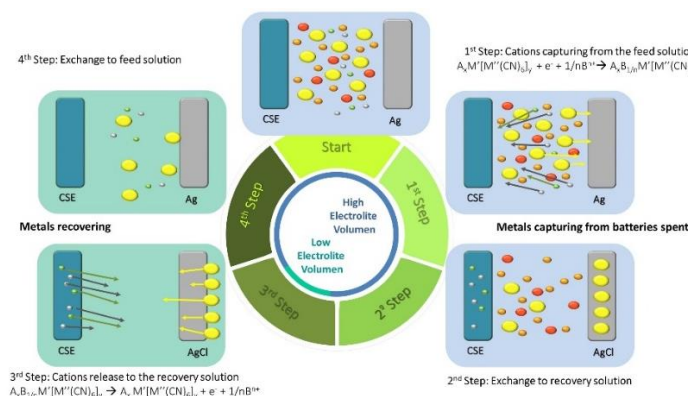


Figura 1. Esquema Método Electroquímico.

Agradecimientos: Los autores agradecen la financiación de los proyectos Emergia_0153 y ProyExcel_00330, PAIDI 2020 (Junta de Andalucía), y el proyecto TED2021-129314A-100 financiado por MCIN/AEI/10.13039/501100011033 y la Unión Europea NextGenerationEU/PRTR.

Referencias: [1] A. Battistel, M.S. Palagonia, D. Brogioli, F. La Mantia, R. Trocoli, Electrochemical Methods for Lithium Recovery: A Comprehensive and Critical Review, *Advanced Materials*, 32 (2020). [2] K. Hurlbutt, S. Wheeler, I. Capone, M. Pasta, Prussian Blue Analogs as Battery Materials, *Joule*, 2 (2018) 1950-1960.

Diseño y fabricación de reactores electroquímicos para procesos de oxidación avanzada

M.A. Montiel, I.F. Mena, M.P. Castro, C. Sáez y M.A. Rodrigo

Universidad de Castilla-La Mancha, 13071 Ciudad Real, Spain

*miguelangel.montiel@uclm.es

Los procesos de oxidación avanzada se están posicionando como la mejor alternativa en procesos de descontaminación debido a su facilidad de acoplamiento a energías renovables y a sus bajos residuos. Aunque se han establecido muy bien las bases de los electrodos para hacer dichos procesos, todavía hay mucho margen para optimizarlos desde el punto de vista del reactor electroquímico. En este sentido, el diseño particularizado para cada proceso y su posterior construcción con impresión 3D permite abaratar costes al mismo tiempo que se mejora el rendimiento del proceso. Además, mediante la simulación fluidodinámica (CFD) se consigue optimizar la geometría del reactor sin necesidad de hacer largos y costosos experimentos [1,2].



Figura 1. Proceso de desarrollo y fabricación de reactores electroquímicos para procesos de oxidación avanzada mediante diseño CAD, simulación CFD e impresión 3D.

Agradecimientos: Los autores agradecen la financiación recibida de los proyectos PID2019-107271RB-I00 (AEI/FEDER, UE) y PCI2021-121963 (AEI/MICINN, UE next generation). Miguel A. Montiel e Ismael F. Mena agradecen la financiación recibida del programa Juan de la Cierva Formación con referencias FJC2019-039279-I y FJC2019-039962-I, respectivamente.

Referencias

[1] M. Pilar Castro, Miguel A. Montiel, Ismael F. Mena, Jan Gäbler, Hunter King, Cristina Sáez, Manuel A. Rodrigo, Outstanding productions of peroxymonosulfuric acid combining tailored electrode coating and 3D printing. *Journal of Water Process Engineering* (2023) 53, 103902.

[2] Ismael F. Mena; Miguel A. Montiel; Cristina Sáez; Manuel A. Rodrigo, Improving performance of proton-exchange membrane (PEM) electro-ozonizers using 3D printing. *Chemical Engineering Journal* (2023), 464, 142688.



XLIII Reunión del Grupo Especializado de Electroquímica de la RSEQ (43 GERSEQ 2023)

Ciudad Real, 3-5 Julio 2023

3D-printed electrochemical reactor for persulfate production coupled with a membrane photoreactor for treatment of nanofiltration and reverse osmosis concentrates

Agustina R. de Olivera^{a,b,c,*}, Carla S. Santos^{a,b}, Maria P. Castro^c, Ismael Mena^c, Miguel A. Montiel^c, Rosa Montes^d, José B. Quintana^d, Rosario Rodil^d, Ana I. Gomes^{a,b}, Francisca C. Moreira^{a,b}, Jan Gäbler^e, Lothar Schäfer^e, Manuel A. Rodrigo^c, Vítor J.P. Vilar^{a,b,*}

^a LSRE-LCM - Laboratory of Separation and Reaction Engineering - Laboratory of Catalysis and Materials, Faculty of Engineering, University of Porto, Rua Dr. Roberto Frias, 4200-465 Porto, Portugal

^b ALiCE - Associate Laboratory in Chemical Engineering, Faculty of Engineering, University of Porto, Rua Dr. Roberto Frias, 4200-465 Porto, Portugal

^c Department of Chemical Engineering. Faculty of Chemical Sciences & Technologies. University of Castilla-La Mancha, Campus Universitario s/n, 13071 Ciudad Real, Spain

^d Department of Analytical Chemistry, Nutrition and Food Sciences, Institute of Research on Chemical and Biological Analysis (IAQBUS), Universidade de Santiago de Compostela, Constantino Candeira S/N, 15782, Santiago de Compostela, Spain

^e Fraunhofer Institute for Surface Engineering and Thin Films IST, 38108 Braunschweig, Germany

*agustina.deolivera@gmail.com (Agustina R. de Olivera); *vilar@fe.up.pt (Vítor J.P. Vilar)

Contaminants of emerging concern (CECs) include antibiotics, drugs, natural and synthetic hormones, resistant bacteria and viruses, and other refractory chemicals from the industry [1]. These CECs can be separated from water by nanofiltration (NF) or reverse osmosis (RO), producing concentrated streams that must be treated before discharging into the environment. Persulfate-based advanced oxidation processes (PS-AOPs) are a promising alternative to remove CECs. These processes use sulfate radicals ($\text{SO}_4^{\bullet-}$), which are known as powerful oxidants ($E^0(\text{SO}_4^{\bullet-}/\text{SO}_4^{2-}) = +2.60 - +3.10 \text{ V}_{\text{NHE}}$). These oxidants can be produced by photo/thermal/electrochemical activation of electrochemically generated PS ($\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$) species [2]. This work focuses on the electrochemical generation of PS in an in-house 3D-printed electrochemical reactor, which was characterized in terms of its mass transport properties, and subsequent application in the photodegradation of CECs from NF and RO concentrates. The 3D-printed electrochemical reactor was equipped with a boron-doped diamond (BDD) anode and a stainless steel (SS) cathode. The photodegradation of CECs was performed in a tube-in-tube membrane photoreactor with ultraviolet C (UVC) light. Electrochemical and photosystems were operated in continuous mode. Mass transport assessment was carried out by the limiting-current technique. The results indicate that the 3D-electrochemical reactor presents good mass transport rates, even better than some commercial electrochemical reactors. Optimization of the initial pH for the generation of PS was carried out to determine the pH of the PS solution feeding the photoreactor. At initial pH of 1, 267.5 mM of PS and a final pH of 1.53 were obtained after 7 h of reaction. The photodegradation of 14 CECs (melamine, N,N-diethyl-m-toluamide, diuron, carbamazepine, carbamazepine 10, 11-epoxide, atenolol, bisoprolol, losartan, valsartan, irbesartan, diclofenac, iopromide, sulfamethoxazole, and venlafaxine) was considered. The efficiency of CECs removal by using electrochemically generated PS and commercial PS was compared. Both PSs obtained similar CECs removal percentages, thus validating the generation process through the 3D-printed electrochemical reactor.

Acknowledgment: The authors would like to thank the EU and Bundesministerium für Bildung und Forschung, Germany, Ministero dell'Università e della Ricerca, Italy, Agencia Estatal de Investigación, Spain, Fundação para a Ciência e a Tecnologia, Portugal, Norges forskningsråd, Norway, Water Research Commission, South Africa for funding, in the frame of the collaborative international consortium SERPIC financed under the ERA-NET AquaticPollutants Joint Transnational Call (GA N° 869178). This ERA-NET is an integral part of the activities developed by the Water, Oceans and AMR Joint Programming Initiatives.

References

- [1] Verlicchi, P., Grillini, V., Lacasa, E., Archer, E., Krzeminski, P., Gomes, A.I., Vilar, V.J.P., Rodrigo, M.A., Gäbler, J., Schäfer, L. 2023. Selection of indicator contaminants of emerging concern when reusing reclaimed water for irrigation – A proposed methodology. *Sci. Total Environ.* 873, 162359.
- [2] Lee, J., Gunten, U., Kim, J. 2020. Persulfate-based advanced oxidation: Critical assessment of opportunities and roadblocks. *ACS Env. Sci. Tech.* 54, 3064-3081.



XLIII Reunión del Grupo Especializado de Electroquímica de la RSEQ (43 GERSEQ 2023)

Ciudad Real, 3-5 Julio 2023

Producción de hidrógeno por electrólisis: Desde el punto de vista de la sostenibilidad mediante Análisis de Ciclo de Vida

Justo Lobato, Sergio Jesús Pérez-Luque, Sergio Díaz-Abad, Isabel Torrejón, Manuel Andrés Rodrigo, Carmen María Fernández-Marchante*

Departamento de Ingeniería Química, Facultad de Ciencias y Tecnología Químicas
Universidad de Castilla - La Mancha, Campus Universitario s/n, 13071 Ciudad Real, España

*Carmenm.fmarchante@uclm.es

La Agenda de avances, de la Conferencia de las Naciones Unidas sobre el Cambio Climático, lanzó cuatro objetivos independientes, conocidos como los Avances de Glasgow, uno de los objetivos que se definió fue el "avance del hidrógeno" que consiste en garantizar la disponibilidad mundial de hidrógeno asequible y bajo en carbono para 2030 [1]. En este escenario, el hidrógeno verde puede desempeñar un papel primordial para lograr la neutralidad de carbono. El concepto básico consiste en generar hidrógeno verde mediante electrólisis del agua utilizando el excedente de electricidad procedente de energías renovables como la solar o la eólica [2].

El principal objetivo de este trabajo es el estudio de la producción de hidrógeno sostenible y respetuosa con el medio ambiente mediante el Análisis del Ciclo de Vida (ACV). Se llevó a cabo un ACV a escala de laboratorio para evaluar los perfiles ambientales potenciales de la producción de hidrógeno a partir de la electrólisis a alta temperatura (120°C y utilizando membranas basadas en Polibenzimidazol (PBI)). El estudio se realizó en base a una Unidad Funcional de 1 gramo de hidrógeno. En este estudio se ha analizado la influencia del contenido en platino en los electrodos (35, 20 y 18,5 mg) y también la influencia del enriquecimiento de la membrana de PBI con óxido de grafeno (1 y 2 % en peso) en las distintas categorías de impacto obtenidas de las Metodologías Recipe Midpoint y AWARE, usando la base de dato Ecoinvent y el software SimaPro.

Los resultados más significativos derivados del ACV son los obtenidos de la huella de carbono e hídrica. La placa final presenta la mayor huella hídrica de todos los diferentes componentes de la celda de combustible, seguida de las tuberías y el colector de corriente. Sin embargo, se observan una disminución del 27% y de un 31 % en la huella hídrica, al reducir la cantidad de platino en el electrodo de 35 mg a 20 mg y al introducir un 2% en peso de óxido de grafeno en la membrana de PBI, respectivamente. Del estudio de los diferentes contenidos de platino en los electrodos de las celdas en la huella de carbono, se observa que el menor impacto corresponde a la concentración de 20 mg de platino (73,5 gramos de CO₂), y de la influencia del óxido de grafeno en la membrana, la menor huella de carbono corresponde a la celda con una membrana de PBI que contiene 2% en peso de óxido de grafeno (69 gramos de CO₂).

Agradecimientos

Se agradece la financiación del proyecto SetEDEN2Diesel (TED2021-131630B-I00) por parte del Ministerio de Economía, Industria y Competitividad (10.13039/501100011033) del Gobierno de España y de la Unión Europea (NextGenerationEU).

Referencias

[1] White and Case. COP26: Hydrogen in the spotlight. Available online: <https://www.jdsupra.com/legalnews/cop26-hydrogen-in-the-spotlight-2437721/> (accessed on 20th June 2023)

[2] S. Díaz-Abad, S., M. Millán, M.A. Rodrigo, J. Lobato Review of Anodic Catalysts for SO₂ Depolarized Electrolysis for "Green Hydrogen" Production. Catalysts 2019, 9 (1), 63. <https://doi.org/10.3390/catal9010063>.



XLIII Reunión del Grupo Especializado de Electroquímica de la RSEQ (43 GERSEQ 2023)

Ciudad Real, 3-5 Julio 2023

Electro-refinery application in the generation of carboxylate compounds.

R. S. S. Castro^{a,b}, G. O. S. Santos^{a,c}, G. R. S. Banda^b, K. I. B. Eguiluz^b, Á. Moratalla, S.E. Correia, M. R. V. Lanza^c, C. Sáez^a, M. A. Rodrigo^a

^a Chemical Engineering Department, Faculty of Chemical Sciences and Technologies, Universidad Castilla-La Mancha, Ciudad Real, Spain

^b Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos, Universidade Tiradentes, 49032-490, Brazil

^c Sao Carlos Institute of Chemistry, University of São Paulo, São Carlos, São Paulo 13566-590, Brazil

The study of new approaches in the degradation of organics applying the electro refinery concept for valorization of wastes by its conversion into added-value products instead of complete destruction is of great interest nowadays. The concepts arising from the circular economy have been motivating research and technologies for wastewater treatment by electrochemical processes, with the aim of generating compounds with high added value that until now have not been considered or are discarded in mineralized processes of complex compounds. [1]. In addition, the combination of electrolysis and electrodialysis can be very interesting, products generated can be separated by a membrane. However, the characteristics of the anode materials are essential to ensure the mechanism and efficiency of the oxidation process. Particularly, mixed metal oxide (MMO) anodes as promising materials in the treatment of effluents because they have low production cost, easy manufacturing, are highly stable with low oxygen potential and present properties to produce hydroxyl radical point on the surface of the anode which leads to a slower mineralization of organics and favor accumulation of by-products[2]. Faster and more efficient synthesis and heat treatment mechanisms have been sought that add better physical and electrochemical characteristics to MMOs. Microwave and CO₂ laser technologies have been gaining prominence as alternative treatments for the production of anodes, as opposed to heating via a conventional furnace, with fast processing times, fast heating and cooling rates and ease of parameter optimization. The present study focuses on the generation of carboxylate acids from phenol oxidation with Ti/RuO₂-Sb₂O₄ anodes by ionic liquid synthesis method and different heating methods (conventional oven, microwave and CO₂ laser) in a novel flow electrochemical reactor. As cathode was used a stainless steel electrode and a fixed current density of 100 mA cm⁻² was employed to evaluate the electrocatalytic activity of anodes prepared. To compose the electrolyte solution, a Na₂SO₄ (3 g L⁻¹) and NaOH (3 g L⁻¹) was used and recirculated by using a peristaltic pump at a constant flow. The efficiency on the generation of carbolylic acids was affected by the anode used, which can be related to the structural differences caused by different heating. The electrochemically active surface area was observed from the electrochemical study showed that anodes with greater active area where better in the generation of oxalic acid with values of 374 and 342 ppm, respectively. On the other hand, the CO₂ laser anode showed a value of 200 ppm for the formation of oxalic acid after 86% of phenol removal. These results demonstrate the importance of improving the characteristics of anodes for application in the electrorefinery in order to favor the accumulation of carboxylic acids as a value-added product.

Acknowledgment

The authors are grateful for the financial and material support provided by the Universidad de Castilla La Mancha and Universidade Tiradentes (in Brazil) and XXX Codigos capes, as well as for research support.

References

- [1] E.V. dos Santos, C.A. Martínez-Huitle, M.A. Rodrigo, The electro-refinery in organics: a new arising concept for valorization of wastes, *Curr Opin Electrochem.* (2023) 101267.
- [2] J. Singla, A. Verma, V.K. Sangal, Applications of doped mixed metal oxide anode for the electro-oxidation treatment and mineralization of urine metabolite, uric acid, *Journal of Water Process Engineering.* 32 (2019) 100944.



XLIII Reunión del Grupo Especializado de Electroquímica de la RSEQ (43 GERSEQ 2023)

Ciudad Real, 3-5 Julio 2023

Absorbedores asistidos electroquímicamente para la eliminación de compuestos orgánicos volátiles

Rafael Granados-Fernández*, Andrea N. Arias, Carmen M. Fernández-Marchante, Justo Lobato, Manuel A. Rodrigo

Dpto. de Ingeniería Química, Laboratorio de Ingeniería Electroquímica y Ambiental, Universidad de Castilla-La Mancha, Avda Camilo José Cela, 12, 13005 Ciudad Real

*rafael.granados@uclm.es

Abstract

En los últimos años se han desarrollado distintas tecnologías de remediación de compuestos orgánicos volátiles. Sin embargo, muchas de ellas presentan factores que limitan su aplicabilidad, como la contaminación secundaria, las duras condiciones de funcionamiento, las elevadas demandas energéticas o el alto coste de los materiales. En este sentido, la tecnología electroquímica ofrece una solución prometedora, ya que permite utilizar materiales electrocatalíticos adecuados para iniciar las reacciones de descontaminación, además esta energía puede proceder de fuentes de energía renovables, como solar o eólica. No obstante, es necesario utilizar reactores electroquímicos bien diseñados para realizar estudios de laboratorio que permitan sondear y caracterizar los procesos electroquímicos antes de su escalado y desarrollo industrial. Para ello, el uso de simulaciones con software CFD facilitan información del comportamiento hidrodinámico en el diseño de nuevos reactores electroquímicos.

Este trabajo se centra en el diseño y evaluación del rendimiento de un novedoso reactor de absorción integrado asistido electroquímicamente construido mediante tecnología de impresión 3D. Este electro-absorbedor combina una celda electroquímica con electrodos separados, ánodo de diamante dopado con boro y cátodo de titanio, con una columna de absorción de relleno aleatorio usada para la transferencia del contaminante de la fase gas a la fase líquida. Se utilizó benceno como modelo de contaminante para la evaluación de su eliminación a diferentes densidades de corriente (25, 50, 100, 150 mA·cm⁻²). Por otro lado, se evaluaron parámetros fluidodinámicos para comprender el funcionamiento del electro-absorbedor, como la distribución del tiempo de residencia en ambas fases y el coeficiente de transferencia de masa a diferentes caudales (200, 300 y 400 ml·min⁻¹). Los resultados muestran que esta tecnología ayuda a maximizar el uso de oxidantes electro-generados. La máxima eficiencia de eliminación, aproximadamente del 65%, se alcanza trabajando a 50 mA·cm⁻². Destacar que las altas densidades de corriente provocan un aumento del caudal en la fase gaseosa, y por tanto, disminuye el tiempo de residencia y provoca que el contaminante salga del sistema sin ser absorbido ni degradado.

Agradecimientos

Los autores agradecen al Ministerio de Educación y Ciencia y a la Unión Europea por la financiación recibida a través del proyecto NEAT4SUS+, PID2019-107271RB-I00 (AEI/FEDER, UE) para poder llevar a cabo esta investigación.

Referencias

- [1] Granados-Fernández, R.; Montiel, M. A.; Arias, A. N.; Fernández-Marchante, C. M.; Lobato, J.; Rodrigo, M. A. Improving Treatment of VOCs by Integration of Absorption Columns into Electrochemical Cells Using 3-D Printing Technology. *Electrochim Acta* 2023, 451

Temática 6

Electroquímica Molecular



XLIII Reunión del Grupo Especializado de Electroquímica de la RSEQ (43 GERSEQ 2022)

Ciudad Real, 3-5 Julio 2023

Spectroelectrochemistry study of cannabinoids

Aránzazu Heras^{a,*}, Alessandro Puzzello^b, Laura Pigani^b, Alvaro Colina^a

^a Department of Chemistry, Universidad de Burgos. Facultad de Ciencias. Plaza Misael Bañuelos, s/n. E-09001, Burgos (Spain)

^b Department of Chemical and Geological Sciences. Università di Modena e Reggio Emilia. Via G. Campi 103. I-41125, Modena (Italy)

* maheras@ubu.es

Abstract

Cannabis sativa L. plants are today attracting a great attention for medical and recreational purposes. *Cannabis sativa* L. plants produce many different compounds such as terpenes, flavonoids and phytocannabinoids such as Δ^9 -tetrahydrocannabinol (THC) and cannabidiol (CBD). These two cannabinoids, joint with their carboxylic acid precursors, Δ^9 -tetrahydrocannabinolic acid (THCA) and cannabidiolic acid (CBDA) are the most known because of their psychoactive and/or therapeutic effects [1]. Even though certain beneficial effects on human health have been described, not all cannabinoids have the same effects. Thus, while CBD is non-psychoactive, small amounts of THC can cause serious psychotic processes. In those countries where the consumption of these drugs has been legalized, it is especially important to develop protocols and use efficient analytical techniques to detect the concentration of different cannabinoids in the multiple products that are marketed, in order to ensure compliance with current legislation and to ensure that they do not represent a danger to consumers.

Electrochemistry, spectroscopic, mass and chromatographic techniques have been usually selected as suitable tools to study phytocannabinoids [2], and recently multiresponse techniques such as Raman spectroelectrochemistry has been also proposed to detect THC and some secondary metabolites [3].

All these phytocannabinoids, and in particular THCA and CBDA, present complex degradation and oxidation processes that have not always been studied in depth. Knowing and unravelling these reaction mechanisms occurring during charge transfer processes will help to develop more accurate analytical protocols and will facilitate their quantification in complex samples. The main objective of this work is to unravel the oxidation-reduction mechanisms of some phytocannabinoids using spectroelectrochemistry techniques, since many of them present characteristic UV/Vis absorption spectra that change significantly during these processes.

Acknowledgments

Authors acknowledge funding from Spanish Ministry of Science and Innovation and the State Investigation Agency (MCIN/AEI/ 10.13039/501100011033, PID2020-113154RB-C21).

References

- [1] Grotenhermen, F. 2003. Pharmacokinetics and pharmacodynamics of cannabinoids. Clin. Pharmacokinet. 42, 327-360
- [2] Citti, C. Russo, F. Sgrò, S. Gallo, A. Zanotto, A. Forni, F. Vandelli, M.A. Laganà, A. Montone, C.M. Gigli, G. Cannazza, G. 2020. Pitfalls in the analysis of phytocannabinoids in cannabis inflorescence. Anal. Bional. Chem. 412, 4009-4022.
- [3] Bindsri, S.D. Jebailey, R. Albarghouthi, N. Pye C.C. Brosseau C.L. 2020. Spectroelectrochemical and computational studies of tetrahydrocannabinol (THC) and carboxy-tetrahydrocannabinol (THC-COOH). Analyst. 145, 1849-1857.

Temática 7

Electroquímica Fundamental

Efectos de la estructura superficial en la electro-oxidación del furfural y el hidroximetilfurfural en electrodos monocristalinos de oro

Lorena Chico-Mesa*, Rosa M. Arán-Ais, Enrique Herrero

Instituto de Electroquímica, Universidad de Alicante, Alicante, España

*lorena.chico@ua.es

Abstract

El hidroximetilfurfural (HMF) y el furfural (FF) son productos químicos derivados de la biomasa que han ganado gran interés debido a su potencial como alternativas sostenibles a los combustibles fósiles [1]. La oxidación electroquímica de estos compuestos se puede realizar para obtener productos químicos de valor añadido, como el ácido 2,5-furandicarboxílico (FDCA), un precursor para la síntesis de poliésteres [2, 3].

Este estudio presenta la electro-oxidación del HMF y el FF en electrodos de oro monocristalinos bien definidos. Los experimentos se realizaron utilizando voltametría cíclica (CV) para determinar la relación entre la orientación de la superficie del electrodo y la actividad electroquímica del HMF y el FF. Los experimentos de CV se realizaron bajo diversas condiciones, incluyendo diferentes monocristales y valores de pH. Estas orientaciones fueron Au(111), Au(110) y Au(100). Los resultados indican que los perfiles voltamétricos y la intensidad del pico de corriente del proceso de oxidación dependen de la orientación de la superficie de los electrodos de oro y que el efecto del pH es diferente para cada cristal. Este hallazgo sugiere que la estructura de la superficie y las especies presentes en la interfaz juegan un papel crítico en el mecanismo de electro-oxidación y la eficiencia general del proceso.

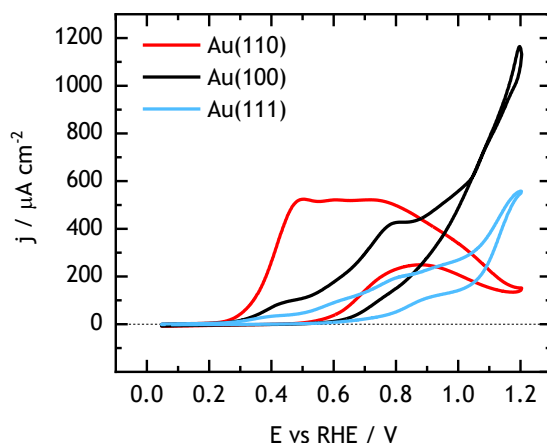


Figura 1. Voltagrama cíclico de la oxidación del HMF 3,5 mM sobre monocristales de oro en NaOH 0,1 M. Velocidad de barrido = 50 mV s⁻¹.

Referencias

- [1] Chheda, J. N., Huber, G.W., Dumesic, J.A. 2007. Liquid-Phase Catalytic Processing of Biomass-Derived Oxygenated Hydrocarbons to Fuels and Chemicals. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 46(38), 7164-7183.
- [2] Davis, S. E., Houk, L. R., Tamargo, E. C., Datye, A. K., Davis, R. J. 2011. Oxidation of 5-Hydroxymethylfurfural over Supported Pt, Pd and Au Catalysts. *Catal. Today.* 160(1), 55-60.
- [3] Parpot, P., Bettencourt, A.P., Chamoulaud, G., Kokoh, K.B., Belgsir, E.M. 2004. Electrochemical investigations of the oxidation-reduction of furfural in aqueous medium: Application to electrosynthesis. *Electrochim. Acta.* 49(3), 397-403.

Workshop

Optimización de parámetros, diseño y escalado de un reactor para tratamiento electro-Fenton de contaminantes recalcitrantes

Bárbara Lomba-Fernández^{a,*}, Nuria Bernárdez^a, Emilio Rosales^a, Marta Pazos^a, M^a Ángeles Sanromán^a

^a CINTECX, Universidade de Vigo, Departamento de Ingeniería Química, Campus Universitario As Lagoas-Marcosende, 36310 Vigo, España

[*barbara.lomba.fernandez@uvigo.gal](mailto:barbara.lomba.fernandez@uvigo.gal)

Abstract

El tratamiento convencional de las aguas residuales mediante procesos biológicos no puede resolver los problemas actuales relacionados con la presencia de compuestos tóxicos y no biodegradables en los efluentes industriales [1]. Los procesos de oxidación avanzada se han presentado como una tecnología eficaz y sostenible para la eliminación de estos contaminantes, destacando los procesos electroquímicos [2]. Dentro de estos procesos se encuentra la tecnología electro-Fenton, basada en la electrogeneración continua de H₂O₂ combinada con la regeneración ininterrumpida de Fe²⁺ para producir radicales hidroxilo, lo que permite alcanzar una mineralización casi total de los contaminantes presentes en los efluentes industriales [3].

La presente comunicación se centra en el diseño de un reactor fácilmente escalable para el tratamiento electro-Fenton de aguas contaminadas por contaminantes recalcitrantes. Inicialmente, con el objetivo de optimizar la producción de peróxido de hidrógeno y el proceso de degradación en el reactor electroquímico diseñado, se evaluaron varias variables como el tipo de electrodos, la distancia entre los mismos, la intensidad de corriente, la configuración de los electrodos, el modelo de aireador y el caudal de aire suministrado. Además, se analizó la posibilidad de incorporar un biochar como adsorbente y catalizador. Este material, encargado de proporcionar el hierro necesario para catalizar la formación de radicales hidroxilo en el proceso electro-Fenton, fue inmovilizado en una matriz de alginato para evitar problemas operacionales. Mediante la combinación de los procesos electro-Fenton y adsorción se logró cerca de un 97% de eliminación del contaminante modelo utilizado (azul de metileno) en 90 min.

Dado los prometedores resultados obtenidos a pequeña escala, utilizando el programa de Solidworks® se diseñó un reactor capaz de operar a volúmenes más altos y de modo continuo. El escalado confirmó los resultados previos obtenidos, mejorando la eficacia del tratamiento, alcanzando valores de eliminación del 82 % del contaminante en 15 min.

Agradecimientos

Proyectos PCI2022-132941 y PDC2021-121394-100 financiados por MCIN/AEI/10.13039/501100011033 y European Union Next Generation EU/PTR, Xunta de Galicia y Fondo Europeo de Desarrollo Regional (ED431C 2021-43). También a la Red Española de Investigación E3TECH-PLUS (RED2022-134552-T, MICINN/AEI) por su financiación.

Referencias

- [1] Hadj, A., Sabatino, S., Proietto, F. Ammar, S., Gadri, A., Galia, A., Scialdone, O. 2018. Electrochemical treatment of aqueous solutions of organic pollutants by electro-Fenton with natural heterogeneous catalysts under pressure using Ti/IrO₂-Ta₂O₅ or BDD anodes. Chemosphere. 202, 111-118.
- [2] Poza-Nogueiras, V., Moratalla, A., Pazos, M., Sanromán, A., Sáez, C., Rodrigo, M. 2021. Towards a more realistic heterogeneous electro-Fenton. Journal of Electroanalytical Chemistry. 895, 115475.
- [3] Ganzenko, O., Trellu, C., Oturan, N., Huguenot, D., Péchaud, Y., Hullebusch, E., Oturan, M. 2020. Electro-Fenton treatment of a complex pharmaceutical mixture: Mineralization efficiency and biodegradability enhancement. Chemosphere. 253, 126659.

Mejora de los procesos electro-Fenton mediante la integración de catalizadores en fibras

Antía Fdez-Sanromán ^a, Bárbara Lomba-Fernández ^{a,*}, Emilio Rosales ^a, Marta Pazos ^a, M^a Ángeles Sanromán ^a

^a CINTECX, Universidade de Vigo, Departamento de Ingeniería Química, Campus Universitario As Lagoas-Marcosende, 36310 Vigo, España

[*barbara.lomba.fernandez@uvigo.gal](mailto:barbara.lomba.fernandez@uvigo.gal)

Abstract

El *electrospinning* es un método de producción de nanofibras, formando una matriz de poros interconectada entre sí, mediante la aplicación de un campo eléctrico a un chorro de una disolución polimérica. Para su formación se puede utilizar una gran diversidad de polímeros (naturales, sintéticos o una mezcla de ambos). El proceso se ve influenciado por diversos parámetros entre los que destacan las propiedades de la disolución polimérica (conductividad, viscosidad, tensión superficial y peso molecular), campo eléctrico aplicado, velocidad de flujo, distancia punta-colector, temperatura y humedad del entorno. Por lo que dependiendo de estos parámetros el tipo de fibra que se puede obtener puede ser totalmente diferente [1]. En la presente comunicación se abordará la aplicación de las nanofibras obtenidas mediante electrospinning para su uso en el diseño y síntesis de catalizadores de base hierro y electrocatalizadores que se utilizarán en procesos electro-Fenton. En ambos casos, se ha incluido en las nanofibras una estructura metalorgánica (MOFs), sintetizados previamente por un procedimiento solvotermal. En el caso de los procesos foto-electro-Fenton, el acoplamiento del nitrato de carbono grafítico (g-C₃N₄) al MOF, permite mejorar las propiedades fotocatalíticas y presenta un mayor número de sitios activos. En la figura 1, se presenta un resumen esquemático de los procedimientos de obtención del MOF, MOF/g-C₃N₄ y de su integración en fibras. Se han sintetizado diversos Fe-MOFs libres e inmovilizados, observando en todos los casos un excelente comportamiento con una elevada reusabilidad de estos y adecuados niveles de remediación de fármacos presentes en aguas contaminadas. Estos resultados confirman el gran potencial de esta nueva tecnología de electrohilado para el diseño de procesos electro-Fenton.

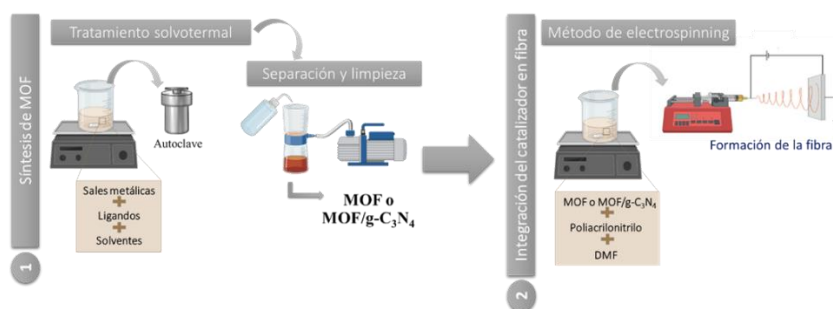


Figura 4. Resumen gráfico del presente trabajo.

Agradecimientos

Proyecto PCI2022-132941, financiado por MCIN/AEI/10.13039/501100011033 y European Union Next Generation EU/PRTR y Proyecto PID2020-113667GB-I00, financiado por MCIN/AEI/10.13039/501100011033. También a la Red Española de Investigación E3TECH-PLUS (RED2022-134552-T, MICINN/AEI) su financiación. Antía Fdez-Sanromán agradece al Ministerio de Ciencia e Innovación (PRE2021-098540) su beca predoctoral.

Referencias

[1] Khalf, A., Madhally, S. V. 2017. Recent advances in multi-axial electrospinning for drug delivery. Eur J Pharm Biopharm. 112, 1-17

Electrocatalizadores basados en MXenes para la reacción de reducción de oxígeno

Yapci Remedios-Diaz*, Stefan Delgado-Barreto, Juan Carlos Calderón, José Luis Rodríguez, Carmen Arévalo, Elena Pastor

Instituto de Materiales y Nanotecnología, Departamento de Química, Universidad de La Laguna, AP 456, 38206, La Laguna, Santa Cruz de Tenerife, España

[*yremedio@ull.edu.es](mailto:yremedio@ull.edu.es)

Abstract

La reacción de reducción de oxígeno (RRO) es un proceso de gran interés ya que tiene lugar en diferentes dispositivos de conversión de energía. Su cinética lenta ha promovido las investigaciones centradas en el desarrollo de nuevos catalizadores que sean eficientes y de bajo coste, que permitan reemplazar a los metales nobles habitualmente empleados. En el presente trabajo se aborda la preparación de materiales bidimensionales (2D), como pueden ser los MXenes, así como la búsqueda de nuevos catalizadores híbridos con dicalcogenuros de metales de transición, estructuras metalorgánicas (MOF) y nitruro de carbono (C_3N_4), para ser utilizados en la RRO. [1-2].

Con este fin se ha diseñado una estrategia sintética para dichos composites y, posteriormente, se ha procedido a la caracterización fisicoquímica y electroquímica, evaluando la actividad electrocatalítica que poseen frente a la RRO en medio ácido y básico. Para ello, se emplearon como técnicas electroquímicas la voltamperometría cíclica, la voltamperometría de barrido lineal, el electrodo de disco rotatorio (RDE) y de disco-anillo rotatorio (RRDE). En cuanto a las técnicas fisicoquímicas, se aplicaron la espectroscopía Raman, la difracción de rayos X (DRX) y la microscopía electrónica de barrido (SEM) combinada con la espectroscopía por dispersión de rayos X (EDX).

Los resultados fisicoquímicos confirman que se ha desarrollado exitosamente la síntesis de los composites, alcanzando la relación esperada entre sus componentes. La actividad catalítica observada hacia la ORR se puede modular con la formación de composites en los que se mejoran los potenciales de inicio de la reacción y los valores de las corrientes estacionarias, convirtiéndolos en buenos candidatos para ser utilizados como electrodos en celdas de combustible de electrolito polimérico.

Agradecimientos

Este trabajo se ha desarrollado en el marco de los proyectos PCI2020-112249 financiado por MCIN/AEI/10.13039/501100011033 y por la Unión Europea NextGenerationEU/PRTR; y PDI2020-117586RB-100 financiado por MCIN/AEI/10.13039/501100011033. Los autores agradecen la financiación de la Red de Investigación Española E3TECH-PLUS (RED2022-134552-T, MICINN/AEI) y la colaboración del SEGAI-ULL. S.D.B. y Y.R.D. agradecen a la ACIISI los contratos predoctorales (TESIS2022010136 y TESIS2022010103, respectivamente). J.C.C. está en deuda con la Universidad de La Laguna por su Contrato de Investigación UNI/551/2021 "María Zambrano".

Referencias

- [1] Xuelian, Y., Wenchao, Y., Tao, W., and Yihe, Z. 2019. Decorating g- C_3N_4 Nanosheets with Ti_3C_2 MXene Nanoparticles for Efficient Oxygen Reduction Reaction. ACS Langmuir, 35 (8), 2909-2916.
 - [2] Ling, W., Zhongwei, F., Jiawei, Z., Chenxi X., Richard, E., and Jigui, C. 2022. High-Performance FeCo/NC-Mo $_2$ TiC $_2$ /Carbon Nanotube Hybrid Support Catalyst toward Oxygen Reduction for Alkaline Anion Exchange Membrane Fuel Cell. ACS Sustain. Chem. Eng., 10 (48), 15735-15740.
-

Catalizadores de Ni soportados sobre materiales grafénicos para la reacción de reducción de oxígeno en medio alcalino

Sthephanie J. Martínez^{a*}, Elena Pastor Tejera^a, José Luis Rodríguez^a, Alessandro Lavacchi^b, Marco Bellini^b, Francesco Bartoli^b

^aDepartamento de Química, Instituto de Materiales y Nanotecnología, Universidad de La Laguna, AP 456, 38206, La Laguna, Santa Cruz de Tenerife, España

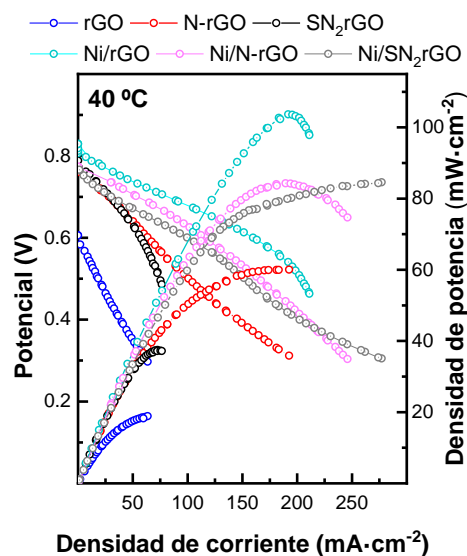
^bIstituto di Chimica dei Composti Organometallici-Consiglio Nazionale delle Ricerche, Via Madonna del Piano 10, 50019, Sesto Fiorentino, Firenze, Italia

*stmartin@ull.edu.es

El desarrollo de nuevos sistemas energéticos renovables y respetuosos con el medio ambiente, así como dispositivos que proporcionen energía limpia, resulta determinante para suplir la creciente demanda energética. El uso de materiales grafénicos (MGs) como soporte en los electrodos de las pilas de combustible de membrana polimérica (PEMFC) permite mejorar la dispersión y la distribución de las nanopartículas metálicas, incrementando a la vez la actividad catalítica hacia la ORR [1]. En este trabajo se sintetizaron materiales grafénicos dopados con azufre y nitrógeno sobre los que se depositaron nanopartículas de Ni mediante un tratamiento térmico reductor, para su uso como cátodo en pilas de combustible alcalinas. Los MGs fueron preparados obteniendo óxido de grafeno mediante el método de Hummers modificado [2], realizando una posterior reducción con citrato sódico, cafeína y tiocianato amónico para sintetizar óxido de grafeno reducido (rGO), rGO dopado con nitrógeno (N-rGO) y el bidopado azufre/nitrógeno (SN₂rGO), respectivamente.

La estructura, morfología y propiedades de los materiales sintetizados fueron caracterizadas mediante diferentes técnicas de rayos X (XRD, EDX), microscopía electrónica de barrido (SEM) y espectroscopía Raman. Asimismo, la respuesta electroquímica se evaluó mediante el uso del electrodo rotatorio de disco-anillo (RRDE) en medio alcalino previa al estudio en una estación de prueba para PEMFC.

Figura 1. Curvas de densidad de corriente y de potencia para los materiales obtenidos a 40 °C. Flujo de H₂ y O₂: 0,5 y 1,0 L/min, respectivamente. Ánodo: PtRu comercial (30 wt. % PtRu/C, carga de Pt de 20 %). Cátodo: catalizadores de Ni soportados sobre los diferentes MGs. Contenido metálico: 0,35 mg_{Ni}·cm⁻².



Agradecimientos

Este trabajo se ha desarrollado en el marco de los proyectos PCI2020-112249 financiado por MCIN/AEI/10.13039/501100011033 y por la Unión Europea NextGenerationEU/PRTR; y PDI2020-117586RB-100 financiado por MCIN/AEI/10.13039/50110001103. Se agradece a la Red de Investigación Española RED2022134552-T financiado por MICIIN/AEI, por la ayuda recibida. SJM agradece a la ACISI por el contrato predoctoral (TESIS2019010150). Los autores agradecen al SEGAI por su colaboración.

Referencias

- [1] Rivera, L.M., Fajardo, S., Arévalo, M.C., García, G., Pastor, E. 2017. S-and N-doped graphene nanomaterials for the oxygen reduction reaction. *Catalysts*, 7(9).
- [2] Gao, W. (Editor). 2015. *Graphene Oxide. Reduction Recipes, Spectroscopy, and Applications*. Springer International, Switzerland.

Síntesis y caracterización de hidrogeles basados en quitosano/almidón para su uso en baterías de zinc-aire una alternativa para apoyar una transición energética sostenible

María. I. Cruz-Balaz^a, Lorena Álvarez-Contreras^b, Vivian Morera Córdova^a, Marvin Ricaurte^a,
Antonio J. Fernández Romero^c, Juan P. Tafur^{a,c,*}

^a Grupo de Investigación Aplicada en Materiales y Procesos (GIAMP), Escuela de Ciencias Químicas e Ingeniería, Universidad Yachay Tech, Urcuquí 100119, Ecuador.

^b Centro de Investigación en Materiales Avanzados S.C. Complejo Industrial Chihuahua, Chihuahua C.P. 31136, México.

^c Grupo de Materiales Avanzados para la Producción y Almacenamiento de Energía (MAPA), Campus de Alfonso XIII, Universidad Politécnica de Cartagena, Cartagena, Murcia, 30203, España
[*antonioj.fernandez@upct.es](mailto:antonioj.fernandez@upct.es) , [*jtafur@yachaytech.edu.ec](mailto:jtafur@yachaytech.edu.ec)

Abstract

El desarrollo de baterías innovadoras es considerado uno de los mayores retos para superar la necesidad de almacenamiento energético. Sin embargo, uno de los principales problemas que presentan es el uso de electrolitos en estado líquido debido a sus desventajas en términos de toxicidad, seguridad, inflamabilidad y problemas de fugas. En la actualidad, numerosas investigaciones centran sus esfuerzos para mejorar los electrolitos, ya sea en estado sólido o tipo gel. Es así que los biopolímeros representan una excelente opción para poder ser aplicados como electrolitos en fase gel debido a su alta flexibilidad, alto rendimiento, rentabilidad y alta compatibilidad con disolventes. En el presente trabajo se sintetizan hidrogeles poliméricos compuestos de almidón obtenidos a partir de los residuos de semillas de aguacate y quitosano, el cual sirve como soporte de la mezcla de polímeros, debido a que presenta alta resistencia mecánica con un bajo grado de cristalinidad¹. Además, se emplea la epichlorhidrina como reticulante químico para crear un grado razonable de hinchamiento y absorción de KOH como fuente de iones para mejorar la conductividad iónica del sistema². Los efectos del entrecruzamiento son estudiados en el desempeño estructural y electroquímico de las membranas. Los resultados de este estudio indican que los hidrogeles sintetizados son materiales prometedores para ser aplicados como electrolitos en baterías de zinc-aire.

Agradecimientos

Agradecemos el apoyo financiero del Consejo Mexicano de Ciencia y Tecnología (CONACYT) a través del proyecto “Ciencia de Frontera” CF-2019-39569, al Centro de Investigación en Materiales Avanzados S. C., a través del proyecto interno PI-22-05 y la subvención PI-23-10 y a la Red de Excelencia E3TECH-PLUS (RED2022-134552-T, MICINN/AEI).

Referencias

- (1) Bósquez-Cáceres, M. F.; Hidalgo-Bonilla, S.; Córdova, V. M.; Michell, R. M.; Tafur, J. P. Nanocomposite Polymer Electrolytes for Zinc and Magnesium Batteries: From Synthetic to Biopolymers. *Polymers*. MDPI December 1, 2021. <https://doi.org/10.3390/polym13244284>.
- (2) Santos, F.; Tafur, J. P.; Abad, J.; Fernández Romero, A. J. Structural Modifications and Ionic Transport of PVA-KOH Hydrogels Applied in Zn/Air Batteries. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **2019**, *850*. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2019.113380>.

Síntesis de nanoestructuras de WO_3 y nanoestructuras híbridas de Mo-WO_3

M. Cifre-Herrando, G. Roselló-Márquez, J. García-Antón

Ingeniería Electroquímica y Corrosión (IEC), Instituto Universitario de Seguridad Industrial, Radiofísica y Medioambiental (ISIRYM), Universitat Politècnica de València, C/Camino de Vera s/n, 46022, Valencia, Spain

*mcifher@upvnet.upv.es

La crisis energética es un problema global. Actualmente, el consumo de energía primaria en el mundo proviene principalmente del uso de combustibles fósiles, cuyas reservas disminuyen con el tiempo y su combustión está provocando una gran contaminación ambiental. En consecuencia, la idea del hidrógeno (H_2) como combustible surge como una necesidad de sustituir los combustibles fósiles por fuentes limpias y adecuadas,

La división del agua vía fotoelectroquímica (PEC) se ha considerado como una de las tecnologías de producción de hidrógeno más prometedoras utilizando energía solar.

Los óxidos de los metales de transición, tales como WO_3 , MoO_3 , o TiO_2 pueden ser utilizados eficientemente como fotoelectrodos para PEC, ya que pueden absorber fotones y generar pares de electrón-hueco, convirtiendo la energía solar en energía eléctrica.

Aunque el óxido de wolframio (WO_3) ha atraído mucho interés como fotoánodo para aplicaciones PEC debido a sus excelentes propiedades: alta resistencia a la fotocorrosión, estabilidad en medios ácidos, buenas propiedades de transferencia de electrones y capacidad para absorber la luz visible (Banda prohibida, $E_g = 2.6$ eV; longitud de onda, $\lambda = 480$ nm). En este estudio se ha tratado de mejorar la eficiencia de la PEC de WO_3 mediante modificaciones de banda prohibida, dopando el WO_3 con MoO_3 para reducir la banda prohibida de WO_3 y, en consecuencia, mejorar el rendimiento del WO_3 como fotoánodo.

Por un lado, se sintetizan nanoestructuras de WO_3 mediante anodización electroquímica en un electrolito ácido en condiciones hidrodinámicas (375 rpm). Y de otro modo, se sintetizan nanoestructuras híbridas de $\text{WO}_3\text{-MoO}_3$, realizando la misma anodización pero se añadieron diferentes concentraciones de $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ al electrolito. Posteriormente, se realizó un tratamiento de recocido a 600°C para obtener WO_3 cristalino.

Con el fin de analizar con precisión y comparar las propiedades de ambas muestras, se han utilizado Microscopía Electrónica de Barrido de Emisión de Campo (FE-SEM) y Espectroscopía Láser-Raman Confocal para estudiar la morfología y la composición y cristalinidad, respectivamente. Finalmente, se realizaron voltametrías de barrido lineales utilizando las nanoestructuras sintetizadas para comparar las propiedades fotoelectroquímicas de los fotoánodos.

Agradecimientos

Los autores desean expresar su agradecimiento a AEI (PID2019-105844RB-I00/AEI/10.13039/501100011033) por el apoyo financiero. M. Cifre-Herrando agradece al Ministerio de Universidades la concesión de la beca predoctoral (FPU19/02466). G. Roselló-Márquez también agradece a la UPV la concesión de una beca postdoctoral (PAID-10-21) y la beca de fomento de la investigación postdoctoral en la UPV (PAID.-PD-22). Además, se agradece el financiamiento de la Red Española de Investigación E3TECH-PLUS (RED2022-134552-T, MICINN/AEI). Finalmente, se agradece el proyecto cofinanciado por el programa operativo FEDER 2014-2020 de la Comunitat Valenciana (IDIFEDER/18/044).

Hexagonal-MoO₃ composites-based positive electrodes applied to Zinc Ion Batteries (ZIBs)

Yolanda Pamies^a, Paloma Almodóvar^b, Sebastián Lorca^a, Florencio Santos^a, Carlos Díaz-Guerra^c, Antonio J. Fernández Romero^{a*}

^a Grupo de Materiales Avanzados para la Producción y Almacenamiento de Energía (MAPA), Campus de Alfonso XIII, Universidad Politécnica de Cartagena, Cartagena, Murcia, 30203, España

^b Albufera Energy Storage S.L., 28049 Madrid, Spain

^c Departamento de Física de Materiales, Facultad de Ciencias Físicas, Universidad Complutense de Madrid, Plaza de Ciencias 1, Madrid 28040, Spain.

[*antonioj.fernandez@upct.es](mailto:antonioj.fernandez@upct.es)

Abstract

Alkaline batteries, such as Zn/MnO₂ or Zn/air, are one of the most used battery types due to the high specific energy density, the great amount of Zn in the Earth crust, the low price and the possibility of using aqueous electrolytes. However, alkaline medium has several cons, because it facilitates dendrites formation, electrode shape changes and Hydrogen evolution, which prevents to obtain efficient rechargeable Zn-batteries. To solve this problem, several research groups have focused their interest in Zn-ion batteries (ZIBs)¹. This kind of batteries use neutral electrolytes, mainly aqueous or based on organic solvent with a low amount of water, which avoid the main disadvantages of alkaline electrolytes.

The charge-storage mechanism of ZIBs is defined by two processes. At positive electrode, intercalation/deintercalation of Zn²⁺ in the host material occurs (Eq. 1), whereas at the negative electrode the Zn is dissolved/deposited (Eq. 2).

Positive Electrode: $x\text{Zn}^{2+} + [\text{Host}] + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Zn}_x[\text{Host}]$ [1]

Negative Electrode: $\text{Zn} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^-$ [2]

Several kinds of host material have been utilized for the negative electrode of ZIBs, mainly transition metal oxides, such as, MnO₂ or V₂O₅. Normally, aqueous electrolytes with pH around 5 has been used in this type of battery, although electrolytes based on organic solvent including a low amount of water have been also tested².

In this communication, positive electrodes based on h-MoO₃ supported on different carbonaceous materials will be tested as hosts and the intercalation/deintercalation mechanism of Zn²⁺ will be analyzed by several *ex-situ* techniques as well as under *in operando* condition measurements.

Agradecimientos

We thank the financial support from Spanish Agencia Estatal de Investigación (PID2019-104272RB-C55/AEI/10.13039/501100011033 and EQC2019-006203-P) and the Spanish E3TECH-PLUS Research Network (RED2022-134552-T, MICINN/AEI).

Referencias

- (1) F. Santos and A.J. Fernández Romero Nat Sustain (2021). Doi:10.1038/s41893-021-00834-z
 - (2) W. Kao-ian et al. Batteries & Supercaps 2022, e202100361 (1 of 31)
 - (3) Almodóvar et al. Electrochimica Acta 365 (2021) 137355
-

Calcogenuros de níquel soportados sobre espumas de níquel como catalizadores para la reacción de evolución de hidrógeno

Jennifer Rodríguez^a, Juan Carlos Calderón^a, María del Carmen Arévalo^a, Elena Pastor^a

^aInstituto de Materiales y Nanotecnología, Departamento de Química, Universidad de La Laguna, AP 456, 38206, La Laguna, Santa Cruz de Tenerife, España

*jrodrdia@ull.edu.es

Abstract

La síntesis de catalizadores libres de metales del grupo del platino es de gran interés, debido a su implementación creciente en electrolizadores para la producción de hidrógeno. Los calcogenuros de níquel han mostrado alta actividad frente a la reacción de evolución de hidrógeno (HER) cuando poseen una estructura interlaminar 2D [1]. Estas estructuras tienen propiedades morfológicas, como un área superficial y una porosidad elevadas, que favorecen su actividad electrocatalítica [2]. Sin embargo, los procedimientos de síntesis de estos materiales normalmente consisten en la formación de láminas apiladas siguiendo metodologías “top down” o “bottom up” en condiciones de alto vacío y elevada temperatura, sobre sustratos con características cristalinas específicas, lo que hacen difícil su preparación [3].

En este trabajo se han sintetizado calcogenuros (sulfuros y seleniuros) de níquel por modificación superficial de espumas de níquel incorporando, en primer lugar, estructuras de hidróxidos de níquel $\text{Ni}(\text{OH})_x$ por “etching” químico en un medio ligeramente ácido, seguido por un proceso de sulfuración o selenización. Estos materiales se han caracterizado fisicoquímicamente por microscopía electrónica de barrido (SEM), espectroscopía Raman y difracción de rayos X (XRD) para verificar la formación de las estructuras 2D y determinar la incorporación superficial de azufre y selenio. Además, se han caracterizado electroquímicamente mediante voltametría de barrido lineal y espectrometría de masas diferencial electroquímica (DEMS), con el fin de determinar su actividad frente a la HER y los parámetros cinéticos de esta reacción sobre los diferentes materiales.

A partir de las imágenes SEM se pudo establecer que se obtienen estructuras 2D sobre las espumas de níquel con un área superficial y porosidad grandes, mientras que la espectroscopía Raman ha demostrado la formación exitosa de Ni_3S_2 y NiSe_2 superficiales después de los tratamientos de sulfuración o selenización. La caracterización electroquímica por voltametría lineal mostró una superposición entre las corrientes de reducción de los óxidos de níquel y la evolución de hidrógeno, por lo que se hace necesaria la evaluación de la actividad de estos materiales frente a la HER por DEMS, con el fin de poder establecer los parámetros cinéticos de esta reacción, como son el potencial de inicio de la producción de hidrógeno y el paso determinante de velocidad.

Agradecimientos

Este trabajo se ha desarrollado en el marco de los proyectos PDI2020-117586RB-100 financiado por MCIN/AEI/10.13039/501100011033 y ProID2021010098 financiado por la Agencia Canaria para la Investigación, la Innovación y la Sociedad de la Información (ACIISI) del Gobierno de Canarias (cofinanciado FEDER). También se agradece a la Red de Investigación Española E3TECH-PLUS (RED2022-134552-T, MICINN/AEI) la ayuda recibida y al SEGAI-ULL por su colaboración. J.R. agradece a la ULL por su contrato de investigación del “Programa Investigo” y J.C.C. agradece a la ULL por su Contrato de Investigación UNI/551/2021 “María Zambrano”.

Referencias

- [1] Gao, Z., Qi, J., Chen, M., Zhang, W., Cao, R. 2017. An Electrodeposited NiSe for Electrocatalytic Hydrogen and Oxygen Evolution Reactions in Alkaline Solution. *Electrochim. Acta*, 224, 412-418.
- [2] Zhu, L., Ong, W.L., Lu, X., Zeng, K., Fan, H.J., Ho, G.W. 2017. Substrate-Friendly Growth of Large-Sized $\text{Ni}(\text{OH})_2$ Nanosheets for Flexible Electrochromic Films. *Small* 13,1700084.
- [3] Cai, C., Ma, Y., Jeon, J., Huang, F., Jia, F., Lai, S., Xu, Z., Wu, C., Zhao, R., Hao, Y., Chen, Y., Lee, S., Wang, M. 2017. Epitaxial Growth of Large-Grain NiSe Films by Solid-State Reaction for High-Responsivity Photodetector Arrays. *Adv. Mater.* 29, 1606180.

Estudio de la morfología en la síntesis de nanoestructuras de MoO_3

M. Cifre-Herrando, G. Roselló-Márquez, J. García-Antón

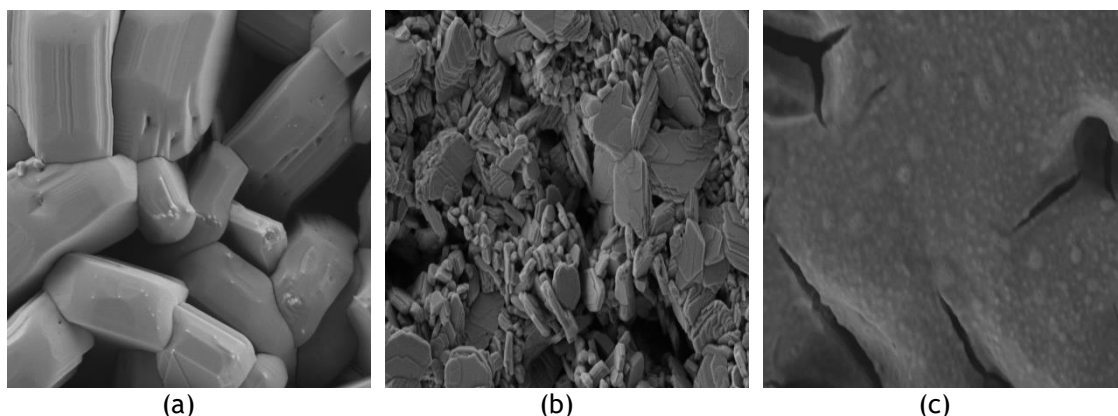
Ingeniería Electroquímica y Corrosión (IEC), Instituto Universitario de Seguridad Industrial, Radiofísica y Medioambiental (ISIRYM), Universitat Politècnica de València, C/Camino de Vera s/n, 46022, Valencia, Spain

**jgarciaa@iqn.upv.es*

En los últimos años se ha estudiado el uso de nanoestructuras de diferentes metales para la degradación de contaminantes orgánicos. En concreto, MoO_3 es considerado uno de los óxidos de metales de transición más interesantes debido a sus propiedades: bajo coste, estabilidad fotoquímica y no toxicidad. En este trabajo, se sintetizan nanoestructuras de MoO_3 y se estudia como influye el medio de síntesis en la forma y tamaño de nanoestructuras.

Para ello, nanoestructuras de MoO_3 fueron sintetizadas a través de anodizado electroquímico y a continuación una etapa de recocido en el horno a altas temperaturas. Los factores que se han variado para observar cambios en la morfología de las nanoestructuras han sido las condiciones del anodizado, en concreto, el electrolito (HCl, ácido cítrico y etilenglicol) y la temperatura del horno, para cambiar la fase (cristalina o amorfa) de las nanoestructuras.

Los cambios de la morfología y tamaño de las nanoestructuras se han observado a través de Microscopía electrónica de barrido por emisión de campo (FE-SEM).



(a) (b) (c)
Figura 1. Nanoestructuras de MoO_3 calentadas a diferentes temperaturas (a) 600 °C (b) 450 °C (c) sin calentar.

Agradecimientos

Los autores desean expresar su agradecimiento a AEI (PID2019-105844RB-I00/AEI/10.13039/501100011033) por el apoyo financiero. M. Cifre-Herrando agradece al Ministerio de Universidades la concesión de la beca predoctoral (FPU19/02466). G. Roselló-Márquez también agradece a la UPV la concesión de una beca postdoctoral (PAID-10-21) y la beca de fomento de la investigación postdoctoral en la UPV (PAID.-PD-22). Además, se agradece el financiamiento de la Red Española de Investigación E3TECH-PLUS (RED2022-134552-T, MICINN/AEI). Finalmente, se agradece el proyecto cofinanciado por el programa operativo FEDER 2014-2020 de la Comunitat Valenciana (IDIFEDER/18/044).

Proyecto REGENERA: Investigación de tecnologías electroquímicas microbianas de almacenamiento híbrido para transformar la industria

Ana J. Vega de Armas^a, Marina Ramírez-Moreno^a, Martí Aliaguilla^b, Pau Bosch-Jimenez^b, Eduard Borrás^b, Zulema Borjas^c, Juan M. Ortiz^a, Abraham Esteve-Núñez^{a,d}

^aIMDEA Agua, Avenida Punto Com, 2, Parque Científico Tecnológico de la Universidad de Alcalá, 28805, Alcalá de Henares, Madrid, Spain.

^bLEITAT Technological Center, C/Pallars, 179-185, 08005 Barcelona, Spain.

^cSorigué, Ronda Guinardó, 99, 08041 Barcelona, Spain.

^dDepartamento de Química Analítica, Química Física e Ingeniería Química, Universidad de Alcalá, Alcalá de Henares, Spain.

e-mail: anaj.vega@imdea.org

Abstract

La integración de sistemas de almacenamiento de energía renovables (ER) para equilibrar la generación y la demanda, tanto a corto como largo plazo, serán cruciales para acelerar la descarbonización del sistema energético. Las características actuales de las baterías no son suficientes para conseguir un equilibrio demanda-generación en un escenario de alta penetración de ER variables. En este sentido, es necesario desarrollar otras vías de almacenamiento para poder descartar la generación eléctrica mediante combustibles fósiles y, poder responder a picos de demanda.

El proyecto REGENERA (CDTI- Misiones 2019) investiga el almacenamiento deslocalizado de energía proveniente de energías renovables en forma de combustibles verdes, hidrógeno y metano. Se presenta en este póster el concepto de laboratorio BES BioH₂, una tecnología “Power-to-Gas” que tiene como objetivos generar hidrógeno (H₂) mediante el empleo de una celda electroquímica microbiana. Para ello, emplea la materia orgánica contenida en las aguas residuales urbanas como combustible, permitiendo el tratamiento simultáneo. Asimismo, se presentan los principales resultados experimentales obtenidos a escala laboratorio.

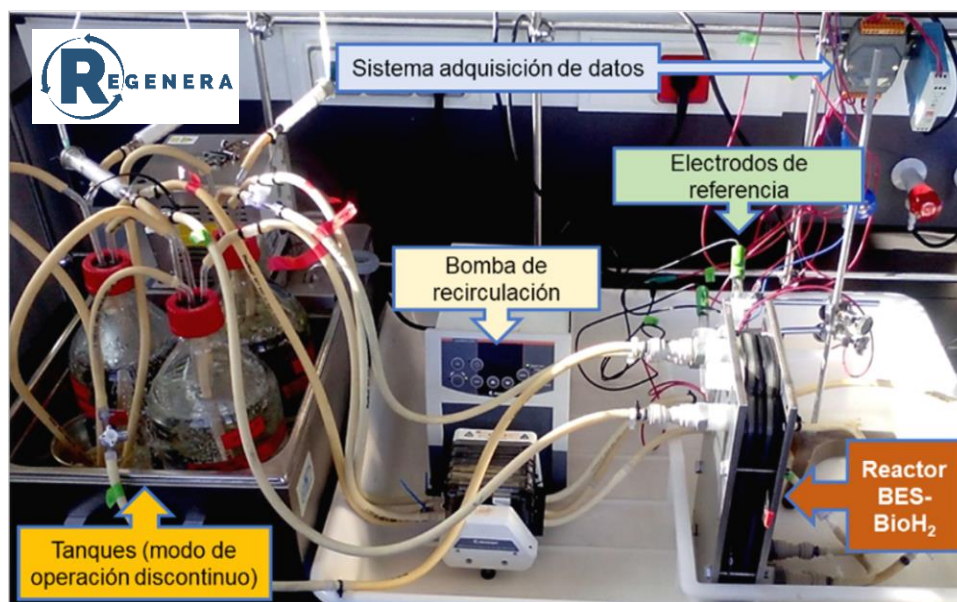


Figura 1. Sistema experimental para la obtención de H₂ a partir de aguas residuales urbanas/industriales.

Agradecimientos:

El proyecto REGENERA ha sido financiado por el CDTI en el marco del programa MISIONES 2019 con el apoyo del Ministerio de Ciencia e Innovación. Financiado por la Unión Europea - NextGenerationEU.

Compuesto metálico-orgánico estructurado como catalizador para la rotura electroquímica del agua

Aida M. Díez^{a,*}, M. Ángeles Sanromán^a, Marta Pazos^a

^a Grupo BIOSUV, CINTECX, Universidad de Vigo, As lagoas-Marcosende s/n, España

*adiez@uvigo.gal

Abstract

La generación de H₂ a partir de la rotura electroquímica del agua se presenta como una alternativa amigable con el medio ambiente para la obtención de combustibles renovables. Sin embargo, el sobrepotencial necesario para que este proceso tenga lugar es muy elevado. Por ello, normalmente, se añaden catalizadores de metales preciosos, añadiendo costes económicos y medioambientales a esta tecnología. En concreto, la semireacción de oxidación, que es el paso limitante de la rotura global del H₂O, requiere de catalizadores como IrO₂.

Con el objeto reducir la utilización de metales preciosos, se plantea utilizar compuestos metálicos estructurados (MOF, de sus siglas en inglés). Estos compuestos poseen una alta porosidad y buena conductividad, parámetros indispensables para un buen electrocatalizador. En concreto, se ha sintetizado el MOF NH₂-MIL-101-(Fe) y la eficiencia de este se evaluó mediante la medida de voltamperometrías cíclicas (CVs), impedancias, la pendiente Tafel y estabilidades a diferentes intensidades.

El NH₂-MIL-101-(Fe) demostró una eficacia muy elevada, mejorando los resultados obtenidos con el electrodo de espuma de níquel (EN) y de EN con IrO₂ (Figura 1). Esto se debe a una conductividad eléctrica mucho más elevada, como se demuestra en el reducido arco de la impedancia (Figura 1-insertado), y en los valores de Tafel (45.4 y 71.5 mV dec⁻¹ para Fe-MOF e IrO₂, respectivamente). Además, el sobrepotencial requerido para obtener 100 mA durante 100 h varió solo un 2% en el caso del NH₂-MIL-101-(Fe), demostrando una mejor estabilidad que IrO₂ (14%).

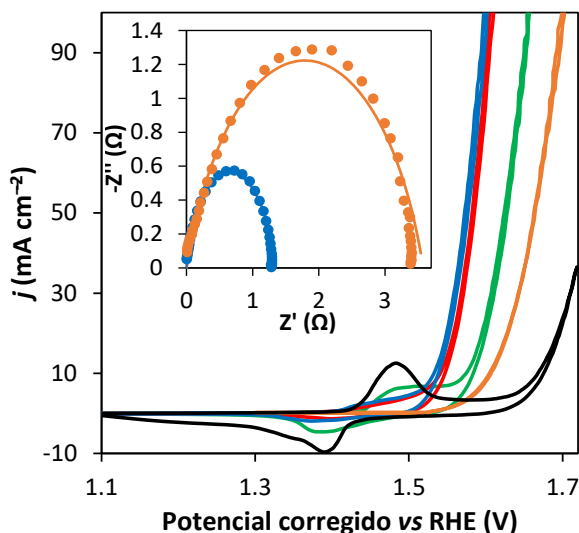


Figura 1. CVs e impedancias (Figura insertada) de diversos electrocatalizadores: EN (negro), EN con 0.25 mg/cm² de IrO₂ (naranja) y EN con NH₂-MIL-101-(Fe): 1 (verde), 0.5 (rojo) y 0.25 (azul) mg/cm².

Agradecimientos

La investigadora Aida M. Díez agradece a la Xunta de Galicia la ayuda económica obtenida (ED481B 2019/091) que financia esta investigación, junto al proyecto CINTECX-CHALLENGE 2023. Los autores agradecen la financiación de la red española de investigación E3TECH-PLUS (RED2022-134552-T, MICINN/AEI) y del Proyecto PID2020-113667GB-I00, financiado por MCIN/AEI/10.13039/501100011033.

Celda electroquímica basada en electrodos textiles.

Ignacio Soler, Francisco Orts, Javier Molina, José Antonio Bonastre, Francisco Cases*

Departamento de Ingeniería Textil y Papelera, Escuela Politécnica Superior de Alcoy,
Universitat Politècnica de València, Plaza Ferrándiz y Carbonell, s/n, 03801 Alcoy, España

*Email: fjcases@txp.upv.es

El Grupo Electrocatálisis, Síntesis Electroquímica y Caracterización de Polímeros (GESEP) de la UPV, ha estado trabajando en un dispositivo (WO/2023/057669) de depuración de aguas residuales provenientes de vertidos industriales relacionados con los procesos de tintura industrial. Se ha desarrollado un dispositivo que decolora las aguas tratadas, utilizando un proceso electroquímico basado en electrodos textiles. Esta celda, ha mejorado muy considerablemente la eficiencia de procesos de la misma naturaleza con electrodos convencionales. Los electrodos textiles se basan en tejido de CA (Carbono Activo). Se ha demostrado que realizando sobre los electrodos procesos de depósito superficial electroquímico con óxido de Grafeno Reducido (RGO) y nanopartículas Pt, se mejora tanto el rendimiento del electrodo como su vida útil.



Figura 5. Diseño dispositivo.

La Figura 1 muestra un esquema del dispositivo, que cuenta con un sistema de recirculación que genera un flujo turbulento entre los electrodos para mejorar el contacto del fluido con el electrodo.

Tabla 1. Valores finales.

Q (Ah/L)	Tiempo (min)	%ELIM DQO	% ELIM TOC
0,346	433	82%	90%

En la Tabla 1 se pueden observar los valores obtenidos de una de las experiencias realizadas tras la decoloración.



Figura 6. Evolución de la decoloración con el tiempo de electrólisis.

La Figura 2, muestra el grado de decoloración obtenido en el proceso. En este caso, el colorante utilizado ha sido Amarante, con una concentración inicial de 0,06g/L. El electrolito ha sido Na₂SO₄, con una concentración de 45 g/L.

Agradecimientos: Agradecer a la Red de Excelencia Española E3TECH-PLUS (RED2022-134552-T), financiada por MICINN/AEI.

Implementación del catalizador ZnFe-MOF para desinfección de patógenos en aguas residuales mediante oxidación anódica y Electro-Fenton

D. Terrón^{1,*}, E. Rosales¹, M. Pazos¹, M.A. Sanromán¹

¹ Departamento de Ingeniería Química, Universidad de Vigo, Edificio Isaac Newton, Campus As Lagoas Marcosende 36310, Vigo, España.

*daniel.terron@uvigo.gal

La existencia de microorganismos nocivos en nuestro entorno es un asunto que preocupa profundamente a la sociedad. Las investigaciones sobre cómo erradicar estos patógenos han avanzado significativamente, especialmente tras la aparición de la pandemia de COVID-19. Es en esta línea, donde los procesos de oxidación avanzada (AOPs) aparecen como una opción viable y económica para eliminar estos contaminantes de las aguas residuales, ya que no son eliminados fácilmente o completamente en una planta de tratamiento de aguas convencional mediante el tratamiento físico y biológico [1].

Dentro de las tecnologías de AOPs disponibles, el electro-Fenton resalta como la técnica más viable y sostenible [2], aunque requiere de un catalizador adecuado para su correcto funcionamiento. Es en este contexto donde los *Metal-Organic Frameworks* (MOFs), bimetálicos Zn-Fe, pueden presentar funciones duales: como inhibidor del crecimiento bacteriano, debido a su contenido en zinc [3], y como catalizador, debido a su contenido en hierro [4].

En nuestra investigación hemos utilizado tecnologías electroquímicas (oxidación anódica y electro-Fenton) para inhibir el crecimiento bacteriano de *Pseudomonas aeruginosa*, comprobándose el crecimiento tras el ensayo de desinfección en un medio líquido (mediante curva de crecimiento) y siembra en placa. Se evidencia que la técnica de electro-Fenton, combinada con un ZnFe-MOF como catalizador, mejora notablemente la capacidad de desinfección en comparación con la oxidación anódica. Los resultados permiten proponer el uso del electro-Fenton, usando ZnFe-MOF como catalizador, para desinfectar el agua de patógenos nocivos.

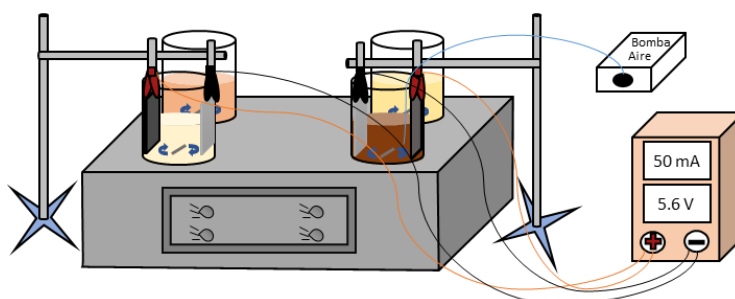


Figura 1. Resumen gráfico del trabajo realizado. De izquierda a derecha: Catalizador/microorganismo, oxidación anódica, control del microorganismo y electroFenton con catalizador ZnFe-MOF.

Agradecimientos

Esta investigación ha sido financiada por MCIN/AEI/10.13039/501100011033 Proyecto PID2020-113667GB-I00 y RED2022-134552-T, así como Xunta de Galicia y Fondo de Desarrollo Europeo Regional (ED431C 2021-43).

Referencias

- [1] Kokkinos, P. et al., Food Environ Virol 13, 283-302 (2021).
- [2] Mousset, E. et al., Water Research Volume 200, 117234 (2021).
- [3] F. Akbarzadeh et al., Heliyon, Volume 6, Issue 1 (2020).
- [4] A. Fdez-Sanromán, M. Pazos et al., International Journal of Environmental Research and Public Health, Volume 19 (2022).

Heteroestructuras $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{BiVO}_4$ para la fotooxidación parcial del glicerol.

Martí Molera^{a,*}, Cristian Fàbrega^a, Maria Sarret^a, Teresa Andreu^{a,*}

^a, Institut de Nanociència i Nanotecnologia (IN2UB). Universitat de Barcelona. 08028-Barcelona

*mmolera@ub.edu

Abstract

El glicerol es un residuo orgánico de la industria del biodiesel que tiene un bajo valor económico debido a su sobreproducción. En los últimos años se han desarrollado distintos procesos para su oxidación hacia productos de alto valor añadido como la dihidroxiacetona o el ácido fórmico. Entre ellos, la oxidación fotoelectroquímica utilizando luz solar es considerado una de las aproximaciones más prometedoras ya que nos permite reducir el coste energético del proceso a partir de una fuente renovable. Uno de los electrodos con mayor potencial es el vanadato de bismuto [1], un semiconductor tipo n con un ancho de banda de 2,4 eV que ha demostrado una buena selectividad a productos C3 como la dihidroxiacetona.

No obstante, este material, debido a la presencia de un gran número de centros de recombinación, presenta grandes deficiencias en el transporte y separación de cargas. Esta limitación, tiene como consecuencia que el grosor de la capa de BiVO_4 deba ser muy delgado, solución que limita la captación de radiación solar e impide que se alcance el máximo potencial del electrodo. Con la finalidad de modificar las propiedades de transporte, en este trabajo se propone el empleo de fotoelectrodos heteroestructurados que consisten en una capa de Bi_2O_3 cubierta con BiVO_4 . Para ello, se ha obtenido capas de Bi_2O_3 de distintos grosores a partir de la oxidación térmica de una capa de BiOI sintetizada electroquímicamente. Posteriormente, sobre la capa de Bi_2O_3 se ha realizado una nueva deposición de BiOI para la síntesis de BiVO_4 [2] tras el tratamiento térmico con el precursor de vanadio. Por espectroscopía Raman se ha corroborado que las heteroestructuras presentan los modos de vibración a 174 y 182 cm^{-1} característicos de los enlaces Bi-O.

La caracterización fotoelectroquímica se ha realizado en presencia y ausencia de glicerol. Comparando los resultados de fotocorriente según el sentido de la iluminación (sustrato-electrodo -SE- o electrolito-electrodo -EE-) se observa una inversión de tendencia. Si bien en todos los casos mejora la fotocorriente de la heteroestructura respecto al BiVO_4 , esta es más notable en el caso de iluminación frontal (EE) demostrando que la heteroestructura facilita la transferencia electrónica al sustrato conductor (vidrio/FTO). Además, se observa una disminución del sobrepotencial para la oxidación del agua en los electrodos $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{BiVO}_4$. A una iluminación de 1 sol este material heteroestructurado mejora la intensidad obtenida hasta un 27% a 1 V vs RHE para la oxidación del glicerol respecto a un fotoelectrodo de BiVO_4 sin Bi_2O_3 . Además, los análisis de los productos de la oxidación nos han permitido determinar que hay un incremento en la selectividad hacia la dihidroxiacetona respecto al BiVO_4 .

Agradecimientos

El proyecto ha sido financiado por el proyecto PID2019-108136RB-C33 de la Agencia Estatal de Investigación (MCIN/AEI/10.13039/501100011033).

Referencias

- [1] Liu, D.; Liu, J. C.; Cai, W.; Ma, J.; Yang, H. Bin; Xiao, H.; Li, J.; Xiong, Y.; Huang, Y.; Liu, B. Selective Photoelectrochemical Oxidation of Glycerol to High Value-Added Dihydroxyacetone. *Nat Commun* **2019**, *10* (1).
 - [2] Kim, T. W., & Choi, K. S. Nanoporous BiVO_4 photoanodes with dual-layer oxygen evolution catalysts for solar water splitting. *Science*, **2014**, 343(6174).
-

Protección contra la corrosión de espumas de Al mediante recubrimientos de óxido de grafeno reducido (RGO)

Rubén Rodrigo^a, Javier Molina^a, Jose Antonio Bonastre^a, Noelia Verdú^b, Lucila Maiorano^b, Jose Miguel Molina^b, Francisco Cases^{*a}

*Email: fjcases@txp.upv.es

^a Departamento de Ingeniería Textil y Papelera, Escuela Politécnica Superior de Alcoy, Universitat Politècnica de València, Plaza Ferrándiz y Carbonell, s/n, 03801 Alcoy, España

^b Departamento de Química Inorgánica de la Universidad de Alicante e Instituto Universitario de Materiales de Alicante, Universidad de Alicante, Ap 99, E-03080 Alicante, España

Los Guefoams son una familia novedosa de materiales porosos que presentan una matriz estructural (fase matriz) con cavidades porosas en las que se aloja otro material (fase huésped). Las fases huésped proporcionan funcionalidad específica a los materiales como, por ejemplo, en Guefoams de aluminio que incorporan fases huésped de carbón activado modificado para la filtración de virus y bacterias. Sin embargo, la matriz de aluminio puede degradarse durante los procesos de filtración. Por lo tanto, se llevaron a cabo experimentos de laboratorio para investigar la protección contra la corrosión en un medio salino con una concentración del 3,5% en peso de NaCl durante 34 días.

Para prevenir la corrosión, se utilizó óxido de grafeno (GO). El GO se redujo a óxido de grafeno reducido (RGO) y se depositó electroquímicamente con una carga de $-1.42 \text{ C}\cdot\text{cm}^{-2}$ en la superficie de aluminio utilizando procesos de síntesis diferentes, potenciodinámicos y potencioestáticos, así como un método químico.

Se evaluó la corrosión mediante análisis Tafel, espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS) y voltametría de barrido lineal. Además, los resultados se apoyaron con imágenes de microscopía electrónica de barrido de efecto campo (FESEM) y espectroscopía de energía dispersiva de rayos X (EDX). Se compararon estos resultados con los de un Guefoam sin tratamiento alguno.

Se detectó que el mejor método de recubrimiento tras la corrosión fue el potenciodinámico con un valor de media de resistencia de polarización (R_p) de $6611 \Omega\text{cm}^2$, calculado mediante espectroscopía de impedancia electroquímica, frente a los $1948 \Omega\text{cm}^2$ del Guefoam sin tratamiento. Los valores de I_{corr} también indicaron que este recubrimiento era el que mejor protección ofrecía.

Se demostró como el recubrimiento de RGO por el método potenciodinámico era el más completo y estable ya que las imágenes captadas por FESEM mostraron una superficie menos corroída y resultados de EDX una mayor presencia de C en comparación con los otros.

Agradecimientos: Proyectos PDC2021-121617-C21 y PDC2021-121617-C22 financiados por MCIN/AEI /10.13039/501100011033 y por la Unión Europea Next GenerationEU/ PRTR; proyecto GVA-COVID19/2021/097 financiado por la Generalitat Valenciana.

Referencias: Fernández, J., El Ouardi, Y., Bonastre, J., Molina, JM, Cases, F *Corrosion Science* (2019), 152, 75-8

Electrogeneración de films de poli (azul de metileno) y estudio de sus propiedades electrocrómicas.

José Juan García Jareño^{a,*}, Jerónimo Agrisuelas^a Francisco Vicente^a

^a Dept. Química-Física, Univ de Valencia, C Dr. Moliner 50, 46100 Burjassot (Valencia)

*Jose.J.Garcia@uv.es

Abstract

Durante los últimos años se ha seguido estudiando la generación de polímeros conductores basados en fenazinas y fenotiazinas[1]. Dentro de este grupo, el azul de metileno puede polimerizarse para generar un material con buena respuesta electroquímica y buenas propiedades electrocrómicas.

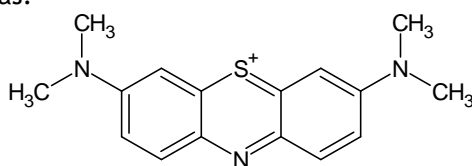


Figura 1. Estructura del azul de metileno

Se ha electrogenerado poli (azul de metileno) sobre electrodo transparente de ITO y se ha estudiado su respuesta electrocrómica mediante video electroquímica (DVEC)[2]. Los cambios de color verde se sincronizan perfectamente con el principal proceso electroquímico, mientras que los cambios de rojo están ligeramente desplazados a potenciales más negativos. Los cambios en el color azul muestran claramente que durante la reducción debe considerarse al menos tres procesos.

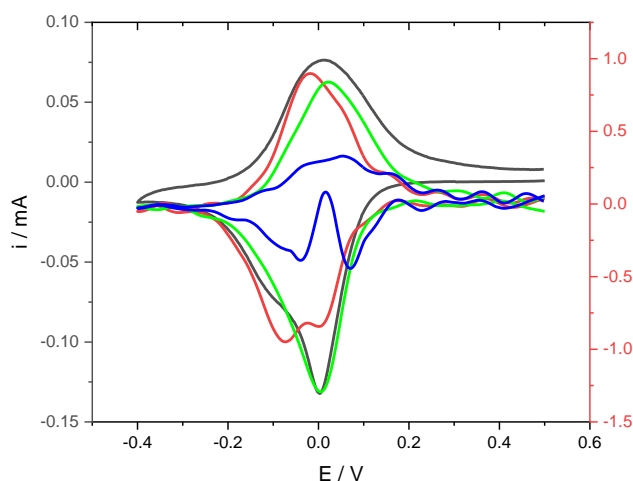


Figura 2. Voltamperometría cíclica (10 mV/s) de un film de PMB en una disolución pH = 2.2, 0.5M KNO₃

Agradecimientos

Funding from the Spanish E3TECH-PLUS Research Network (RED2022-134552-T, MICINN/AEI)

Referencias

- [1] J. Agrisuelas, D. Giménez-Romero, J.J. García-Jareño, F. Vicente, Vis/NIR spectroelectrochemical analysis of poly-(Azure A) on ITO electrode, *Electrochem. Commun.* 8 (2006) 549-553.
- [2] J. Agrisuelas, J.J. García-Jareño, F. Vicente, A statistical interpretation of the voltammetry of adsorbed substances under the perspective view of the Digital Video Electrochemistry, *Microchem. J.* 181 (2022) 107844.

Plataformas Electroquímicas basadas en Fosfuros y Nitruros de Cobalto como Electrocatalizadores para la Electrólisis del Agua

Sergio Hernández-Salvador,^a Silvia Gutiérrez-Tarriño,^b Inmaculada Márquez,^a Juan José Calvente,^a Pascual Oña-Burgos,^b José Luis Olloqui-Sariego^a

^aDepartamento de Química Física. Universidad de Sevilla. Profesor García González 1, 41012 Sevilla, España.

^bInstituto de Tecnología Química, Universitat Politècnica de València Consejo Superior de Investigaciones Científicas (UPV-CSIC), Avda. de los Naranjos s/n, 46022 Valencia. España.

*shernandez3@us.es

Debido a la creciente concienciación pública sobre los problemas ambientales a largo plazo asociados con el almacenamiento y conversión de energía derivados del carbono, se ha incrementado el interés en el desarrollo de tecnologías “verdes” libres de carbono, siendo la electrólisis del agua un enfoque prometedor.[1] En este sentido, la electrocatálisis constituye el proceso fundamental, y el diseño de electrodos es un factor clave para el desarrollo de estas tecnologías. Dado que los requisitos del catalizador para impulsar la reducción y la oxidación del agua son diferentes, el desarrollo de catalizadores bifuncionales para la electrólisis del agua es de gran interés.

En este trabajo se ha realizado un estudio de la respuesta electrocatalítica de electrodos basados en nanomateriales de cobalto para las reacciones de oxidación y reducción del agua en medio alcalino (conocidos por sus siglas en inglés OER y HER, respectivamente). En particular, se ha llevado a cabo un estudio del efecto que produce la introducción de heteroátomos de nitrógeno y/o fósforo en nanopartículas de cobalto soportadas sobre carbono Vulcan [2] en los parámetros termodinámicos y cinéticos de ambas reacciones. Además, se ha llevado a cabo una caracterización estructural de las especies catalíticamente activas generadas durante la HER y la OER.

Se ha observado que la incorporación de estos heteroátomos en la estructura de las nanopartículas de cobalto, mejora el rendimiento del electrodo como electrolizador alcalino bifuncional, siendo más significativa la mejora en la reacción de evolución de hidrógeno. Este hecho se puede atribuir a un efecto sinérgico de la heteroestructura que modula la configuración electrónica de los centros activos de cobalto, dotándolos de una mayor actividad para ambas reacciones.

Agradecimientos

Los autores agradecen el apoyo financiero de los proyectos recibidos por parte del Ministerio de Ciencia e Innovación (RTI2018-096399-A-I00, PID2020-113006-RB-I00, PID2021-126799NB-I00, TED2021-130191B-C41, TED2021-130191B-C42 fundado por MCIN/AEI/ 10.13039/501100011033) y de la Junta de Andalucía (P20 01027 and PYC 20 RE 060 UAL).

Referencias

- [1] Jiao, Y.; Zheng, Y.; Jaroniec, M.; Qiao, S.-Z., *Chem. Soc. Rev.* **2015**, *44*, 2060-2086.
 - [2] Gutiérrez-Tarriño, S.; Rojas-Buzo, S.; Lopes, C. W.; Agostini, G.; Calvino, J. J.; Corma, A.; Oña-Burgos, P. *Green Chem.* **2021**, *23* (12), 4490-4501.
-

MXenes como catalizadores para la producción (foto)electroquímica de hidrógeno y remediación de aguas contaminadas

Stefan Delgado-Barreto*, Yapci Remedios-Díaz, Juan Carlos Calderón, Carmen Arévalo,
Gonzalo García, Elena Pastor

Instituto de Materiales y Nanotecnología, Departamento de Química, Universidad de La Laguna, AP 456,
38206, La Laguna, Santa Cruz de Tenerife, España

*sdelgadb@ull.edu.es

Abstract

La producción energética y la disponibilidad de agua se encuentran entre los problemas más importantes a los que se enfrentan las generaciones futuras. En este contexto, surge la producción de hidrógeno mediante la fotoelectrólisis del agua, como alternativa prometedora y sostenible frente a los combustibles fósiles. Sin embargo, el desarrollo de electrolizadores y su entrada en el mercado quedan condicionados por el elevado costo de sus catalizadores, normalmente basados en metales nobles. Por otro lado, la lenta cinética de la evolución de oxígeno (OER), la cual ocurre a altos sobrepotenciales en el ánodo de los electrolizadores, plantea la necesidad de diseñar materiales con alta actividad catalítica y estabilidad. Una interesante solución a dicho problema es la generación de hidrógeno a través de la fotoelectrooxidación de contaminantes presentes en aguas residuales, teniendo en cuenta que dichas sustancias pueden tener potenciales de oxidación mucho menores al de la OER [1].

En este sentido, los carburos de metales de transición aparecen como posibles catalizadores anódicos en electrolizadores debido a su estructura electrónica y bajo coste. Estudios recientes han demostrado que la estructura de dichos materiales consiste en un núcleo conductor metálico y un caparazón conformado por el óxido del metal de transición, el cual es un semiconductor y presenta propiedades fotoelectrocatalíticas [2].

En este trabajo, se muestran los resultados obtenidos para la reacción de evolución de hidrógeno (HER) y la reacción de oxidación de contaminantes, en ausencia y presencia de luz, empleando catalizadores basados en carburos bidimensionales (MXenes).

Todos los materiales se han caracterizado fisicoquímicamente mediante técnicas de rayos X (difracción, DRX; espectroscopía de dispersión, EDX; y espectroscopía fotoelectrónica, XPS), microscopías electrónicas (de barrido, SEM; y de transmisión, TEM) y espectroscopías (Raman y UV-Vis). La respuesta electroquímica hacia la HER se ha evaluado por voltamperometría cíclica, voltamperometría de barrido lineal, espectrometría de masas diferencial electroquímica (DEMS) y espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS), permitiendo profundizar en los aspectos mecanísticos de este proceso.

Agradecimientos

Este trabajo se ha desarrollado en el marco de los proyectos PDI2020-117586RB-100 financiado por MCIN/AEI/10.13039/501100011033 y ProID2021010098 financiado por la Agencia Canaria para la Investigación, la Innovación y la Sociedad de la Información (ACIISI) del Gobierno de Canarias (cofinanciado FEDER). También se agradece a la Red de Investigación Española E3TECH-PLUS (RED2022-134552-T, MICINN/AEI) la ayuda recibida y al SEGAI-ULL por su colaboración. Y.R.D. y S.D.B. agradecen a la ACIISI por los contratos predoctorales (TESIS2022010136 y TESIS2022010103). J.C.C. agradece a la ULL por su Contrato de Investigación "María Zambrano". G.G. agradece a NANOTec, INTech, al Cabildo de Tenerife y a la ULL por las infraestructuras.

Referencias

- [1] Sacco, N., Marchesini, F., Gamba, I., García, G. 2023. Photoelectrochemical Degradation of Contaminants of Emerging Concern with Special Attention on the Removal of Acetaminophen in Water-Based Solutions. *Catalysts*. 13(3), 524.
 - [2] García, G., Roca-Ayats, M., Guillén-Villafuerte, O., Rodríguez, J., Arévalo, M., Pastor, E. 2017. Electrochemical performance of α -Mo₂C as catalyst for the hydrogen evolution reaction. *J. Electroanal. Chem.* 793, 235-241.
-

Enhanced capacitance of PEDOT by insertion of cobalt ions

Jerónimo Agrisuelas*, Esteban Guillén, José Juan García Jareño, Francisco Vicente

Dept. Química-Física, Univ de Valencia, C Dr. Moliner 50, 46100 Burjassot (Valencia)

[*jeronimo.agrisuelas@uv.es](mailto:jeronimo.agrisuelas@uv.es)

Abstract

Supercapacitors or electrochemical capacitors are shown promise for energy storage, with their high specific power, long cycle life, fast charge rate, high safety, and ease of manufacture. Among the most extensively researched supercapacitors, the poly(3,4-ethylenedioxythiophene) (PEDOT) has good conductivity, easy processability, and large stability [1]. These characteristics leads to high charge/discharge cycles. In this case, cobalt ions were incorporated in a PEDOT matrix to enhance the supercapacitor performance. PEDOT(Co) was investigated by electrochemical coupled techniques such as cyclic spectroelectrogravimetry, digital video electrochemistry (DVEC) and ac-electrogravimetry [2–4].

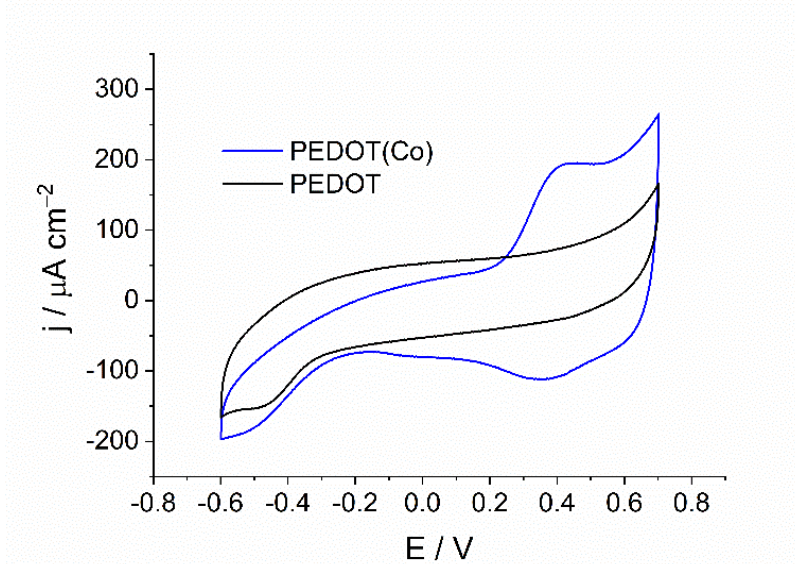


Figura 1. Cyclic voltammetry of PEDOT and PEDOT(Co) in 0.1 M LiClO₄

Acknowledgments

This work was supported by the Spanish E3TECH-PLUS Research Network RED2022-134552-T (MICINN/AEI, Spain)

Referencias

- [1] E. Guillén, J. Agrisuelas, J.J. García-Jareño, F. Vicente, The role of lithium, perchlorate and water during electrochemical processes in poly(3,4-ethylenedioxythiophene) films in LiClO₄ aqueous solutions, *J. Electroanal. Chem.* 897 (2021) 115580.
- [2] J. Agrisuelas, J.J. García-Jareño, D. Gimenez-Romero, F. Vicente, Innovative combination of three alternating current relaxation techniques: electrical charge, mass, and color impedance spectroscopy. Part I: the tool, *J. Phys. Chem. C* 113 (2009) 8430-8437.
- [3] J. Agrisuelas, C. Gabrielli, J.J. García-Jareño, H. Perrot, F. Vicente, Kinetic and mechanistic aspects of a poly(o-toluidine)-modified gold electrode. 1. Simultaneous cyclic spectroelectrochemistry and electrogravimetry studies in H₂SO₄ solutions, *J. Phys. Chem. C* 116 (2012) 15620-15629.
- [4] J. Agrisuelas, J.J. García-Jareño, E. Perianes, F. Vicente, Use of RGB digital video analysis to study electrochemical processes involving color changes, *Electrochem. Commun.* 78 (2017) 38-42.

Digital video in electrochemical impedance spectroscopy

Jerónimo Agrisuelas*, Esteban Guillén, José Juan García Jareño, Francisco Vicente

Dept. Química-Física, Univ de Valencia, C Dr. Moliner 50, 46100 Burjassot (Valencia)

[*jeronimo.agrisuelas@uv.es](mailto:jeronimo.agrisuelas@uv.es)

Abstract

The electrochemistry of conducting polymers is essential for the usefulness as supercapacitor devices. To improve the specific power, long cycle life or fast charge rate of the devices, it is essential to investigate the electrochemical reactions which take place during the charge-discharge cycles. These cycles often result in changes in the color of the polymer, a phenomenon called electrochromism [1]. The recording of digital video during sinusoidal charge-discharge cycles, parameters such as contrast and coloration efficiency in the frequency domain can be obtained by decomposing digital images into RGB signals (Fig. 1). In addition, this allows us to evaluate the electrochemical reactions in any point or zone of the formed electrode. In this study, poly(ethylenedioxythiophene) film was used as a model to investigate the potential possibilities of digital video recording during the electrochemical impedance spectroscopy (EIS) [2].

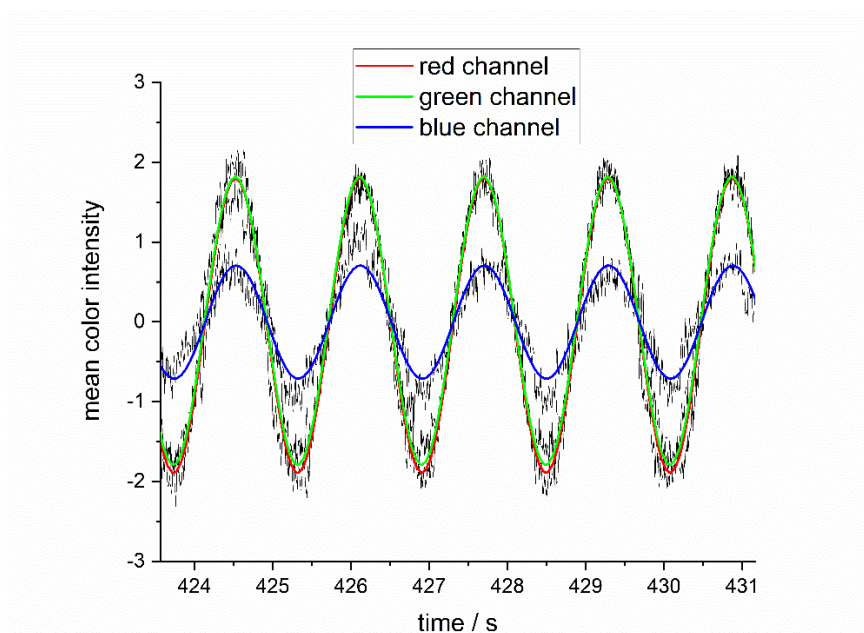


Figura 1. RGB signal during EIS of PEDOT in 0.1 M LiClO₄ at 630 mHz.

Acknowledgments

This work was supported by the Spanish E3TECH-PLUS Research Network RED2022-134552-T (MICINN/AEI, Spain)

Referencias

- [1] A. Kraft, Electrochromism: a fascinating branch of electrochemistry, ChemTexts. 5 (2018) 1.
- [2] E. Guillén, M. Ferrer-Roselló, J. Agrisuelas, J.J. García-Jareño, F. Vicente, Digital video-electrochemistry (DVEC) to assess electrochromic materials in the frequency domain: RGB colorimetry impedance spectroscopy, Electrochimica Acta. 366 (2021) 137340.

ORR performance of bimetallic FeCu-MOF derivatives at different pH

Lele Zhao^{a,*}, Sonia Lanzalaco^b, José A. Padilla^{c,d}, Elena Xuriguera^c, Pere L. Cabot^a, Ignasi Sirés^{a,*}

^a Laboratori d'Electroquímica dels Materials i del Medi Ambient, Departament de Ciència de Materials i Química Física, Secció de Química Física, Facultat de Química, Universitat de Barcelona, Martí i Franquès 1-11, 08028 Barcelona, Spain

^b Departament d'Enginyeria Química, EEBE, Universitat Politècnica de Catalunya, C/ Eduard Maristany, 10-14, Ed. I2, 08019 Barcelona, Spain

^c DIOPMA, Departament de Ciència de Materials i Química Física, Secció de Ciència de Materials, Facultat de Química, Universitat de Barcelona, Martí i Franquès 1-11, 08028 Barcelona, Spain

^d Department of Mechanical Engineering, Barcelona School of Industrial Engineering, Universitat Politècnica de Catalunya. Av. Diagonal, 647. 08028. Barcelona, Spain

* lelezhao@ub.edu; i.sires@ub.edu

Oxygen reduction reaction (ORR) features prominently in electrochemistry, being O₂ selectively reduced to H₂O₂ or H₂O depending on the binding energies of the active site with the reactant and the adsorbed intermediates. In the context of environmental preservation, the in-situ electrosynthesis of H₂O₂ eliminates the dependence on external supplies and allows modulating the oxidant concentration to adapt to different sewage conditions. Indeed, avoiding the transportation of hazardous chemicals and plant footprint problems (e.g., storage and operation) is key to the exponential development of this application [1]. Metal-organic frameworks (MOFs), porous crystal structures that exhibit high order, are synthesized from metal ions or clusters and multi-dentate organic ligands, becoming a rich platform for the rational design and synthesis of high-performance non-noble metal ORR catalysts. Classical Fe-N-C materials are considered as one of the alternatives to noble metal catalysts. Cu has a high ORR activity among non-precious transition metals because of its position near the Pt at the top of the Volcano diagram [2]. Therefore, Cu can act an electron donor with ability to change the electron density at the Fe site, eventually optimizing the ORR adsorption/desorption energies. Here, MOF-based bimetallic FeCu derivatives were synthesized using a hydrothermal method. The electron transfer number (*n*) of FeCu/C-N, Fe/C-N, and Cu/C-N in neutral media are close to 2.0, 2.1, and 2.3, respectively, and their selectivity for H₂O₂ production (i.e., % H₂O₂) is close to 98%, 96%, and 86%, as measured by RRDE. This means that they promote the 2-e⁻ pathway that is preferred. Conversely, at pH 3, the *n* is close to 4, and the H₂O₂ selectivity is almost 0%. The FeCu/C-N catalyst with the best ORR performance was selected and tested in a medium at pH 4.5 with *n* close to 3 and a selectivity of about 50%. Furthermore, these materials were used as heterogeneous catalysts for the degradation of organics by electro-Fenton process under neutral conditions, showing satisfactory results.

Acknowledgments

The authors are grateful to projects PID2019-109291RB-I00 and PDC2022-133624-I00 (MCIN/AEI/10.13039/501100011033, Spain), as well as to 2021PROD00171 (AGAUR, Spain) and P-DISC Grant (project No.: P-DISC#03NExuS_BIRD2021-UNIPD, University of Padova, Italy). Funding from the Spanish E3TECH-PLUS Research Network (RED2022-134552-T, MICINN/AEI) and the Ph.D. scholarship awarded to L.Z. (State Scholarship Fund, CSC, China) is also acknowledged.

References

- [1] Martínez-Huitle, C.A., Rodrigo, M.A., Sirés, I., Scialdone, O. 2023. A Critical Review on Latest Innovations and Future Challenges of Electrochemical Technology for the Abatement of Organics in Water. *Appl. Catal. B: Environ.* 328, 22430.
 - [2] Nørskov, J.K., Rossmeisl, J., Logadottir, A., Lindqvist, L., Kitchin, J.R., Bligaard, T., Jónsson, H. 2004. Origin of the Overpotential for Oxygen Reduction at a Fuel-Cell Cathode. *J. Phys. Chem. B.* 108, 17886-17892.
-

Estudio de la estabilidad de quelatos de hierro en los procesos de la familia electro-Fenton

Paola Tirira^{*}, Pere L. Cabot, Ignasi Sirés^{*}

Laboratori d'Electroquímica dels Materials i del Medi Ambient, Departament de Ciència de Materials i Química Física, Secció de Química Física, Facultat de Química, Universitat de Barcelona, Martí i Franquès 1-11, 08028 Barcelona, España

^{*} tirirapaola@ub.edu; i.sires@ub.edu

El uso de los complejos de hierro(III) como catalizadores homogéneos en los procesos de oxidación avanzada basados en la reacción de Fenton, en la cual se pretende producir radicales hidroxilo ($\cdot\text{OH}$) a partir de la reacción de descomposición de peróxido de hidrógeno catalizada por un catión metálico, se está desarrollando recientemente como una vía prometedora para el tratamiento de contaminantes orgánicos persistentes a pH cercano al neutro, sin causar la precipitación del catalizador metálico [1]. Los complejos de hierro se forman a partir de la unión de sales de hierro con un ligando orgánico o agente quelante, el cual coordina al metal formando una estructura de anillo quelado [2]. La estabilidad del complejo ante el pH del medio y la acción de los fotones UV-Vis durante los procesos tipo Fenton resulta un factor determinante para su aplicación como catalizador [3]. En este trabajo, se analizó la estabilidad de los complejos formados a partir de una sal de hierro(III) y los ligandos EDDS y DTPA, poniendo el énfasis en el proceso fotoelectro-Fenton (FEF). Se investigó el efecto de la acidez de la disolución y de la densidad de corriente aplicada. Asimismo, se estudió la fotoestabilidad de los quelatos mediante la exposición a la radiación UV y solar. Además, se evaluó el comportamiento de un quelato de hierro comercial aplicado en el proceso FEF. Se demuestra que los complejos de Fe(III)-EDDS y Fe(III)-DTPA son estables en un rango amplio de pH. Los ensayos electroquímicos indicaron que la generación de radicales hidroxilo está principalmente determinada por la densidad de corriente y la capacidad de absorción de la luz UV/Vis por parte del complejo. Una mayor fotoactividad del complejo induce una mayor regeneración de Fe(II) y, por lo tanto, una producción más eficiente de $\cdot\text{OH}$. Finalmente, se muestra que los complejos de hierro (III) se degradan a lo largo del tiempo, en función de su exposición a la radiación y a su reacción con los radicales hidroxilo.

Agradecimientos

Se agradece la financiación por parte de los proyectos PID2019-109291RB-I00 y PDC2022-133624-I00 (MCIN/AEI/10.13039/501100011033, España), así como por el 2021PROD00171 (AGAUR, España). Del mismo modo, se hace constar la ayuda FPI (PRE2020-095114, MICINN, España) concedida a P.T. y cofinanciada por el FSE, y se agradece a la Red Española de Investigación E3TECH-PLUS (RED2022-134552-T, MICINN/AEI).

Referencias

- [1] Farinelli, G., Minella, M., Pazzi, M., Giannakis, S., Pulgarin, C., Vione, D., Tiraferri, A. 2020. Natural Iron Ligands Promote a Metal-Based Oxidation Mechanism for the Fenton Reaction in Water Environments. *J. Hazard Mater.* 393, 122413.
 - [2] Krishnan, S., Martínez-Huitle, C.A., Nidheesh, P.V. 2022. An Overview of Chelate Modified Electro-Fenton Processes. *J. Environ. Chem. Eng.* 10, 107183.
 - [3] López-Vinent, N., Cruz-Alcalde, A., Lai, C., Giménez, J., Esplugas, S., Sans, C. 2022. Role of Sunlight and Oxygen on the Performance of Photo-Fenton Process at Near Neutral pH Using Organic Fertilizers as Iron Chelates. *Sci. Total Environ.* 803,149873.
-

Integración de una corriente de ozono gas generada mediante celdas tipo PEM en conductos de aire, para la inactivación de bioaerosoles

Víctor Pertegal^{a,*}, Sergio E. Correia^b, Julia Lara^a, Engracia Lacasa^a, Pablo Cañizares^b, Manuel A. Rodrigo^b, Cristina Sáez^b

^aDepartamento de Ingeniería Química, Escuela Técnica Superior de Ingenieros Industriales, Universidad de Castilla-La Mancha, Edificio Infante Don Juan Manuel, Campus Universitario s/n, 02071 Albacete, España.

^bDepartamento de Ingeniería Química, Facultad de Ciencias y Tecnologías Químicas, Universidad de Castilla-La Mancha, Edificio Enrique Costa Novella, Campus Universitario s/n, 13005 Ciudad Real, España.

*victor.pertegal@uclm.es

Abstract

Las bacterias resistentes a los antibióticos (ARB, por sus siglas en inglés) transportadas por el aire son una preocupación importante en ambientes interiores, especialmente en hospitales, donde pueden causar infecciones nosocomiales en pacientes inmunodeprimidos. Las ARB pueden propagarse en el aire interior de los hospitales de las siguientes maneras: (i) a través de la atomización de la saliva de los pacientes infectados al toser, estornudar o incluso hablar, y (ii) a través de la aerosolización de las heces y/o la orina que contienen microorganismos patógenos durante la descarga del inodoro [1]. Uno de los géneros bacterianos más comunes entre las ARB grampositivas en el aire es el *Staphylococcus*, que puede causar una variedad de infecciones, desde infecciones cutáneas leves hasta infecciones más graves, como neumonía, sepsis y endocarditis. En cuanto a las ARB gram-negativas, las enterobacterias pueden causar infecciones en diferentes partes del cuerpo como infecciones del tracto urinario e infecciones respiratorias.

Para prevenir la propagación de las ARB en el aire interior de los hospitales, es importante mejorar el diseño de las instalaciones de aire acondicionado o incluso implementar metodologías novedosas de tratamiento del aire. En este trabajo, se propone introducir una corriente de gas ozono producida por un electro-ozonizador comercial a los sistemas de acondicionamiento de aire de los hospitales con el fin de purificar el aire interior. La corriente de gas ozono se genera extrayendo ozono del electrolito (0,5 mM de HClO₄) y la cantidad de gas ozono se regula ajustando la intensidad en una celda PEM (*Polymer Electrolyte Membrane*) a tres niveles diferentes (0,5, 1,0 y 2,0 A). La corriente de gas ozono se introduce en una cámara de simulación (95 cm de largo, 11 cm de diámetro) donde se aerosolizan soluciones sintéticas de orina, saliva y aguas residuales urbanas enriquecidas con *S. aureus* ATCC 43300 y *E. coli* ATCC 35218 para simular el aire interior de un hospital. Se estudia la influencia del flujo másico de ozono en la inactivación no solo de estas ARB, sino también de sus genes de resistencia a antibióticos, como *mecA* (resistencia a meticilina) y *blaTEM* (resistencia a β-lactámicos penicilinas, a todas las cefalosporinas y al aztreonam).

Agradecimientos

Junta de Comunidades de Castilla-La Mancha (JCCM) y Unión Europea (European Regional Development Fund) a través del proyecto SBPLY/21/180501/000035.

Referencias

[1] Pertegal, V., Lacasa, E., Cañizares, P., Rodrigo, M.A., Sáez, C. 2023. Understanding the influence of the bioaerosol source on the distribution of airborne bacteria in hospital indoor air. *Environmental Research*, 216.

Applications of the EDEN© technology on the transport sector: Study of the membranes

Mahmoud M. Gomaa^{1,2*} Iñaki Requena¹, Manuel A. Rodrigo¹ and Justo Lobato¹

¹ Department of Chemical Engineering, Faculty of Chemical Sciences & Technologies University of Castilla - La Mancha, Campus Universitario s/n, 13071 Ciudad Real, Spain.

²Physics Department, Faculty of Science, Minia University, P.O. Box 61519 Minia, Egypt

*Mahmoud.mohammed@uclm.es

Our research group has developed and registered the EDEN© technology (Electrochemical-Based Decarbonizing Energy), which presents an innovative approach [1]. This technology utilizes reversible electrochemical cells consisting of anodic and cathodic compartments, with a proton exchange membrane (PEM) separating them. By employing this technology, we can produce hydrogen, sodium hydroxide, and chlorine as products [2,3].

Proton exchange membranes (PEMs) play a crucial role in the performance and stability of EDEN© technology. This study focuses on studying different types of membranes Nafion and Crosslinked Poly Vinyl Alcohol (PVA)/Chitosan (Cs). Crosslinked PVA with different chitosan concentrations (5, 10, 15, 20 w.t%) was prepared using the casting method. The chemical structure of the prepared membranes was investigated using FTIR spectroscopy. The ion exchange capacity (IEC) of the crosslinked PVA/Cs membranes increased with an increase in the Cs content, reaching a maximum value of 0.6 mmol/g for the membrane containing 20 w.t.% Cs. The increase in IEC also affected the water uptake and conductivity values of the membranes. In particular, increasing the concentration of sulfonic acid groups resulted in higher water uptake, which increased from 107% to 127% with an increase in Cs concentration from 5 to 20 w.t%.

The design and evaluation of the electrochemical cells were performed to optimize their operating conditions using Nafion and the prepared proton exchange membranes (PEMs). Thus, an electrochemical cell with a 4 cm² surface electrode was machined with a 3D printer. The provided results show an exciting opportunity to demonstrate the feasibility of EDEN© technology in reversible electrochemical energy storage and conversion systems. This development holds great promise for highly efficient and sustainable energy systems.

Agradecimientos

This work is Financial support from the Spanish Government through the Project TED2021-131630B-I00 funded by MCIN/AEI /10.13039/501100011033 is gratefully acknowledged.

Referencias

- [1]Castilla La Mancha University, Spain. The EDEN (Electrochemical-Based Decarbonizing Energy). <https://blog.uclm.es/proyectoeden/> ; [accessed 15 May 2023].
- [2] Carvela, M., Lobato, J., & Rodrigo, M. A. 2020. Chemosphere, 254, 126795.
- [3] Carvela, M., Lobato, J., & Rodrigo, M. A. 2021. Electrochimica Acta, 387, 138542.

Degradación de organoclorados en limos del emplazamiento de Sardas

Jesús Fernández-Cascán^{a,b}, Julia Isidro^{a*}, Joaquín Guadaño^c, Jorge Gómez^c, Cristina Sáez^a,
Manuel A. Rodrigo^a

^a Departamento de Ingeniería Química, Universidad de Castilla-La Mancha

^b Departamento de Agricultura, Ganadería y Mediambiente, Gobierno de Aragón

^c Empresa para la Gestión de Residuos Industriales SA (EMGRISA)

*julia.isidro@uclm.es

Abstract

La empresa INQUINOSA produjo lindano en Sabiñánigo (Huesca) entre 1975 y 1988. Hasta 1982 vertió los residuos generados en el vertedero municipal de Sardas. Durante el período de explotación del vertedero se vertió un volumen indeterminado de fases densas no acuosas (DNAPL). Estas fases alcanzaron durante la explotación del vertedero las formaciones de limos y gravas en la salida del vertedero. La cota del cercano embalse condiciona el nivel freático que se sitúa a una profundidad entre 8 y 10 metros, dentro de la columna de limos que se distribuye entre 5 y 12 metros de profundidad. Los sondeos equipados exclusivamente en limos se mantienen secos o con un nivel mínimo y tardan meses en recuperar tras el desarrollo de los mismos.

El DNAPL retenido en los limos constituye un foco secundario sobre el que es difícil actuar con métodos convencionales. Las características hidrogeológicas impiden la recuperación y bombeo de esta fase, y su eliminación in situ es prácticamente imposible mediante aplicaciones convencionales, ya que la baja permeabilidad imposibilita establecer un contacto eficiente entre los contaminantes y los reactivos. Ante esta situación se plantea el uso de técnicas electrocinéticas para favorecer la movilización-destrucción del DNAPL.

Para valorar los rendimientos y condiciones de aplicación de estas técnicas se han realizado diversos ensayos electrocinéticos sobre suelos sintéticos, limos reales inalterados (testigos de sondeo), limos contaminados homogeneizados y sobre limos dopados con DNAPL.

Los ensayos se han realizado en modo potencioestático, con reactores cilíndricos desarrollados para el ensayo sobre testigos de sondeo, y sobre maquetas rectangulares de varias dimensiones. Los electrodos utilizados han sido de grafito, fibra de carbono y acero, asumiendo que en la aplicación en campo se utilizarán materiales de fácil manejo y bajo coste.

Durante el tratamiento, la intensidad resultante disminuye debido al agotamiento de los iones en el limo. Los flujos electroosmóticos son muy bajos y no dependen de forma importante de la temperatura. Además, las cantidades de contaminantes recogidas en los pozos electrolíticos son insignificantes. Sin embargo, hay una volatilización importante de los COCs (principalmente de COCs poco clorados y de los isómeros gamma y delta de HCH) pero no se recuperan en la adsorción del carbón activo sino que se acumulan condensados en las paredes y tuberías de las maquetas.

Estos resultados parecen indicar que en la aplicación de campos eléctricos a limos en los que la contaminación ha sufrido un envejecimiento la magnitud de los procesos electrocinéticos y el arrastre del contaminante con el flujo electroosmótico no es relevante. Sin embargo, se favorecen los procesos de deshalogenación asociados al frente básico lo que queda constatado por la importante disminución del número medio de sustituciones de cloro en los COCs. Asimismo, el calentamiento del suelo favorece la volatilización de los COCs. Se está pendiente de la valoración del papel de la actividad bacteriana.

A partir del conocimiento generado, se ha diseñado un ensayo en campo que se va a ejecutar en cuatro sondeos, y que permitirá valorar la influencia del escalado en fenómenos tan importantes como el calentamiento y volatilización de compuestos clorados.

Agradecimientos

Se agradece al Ministerio de Ciencia e Innovación y a la Unión Europea a través del programa "Next Generation" por la financiación recibida para llevar a cabo el proyecto PDC2021-1211005-100 (EU/PRTR), y al Gobierno de Aragón por el apoyo económico y técnico para el desarrollo de los ensayos.
