PROGRAMA

SiELEC 2022

VIII Simposio Chileno de Electroquímica

23 AL 25 DE NOVIEMBRE

TERMAS EI CORAZÓN

SAN ESTEBAN, VALPARAISO

https://www.deq.cl/

Santiago, 23 de noviembre 2022

Estimados(as) Colegas, Estudiantes y Amigos(as):

Como miembros del Comité Organizador, nos complace darles la más cordial bienvenida al VIII Simposio Chileno de Electroquímica, Sielec 2022. Este es el evento científico oficial de la División de Electroquímica, de la Sociedad Chilena de Química, el cual se realiza bianualmente en nuestro país.

Para nosotras ha sido un honor organizar este re-encuentro luego de las dificultades por las que ha atravesado nuestro país y el mundo. Estamos muy agradecidas de vuestra masiva participación ya que en esta oportunidad contamos con más de 90 asistentes y se han aceptado mas de 80 trabajos, en modalidad oral y poster. Además contamos con la presencia de destacados investigadores que nos deleitaran con sus plenarias.

Agradecemos también a todos los auspiciadores que nos han brindado su apoyo haciendo posible esta exitosa reunión científica.

BIENVENIDOS al SIELEC 2022!!

Comité Organizador
VIII Simposio de Electroquímica
(SiELEC2022)

COMITÉ ORGANIZADOR

El Comité Organizador está conformado por Académicos-Investigadores pertenecientes a la Universidad de Chile, Universidad Adolfo Ibáñez y Universidad de Talca.

Dra. Claudia Yáñez	Presidente División de Electroquímica
Dra. Paola Jara	Secretaria División de Electroquímica
Dra. Soledad Bollo	Tesorera División de Electroquímica
Dra. L. Carolina Espinoza	Comunicaciones SiELEC2022
Dra. Daniela F. Báez	Programación SiELEC2022

COMITÉ CIENTIFICO

El Comité Científico está conformado por:

Dr. Arturo Squella Presidente Comité Científico	Universidad de Chile (UCH)
Dra. Paulina Sierra	Universidad Tecnológica Metropolitana (UTEM)
Dra. Macarena García	Universidad Playa Ancha (UPLA)
Dr. Francisco Armijo	Pontificia Universidad Católica de Chile (PUC)
Dr. Daniel Ramírez	Universidad de Valparaíso (UV)

AUSPICIAN

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS Y FARMACÉUTICAS
UNIVERSIDAD DE CHILE

FACULTAD DE INGENIERÍA Y CIENCIAS

UNIVERSIDAD ADOLFO IBÁÑEZ

GAMRY INSTRUMENTS

Raien Ingeniería y Sistemas
tecnología para la ciencia y la industria

SOCIEDAD CHILENA DE QUÍMICA

AGENCIAS NORDICAS
http://www.nordicas.cl

División de Electroquímica
Sociedad Chilena de Química

INSTRUMENTOS CIENTIFICOS
MELVYN BECERRA & Cia. Ltda.

DERTEC
nanotecnología

CONFERENCIAS

PLENARIAS

DR. EDUARDO MUÑOZ CARTAGENA

Profesor Titular
Instituto de Química
Pontificia Universidad Católica de Valparaíso



DR. MAURICIO ISAACS CASANOVA

Profesor Titular
Facultad de Química y de Farmacia
Pontificia Universidad Católica de Chile



DR. ANGEL CUESTA CISCAR

Professor
Department of Chemistry
School of Natural and Computing Sciences
University of Aberdeen



PROGRAMA

PROGRAMA GENERAL

MIERCOLES 23 NOV	JUEVES 24 NOV	VIERNES 25 NOV
15:00 – 16:30 RECEPCIÓN PARTICIPANTES / INSTALACIÓN POSTERS SESIÓN 1	8:30 - 9:30 DESAYUNO	8:30 - 9:45 DESAYUNO/ CHECKOUT
17:00 – 17:15 INAUGURACIÓN	9:30 – 10:45 CHARLA ORAL	9:45 – 10:45 CHARLA ORAL
17:15 – 18:00 PLENARIA 1	10:45 - 11:30 CAFÉ / INSTALACION POSTER SESION 2	10:45 - 11:45 CAFÉ/ CHECKOUT
18:00 – 19:00 SESION POSTER 1	11:30 - 12:15 PLENARIA 2	11:45 - 13:00 CHARLA ORAL
19:00 – 20:00 COCTEL DE BIENVENIDA	12:15 - 13:45 CHARLA ORAL	13:00 - 13:45 CLAUSURA
20:00 – 21:00 CENA	14:00 - 15:00 ALMUERZO	14:00 - 15:00 ALMUERZO
	15:00 – 16:15 CHARLA ORAL	
	16:15 - 17:00 CAFÉ	
	17:00 - 17:45 PLENARIA 3	
	17:45 – 19:00 CHARLA ORAL	
	19:00 - 20:00 SESION POSTERS 2	
	20:00 - 21:00 CENA	
	21:30 - 24:00 ACTIVIDAD SOCIAL	

PROGRAMA DETALLADO PRESENTACIONES ORALES

Miércoles 23 de noviembre

Horario	Actividad
15:00 – 16:30	**Recepción participantes** **Instalación posters Sesión 1**
17:00 – 17:15	Inauguración
17:15 – 18:00	**Plenaria 1: Eduardo Muñoz**
18:00 – 19:00	Sesión Poster 1
19:00 – 20:00	Coctel de Bienvenida
20:00 – 21:00	CENA

PROGRAMA DETALLADO PRESENTACIONES ORALES
Jueves 24 de noviembre

Horario	Actividad
8:30 - 9:30	**Desayuno**
9:30 - 9:45	Karla Montenegro
9:45 - 10:00	Felipe Gamboa
10:00 - 10:15	Jorge Vidal
10:15 - 10:30	Ignacio Vargas
10:30 - 10:45	Ricardo Salazar
10:45 - 11:30	**Café /Instalación Posters 2**
11:30 - 12:15	**Plenaria 2: Mauricio Isaacs**
12:15 - 12:30	Pablo Barraza
12:30 - 12:45	Pedro Jofré
12:45 - 13:00	Elías Mardones
13:15 - 13:30	Rodrigo del Rio
13:30 - 13:45	Federico Tasca
14:00 - 15:00	**Almuerzo**

PROGRAMA DETALLADO PRESENTACIONES ORALES

Jueves 24 de noviembre

Horario	Actividad
15:00 - 15:15	Jose H Zagal
15:15 - 15:30	Cesar Zúñiga
15:30 - 15:45	Catalina Astudillo
15:45 - 16:00	Geraldine Jara
16:00 - 16:15	Ingrid Ponce
16:15 - 17:00	**Café**
17:00 - 17:45	**Plenaria 3: Ángel Cuesta**
17:45 - 18:00	Nelson Vejar
18:00 - 18:15	Ignacio Vargas
18:15 - 18:30	Macarena Kroff
18:30 - 18:45	Nicolas Veloso
18:45 - 19:00	F. Javier Recio
19:00 - 20:00	**Sesión Posters 2**
20:00 - 21:00	**Cena**
21:30 - 24:00	**Actividad Social**

PROGRAMA DETALLADO PRESENTACIONES ORALES

Viernes 25 de noviembre

Horario	Actividad
8:30 - 9:45	**Desayuno/Checkout**
9:45 - 10:00	Magdalena Walczak
10:00- 10:15	Martin Faundez
10:15 - 10:30	Javier Reyes
10:30 - 10:45	Daniel Ramirez
10:45 - 11:45	**Café /Checkout**
11:45 - 12:00	Constanza Venegas
12:00 - 12:15	Sebastian Abarca
12:15 - 12:30	Tania Brito
12:30 - 12:45	Martin Perez
12:45 - 13:00	Carolina Candia
13:00 - 13:45	**Clausura**
14:00 - 15:00	**Almuerzo**

PROGRAMA DETALLADO PRESENTACIONES PÓSTER

Miércoles 23 de noviembre

Poster	Presenta	Titulo
P1	Camila Olguin	Quimiosensores y catalizadores electroquímicos en base a electrodos modificados con derivados diazo calix[4]arenos
P2	Natalia Saez	Elaboración de Tintas Conductoras a base de Nanopartículas de Oxido de Cobre (II) para a Reducción Electroquímica de Dióxido de Carbono
P3	Pablo Zerega	Síntesis solvotermal de p-Cu 2 ZnSnSe 4 y su aplicación como fotocatalizador en la degradación de Rojo Congo (CR)
P4	Jose Ibarra	Electrodo de pastas nanocarbonosas modificados con nanocompositos PANI/Co2O3 como electrocatalizadores hacia la reacción de reducción de Oxígeno en medio ácido
P5	Luis Acuña	Reducción de oxígeno molecular promovida por la ftalocianina de hierro perflurinada confinada en un electrodo de grafito: Explorando estabilidad y Actividad con el pH
P6	Angelica Gatica	Reacción de reducción de oxígeno usando nanopartículas de 68-átomos de oro: análisis electroquímico y teórico
P7	Chubraider/ Xavier Rodrigo del Rio	Aplicación de un residuo industrial (arena de fundición) como electrocatalizador para la reducción de hidrógeno
P8	Elias Leiva	Electrodepósitos de MoSx sobre FTO/Glassy carbon y su aplicación en la reducción electroquímica de N2
P9	Elizabeth Duran	Estudio de mezclas de nanotubos de carbono y LiFePO4, obtenido por síntesis hidrotermal asistida por microondas en presencia de nanocelulosa, para su aplicación como material catódico en baterías de ión litio
P10	Francisco Fuentes	Mezclas de Nanotubos de Carbono y LiMn2O4 como potencial electrodo de baterías de ion litio
P11	Jose Stears	Síntesis electroquímica de compuestos de Fe-S con vistas a la reducción electroquímica de Nitrógeno
P12	S. Lopez	Determinación de las energías de Gibbs individuales de transferencia de iones y electrones en procesos de inserción electroquímica

PROGRAMA DETALLADO PRESENTACIONES PÓSTER

Miércoles 23 de noviembre

Poster	Presenta	Titulo
P13	Gustavo Caceres	Desempeño de una batería recargable de ion-sodio con un cátodo de hexacianoferrato(III) de cobre
P14	Gustavo Caceres	Estudio de los parámetros experimentales en la preparación de un electrolito polimérico (PEO-LITFSI) y su influencia en el funcionamiento de una batería de estado sólido de litio
P15	Gonzalo Riveros	Estudio de la composición de electrocatalizadores de CoxNiyP para los procesos de oxidación y reducción de agua
P16	Christian Candia	Degradación electroquímica de una mezcla de AINEs utilizando un catalizador pirolizado sintetizado a partir de desecho de café y CoFe2O4
P17	L. Carolina Espinoza	Obtención de ánodos basados en mezclas de óxidos metálicos para desinfección electroquímica
P18	Fernando Diaz	Nanoestructuras de Cu ancladas molecularmente a sustratos como catalizador de la reducción electroquímica de CO2
P19	Jose Herrera	Electro-generación de peróxido de hidrógeno y estabilidad de complejos de hierro (III)
P20	Sebastian Campos	Remoción de contaminantes de problemática emergente mediante Foto electro-Fenton solar en un reactor solar electroquímico raceway
P21	Catalina Santibañez	Degradación de contaminante emergente mediante procesos electroquímicos heterogéneos utilizando nanomateriales magnéticos como catalizador sostenible
P22	Nayareth Vilches	Sistemas Nano estructurados basados en Bloques de Construcción Molecular Peptídicos y Complejos MN4 para Promover la Reacción de Reducción de Oxígeno y Evolución de Hidrogeno.
P23	Bastian Ulloa	Catalizador de molibdeno y grafeno para la reacción de evolución de hidrógeno
P24	Maritza Páez	El pretratamiento de plasma argón como tratamiento superficial de una aleación AZ31

PROGRAMA DETALLADO PRESENTACIONES PÓSTER

Jueves 24 de noviembre

Poster	Presenta	Titulo
P25	Andres Poblete	Modificación de electrodos serigrafiados orientados a la detección de NADH
P26	Carlos Lema	Estudio Electroquímico de Nicarbazina sobre electrodos nanoestructurados de MWCNT
P27	Valentina Cavieres	Electrodos de pastas nanocarbonosas y líquidos iónicos, modificados con nanocompositos de nanopolianilina/nanopartículas de óxidos de metales de transición. Actividad hacia la electrooxidación de hidracina
P28	Isidora Novoa	Electrodos de pastas de nanotubos de carbono/líquido iónico, modificados con nanocompositos de nanopolianailina/nanopartículas de óxidos de metales de transición, como potenciales electrocatalizadores hacia la oxidación de amoniaco
P29	Sebastian Cusmille	Electrodos de Carbono Vítreo Modificados con Nanomateriales para su uso en Estudios de Bioequivalencia in vitro
P30	Juan José Triviño	Determinación de progesterona en muestras de leche y comprimidos farmacéuticos por electrodo serigrafiado de diamante dopado con boro (SPE-BDD) sin modificar descartable
P31	M Soledad Montenegro	Electrodos de pastas nanocarbonosas y líquido iónico modificados con nanopolímeros conductores y nanopartículas de óxidos de metales de transición. Estudio del comportamiento de estos sistemas como electrocatalizadores de peróxido de hidrógeno.
P32	Jose Carbajo	Adsorción de compuestos quinolínicos sobre nanotubos de carbono de pared múltiple (MWCNT). Estudios espectroscópicos y electroquímicos
P33	Danilo Ramos	Desarrollo de un Aptasensor Electroquímico para la detección selectiva de la proteína Tau

PROGRAMA DETALLADO PRESENTACIONES PÓSTER

Jueves 24 de noviembre

Poster	Presenta	Titulo
P34	Alex Dee	Inmovilización de amino-β-ciclodextrina (NH2-β-CDs) y enzima Acetilcolinesterasa (AChE) sobre electrodos de oro mediante la formación de monocapas autoensambladas (SAMs) para la detección de pesticidas organofosforados
P35	Carlos Silva	Determinación de furosemida por voltametría de micropartículas
P36	Daniela MArin	Carbonización de membranas de cáscara de huevo y su aplicación en sensores electroquímicos
P37	Francisco Figueredo	Síntesis de nanopartículas de Cu2O y su aplicación como sensor amperométrico no enzimatico de glucosa
P38	Francisco Martinez	Oxidación electroquímica de Clorpromazina, caracterización de productos por espectroscopía de masas y su determinación en muestras farmacéuticas
P39	Javier Gomez	Efecto sinérgico del composito Cu@Cu3P con oxido de grafeno reducido para la detección no enzimática de glucosa
P40	Veronica Arancibia	Determinación de Cr(VI) en presencia de Cr(III) por Voltamperometría de Adsorción utilizando diversos electrodos
P41	Valentina Muñoz	Obtención de PEDOT/nanopartículas de Níquel con vista a su aplicación electrocatalítica
P42	Erika Martinez	Obtención por diferentes técnicas electroquímicas de un Polímero Conductor y su efecto en la respuesta de un Inmunosensor
P43	Pablo Encalada	Desarrollo de un Inmunosensor Electroquímico para Insulina
P44	Daniela Baez	Electro-síntesis de agentes fototérmicos y magnéticos para el tratamiento de cáncer de mama

PROGRAMA DETALLADO PRESENTACIONES PÓSTER

Jueves 24 de noviembre

Poster	Presenta	Titulo
P45	Samuel Piña	Desarrollo de un sensor electroquímico nanoestructurado de FeGO para la determinación simultánea de BPA y BPS
P46	Isabeau Figueroa	Obtención de nanopartículas de oro ordenadas y soportadas por vía electroquímica sobre PEDOT, con vista a su uso como soporte para la modificación covalente de anticuerpos selectivos al virus IPN
P47	Loreto Hernandez	Biosensor amperométrico para el virus IPN
P48	Matias Luengo	Electrosíntesis y caracterización de bioánodo de PEDOT-Bacteria vía producción de bio-Pd con vista a su uso en MFC
P49	Susy Lizama	Síntesis y optimización de nanopartículas de plata con vista a su uso como biosensor de virus IPN
P50	Maria Jose De la Fuente	Reactores Electroquímicos Microbianos Como Alternativa Sustentable para el Tratamiento de Nitrógeno en Sistemas Costeros y Marinos

RESÚMENES

RESÚMENES

PLENARIAS

DESDE SEMICONDUCTORES A BATERÍAS: ALGUNAS EXPERIENCIAS Y MOTIVACIONES DESDE LA ELECTROQUÍMICA

EDUARDO MUÑOZ C.
[1]*Instituto de Química, Pontificia Universidad Católica de Valparaíso*
Avenida Universidad #330, Campus Curauma, Valparaíso, Chile,
eduardo.munoz.c@pucv.cl

Sin lugar a duda el desarrollo de una línea de investigación constituye un desafío de largo aliento para todo científico: la generación y transmisión del conocimiento, la formación de estudiantes, la búsqueda de recursos, entre muchas otras actividades, son aspectos que acompañan este camino, que por supuesto sin estar exento de dificultades, resulta enriquecedor con cada pequeño logro que se pueda obtener, ya sea contribuyendo en una pequeña porción al conocimiento de la naturaleza o bien a la producción de algún bien (material o no) que ayude a nuestro entorno y comunidad.

Esta charla tiene como objetivo dar a conocer algunas experiencias y motivaciones que han acompañado el desarrollo de una línea de investigación en el área de la electroquímica. Desde la presentación de problemáticas científicas en torno a procesos fotoelectroquímicos, y como las hipótesis y el surgimiento de nuevas problemáticas llevaron a desarrollar investigaciones tendientes al estudio de procesos de inserción electroquímica en materiales constituyentes de baterías de iones alcalinos.

Esta presentación busca aportar a la discusión tanto de los procesos químico-físicos involucrados en estas temáticas abordadas, así como en los procesos metodológicos derivados de la propia investigación científica, esperando que sirva como puente para una conversación científica entre los participantes de nuestro querido Simposio de Electroquímica.

Reacciones Electroquímicas de Relevancia en Energía: Desde Moléculas a Nanomateriales

Mauricio Isaacs

Pontificia Universidad Católica de Chile. Facultad de Química y de Farmacia,
Millennium Institute on Green Ammonia as Energy Vector (MIGA)
Avda. Vicuña Mackenna 4860. Macul Santiago Chile
misaacs@uc.cl

Los problemas medioambientales, relacionados con las emisiones de gases de efecto invernadero, están impulsando progresiva-mente la transición hacia un escenario energético libre de combustibles fósiles en el que las energías renovables como la solar y la eólica jugarán un papel fundamental. Sin embargo, para que esta transición tenga éxito, se deben abordar problemas importantes relacionados con el almacenamiento de energía renovable. Las tecnologías Power-to-X (PtX) han ganado una mayor atención ya que convierten la electricidad renovable en productos químicos y combustibles que se pueden almacenar y transportar más fácilmente. La reducción electroquímica de CO2 es un enfoque interesante, ya que permite la conversión directa de CO2 en productos de valor agregado, tales como etileno, acido fórmico o formaldehido entre otros, utilizando electricidad renovable. Por otra parte, el incremento del número de proyectos de producción de hidrógeno por electrólisis de agua, proceso conocido en la actualidad como hidrogeno verde, ha evidenciado una brecha tecnológica para el transporte y almacenamiento de este vector energético (1). En este escenario aparece el amoníaco, precursor esencial para la fabricación de fertilizantes y otros productos de la industria química, propuesto en la actualidad como combustible para turbinas y celdas de combustible ya que posee una densidad energética similar al metanol, convirtiéndolo así en uno de los pocos combustibles líquidos libres de car-bono. Sin embargo, los métodos de producción clásicos (principalmente Haber-Bosh) de amoníaco generan gases de efecto invernadero, contribuyendo de sobremanera al calentamiento global y consumen más del 1 % de la energía mundial (2). Por lo que la búsqueda de nuevos procesos, entre ellos los electro-químicos, para la producción de amoníaco se hace imprescindible.

En esta sesión se discutirán resultados sobre la reducción electroquímica de CO_2 en distintas superficies de electródicas. Se hará énfasis en el estudio de electro-catalizadores basados en porfirinas multi-metálicas y ensambles electrostáticos derivados de estos macrociclos, así también como la reactividad de quantum dots, electrodos en base cobre nanoestructurados y la preparación de tintas electrocatalíticas con nanopartículas de cobre o sus óxidos. Por otra parte, se discutirán resultados acerca de la reducción electroquímica de Nitrógeno, utilizando como electrodos películas delgadas del anión MoS_4^{2-} y tintas electrocatalíticas en base a MoS_2. En algunos casos se introduce el concepto de electrocatálisis en tándem.

Agradecimientos

FONDECYT Regular 1221179. Millennium Institute on Green Ammonia as Energy Vector (MIGA) (ICN2021_023). Proyectos Fondequip 1500020, 150101 y 170087.

Referencias

1.- R. de Vasconcelos, Lavoie J-M (2019) Front. Chem. 7:392.
2.- Techno-Economic Challenges of Green Ammonia as an Energy Vector. Ammonia Production Technologies. K.H.R. Rouwenhorst , P.M. Krzywda, N.E. Benes , G. Mul , L. Lefferts, https://doi.org/10.1016/B978-0-12-820560-0.00004-7 (2021) Elsevier Inc

Oxidación de glicerol sobre Au y Pt: productos, inhibidores y dinámica no-lineal

Angel Cuesta[1]
Laura Pérez Martinez,[1] Víctor Yukuhiro,[2] Pablo Sebastián Fernández[2]
[1]*Department of Chemistry, School of Natural and Computing Science, University of Aberdeen, AB24 3EU Aberdeen, Scotland, UK*
[2]*Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, São Paulo, Brasil*
angel.cuestaciscar@abdn.ac.uk

La combinación de voltammetría cíclica, cronoamperometría, curvas galvanodinámicas y transitorios galvanostáticos de potencial con medidas de reflectancia visible y de espectroscopía infrarroja intensificada por la superficie en configuración ATR (ATR-SEIRAS) con alta resolución temporal, nos han permitido identificar, en el caso de electrodos de oro el papel jugado por el OH adsorbido en la oxidación de glicerol y la inhibición de la reacción por los propios productos. En el caso de Pt, hemos podido identificar los sitios activos sobre los que se forma CO adsorbido (un veneno catalítico) y el papel que juegan tanto el CO adsorbido como la adsorción de algunos de los productos de la reacción en la transición, en condiciones muy alejadas del equilibrio, hacia un régimen cinético caracterizado primero por oscilaciones periódicas de potencial seguido de oscilaciones caóticas después tanto en barridos lineales galvanodinámicas como en transitorios galvanostáticos.

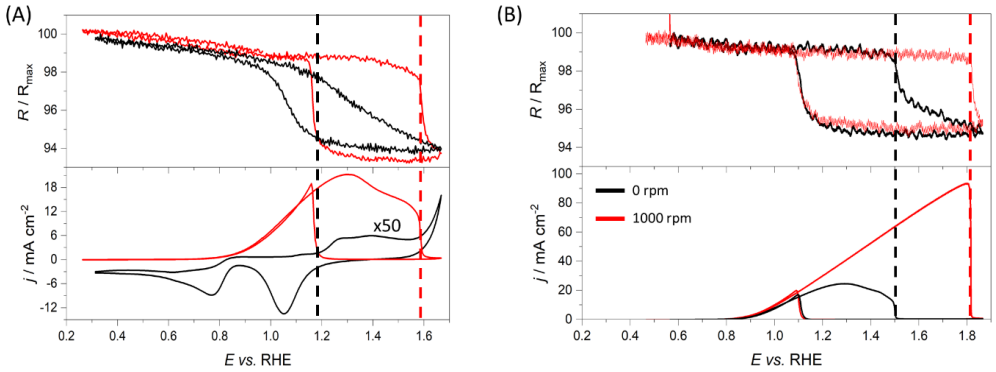


Figura 1. Reflectogramas a λ = 520 nm (panel superior) y voltamogramas cíclicos (panel inferior) a 0.05 V s^{-1} de **(A)** un electrodo de Au policristalino en KOH 0.1 M (líneas negras) y en KOH 0.1 M + glicerol 0.3 M (líneas rojas) y **(B)** un electrodo de disco rotatorio de Au policristalino en KOH 0.1 M + glicerol 0.05 M a 0 (líneas negras) y 1000 rpm (líneas rojas). Las líneas verticales a trazos negras y rojas indican el comienzo de la disminución súbita de la reflectancia del electrodo debido a la formación de una película de óxido de oro en ausencia y en presencia de glicerol **(A)** o a 0 y 1000 rpm **(B)**, respectivamente.

Referencias

L. Pérez-Martínez, L. Balke, A. Cuesta, *J. Catal.* **2021**, *394*, 1-7.

RESÚMENES

PRESENTACIONES

ORALES

Estudio de la selectividad entre las reacciones paralelas de evolución de oxígeno y cloro con óxidos de ricos en Rutenio con Ti y Mn como dopantes

Catalina N. Astudillo[1], Katerina Minhova Mancounova [1] y Petr Krtil[1]
[1] *J. Heyrovsky Institute of Physical Chemistry, Czech Academy of Science*
Dolejskova 3, 18223 Prague, Czech Republic,
catalina.astudillo@jh-inst.cas.cz

El hidrógeno molecular ha sido propuesto como el substituto natural para los reemplazar a los combustibles fósiles. Una forma de vincular a las fuentes de energía de renovables con el hidrogeno es la electrolisis del agua. Sin embargo, la eficiencia de la división del agua asistida por electroquímicamente es afectada por su parte oxidativa. De esta forma, el diseño de un catalizador para la evolución del oxígeno ha sido una de las principales direcciones que ha tomado su investigación electrocatalítica, especialmente la selectividad de los aniones adsorbidos por este. Este último aspecto es determinante considerando que el 97 % del agua disponible proviene del mar (aproximadamente 35 g de cloruro por litro de agua de mar). En la mayoría de los catalizadores para la evolución de oxígeno descritos en la literatura, la reacción de evolución de cloro (CER, en sus siglas en inglés) ocurre en paralelo con la reacción de evolución de oxigeno (OER, en sus siglas en inglés)[1]. Por lo tanto, CER es considerada como una reacción parasitaria para la electrolisis del agua.

Para estudiar la selectividad entre OER y CER, y eventualmente elucidar el mecanismo de reacción, comparamos el comportamiento del RuO_2 puro con el otros de materiales monofásicos, en que se ha substituido rutenio por otro catión metálico. En este trabajo utilizamos titanio y manganeso como sustituyentes, y la técnica de *spray-freeze freeze-drying* para sintetizar una serie de materiales de formula $Ru_{1-x}M_xO_{2-y}$ (M=Ti, Mn) [2]. Describimos su selectividad con la ayuda de las técnicas espectroscopia de masa electroquímica diferencial (DEMS) y el electrodo de anillo-disco rotatorio (RRDE).

Todos los materiales sintetizados resultaron poseer naturaleza nanocristalina y ser electroquímicamente activos para la reacción de evolución de cloro y de oxígeno. La actividad electrocatalítica de los materiales generalmente incrementa con la concentración de cloruro. En el caso de RuO_2 puro, CER eventualmente predomina por sobre OER. La misma tendencia ocurre con los materiales Ru-Ti-O, en que la selectividad hacia el CER incrementa con el contenido de Ti. En contraste, los materiales Ru-Mn-O, retienen cierta preferencia hacia el OER con el incremento del contenido de Mn. Este trabajo se discutirá la naturaleza de la selectividad y la conexión con la distribución de los cationes a un nivel local.

Agradecimientos

Este trabajo ha sido financiado por Czech Science Foundation (contract 21-03037S)

Referencias

[1] Nat Energy 2020, 5, 367–377
[2] ACS Catal. 2021, 11, 985-997

Marque su opción: 1. Presentación Oral x 2. Presentación Póster

Modificación covalente de superficies de carbono mediante oxidación electroquímica de derivados de Bases de Schiff.

Carolina P. Candia[a,b], Elizabeth Imbarack[a,b], Carlos P. Silva[a,b], Camila F. Olguín[a,b], Geraldine Jara[a,b], Sandra Fuentes[c,d], José H. Zagal[a,b], Nicolás Agurto[a,b],*, Jorge Pavez[a,b],*

[a]*Universidad de Santiago de Chile (USACH), Facultad de Química y Biología, Departamento de Química de los Materiales, Av. Libertador B. O'Higgins 3363, Casilla 40, Correo 33, Santiago, Chile.*

[b]*Soft Matter Research and Technology Center, SMAT-C, Santiago, Chile.*

[c]*Departamento de Ciencias Farmacéuticas, Facultad de Ciencias, Universidad Católica del Norte, Casilla 1280, Antofagasta, Chile.*

[d]*Center for the Development of Nanoscience and Nanotechnology, CEDENNA, Santiago, Chile.*

carolina.candiac@usach.cl

Resumen

La modificación selectiva de superficies les confiere propiedades únicas que permiten modular su aplicabilidad, mejorando el desempeño de estas frente a diversas reacciones. Un método versátil para derivatizar superficies de diferente naturaleza, es mediante la preparación de sales de diazonio, cuyo mecanismo ocurre por vía radicalaria[1]. Sin embargo, la alta reactividad de intermediarios y productos de esta reacción presentan inconvenientes, como lo son la formación de multicapas, por lo que es necesario controlar las condiciones experimentales para evitar la formación de éstas, lo que limita el uso y cantidad de unidades disponibles a ser injertadas[2].

El objetivo de este trabajo es utilizar derivados de bases de Schiff, para evaluar su capacidad como agente modificante, debido a su comprobada formación de radicales generados química o electroquímicamente[3]. Para el estudio se sintetizaron derivados imínicos Fc-N=CH-$C_6H_5NO_2$ (**1**) y Fc-CH=N-$C_6H_5NO_2$ (**2**) **(Figura 1)** los que presentan como entidades señalizadoras un pares redox reversibles (ferrocenil y nitro), para luego identificar espectroscópica y electroquímicamente, post modificación, el fragmento injertado en la superficie. La caracterización de los sistemas se realizó con técnicas espectroscópicas (RMN), electroquímicas (VC) y acopladas (Espectroelectroquímica). La disposición de los heteroátomos presentes en el grupo imínico, respecto del fragmento organometálico, permitió modular las propiedades electrónicas de los sistemas; evidenciados en el potencial de oxidación del fragmento imínico. Por medio de espectroelectroquímica, se evidenció que el proceso de oxidación a 1,2 V, asociado a la formación de una especie radicalaria (538 nm), es solo detectado para el sistema **2**. Finalmente, mediante electrólisis a 1,5 V y posterior VC se determinó el par redox reversible asociado al fragmento nitro. Estudios complementarios de la superficie, mediante espectroscopía RAMAN y XPS confirmaron los resultados obtenidos.

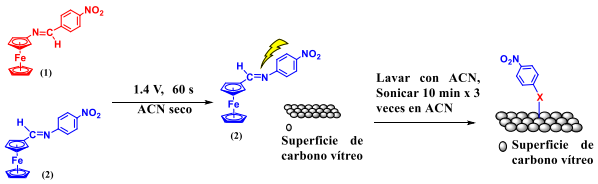


Figura 1: Esquemas de los sistemas propuestos en esta investigación.

Agradecimientos

C.P.C., C.F.O. y G.J., agradecen a ANID por la beca doctoral. Esta investigación fue financiada por los proyectos FONDECYT-ANID 3200196, 3200199, 1119072 y FONDEQUIP EQM160036, EQM130149, y EQM150106

Referencias

[1] C. Combellas, F. Kanoufi, J. Pinson, F.I. Podvorica. *J Am Chem Soc*. 130 (2008) 8576-8577.

[2] B. Anothumakkool, D. Guyomard, J. Gaubicher, L. Madec. *Nano Res*. 10 (2017) 4175-4200.

[3] N. Agurto, C.P. Silva, G.S. Jara, T. Maldonado, E. Flores, C. Morales, A. Oliver, F. Godoy, J. Pavez. *Electrochim Acta*. 318 (2019) 479-485.

Marque su opción: 1. Presentación Oral x 2. Presentación Póster

Butilpireno-3,5- dinitrobenzoato encapsulado sobre electrodos modificados con discos Bucky paper de MWCNT, detección de NADH sintetizado in vitro.

S. Abarca, R. Moscoso, A. Squella*
University of Chile
Faculty of Chemical and Pharmaceutical Sciences.
Santiago, Chile
asquella@ciq.uchile.cl

El uso de drop casting (DropC) como metodología para modificar directamente electrodos glassy carbon (GC) con dispersiones de nanotubos de carbono (CNT), ha demostrado ser útil para obtener una mejora en respuestas de corriente de una forma fácil, rápida y efectiva. Pero se obtiene a la vez de una perdida significativa en la reproducibilidad de las medidas. Este hecho se puede asociar a una dificultad en la preparación de dispersiones estables de CNT no funcionalizadas y una falta de homogeneidad en la formación de la lamina sobre el sitio activo del GC luego del proceso de evaporación, debido a una diferencia en las cantidades de CNT de cada alícuota usada para modificar un electrodo GC. Dentro de las alternativas disponibles, tales como la funcionalización de CNT, el uso de agentes dispersantes y otros, decidimos introducir un nuevo método de modificación de electrodos utilizando bucky paper de CNT (BP). El proceso consiste en la filtración de una dispersión de CNT preparado en 1,3-dioxolano, la cual entrega una lámina estable, flexible y altamente conductiva. Luego de la fase de secado, la lámina BP es cortada mediante una máquina de corte Silhouette Cameo 4 para obtener discos BP de 6 mm, las cuales se pueden adherir fácilmente sobre un electrodo GC con una pequeña cantidad de 1,3-dioxolano.

Una mejora considerable se reporta tanto para la reproducibilidad y respuesta de corriente del nitro compuesto butilpireno-3,5-dinitrobenzoato (3,5-DNBPy). Este análisis se basa en trabajos previos de nuestro grupo, donde se logró el encapsulamiento de derivados butilpireno nitro aromáticos en electrodos modificados por DropC [1,2] para luego estudiar sus efectos electrocatalíticos hacia nicotinamida adenina dinucleótido (NADH). En este trabajo, se evalúa el comportamiento electroquímico de 3,5-DNBPy encapsulado en una red de MWCNT tanto por DropC y las láminas BP, donde el rendimiento de estos métodos se basa en la reproducibilidad entre los electrodos modificados y sus propiedades electrocatalíticas en la detección y cuantificación de NADH sintetizada in vitro (Fig. A). Medidas para DropC informan de un LOD = 0,0254 mM y LOQ = 0,0769 mM vs BP, donde se obtiene LOD = 0,0259 mM y LOQ = 0,0784 mM respectivamente.

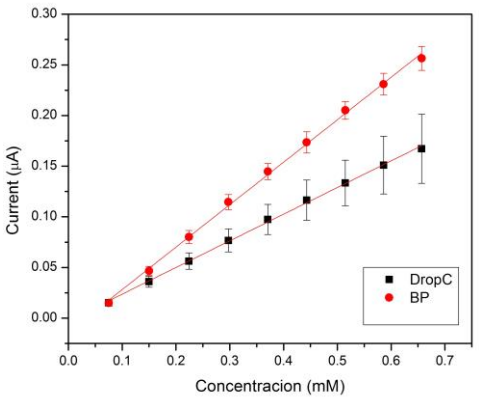


Fig.A Curva de calibración para la síntesis in vitro de NADH.

Agradecimientos

We thank FONDECYT for financing project 1210899.

Referencias

1.- R.Moscoso, C.Barrientos, S.Moris, J.A.Squella. Journal of Electroanalytical Chemistry 837 (2019) 48-54. 2.- C.Barrientos, R.Moscoso, S.Moris, J.A.Squella. Journal of the Electrochemical Society. 168 (2021) 126515.

Marque su opción: 1. Presentación Oral 2. Presentación Póster

SiELEC 2022 VIII Simposio Chileno de Electroquímica
23 al 25 de noviembre
Termas El Corazón
San Esteban, V Región

Tintas electrocatalíticas a base de MoS_2 para reducción electroquímica de N_2

Pablo Barraza Quiñones[1], Mauricio Isaacs[1], Rodrigo del Rio[1]
[1] *Departamento de Química Inorgánica, Facultad de Química, Pontificia Universidad Católica de Chile. Vicuña Mackenna 4860, Macul, Santiago*
plbarraza@uc.cl

El amoniaco (NH_3) es una de las sustancias químicas más demandadas a nivel mundial, debido principalmente a su uso como materia prima para síntesis de fertilizantes. Se estima que la producción industrial del NH_3 mediante el proceso Haber-Bosh consume el 1% del combustible fósil usado en un año a nivel mundial, y produce 2 toneladas de CO_2 por cada tonelada de amoniaco, lo que corresponde 1.5% de las emisiones totales de CO_2 en un año [1]. Debido a esto, se hace cada vez más necesario producir amoniaco por vías más sostenibles.

La reducción electrocatalítica del gas nitrógeno (NRR) ha demostrado ser un camino posible para obtener amoniaco, pero hasta la fecha, dicha reacción no ha logrado llevarse a cabo con alto rendimiento faradaico, debido principalmente a que los electrodos en donde se lleva a cabo la reacción de reducción, presentan mayor afinidad hacia la adsorción de hidrogeno, por lo que, la evolución de hidrogeno (HER) tiende a inhibir la NRR [2].

En este trabajo, se propone aumentar el rendimiento de la NRR mediante dos estrategias conjuntas de supresión de HER. Por una parte, se presentan distintos compuestos a base de sulfuro de molibdeno (MoS_2) modificados estructural y electrónicamente mediante el dopaje con Fe, con sus respectivas caracterizaciones espectroscópicas (XRD, Raman y XPS). Por otra parte, se limita el acceso de protones sobre la superficie del electro catalizador utilizando distintos líquidos iónicos, para obtener superficies de electrodos hidrofóbicas y más selectivas hacia el N_2 [2].

Para llevar a cabo las caracterizaciones electroquímicas, los compuestos son dispersados en una fase liquida, la cual es mezclada con un líquido iónico especifico para cada tinta. La figura 1, muestra las curvas de polarización para distintos compuestos de MoS_2, dispersados en N-metil-2-pirrolidona (DMP) y en 1-butil-1-metilpirrolidona bis(trifluorometilsul-fonil) imida ([BMPyrr][NTf2]) en atmosferas de Ar y N_2, donde se evalúan las actividades electro catalíticas para HER y NRR. De los compuestos presentados, se observa que el compuesto MoS_2-FeS presenta una mayor actividad para la reducción de N_2.

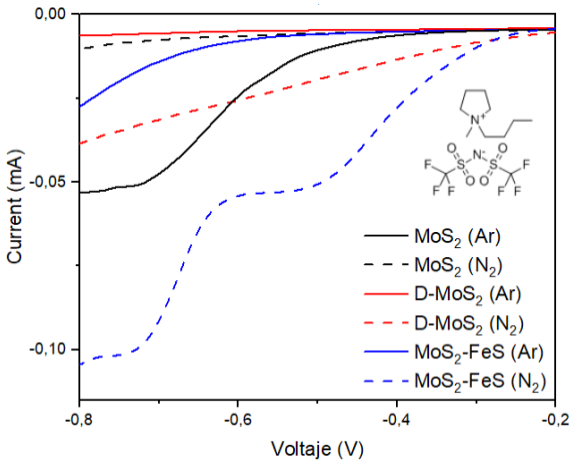


Figura 1. Curvas de polarización de distintos compuestos a base de MoS_2 dispersos en DMP y [BMPyrr][NTf2].

Agradecimientos

FONDECYT 1221179, Millennium Institute on Green Ammonia as Energy Vector ICN2021_023 (MIGA); FONDEQUIP 1500020, 150101 y 170087.

Referencias

[1] A. Martin, T. Shinogawa, J.perez-Ramirez, Chem, 5 (2019) 263-283.

[2] Y. Ren, C. Yu, X. Tan, H. Huang, Q. Wei, J. Qui, Energy environmental science, 14 (2021) 1176-1193.

Marque su opción: 1. Presentación Oral X 2. Presentación Póster

SiELEC 2022
VIII Simposio Chileno de Electroquímica
23 al 25 de noviembre
Termas El Corazón
San Esteban, V Región

Electrocatálisis tándem entre nanoestructuras Cu-Zn para la reducción selectiva de CO_2 a compuestos C_2 y C_{2+}

Pedro P. Jofré-Ulloa[1], Elías Mardones [1] y Mauricio Isaacs[1]

[1]*Facultad de Química, Pontifica Universidad Católica de Chile, Vicuña Mackenna 4860, Macul, Santiago, Chile., ppjofre@uc.cl*

El dióxido de carbono (CO_2) es el gas de invernadero que más genera el cambio climático. En la catálisis se promueve su aprovechamiento mediante el uso de materiales abundantes y económicos. En este escenario surgen el cobre (Cu) y zinc (Zn) como buenos candidatos para electrocatalizadores, en la reducción electroquímica de CO_2 (ECO_2RR). Cu tiene la capacidad única de producir hidrocarburos y el Zn reduce de forma selectiva CO_2 a CO con altas eficiencias de Faraday[1].

La estrategia tándem consiste en generar una sinergia entre dos sitios activos distintos. En este caso, el CO_2 se transforma a CO en los sitios activos de la superficie de Zn, seguido de dimerización en cascada e hidrogenación de CO en otros sitios activos de Cu, a productos C_2 o C_{2+}, rompiendo las relaciones de escala lineal entre ambos procesos[2].

La elaboración de nanoestructuras cúbicas de Cu (CuCubes) fue realizada a través de voltametría cíclica entre -1.7 a 0.3 V vs Ag/AgCl, KCl(sat), según lo reportado[3]. Se electrodepositó Zn sobre CuCubes de tamaño ~50 nm y ~200 nm, a partir de $ZnCl_2$ disuelto en etalina (ChCl/EG 1:2 proporción molar), un solvente eutéctico profundo (según sus siglas en inglés, DES), durante tres tiempos indicados en la **Figura 1 (a)**. Estos solventes, entre otras propiedades, son económicos y fácil de sintetizar, no tóxicos, tienen gran poder de solvatación y amplia ventana electroquímica, permitiendo un electrodepósito sin desprendimiento masivo de hidrógeno.

Se realizaron curvas de polarización (**Figura 1 (b)**) de las estructuras Cu y Cu-Zn en atmósfera de Ar y CO_2, mostrando un aumento en la intensidad de corriente en la estructura bimetálica, de 2,6 mA/cm^2 y 3,5 mA/cm^2, respectivamente en cada atmósfera.

La reacción fue estudiada en una celda para electrólisis tipo H a potencial fijo. Los productos solubles fueron cuantificados en NMR y los volátiles en GC, siguiendo metodologías adecuadas[3]. Para comprobar el efecto tándem, se ha seguido la reacción a través de técnicas espectroelectroquímicas *in situ*, para identificar los intermediarios de reacción a diversos sobrepotenciales.

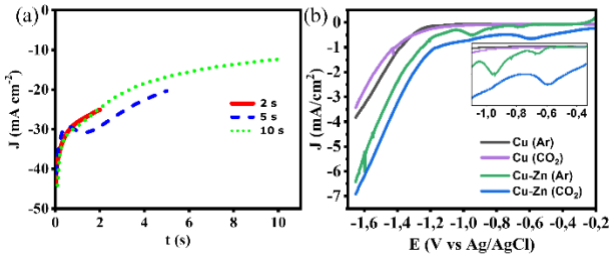


Figura 1: (a) Cronoamperometría de electrodepósito de Zn sobre Cu y **(b)** Curvas de polarización de electrodos Cu y Cu-Zn en atmósfera de Ar y CO_2.

Agradecimientos

FONDECYT 1221179,
Beca Doctorado Nacional ANID 21221294,
Instituto Milenio en Amoníaco Verde como Vector Energético (MIGA) ICN2021_023,
FONDEQUIP EQM 150020,
FONDEQUIP EQM150101.

Referencias

(1) Hori, Y. *et al. Chem Lett* **1985**, 1695–1698.
(2) Zhu, Y. *et al. Nano Research.* **2021**, 4471–4486.
(3) Castro-Castillo, C. *et al. Mater Chem Phys* **2022**, *278*.

Marque su opción: 1. Presentación Oral X

Híbridos de fosfuros metálicos del tipo M_2P (M=Ni, Co) con fibra de carbono: mezcla *ex situ* para la detección no enzimática de glucosa

Tania P. Brito[1,2,3], D. Ruíz-León[2], S. Bollo [1]
[1]*CiPRex, Facultad de Ciencias Químicas y Farmacéuticas, Universidad de Chile,*
[2]*Facultad de Química y Biología, Universidad de Santiago de Chile,*
[3]*Departamento de Ingeniería Metalúrgica, Facultad de Ingeniería. Universidad de Santiago de Chile.*
tania.brito@usach.cl, sbollo@ciq.uchile.cl, domingo.ruiz@usach.cl

La detección rápida y selectiva de glucosa es de gran importancia en la producción de alimentos y el diagnóstico médico. Por ello, el desarrollo de nuevos sensores de glucosa de alta sensibilidad es de gran relevancia. Los fosfuros de níquel (Ni_2P) y cobalto (Co_2P) han recibido gran atención debido a sus propiedades catalíticas, siendo utilizados con gran éxito como catalizadores en las reacciones de evolución de oxígeno (OER) [1] y evolución de hidrógeno (HER) [2]. Sin embargo, su uso como material electrocatalítico para sensores no enzimáticos de glucosa no se ha investigado a fondo.

En este trabajo, se obtuvieron nanopartículas de Ni_2P y Co_2P con un tamaño de 23.9 ± 1.9 nm y 44.7 ± 2.6 nm respectivamente. El análisis de difracción de rayos X (XRD) no muestra impurezas en los fosfuros sintetizados. Las fibras de carbono (FC), utilizada en los compositos *ex situ*, poseen un diámetro de 123 ± 54 nm. Estos materiales fueron utilizados para la modificación de electrodos de carbón vitreo (GCE): GCE/Ni_2P, GCE/Co_2P, GCE/FC/Ni_2P y GCE/FC/Co_2P. Los materiales híbridos correspondientes a estos dos últimos electrodos modificados, fueron obtenidos de la mezcla *ex situ* de sus componentes, con un 40% p/p de M_2P.

En cuanto a la electro-oxidación de glucosa, los estudios amperométricos muestran un efecto sinérgico en ambos compositos *ex situ* en comparación con los fosfuros por separado (fig. 1). En el rango de concentración de 19.8 µM a 185 µM la mayor sensibilidad se obtuvo con el sensor GCE/FC/Ni_2P (818 $\mu AmM^{-1}cm^{-2}$), seguido de GCE/FC/Co_2P con 443 $\mu AmM^{-1}cm^{-2}$. En cuanto a los fosfuros metálicos solos, al igual que en los compositos *ex situ*, se obtuvo la mayor sensibilidad con el sensor a base de Ni_2P (424 $\mu AmM^{-1}cm^{-2}$) en comparación a Co_2P (297 $\mu AmM^{-1}cm^{-2}$). Sin embargo, los materiales a base de Co_2P obtuvieron menores límites de detección, correspondientes a 1.01 µM y 0.86 µM para GCE/Co_2P y GCE/FC/Co_2P respectivamente.

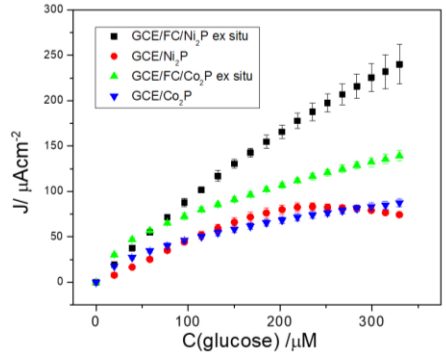


Fig.1 Respuesta de densidad de corriente en función de la concentración de glucosa obtenidas por amperometría. Potenciales de trabajo de 0.50V para electrodos de Ni_2P y 0.60V para Co_2P, NaOH 0.1M.

Agradecimientos

A los Proyectos Fondecyt 1200828, 1211518 y Beca Nacional de Doctorado ANID 21200699.

Referencias

[1] X. Sang, W. Jin, New Journal of Chemistry, 45 (2021), 8769-8774.

[2] N. S. Lewis, R. E. Schaak, Chem. Mater. 2016, 28, 17, 6017-6044.

Marque su opción: 1. Presentación Oral X 2. Presentación Póster

Observación directa del efecto de polarización electroquímica sobre el flujo turbulento en la superficie de electrodo del cilindro rotante

Millaray Araya, Ariel Espinoza y Magdalena Walczak
Departamento de Ingeniería Mecánica y Metalúrgica, Escuela de Ingeniería, PUC Chile
Vicuña Mackenna 4860, Macul, Santiago de Chile
mwalczak@ing.puc.cl

Las condiciones de flujo en la superficie de un electrodo influyen en la cinética de las reacciones electroquímicas, lo que es determinante para el modo y la velocidad de corrosión. La corrosión acelerada por flujo (FAC) y la sinergia entre erosión y corrosión son los ejemplos clásicos. En ambos casos, se pueden distinguir regímenes de flujo laminar y turbulento. El caso del régimen laminar está bien descrito teóricamente y demostrado experimentalmente. El caso del régimen turbulento de flujo está menos comprendido. Una de las razones es la falta de herramientas experimentales para caracterizar el flujo turbulento, en particular en la cercanía de una superficie de un electrodo.

Este trabajo, propone una configuración experimental de electrodo de cilindro giratorio (RDE) equipado con un par de transductores ultrasónicos para la observación directa del flujo en la región cercana a la superficie del electrodo. Para cuantificar la información del campo de velocidad se emplea la técnica de velocimetría de imagen ultrasónica (UPIV). En particular, las fluctuaciones asociadas con el flujo turbulento se cuantifican analizando las estadísticas de las velocidades y ángulos de impacto determinados desde las trayectorias de flujo. Además, el efecto de la polarización electroquímica en el campo de flujo se estudia observando el campo de flujo bajo la condición de polarización catódica y anódica.

Los resultados revelan que la polarización del electrodo efectivamente modifica la estructura del flujo cercano al electrodo aportando a la comprensión de los efectos sinérgicos en sistemas afectados por corrosión acelerada por flujo y/o erosión-corrosión.

Agradecimientos

ANID, Fondecyt N°1201547

Marque su opción: × 1. Presentación Oral 2. Presentación Póster

Plataforma Electródica molecular en base a autoensambles de azo-aril derivados

Geraldine Jara Reyes, Camila F. Olguín, Carolina P. Candia, Elizabeth Imbarack, Carlos P. Silva, Nicolás Agurto, Jorge Pavez.

Universidad de Santiago de Chile (USACH), Facultad de Química y Biología, Departamento de Química de los Materiales, Soft Matter Research and Technology Center, SMAT-C.
Av. Libertador B. O'Higgins 3363, Santiago, Chile.
e-mail: geraldine.jara@usach.cl

La construcción de superficies electroactivas a partir de ensambles de moléculas con reactividad redox ha sido mundialmente reconocida como una promisoria técnica para crear materiales funcionales a medida, capaces de mostrar altos desempeños como dispositivos electrónicos a escala nanométrica.[1] Los procesos de transporte y/o transferencia electrónica involucrados en la interfaz molecular son de fundamental interés, ya que su conocimiento y control son primordiales para el desarrollo de dispositivos moleculares y sensores funcionales.[2-3]

En base a los antecedentes anteriores, se estudió la modificación de una superficie conductora de oro con compuestos azo-derivados con el objetivo de estudiar la eficiencia de la transferencia de carga a través del ensamble molecular. Para esto, se sintetizó el compuesto 4-PDPA por medio de un acoplamiento azo. Posteriormente utilizando en una segunda etapa el compuesto 4-PDPA se obtuvo la respectiva sal de diazonio 4-PDPD. Los derivados fueron caracterizados en solución mediante técnicas espectroscópicas convencionales como FT-IR, RMN, Raman y UV-Vis; además de estudios electroquímicos (voltametría cíclica) y estudios de STM-BJ. Posteriormente, se realizó el anclaje de las moléculas sintetizadas 4-PDPA (no covalente) y 4-PDPD (covalente) a una superficie de oro y se caracterizaron por voltametría cíclica y espectroscopía de impedancia electroquímica. Adicionalmente, se funcionalizó este sistema con el macrociclo Ftalocianina de Hierro (II), y se evaluó la actividad electrocatalítica frente a la reacción de reducción de O_2, resultando ésta en un mecanismo vía 4 electrones.

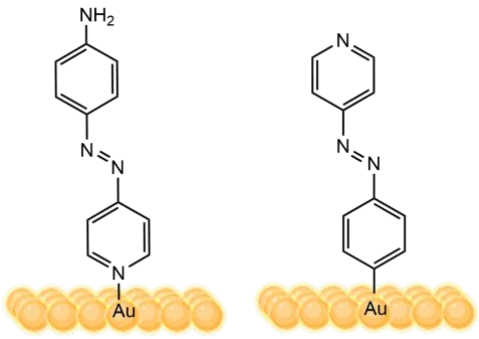


Figura 1. Superficies de oro modificadas con 4-PDPA (4-(pyridin-4-yldiazenil)phenyl-amine) y 4-PDPD (4-(pyridin-4-yldiazenil)phenyl-diazonium salt) respectivamente.

Agradecimientos

G.J.R, C.P.C., y C.F.O., gracias ANID por la beca doctoral. Esta investigación fue financiada por los proyectos FONDECYT-ANID 3200196, 3200199, 1119072 y FONDEQUIP EQM160036, EQM130149, y EQM150106.

Referencias

[1] Guo S., Artés J. M., Díez-Perez I. Electrochim. Acta, 110 (2013), 741-753.
[2] Qin Y., Xu L., Ren J., Liu Y. y Wang E. Chem. Commun., 47 (2011), 8232-8234.
[3] Kim Y., Wang G., Choe M., Kim J., Lee S., Park S., Kim D. Y., Lee B. H. y Lee T. Org. Electron.,12 (2011), 2144-2150.

Marque su opción: 1. Presentación Oral **X** 2. Presentación Póster

SiELEC 2022
VIII Simposio Chileno de Electroquímica
23 al 25 de noviembre
Termas El Corazón
San Esteban, V Región

Explicación no clásica de las correlaciones tipo volcán en la actividad electrotatalítica de catalizadores moleculares tipo MN4

José H. Zagal*, Ingrid Ponce, Ricardo Venegas, Rubén Oñate, Laura Scarpetta-Pizo, Nayareth Vilches-Labbé
Facultad de Química y Biología, Universidad de Santiago de Chile
Casilla 40, Correo 33
Jose.zagal@usach.cl

Un índice de reactividad clásico bien conocido en electrocatálisis es la energía de unión de los intermediarios clave a los sitios activos. Por ejemplo, está bien documentado para la actividad catalítica de electrodos metálicos para la reacción de reducción de oxígeno (ORR)[1], aleaciones y óxidos metálicos y menos estudiado para catalizadores no metálicos (moleculares) [2]. La actividad a potencial constante ($\log(i)E$) graficada frente a la energía de unión M-O_2 tino es lineal. Esto está bien documentado en varios artículos, especialmente por el grupo de Norksov para electrodos metálicos [1] y se puede aplicar a muchas reacciones electroquímicas. Esto se ha extendido a los catalizadores moleculares MN4. A diferencia de los electrodos metálicos, los catalizadores moleculares MN4 tienen niveles de energía discretos y el sitio activo es el metal central, rodeado por un ligando orgánico con una fracción central MN4. Esencialmente, uno de los intermediarios clave es la unión de la molécula de O_2 que reacciona a los sitios activos en el paso determinante de velocidad como: $[MN4]_{ad} + O_{2(aq)} + e^- \leftrightarrow [RMN4O_2^-]_{ad}$ donde MN4 es un complejo macrocíclico confinado en superficie o un catalizador pirolizado con una fracción activa MN4 incrustada en una estructura grafeno o grafítica. Como la reacción ORR implica la transferencia de varios electrones (2, 2 + 2 o 4 electrones), varios intermedios adsorbidos pueden estar involucrados. Si el paso de control es la primera etapa, se espera que para el paso de unión cuando $\Delta G a_d = 0$ se observe una actividad máxima y el cubrimiento parcial del intermedio adsorbido sea = 0,5. En termodinámica esto corresponde a una condición termoneutral para el mejor catalizador. En este trabajo hemos probado esta hipótesis estudiando la RRO en medios alcalinos utilizando varias porfirinas de hierro y ftalocianinas de hierro como catalizadores inmovilizados en nanotubos de grafito y carbono.

Una correlación entre reactividad versus el potencial redox Fe(III)/(II) para ORR describen una curva tipo volcan. Sin embargo, si las corrientes se dividen por $\theta_{Fe(II)}$, la fracción real de sitios activos calculada a E=-0.24 V vs SCE con la ecuación de Nernst, $\log(i/\theta_{Fe(II)},)E$ vs. $E°_{Fe(III)/(II)}$ da una línea recta de pendiente -0.120V/década (similar a una pendiente de Tafel). Se observa un comportamiento similar para la oxidación de la hidracina pero la continuación de la línea recta se observa en potenciales más positivos que el del máximo. Una vez más, el máximo se observa en el potencial elegido para la comparación. Aquellos catalizadores que tienen $E°'$ Fe(III)/(II) >> $\theta_{Fe(II)}$ superior a -0.56V (para la oxidación de hidracina) están en el estado Fe(III) según lo predicho por la ecuación de Nernst. Ese estado de oxidación Fe(III) es inactivo para ambas reacciones estudiadas ya que los iones OH^- están fuertemente unidos a Fe(III), especialmente en medios alcalinos. Por lo tanto, la caída de las actividades en el lado de unión fuerte del volcán se puede atribuir preferentemente a una disminución gradual en el número de sitios activos de Fe (II) y no a una disminución gradual de la fracción (1-θ) de sitios activos vacíos o disponibles debido a la ocupación por intermedios. Schmickler y Santos [3] han demostrado que algunas correlaciones tipo volcan para HER en metales que están en forma oxidada, y luego inactivas por esta razón.

Agradecimientos: Este trabajo fue apoyado por ANID, Proyecto Anillo ACT 192175 y Fondecyt, Project Project 1221798

Referencias: [1] J.K. Norskov et al., J Catal.,328 (2015) 35 [2] J.H. Zagal & M.T.M.Koper, *Angew. Chem. Int Ed.*,, 128 (2016) 14726 [4] [3] J.H. Zagal, P. Atanassov, S. Specchia, *Current Op. Electrochem.* 27 (2021), 100687, E. Santos, W. Schmickler et al. *Beilstein J. Nanotech..*, 5 (2014) 846.

Marque su opción: 1. Presentación Oral 2. Presentación Póster

SiELEC 2022
VIII Simposio Chileno de Electroquímica
23 al 25 de noviembre
Termas El Corazón
San Esteban, V Región

Efecto de los Iones y pH en las Ftalocianinas de Fe durante la Reacción de Reducción de Oxigeno

Federico Tasca[a]*, Cesar Zuñiga[a], Soledad Ureta-Zanartu[a], Angelica Gatica[a], Walter Orellana[b], Jose Zagal[a]

[a]*Facultad de Química y Biología, Universidad de Santiago de Chile, Santiago, Chile.*
[b]*Departamento de Ciencias Físicas, Universidad Andres Bello, Sazié 2212, 837-0136 Santiago, Chile*
federico.tasca@usach.cl

Los macrociclos de hierro del tipo MN4, se encuentran entre los catalizadores de metales no preciosos más prometedores para la reacción de reducción de oxígeno (ORR). Sin embargo, estos catalizadores no son eficientes en medios ácidos, experimentando una significativa pérdida de actividad. Algunos autores, han indicado que los factores más significativos en relación a la disminución de la actividad en la ORR, podrían estar asociados a la (*i*) desmetalación del catalizador y (*ii*) envenenamiento del sitio activo por aniones del electrolito soporte. Sin embargo, aún se mantiene en constante debate la influencia de ambas propuestas. Para dilucidar esta controversia, se propuso en esta investigación utilizar electrodos de grafito (0.194 cm^2) modificados con tintas de ftalocianina de hierro adsorbidas sobre nanotubos de carbono (FePC-CNT, relación 1:1 en peso). Posteriormente, se estudió el comportamiento electrocatalítico del catalizador en 4 electrolitos diferentes (es decir, HCl, H_2SO_4, CH_3COOH y NaOH) por medio de voltamperometría cíclica, curvas de polarización y espectroscopia de impedancia electroquímica. Concomitantemente, para profundizar en aspectos teóricos del experimento, se simuló mediante DFT (*dinámicas moleculares ab initio*) moléculas agua, cationes y aniones, para explicar y visualizar los fenómenos físicos de adsorción y energías de interacción generados en el sitio activo. Los análisis electroquímicos evidenciaron que la presencia de distintos electrolitos soporte impactan directamente en la actividad catalítica, cantidad de electrones transferidos y mecanismos de reacción para la ORR. En este contexto, el anión Cl^- resulta ser el más perjudicial envenenando el sitio activo e incrementando abruptamente la formación de peróxido, mientras que, la presencia de OH^- permiten conservar inalteradamente las propiedades catalíticas iniciales durante el transcurso del experimento, sugiriendo una nula interacción entre el HO^- y el centro catalítico. Los estudios mediante DFT revelaron que el proceso de desmetalación es improbable, debido a la elevada energía requerida para el mismo proceso (3.6 eV) en medio ácido y alcalino. A su vez, la simulación de adsorción de cada ion en el centro de Fe, compite con la coordinación del oxígeno e impediría el proceso catalítico, modificando el paso determinante de la tasa de ORR y el producto final de la reacción, lo que es consistente con los resultados experimentales. Por lo tanto, estos resultados indican, que el proceso más perjudicial en la desactivación de los catalizadores del tipo MN4 es la presencia de aniones que envenenan el sitio activo y no un proceso de desmetalación inducido por la naturaleza del electrolito soporte.

Agradecimientos

Se agradece Proyecto Fondecyt 1220988 y Fondecyt Post-Doc 3220215

Marque su opción: X 1. Presentación Oral 2. Presentación Póster

SiELEC 2022
VIII Simposio Chileno de Electroquímica
23 al 25 de noviembre
Termas El Corazón
San Esteban, V Región

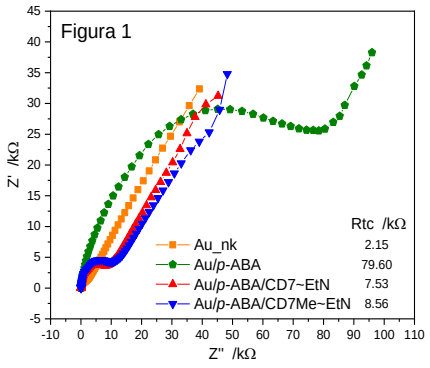
Determinación de paraquat en solución acuosa a través de electrodos serigrafiados de oro modificados con amino-β-ciclodextrinas

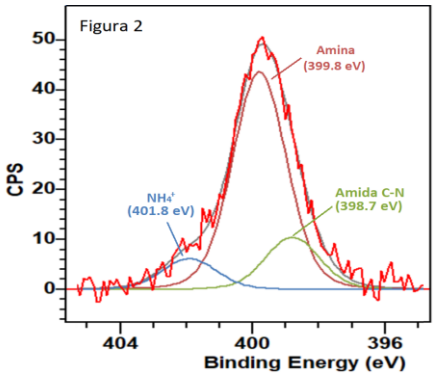
M. Pérez[1], P.Jara-Ulloa[2], JF. Marco[3] y C. Yañez[1]
[1] *CIPRex, Centro de Investigación de los Procesos Redox, Universidad de Chile, Santiago. Chile*
[2] *Fac. de Ing. y Ciencias, Universidad Adolfo Ibañez, Diagonal Las Torres 2640, Santiago. Chile*
[3]*Instituto de Química Física Rocasolano, Madrid, España.*
martin.perez@ug.uchile.cl

La modificación de superficies puede dar lugar a plataformas que tienen nuevas y especificas funcionalidades, como por ejemplo, los sensores. Los electrodos serigrafiados (SPE) son atractivos para el monitoreo *in-situ* de contaminantes, son económicos, sensibles, y portátiles. Se espera que inmovilizando un elemento de reconocimiento molecular permita la captura de diversas moléculas en específico en solución acuosa. Las ciclodextrinas (CDs) son un buen candidato para ser utilizado como modificador de superficies. Estas macromoléculas poseen un exterior hidrofílico y una cavidad interna hidrofóbica, donde pueden albergar de manera selectiva moléculas orgánicas, formando complejos de inclusión del tipo anfitrión-huésped.

Previamente se demostró que derivados de amino-β-ciclodextrinas (amino-βCDs) puede inmovilizarse con éxito en oro mediante la formación de enlaces amida con los grupos carboxílicos de una monocapa autoensamblada de ácido 4-mercapto aminobenzoico (MBA)[1]. En el presente trabajo, se inmovilizó, sobre la superficie de oro del SPE, derivados de amino-βCDs a partir de electroreducción de sales de diazonio usando acido *p*-aminobenzoico (*p*-ABA). Se estudió la influencia de este método de inmovilización sobre la construcción de la arquitectura supramolecular del electrodo y se evaluó esta construcción utilizando paraquat como molécula huésped. Paraquat es un herbicida de contacto no selectivo utilizado en prácticas agrícolas para controlar las malas hierbas.

Las superficies se caracterizaron con técnicas electroquímicas. Mediante impedancia electroquímica se obtuvieron los valores de resistencia a la transferencia de carga (**Rct**) (Figura 1). Estos valores revelan la inmovilización de derivados de amino-βCDs. La inmovilización de los derivados de amino-βCDs fue confirmada por espectroscopia de fotoelectrones de rayos X (XPS). El espectro de N1s (Figura 2) confirma de esta manera el enlace amida con el grupo carboxílico de *p*-ABA junto con el grupo amina libre de las amino-βCDs. De forma complementaria se caracterizaron las superficies utilizando voltametría cíclica, ángulo de contacto y microscopia de barrido electrónico (SEM). Finalmente, se desarrollaron curvas de calibración mediante titulación amperométrica con análisis de inyección de flujo. El límite de detección fue de 0.5 mM aproximadamente para los electrodos modificados en comparación con 0.23 mM para el electrodo serigrafiado desnudo.





Agradecimientos
Este trabajo fue apoyado por FONDECYT, proyecto Nº 1200592

Referencias
[1]C. Yáñez et. al., Electrochim. Acta, 203(2016), 292-300.

Marque su opción: 1. Presentación Oral **X** 2. Presentación Póster

FePc penta coordinado como catalizador en la reducción y evolución de oxígeno en medio ácido y básico.

César Zúñiga L.[1], Angélica Gatica C.[1] y Federico Tasca[1].
[1]*Departamento de Química de Los Materiales, Facultad de Química y Biología, Universidad de Santiago*
Av. Libertador Bernardo O'Higgins Nº 3363,
cesar.zunigal@usach.cl, federico.tasca@usach.cl

El aumento de la contaminación ambiental debido a la combustión de combustibles fósiles con fines energéticos ha sido una de las principales causas del calentamiento global, favoreciendo la acumulación de CO_2. La tecnología de celdas de combustible ha surgido como una de las potenciales soluciones para transformar la energía química en electricidad, sin la formación de subproductos de efecto invernadero[1]. En la celda de combustible, el H_2 se oxida en el ánodo y el O_2 se reduce en el cátodo, durante la reacción de reducción de oxígeno (ORR). La reacción de reducción de oxígeno en el cátodo es una reacción lenta que necesita ser catalizada[2]. Los mejores catalizadores para la ORR son los catalizadores de platino (Pt) o basados en platino, que son caros y limitan el mercado mundial de esta tecnología[3]. Para superar este problema, se han estudiado catalizadores de ftalocianina (MN4) como catalizadores activos para el ORR[4]. Sin embargo, su estabilidad disminuye drásticamente en medios ácidos, y el rendimiento electrocatalítico debe mejorarse. Para mejorar la estabilidad y el rendimiento de la ORR, la pentacoordinación de MN4 por el ligando axial de piridina (Py) ha demostrado ser una buena estrategia[5]. Junto a esto, este tipo de catalizador podría ser utilizado en otras reacciones esenciales como durante la reacción de evolución de oxígeno (OER), que es considerada como el cuello de botella en la electrólisis del agua y la batería de Zn-aire[6–8]. Para ello, este trabajo se estudió el desempeño electrocatalítico de la ftalocianina de hierro pentacoordinada (FePc) con ligando axial de Py sobre nanotubos de carbono (CNT) para la ORR y la OER en medios ácidos y alcalinos[8]. El análisis de espectroscopía de fotoelectrones de rayos-X (XPS), Mössbauer y espectroscopía de resonancia paramagnética de electrones (EPR) evidenciaron la presencia de Py como un ligando axial para producir sitios de Fe activos catalíticos penta-coordinados. Los análisis de impedancia muestran un aumento en el valor de la capacitancia de doble capa (C_{dl}), corroborando la adsorción de los complejos para formar FePc-Py-CNT. La evaluación de la actividad electrocatalítica para la ORR se realizó tanto en medio ácido (0,1 M H_2SO_4) como básico (0,1 M KOH), mientras que la evaluación de la actividad OER se investigó únicamente en medio alcalino. Los estudios DFT revelaron una mayor longitud en la unión Fe-N del sitio basado en Fe pentacoordinado, lo que lleva a una disminución de la energía de unión O_2-Fe, lo que explica la mayor actividad ORR y OER de FePc-Py-CNT en relación con FePc-CNT.

Agradecimientos

Fondecyt Grants 1220988 (FT) y Fondecyt Postdoc 3220215 (CZ).

Referencias

(1) Chen, L. *Nat. Comm.* **2022**, *13* (1), 3698.
(2) Nørskov, J. K. *The J. of Phy. Chem. B* **2004**, *108* (46), 17886–17892.
(3) Tammeveski, K. *Int. J. of Hydrogen Energy* **2020**, *45* (56), 31775–31797.
(4) JASINSKI, R. A. *Nature* **1964**, *201* (4925), 1212–1213.
(5) Cao, R. *Nat. Comm.* **2013**, *4* (1), 2076.
(6) Keshipour, S. *In. J. of Hydrogen Energy* **2022**, *47* (26), 12865–12881.
(7) Dou, S. X. *Batteries & Supercaps* **2019**, *2* (9), 743–765.
(8) Tasca, F. *Journal of Materials Chemistry A* **2021**, *9* (42), 23802–23816.

Marque su opción: 1. Presentación Oral (X) 2. Presentación Póster ( )

Electrodepósitos de SnO_2 sobre OTC tratados con plasma como contactos selectivos de electrones para celdas solares.

Martín Faúndez[1,2], Daniel Ramírez[1], Gonzalo Riveros[1], Patricia Díaz[1], Javier Verdugo[1], Marcelo Verdugo[1], Felipe Bozzo[1], Francisco Martin[3], María Cruz López-Escalante[3], Daniel L. Gau[4], Enrique A. Dalchiele[4], Ricardo E. Marotti[4],

[1]Universidad de Valparaíso, [2]Universidad Técnica Federico Santa María, [3]Universidad de Málaga, [4]Universidad de la República

Av. Gran Bretaña 1111, Playa Ancha, Valparaíso, Chile

martin.faundez@postgrado.uv.cl

Los contactos selectivos de carga permiten mejorar las eficiencias de extracción de pares electrón-hueco en celdas solares, siendo el TiO_2 uno de los más ampliamente usados como contacto en celdas solares de tercera generación **[1]**. Sin embargo, se ha demostrado que el SnO_2 es una excelente alternativa debido a su mejor movilidad electrónica, estabilidad térmica, cristalización y amplio bandgap **[2,3]**. En este trabajo, se estudió la electrodeposición como método de síntesis de SnO_2 sobre óxidos transparentes conductores (OTC) como una alternativa a la producción con métodos tradicionales, como el *spin-coating* o la *spray-pirólisis* **[2]**. Esta opción presentaría mejores condiciones para una producción a mayor escala.

Previo al depósito, se optimizó el tratamiento de la superficie de uno de los óxidos conductores (FTO), analizando el efecto de un tratamiento con plasma. Para la síntesis se usaron 3 etapas: dos electrodeposiciones potenciodinámicas y una potenciostática, con tratamientos térmicos intermedios. Se usó un electrolito de $SnCl_2$, HNO_3 y $NaNO_3$; FTO o ITO como electrodos de trabajo. Se propone un mecanismo que involucra la reducción electroquímica de estaño Sn(IV) a Sn(0) y su posterior oxidación a SnO_2 en presencia de ácido nítrico a 50°C conjuntamente a una electroprecipitación de SnO_2 a partir de la reducción electroquímica de iones nitrato. Dicho proceso fue monitoreado mediante el uso de una nanobalanza electroquímica usando cuarzo cubierto con ITO como electrodos de trabajo.

Las películas se caracterizaron mediante HR-TEM (**Figura 1**), FE-SEM, XRD y espectroscopía UV-Visible. Además, se utilizó las películas como electrodos en estudios voltamétricos sobre el sistema ferricianuro-ferrocianuro. Los resultados demostraron la formación de una película fina y compacta de SnO_2 que cumple con las expectativas para su uso potencial en dispositivos fotovoltaicos tales como celdas solares o fotoelectroquímicas sensitizadas.

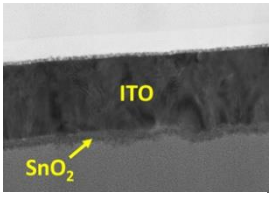


Figura 1. Imagen HR-TEM de película de SnO_2

Agradecimientos

D. Ramirez: a ANID, proyecto Fondecyt 1200974.

M. Faúndez: a ANID, beca doctorado nacional 21211275

Referencias

[1] Y. Li *et al.*, "Defective TiO_2 with high photoconductive gain for efficient and stable planar heterojunction perovskite solar cells," *Nature Communication*, vol. 7, p. 12446, 2016

[2] Y. Ko, *et al*, "Electrodeposition of SnO_2 on FTO and its Application in Planar Heterojunction Perovskite Solar Cells as an Electron Transport Layer," *Nanoscale Research Letters*, vol. 12, p. 498, 2017

[3] J. Kim, *et al*, "Efficient electron extraction of SnO_2 electron transport layer for lead halide perovskite solar cell," *NPJ Computational Material Science*, vol. 6, p. 100, 2020

Marque su opción: X 1. Presentación Oral 2. Presentación Póster

SiELEC 2022 VIII Simposio Chileno de Electroquímica
23 al 25 de noviembre
Termas El Corazón
San Esteban, V Región

Electrocatálisis en Tándem sobre superficies nanoestructuradas de Cu-Ag para la reducción de dióxido de carbono

Elías Mardones-Herrera[1], Natalia Sáez [1,2], Pedro Pablo Jofré[1], Luis Riveros[2], Carmen Castro-Castillo[1], Domingo Ruiz-León[4], Mauricio Isaacs[1,3]

[1] *Departamento de Química Inorgánica, Facultad de Química, Pontificia Universidad Católica de Chile.*
[2] *Departamento Química, Facultad de Ciencias Naturales, Matemática y Medio Ambiente Universidad Tecnológica Metropolitana, Av. José Pedro Alessandri 1242, Ñuñoa, Región Metropolitana, Chile.*
[3] *Centro de investigación en nanotecnología y materiales avanzados, Pontificia Universidad Católica de Chile, Av. Vicuña Mackenna 4860, Macul, Santiago*
[4] *Universidad de Santiago de Chile, Santiago, Chile.*

eamardones@uc.cl

La dependencia de la población por combustibles fósiles ha aumentado la concentración de CO_2, generando el fenómeno llamado calentamiento global. La reducción de las emisiones de CO_2 a nivel mundial es actualmente un tema de inquietud. Esto ha estimulado el desarrollo de sistemas electroquímicos capaces de generar productos útiles mediante la reducción de CO_2.[1] Hoy en día, los catalizadores bimetálicos basados en cobre (Cu) han despertado un gran interés, debido a que el Cu tiene un gran potencial para obtener productos a partir de la reducción electroquímica de CO_2. En algunos casos, se ha informado que los catalizadores de plata(Ag) facilitan la reducción de CO_2 a CO.[2] A menudo, se observan eficiencias faradaicas mejoradas, tanto para etileno como para etanol.[2] Por otro lado, La incorporación de metales selectivos para reducción electroquímica de CO_2 a CO, como la plata en catalizadores de Cu, se ha convertido en un método eficaz para mejorar la eficiencia en la reducción electroquímica de CO_2 a productos C_{2+} sobre catalizadores bimetálicos Ag-Cu, esto se atribuye al efecto tándem.[2] En este trabajo, se prepararon electrodos de Cu-Ag, a partir de nanocubos de cobre (NCbs) por voltamperometría, para luego depositar Ag, por desplazamiento galvánico, se estudió en diferentes tiempos, la modificación de plata, donde el tiempo cero son solo NCbs.

En la Figura 1A, las curvas de polarización demuestran que la actividad catalítica, frente a la reducción electroquímica de CO_2, varían respecto al tiempo de depósito de plata, donde el tiempo 1, 3 y 4, la corriente máxima disminuye drásticamente. Por otra parte, la figura 1 B confirma el aumento en la suma de la eficiencia faradaica (EF), entre etileno y etanol, donde el potencial de electrolisis será: -1.9 V (12,12 %); -1,7 V (14,71%) y -1,5 V (22,07%), confirmando que, a menor potencial, la formación de C_2, aumentará al disminuir el potencial de electrolisis.[3]

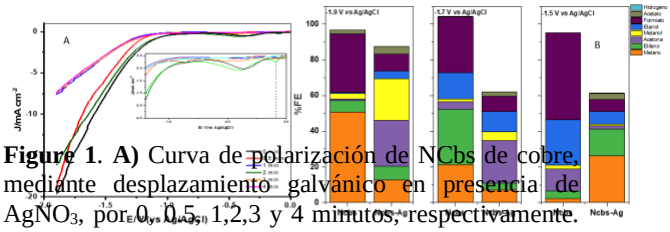


Figure 1. **A)** Curva de polarización de NCbs de cobre, mediante desplazamiento galvánico en presencia de $AgNO_3$, por 0, 0,5, 1,2,3 y 4 minutos, respectivamente. Voltametría cíclica de **B)** Eficiencia faradaica de NCbs NCbs-Ag a -1,9 V; -1,7 V y -1,5 V *vs* Ag/AgCl.

Agradecimientos

FONDECYT 1221179, FONDEQUIP 1500020, 150101 y 170087, Millenium Institute on Green Ammonia as Energy Vector (ICN2021_023)

Referencias

(1) Dreyse, P.; Honores, J.; Quezada, D.; Isaacs, M. Electrocatalytic *ChemSusChem* **2015**, *8* (22), 3897–3904.
(2) Wang, H.; Zhou, X.; Yu, T.; Lu, X.; Qian, L.; Liu, P.; Lei, P. *Electrochim. Acta* **2022**, *426*, 140774.
(3) Hu, L.; Liu, Y. J.; Xu, S.; Li, Z.; Guo, J.; Gao, S.; Lu, Z.; Si, H.; Jiang, S.; Wang, S.. *Chem. Phys. Lett.* **2017**, *667*, 351–356.

Marque su opción: X Presentación Oral 2. Presentación Póster

Formación de composito LFP/C utilizando nanocelulosa como fuente de carbono

Macarena Kroff[1], Verónica Palomares[2,3], Teófilo Rojo[2], Rodrigo del Río [1,4]
[1]*Facultad de Química y de Farmacia, Pontificia Universidad Católica de Chile,*
[2]*Dpto. de Química Orgánica e Inorgánica, Facultad de Ciencia y Tecnología, Universidad del País Vasco UPV/EHU, Leioa, España.*
[3]*BCMaterials, Parque Científico de la UPV/EHU Leioa, España*
[4]*Centro de Nanotecnología y Materiales Avanzados CIEN-UC, Vicuña Mackenna 4860, Santiago, Chile.*
makroff@uc.cl

El fosfato de hierro y litio (LFP) es un material con alto potencial para ser utilizado como cátodo en baterías de ion litio aplicables a vehículos eléctricos (EV), ya que presenta una excelente estabilidad, ciclabilidad, buena capacidad teórica (170 $mAhg^{-1}$) y es más amigable con medio ambiente al utilizar hierro como metal en vez de Co o Mn, metales comúnmente utilizados en otros tipos de cátodos. Sin embargo, el LFP sufre de baja conductividad eléctrica y poca difusión del ion litio dentro de su estructura interna (1D) que disminuye su capacidad en la práctica. Diversas estrategias han surgido, como recubrimientos con materiales carbonosos para mejorar su conductividad eléctrica y formación de partículas con reducido tamaño para mejorar su difusión [1-2].

En este trabajo se presenta la síntesis hidrotermal asistida por microondas de LFP añadiendo nanocelulosa (NC) como fuente de carbono, dado que puede actuar como el agente reductor del hierro y para que luego de un tratamiento térmico esta se convierta en el recubrimiento de carbón, formando el composito LFP/C. Se estudiaron distintas condiciones de síntesis hidrotermal asistida por microondas del compuesto, añadiendo distintas cantidades de NC, para observar su comportamiento en la formación del composito final. Los resultados muestran que, en una condición de síntesis hidrotermal, el añadir una baja cantidad de NC (2% en peso) ayuda a disminuir el tamaño de partícula en comparación con el compuesto LFP vendido comercialmente por Merck. Pero se logran observar partículas sin recubrimiento. Al estudiar las muestras con mayor cantidad de carbono (8, 15 o incluso 23% en peso), se logra observar que la influencia en los tamaños de partícula se mantiene constante, no disminuye más al agregar mayor cantidad de NC en la síntesis y que al formar el composito LFP/C con mayores porcentajes de carbón, se sigue observando mediante TEM que existen partículas con y sin recubrimiento homogéneo de este carbono. Este comportamiento se logra observar claramente cuando se realiza una voltamperometría cíclica con varias repeticiones (Figura 1), ya que se logra ver la separación de dos picos de oxidación y reducción, lo que no corresponde a alguna impureza en la muestra, ya que los DRX muestra el compuesto LFP puro, sino que corresponde al composito sintetizado LFP/C, pero de forma heterogénea: con y sin recubrimiento.

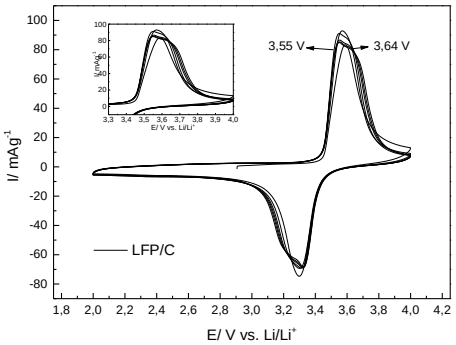


Figura 1. Voltamperometría cíclica del composito LFP/C a 0,1mVs^{-1}.

Agradecimientos

Los autores agradecen al proyecto FONDECYT 1191359, M. Kroff agradece beca de doctorado ANID, folio 21180627.

Referencias

[1]Li, C. *et al.*, Ionics **2019**, 25 (3), 927–937.
[2]He, C. *et al.*, New Carbon Materials **2022**, 37 (1), 46-58.

Marque su opción: 1. Presentación Oral X 2. Presentación Póster

SiELEC 2022
VIII Simposio Chileno de Electroquímica
23 al 25 de noviembre
Termas El Corazón
San Esteban, V Región

Modificación de electrodos de grafito mediante electrospinning para la producción catódica de peróxido de hidrógeno

Karla L. Montenegro-Rosero[1,2], Andrés V. Yar-Hernández[3] Patricio J. Espinoza-Montero[3] César Huiliñir[2], Ricardo Salazar[1]

[1] *Laboratorio de Electroquímica del Medio Ambiente, Facultad de Química y Biología, Universidad de Santiago de Chile, Av. Libertador Bernardo O´Higgins,3363, Estación Central, Santiago, Chile*

[2] *Laboratorio de Biotecnología Ambiental, Facultad de Ingeniería, Universidad de Santiago de Chile, Ave. Libertador Bernardo O'Higgins 3363, Santiago de Chile 9160000, Chile;*

[3] *Escuela de Ciencias Químicas, Pontificia Universidad Católica del Ecuador, Av. 12 de octubre 1076, Apartado 17-01-2184, Ecuador*

ricardo.salazar@usach.cl

La producción catódica de H_2O_2 mediante la reacción electroquímica de reducción de oxígeno de dos electrones ($2e^-$ORR) representa una oportunidad para la industria y el medio ambiente. Los electrodos modificados con nanoestructuras aumentan la eficiencia de la producción de H_2O_2, mejorando el tratamiento de aguas contaminadas y reduciendo los costes de operación (Sun et al., 2018). El Electrospinning (ES) es una tecnología versátil y sencilla para la generación de micro y nanofibras a partir de soluciones poliméricas. Las características de las nanofibras como el diámetro, la porosidad y la longitud se pueden definir optimizando el voltaje, la distancia entre la aguja y la placa colectora, el caudal y las propiedades de la solución polimérica (Zhang et al., 2021). En el presente trabajo, los electrodos de grafito fueron modificados con nanofibras y nanopartículas de óxido de hierro para mejorar la eficiencia de la producción de H_2O_2. Se utilizaron soluciones de poliacrilonitrilo (PAN al 10% p/p) y Nylon al 20% p/p para la generación de las nanofibras. Las condiciones para el electrohilado se optimizaron en 0,5 y 0,05 mL H^{-1}, 13,5 y 12 KV, la distancia entre la aguja y la placa recolectora en 13,5 y 7 cm para el PAN y el Nylon respectivamente. Se monitoreó constantemente la temperatura ambiente (24,4 ± 2 °C) y la humedad (53 ± 2%). Las nanofibras poliméricas se calcinaron en una atmosfera de N_2 a 650 °C durante 12 horas. Se evaluaron tres proporciones de solución polimérica con nanopartículas, N+NP1, N+NP2 y N+NP3 (1:1, 2:1, 10:1), respectivamente. Los electrodos con N+NP1 presentaron una mayor área electroactiva y una mayor eficiencia en la producción de H_2O_2. La concentración de H_2O_2 generada con los electrodos con N+NP1 fue aproximadamente 2,5 veces mayor en comparación con el H_2O_2 producido por los electrodos de grafito sin modificar y modificados sólo con nanofibras. Estos resultados presentan una nueva oportunidad para el diseño y desarrollo de electrodos y electrocatalizadores más eficientes para la producción de H_2O_2 que puedan ser utilizados en tecnologías emergentes.

Agradecimientos

Al Proyecto FONDECYT 1220077. Proyecto FAPESP 13113-4 y a la Beca Interna de la Vicerrectoría de Postgrado (VIPO) de la Universidad de Santiago de Chile.

Referencias

Sun, Y., Sinev, I., Ju, W., Bergmann, A., Dresp, S., Kühl, S., ... & Strasser, P. (2018). Efficient electrochemical hydrogen peroxide production from molecular oxygen on nitrogen-doped mesoporous carbon catalysts. Acs Catalysis, 8(4), 2844-2856.

Zhang, C., Lu, R., Liu, C., Yuan, L., Wang, J., Zhao, Y., & Yu, C. (2021). High yield electrosynthesis of hydrogen peroxide from water using electrospun CaSnO3@ carbon fiber membrane catalysts with abundant oxygen vacancy. Advanced Functional Materials, 31(26), 2100099.

Marque su opción: 1. Presentación Oral 2. Presentación Póster

Sinergia entre *WISE* de $ZnCl_2$ y electrolito de Lignina activada por ARGO para su uso en baterías de flujo redox Zn-Lignina.

Nicolas Veloso[1], Guisselle Sepúlveda[1], Raúl Valle[1], Elías Mardones[1], Jessica Honores[1,3], Galo Ramírez[1,3], Binayak Roy[4], Mega Kar[5], Douglas MacFarlane[4], Mauricio Isaacs[1,2,3]

[1]Departamento de Química Inorgánica, Pontificia Universidad Católica de Chile, Chile, [2]Centro de Nanotecnología y Materiales Avanzados (CIEN-UC), Pontificia Universidad Católica de Chile, Chile, [3]Millennium Institute on Green Ammonia as Energy Vector, Pontificia Universidad Católica de Chile, Chile, [4]School of Chemistry, Monash University, Australia, [5]Institute for Frontier Materials, Deakin University, Australia

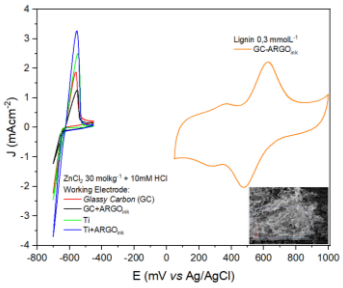
Av. Vicuña Mackenna 4860,

ndveloso@uc.cl

La generación de sistemas de almacenamiento energético estacionario ha sido un desafío que aún se encuentra en desarrollo. En este sentido, las baterías de flujo redox (RFB por sus siglas en inglés) han sido una interesante alternativa de estudio debido a que tienen la ventaja de tener independencia entre la capacidad energética y la potencia liberada por el dispositivo.

Las RFB que utilizan sales de bromuro de zinc ($ZnBr_2$) como electrolito han sido ampliamente estudiadas y actualmente comercializadas ya que presentan la ventaja de ser una opción más económica y menos tóxica que sus pares de Vanadio. Sin embargo, se ha reportado la formación de dendritas de zinc en los ánodos de dichas baterías, así como también la dificultad de mantener los iones bromuro en disolución, lo cual disminuye la vida útil de la misma.

En este trabajo se estudia el uso de un *Water In Salt Electrolyte* (WISE) compuesto de cloruro de zinc 30 $molkg^{-1}$ el cual evidencia una disminución en la formación de dendritas en el ánodo, junto con presentar una eficiencia coulómbica[1] superior al 95%. Asimismo, se propone utilizar un electrolito a base de lignina como un reemplazo sustentable al bromo. La lignina es un biopolímero que se obtiene como producto secundario en la producción de papel y se estima que anualmente se generan más de 100k Toneladas por año lo que la hace un material de bajo costo. Sin embargo, la cinética electroquímica de este biopolímero es muy lenta[2]. No obstante, en este trabajo también se han sintetizado y caracterizado aerogeles de óxido de grafeno reducido (ARGO)[3] los cuales al ser usados como aditivo en electrodos de carbón vítreo permiten apreciar una cupla reversible de lignina a ΔE = 550 mV *vs* Ag/AgCl. De esta forma, se pretende generar un sistema en flujo que utilice dichos electrolitos optimizados para obtener una batería a escala laboratorio capaz de generar cerca de 1,2 V.



Agradecimientos

Proyecto REDES 190138. Fondecyt Regular 1181226. Millennium Institute on Green Ammonia as Energy Vector ICN2021_023. Proyectos Fondequip 1500020, 150101 y 170087.

Referencias

1 Chem. Commun., 2018, **54**, 14097–14099.
2 ACS Sustain. Chem. Eng., 2018, **6**, 5394–5400.
3 J. Mater. Chem., 2011, **21**, 6494.

Marque su opción: 1. Presentación Oral X 2. Presentación Póster

Electrodos hidrófobos de Fe-Mo como electrocatalizador para la reducción de N_2 a NH_3

Rodrigo del Río[1,3*], Daniel Correa-Encalada[1,3], Mauricio Isaacs[1,3], Galo Ramirez[1], Enrique Dalchiele[4], Samuel Hevia[2,3]

[1]*Departamento de Química Inorgánica, Facultad de Química y de Farmacia, Pontificia Universidad Católica de Chile;*

[2]*Instituto de Física, Facultad de Física, Pontificia Universidad Católica de Chile;*

[3]*Centro Investigación en Nanotecnología y Materiales Avanzados UC (CIEN-UC) Pontificia Universidad Católica de Chile*

[4]*Facultad de Ingeniería, Instituto de Física, Julio Herrera y Reissig 565, Montevideo, Uruguay.*

* *Correspondence: rdelrioq@uc.cl*

La reacción de reducción de nitrógeno (NRR) para obtener amoníaco es una alternativa prometedora para obtener esta materia prima con menores emisiones de gases de efecto invernadero [1,2]. Por ello, en este trabajo se muestra la fabricación de electrodos de Fe-Mo y su aplicación en la obtención de amoníaco electrocatalítico [3].

Los electrodos se preparan mediante electrólisis a potencial controlado de un electrodo de cobre en solución acuosa de $FeSO_4x7H_2O$ y $Na_2MoO_4x2H_2O$. Estos electrodos fueron caracterizados por difracción de DRX, FESEM y posteriormente fueron recubiertos con películas de imidazolato zeolítico (ZIF-71) y PTFE mediante spin coating. Se prepararon diferentes electrodos por electrólisis y se probaron para electrocatálisis de NRR. La mejor actividad se encontró para el electrodo con una composición Fe:Mo 1:1 (E4).

Para los ensayos de NRR se registran curvas de polarización (CP) en atmósfera saturada de Ar y N_2, donde el electrodo E4, presenta una mayor densidad de corriente (j) en comparación con el mismo experimento en ausencia de N_2, siendo un 40 % mayor a -1,0 V, como se puede observar en la figura 1A. En electrólisis a -1,2 V, el electrodo muestra una eficiencia faradaica del orden del 10 %.

Luego, E4 fue estudiado luego de ser recubierto con películas hidrofóbicas, ZIF-71 y PTFE. Las CP de los electrodos modificados se evaluaron comparando la densidad de corriente a -1,0 V frente a Ag/AgCl, y el PTFE mostró la mayor diferencia en la corriente en N_2 frente a Ar. Esta diferencia fue de 2 veces superior al potencial de -1,0 V y de 4,7 veces mayor a -1,2 V, demostrando que este modificador aumenta la hidrofobicidad y evita la interferencia de la reducción de hidrógeno.

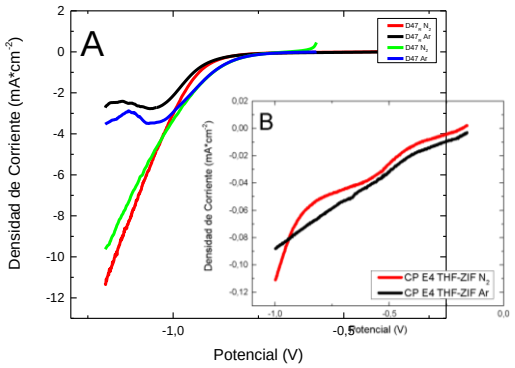


Figura 1: A) CP para E4 con y sin recubrimiento de PTFE; B) CP para un electrodo recubierto con ZIF 71. En medio PBS pH 7,2

Agradecimientos

Beca de Doctorado Nacional n°21211041
Proyecto Fondecyt 1191359.
Instituto Milenio sobre amoníaco verde como vector de energía MIGA, ANID/Programa de Iniciativa Científica del Milenio/ICN2021_023.

Referencias

[1] Boerner, L. K. https://cen.acs.org/environment/green-chemistry/Industrial-ammonia-production-emits-CO2/97/i24 (acceso 12 de agosto).

[2] Lin Hu, et. al. ACS Catal. 2018, 8, 9312−9319.

[3] Ke Lu, et. al. ACS Nano 2021, 15, 16887−16895.

Marque su opción: 1. Presentación Oral X 2. Presentación Póster

Remoción de Cloridazón y sus metabolitos del suelo y agua de lavado mediante procesos electroquímicos

Jorge Vidal[1]*, María E. Báeza[1], Wendy Calzadilla[2], Mario Aranda[3], Ricardo Salazar[2]
[1]*Departamento de Química Inorgánica y Analítica, Facultad de Ciencias Químicas y Farmacéuticas, Universidad de Chile, Chile*
[2]*Laboratorio de Electroquímica Ambiental (LEQMA), Departamento de Química de los Materiales, Facultad de Química y Biología, Universidad de Santiago de Chile (USACH), Chile*
[3]*Laboratorio de Investigación en Alimentos y Medicamentos, Departamento de Farmacia, Facultad de Química y Farmacia, Pontificia Universidad Católica de Chile, Chile*
Jorge.vidal@ciq.uchile.cl

Este trabajo trata de la electro-remediación de dos suelos enriquecidos con Cloridazón (CLZ), un herbicida ampliamente utilizado en la agricultura para el control principal de la remolacha y el maíz. Se considera relativamente inofensivo, pero sus principales metabolitos, el desfenil-cloridazón (DFC) y el metil-desfenil-cloridazón (Me-DFC), pueden ser una amenaza para los recursos hídricos superficiales y subterráneos[1]. Se estudió el proceso de lavado electrocinético del suelo (LECS) aplicando polaridad directa (PD) y alterna (PA) durante 15 días con un campo eléctrico de 1 V cm^{-1} entre los electrodos. El porcentaje de eliminación para un suelo arcilloso fue del 100% y del 63%, respectivamente. Considerando que el LECS-PA no modificaba las propiedades fisicoquímicas del suelo, se aplicó a un suelo con un alto contenido en materia orgánica, alcanzando un 51% de eliminación. La capacidad de retención de CLZ se comprobó en ambos suelos mediante pruebas de movilidad en columnas. El agua de lavado del proceso LECS-PA se trató por electro-oxidación para evaluar el efecto de la densidad de corriente en la degradación de CLZ, Me-DFC y DFC. La generación de ·OH en la superficie del ánodo permitió una degradación completa y una mineralización parcial de estos contaminantes. Las k_{app} para la degradación de pseudo-primer orden de CLZ, Me-DFC y DFC fueron 0,0359, 0,0329 y 0,0220 min^{-1}, respectivamente. Asimismo, se identificaron 6 subproductos aromáticos durante la electro-oxidación y se siguió la evolución de 4 ácidos carboxílicos y 3 iones inorgánicos. Los resultados mostraron que la aplicación de ambas etapas acopladas permitiría la eliminación de CLZ del suelo y del agua de lavado.

Agradecimientos

Este trabajo fue apoyado financieramente por la ANID (Agencia Nacional de Investigación y Desarrollo, Chile): Proyecto FONDECYT postdoctoral N° 3190046, y FONDECYT Regular N° 1181456 (María E. Báez). El Dr. R. Salazar agradece a FONDECYT Regular 1220077.

Referencias

[1] S. Hintze, G. Glauser, D. Hunkeler, Sci. Total Environ. 733, 139109 (2020).

Marque su opción: 1. Presentación Oral X 2. Presentación Póster

Propiedades electroquímicas, fotovoltaicas y fotofísicas de la perovskita inorgánica $CsPbBr_3$ preparada por vía híbrida electroquímica/química

Daniel RAMÍREZ[1], Javier Verdugo[1], Patricia Díaz[1], Gonzalo Riveros[1], Pamela Lazo[1], Susy Lizama[1], Gerard Núñez[1], Daniel Gau[2], Enrique Dalchiele[2], Ricardo Marotti[2], Fernando Ikawa[3], Juan Anta[4].

[1]Laboratorio de Electroquímica y Nanociencias – LEN – Instituto de Química y Bioquímica, Fac. Ciencias, Universidad de Valparaíso, Av. Gran Bretaña 1111, Playa Ancha, Valparaíso, Chile, [2]Facultad de Ingeniería, Instituto de Física, Universidad de la República, Herrera y Reissig 565, C.C. 30, 11000 Montevideo, Uruguay, [3]Institute of Physics "Gleb Wataghin", University of Campinas, 13083-859 Campinas, São Paulo, Brazil, [4]Área de Química Física, Departamento de Sistemas Físicos, Químicos y Naturales, Universidad Pablo de Olavide, E-41013, Sevilla, Spain

daniel.ramirez@uv.cl

La preparación de dispositivos fotovoltaicos basados en perovskitas de plomo incluye el uso de spin-coating para depositar un precursor de plomo, lo cual genera pérdidas descontroladas de este elemento tóxico. Así, se buscó una alternativa para controlar la generación de residuos de plomo en la preparación de perovskitas mediante la electrodeposición de PbO_2 sobre FTO seguido de su conversión a $CsPbBr_3$ mediante estrategias químicas.

Para corroborar si este material fotovoltaico poseía las mismas características que los preparados mediante spin-coating (estado del arte), se evaluaron sus propiedades fotovoltaicas como celda solar en estado sólido y como celda fotoelectroquímica, esta última por primera vez. Previo a la examinación de las propiedades fotoelectroquímicas de las muestras, se realizó un estudio electroquímico en oscuridad, para determinar la ventana de potencial en que el electrodo es polarizable sin alteraciones estructurales en un medio no acuoso y aprótico asegurando su estabilidad química. Los resultados de estos análisis permitieron determinar el carácter semiconductor de tipo-p en dicha perovskita y por tanto, su potencial uso como fotocátodo en reacciones fotoelectroquímicas de un target orgánico. Las propiedades fotovoltaicas de dicho material en celdas solares sin contactos selectivos de electrones ni huecos, presentó una eficiencia de conversión, factor de idealidad y forma de recombinación muy similares a las celdas del estado del arte con configuración idéntica. Estas dos últimas gracias a medidas de potencial a circuito abierto bajo iluminación a diferentes intensidades luminosas y el registro de espectros de impedancia electroquímica.

En cuanto a sus propiedades fotofísicas, las muestras fueron analizadas mediante medidas de fotoluminiscencia en estado transitorio y estacionario a bajas temperaturas, cuyos resultaron permitieron establecer una fuerte interacción entre los electrones y los fonones ópticos longitudinales, especialmente a temperaturas más elevadas. Este sería el principal origen del apagamiento de la intensidad fotoluminiscente al aumentar la temperatura en cada experimento confirmando una baja recombinación banda a banda.

Agradecimientos

Proyecto FONDECYT/ANID 1200974
Proyecto MEC 2018 N°MEC80180057

Referencias

Ramírez et col, Electrochemically Assisted Growth of $CsPbBr_3$-Based Solar Cells Without Selective Contacts, ChemElectroChem 2020, 7, 3961-3968.

Gau, Ramírez et col, Photophysical and Photoelectrochemical Properties of $CsPbBr_3$ Films Grown by Electrochemically Assisted Deposition, ChemPhysChem, https://doi.org/10.1002/cphc.202200286

Marque su opción: **1. Presentación Oral** - opción escogida

Inhibición de la Corrosión de 2024-T3 Anodizada y Sellada con un Ácido Carboxílico.

Nelson Vejar [1], Claudia Alvarado[1], Roberto Solís [1], Fabiola Pineda [2], and Mamié Sancy [3].

[1] Centro de Investigación y Desarrollo en Ciencias Aeroespaciales, Fuerza Aérea de Chile. Av. José Miguel Carrera 11087, Santiago, Chile. [2] Centro de Nanotecnología Aplicada, Facultad de Ciencias, Universidad Mayor, La Pirámide 5750, Santiago, Chile. [3] Facultad de Ingeniería, Pontificia Universidad Católica de Chile. Av. Vicuña Mackenna 4860, Santiago, Chile

Nelsonvejar.v@gmail.com.

Tratamientos de sellado de aleaciones de aluminio anodizadas, para mitigar la corrosión, han sido evaluadas de diferentes maneras, y mediante uso de reactivos químicos inorgánicos y orgánicos. Estudios realizados por Shulman y Bauman en los años 90 [1] del uso de ácido esteárico para sellar anodizado 2024, disminuyó la corrosión por picaduras de la aleación, los resultados fueron atribuidos a la formación de un "jabón" hidrofóbico de aluminio/ácido orgánico. En la década de 2000, Zou et al. [2] revelaron las excelentes propiedades del ácido esteárico en AA2024 anodizado en comparación con otros tratamientos de sellado (hidrotermal, dicromato y fluoruro de níquel) que presentaron corrosión localizada. Asimismo, Boisier et al. [3] evaluaron cuatro ácidos monocarboxílicos con diferentes longitudes de cadena de carbono (CH_3–(CH_2)n–COOH; n=4, 8, 12 y 16) en AA2024. Los resultados de ángulo de contacto, asociado a la hidrofobicidad de las superficies obtenidas mostró el valor más alto para n=16 (ácido esteárico). Figueroa et al. [4] demostraron que el ácido mirístico fundido no forma una película sobre la capa anodizada, sino que penetra en sus poros, generando una superficie altamente hidrofóbica. Sin embargo, las metodologías de sellado no son iguales en todos los estudios, especialmente en la etapa previa de sellado.

El objetivo principal de la presente investigación fue evaluar tres métodos previos a la etapa de sellado, que consistieron en tratamiento con agua, etanol e hidróxido de sodio. Todos los sistemas fueron sellados con ácido esteárico. Las superficies fueron caracterizadas mediante técnicas electroquímicas y curvas de polarización, mientras que su composición química en la superficie y a través de los poros, mediante XPS y GD-OES respectivamente. Los resultados mostraron un mejor comportamiento de protección cuando las aleaciones anodizadas fueron tratadas con etanol, reflejado en un aumento de la impedancia (Fig 1). Además, se observó la formación de una película en la superficie del sustrato y la presencia de del ácido esteárico dentro de los poros del material.

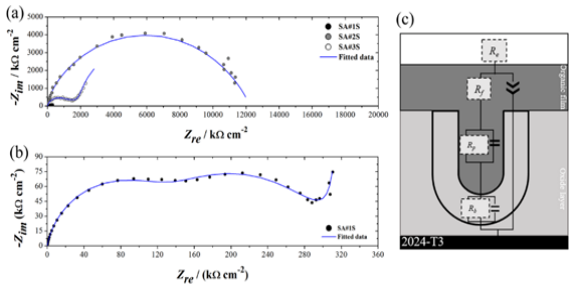


Figura 1 EIS de 2024 sellado con ácido esteárico

Agradecimientos

Los autores desean expresar su agradecimiento a ANID en apoyar este trabajo a través de FONDECYT 11170419, 3190756 y 1180843.

Referencias

[1] G.F. Shulman, A.J. Bauman, A.P. Corp, Met. Finish. (1995) 0–2.

[2] Y. Zuo, P.H. Zhao, J.M. Mao, Surf. Coatings Technol. 166 (2003) 237–242.

[3] G. Boisier, A. Lamure, N. Pébère, N. Portail, M. Villatte, Coatings Technol. 203 (2009) 3420–3426.

[4] R. Figueroa, X. Nóvoa, C. Pérez, Electrochim. Acta. 303 (2019) 56–66.

Marque su opción: X 1. Presentación Oral 2. Presentación Póster

Recubrimientos de Poli-6-aminoindoles para Combatir los Fenómenos de Biocorrosión Marina

Erik Castañeda[1,2], Marta Pascual[3], Javiera Castillo[1,2], Francisca Rubio[1,2], Rodrigo De la Iglesia[1,2], Francisco Armijo[1,2] y Ignacio Vargas[1,2]

[1]Pontificia Universidad Católica de Chile, [2]Marine Energy Research and Innovation Center (MERIC), [3]Universitat de Barcelona

Vicuña Mackenna 4860,

eacastaneda@uc.cl

Los polímeros conductores (CP) han sido utilizados en diversas áreas, una de ellas es como recubrimientos orgánicos para combatir los fenómenos de biocorrosión. Debido a las propiedades conductoras que poseen, se establecen tres mecanismos de protección que tendrán sobre superficies metálicas: (i) ennoblecimiento del material debido al alto potencial de oxidación que estos tienen; (ii) deslocalización de cargas para evitar zonas localizadas de corrosión y (iii) método de barrera contra especies corrosivas [1]. Aguirre et al. (2017), muestran que el PEDOT (es un tipo de CP) presenta además de una acción contra la corrosión, también un efecto de evitar los procesos de asentamientos bacterianos sobre superficies de acero y de esta manera, mitigar los procesos de biocorrosión y *biofouling*.

Los poli-N-aminoindoles, son un grupo de CP con un grupo amino en distintas posiciones (N= 4, 5 6 y 7). Estos pueden ser obtenidos mediante métodos químicos y electroquímicos. A través, de métodos electroquímicos es posible recubrir superficies conductoras [2].

En este trabajo se estudian poli-6-aminoindoles (6-PAIn) obtenidos mediante dos técnicas diferentes: voltametría cíclica (CV) y potencial de pulso fijo (FP). Los 6-PAIn, serán depositados sobre superficie de acero inoxidable AISI 304 (304 SS).

El objetivo de este trabajo es realizar un trabajo interdisciplinario y someter a estudios de biocorrosión los recubrimientos en presencia de un microorganismo aislado desde un ducto que transportaba agua desalada:*pseudomonas sp*.

La metodología de trabajo consiste en exponer los recubrimientos en presencia del microorganismo a tiempos de 1 hora y 7 días. Se realizan estudios electroquímicos de potencial de circuito abierto (OCP), espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS), resistencia lineal a la polarización (LPR) y curvas de polarización para realizar los diagramas de Tafel.

Se observa que, en los valores de LPR, el 304 SS disminuye sus valores entre 1 hora a 7 días, mientras que en los polímeros estos valores aumentan. Reflejando el carácter protector de los polímeros. Este mismo comportamiento se ve en las otras técnicas electroquímicas.

Agradecimientos

Agradecimientos al proyecto FONDECYT 1190206, FONDEQUIP EQM150016, EQM150101, EQM150020, Marine Energy Research & Innovation Center (MERIC) (proyecto CORFO 14CEI2-28228). Erik Castañeda agradece a ANID (ex CONICYT) beca doctorado nacional 2019-21192004.

Referencias

[1] Aguirre, J., et al., (2017). Study of poly(3,4-ethylendioxythiophene) as a coating for mitigation of biocorrosion of AISI 304 stainless steel in natural seawater. Progess in Organic Coatings, 113, 175-184.

[2] Zhou, W., & Xu, J. (2017). Progress in conjugated polyindoles: synthesis, polymerization mechanisms, properties, and applications. Polymer Reviews, 57(2), 248-275.

Marque su opción: X 1. Presentación Oral 2. Presentación Póster

SiELEC 2022
VIII Simposio Chileno de Electroquímica
23 al 25 de noviembre
Termas El Corazón
San Esteban, V Región

Detección directa e indirecta de Carbendazima mediante sensores electroquímicos modificados con materiales basados en carbono

Constanza J. Venegas, Paulina Sierra-Rosales, Luna Rodríguez, Daniela Marín, Kevin Herrera, Fernanda Marín

Programa Institucional de Fomento a la I+D+i, Universidad Tecnológica Metropolitana.
Ignacio Valdivieso 2409, P.O Box 8940577, San Joaquín, Santiago, Chile.
cvenegasa@utem.cl

El biocarbón corresponde a un tipo de material carbonoso obtenido de la pirólisis de materias primas abundantes como cáscaras de frutas, semillas, café, hojas, membranas de huevos, entre otros. Estos materiales han atraído un gran interés debido a la combinación de propiedades fisicoquímicas, sostenibilidad y bajo costo[1]. Así, en los últimos años, estos materiales han demostrado ser útiles en una gran variedad de aplicaciones, incluido el desarrollo de sensores[2].

Dentro de la gran variedad de materias primas, esta investigación se ha centrado en la obtención de un material carbonizado a partir de membranas de cáscaras de huevos (CESM), sometido a una serie de procesos químicos (reflujo ácido, método de Hummers), con la finalidad de incorporar a su superficie grupos funcionales, principalmente ácidos carboxílicos (CESM-OX).

Este material carbonoso ha sido caracterizado y utilizado para la generación de dos tipos de sensores electroquímicos en la detección de Carbendazima (CBZ). CBZ es un pesticida de amplio uso en Chile para el control fungoso que, en gran parte del mundo se encuentra prohibido por tener efectos perjudiciales para la salud humana y animal[3,4]. Hasta ahora la detección de CBZ no ha sido estudiada con estos materiales.

En este trabajo se mostrarán dos metodologías de detección de CBZ desarrolladas en el grupo:

(a) Electrodos de carbono vítreo modificados con CESMs para la oxidación directa de CBZ, donde CESM-OX en medio ácido (pH 3) muestra la mayor respuesta.

(b) Generación de un aptasensor electroquímico como plataforma para la inmovilización covalente del aptámero (AP), y la detección indirecta de CBZ utilizando como mediador redox $[Fe(CN)_6]^{3-/4-}$.

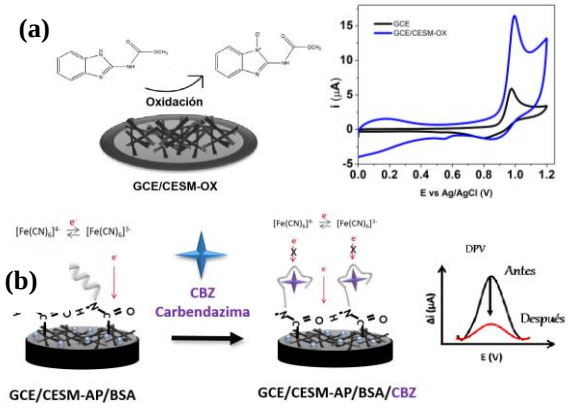


Figura 2: Esquema de sensores electroquímicos: (a) Detección directa de CBZ (b) Aptasensor para detección indirecta de CBZ

Primero, se desarrolló un aptasensor para CBZ con nanotubos de carbono oxidados (NTC) para la inmovilización del AP, que demostró ser altamente selectivo y sensible (LOD de 4.35 nM). En la actualidad se está desarrollando el aptasensor con el material CESM-OX para poder comparar estos distintos materiales basados en carbono en la inmovilización de aptámeros.

Agradecimientos.
FONDECYT Postdoctorado N° 3210125

Referencias

[1] D. Spanu, Microchem. J. 159 (2020).
[2] C. Kalinke, Anal. Chim. Acta. 983 (2017).
[3] J. Liu, Ecotoxicol. Environ. Saf. 176 (2019)
[4] J. Zhou, Reprod. Toxicol. 51 (2015).

Marque su opción: X 1. Presentación Oral

Estudio de la incorporación de electrocatalizadores basados en (Co,Ni)P sobre SnS para su utilización como fotocátodo en celdas fotoelectroquímicas

Javier Reyes[1], Gonzalo Riveros[1], Daniel Ramírez[1], Loreto Hernández[1], Josefa Osses[1], Rodrigo Segura[1]

[1]*Instituto de Química y Bioquímica, Facultad de Ciencias, Universidad de Valparaíso*
Avenida Gran Bretaña 1111, Playa Ancha, Valparaíso, Chile.
javier.reyesor@alumnos.uv.cl, gonzalo.riveros@uv.cl

En el contexto de cambio climático y crisis energética a nivel mundial, debido al agotamiento de las fuentes de combustibles fósiles, nace la necesidad de encontrar fuentes alternativas de energía que sean limpias y con múltiples formas de almacenamiento. Dentro de las variadas opciones que son estudiadas en la actualidad, se destaca el hidrógeno molecular (H_2), el cual puede ser obtenido por vía fotoelectroquímica, siendo éste un proceso no contaminante y amigable con el medio ambiente[1]. Sin embargo, la producción de H_2 por esta vía presenta dificultades relacionadas a sus fotoelectrodos, tales como procesos de recombinación, los cuales se relacionan con la baja cinética del proceso de transferencia de carga entre la superficie del semiconductor y el electrolito. Es por esto, que se ha centrado el estudio en el aumento de la cinética de estos procesos mediante el uso de combinado de semiconductores con electrocatalizadores. Dentro de este campo, destacan el uso de compuestos basados en Pt, Ir y Ru[1,2], los que han mostrado una gran capacidad electrocatalítica. Sin embargo, estos elementos son escasos y costosos lo cual hace inviable su uso a escala industrial. Por este motivo, se han llevado a cabo estudios electrocatalizadores basados en elementos abundantes y de bajo costo, destacando los fosfuros de cobalto (Co_xP_y), níquel (Ni_xP_y) y la mezcla de ambos[2,3].

En este estudio se realizó la modificación superficial de un fotoelectrodo de SnS (semiconductor tipo-p) con un electrocatalizador de (CoNi)P para su uso como fotocátodo en una celda fotoelectroquímica para la obtención de H_2. La síntesis del electrocatalizador se realizó mediante una técnica hidrotermal a partir de una solución de $Co(NO_3)_2$, $Ni(NO_3)_2$, NH_4F y urea, seguida por un proceso de fosforilación en un horno empleando $NaPO_2H_2$ como precursor de P. La síntesis del fotocátodo de SnS se realizó mediante una electrodeposición potenciostática en FTO a partir de una disolución de $Na_2S_2O_3$, $SnSO_4$ en H_2SO_4 a pH 2.5. Los fotocátodos de SnS se modificaron con las partículas del electrocatalizador empleando la técnica de spin-coating. Los electrodos se caracterizaron mediante diferentes técnicas: FESEM-EDS para saber su morfología y composición, XRD para saber su estructura cristalina, espectroscopía UV-Vis para estudiar sus propiedades ópticas y medidas de Mott-schottky para conocer su carácter semiconductor. Por otro lado, medidas de voltametría y fotovoltametría de barrido lineal permitieron establecer el efecto del electrocatalizador sobre el proceso de fotoreducción del agua en una celda fotoelectroquímica.

Agradecimientos

Los autores de este trabajo agradecen al proyecto FONDECYT N°1210548 por el financiamiento otorgado para el desarrollo de este trabajo y al proyecto Fondequip EQM 190179 por las medidas FESEM-EDS.

Referencias

1. L.M. Peter, K.G. Upul Wijayantha, *ChemPhysChem*, 15 (2014) 1983–1995.
2. P. Yu, F. Wang, T.A. Shifa, X. Zhan, X. Lou, F. Xia, J. He, *Nano Energy*, 58 (2019) 244–276.
3. J. Mou, Y. Gao, J. Wang, J. Ma, H. Ren, *RSC Advances*, 9 (2019) 11755–11761.

Marque su opción: X 1. Presentación Oral 2. Presentación Póster

Estudio de catalizadores pirolizados M-N-C para su aplicación como electrodos positivos en baterías metal-aire.

F. Javier Recio[1], Sergio Fernández-Velayos [1], Nieves Menéndez, Jaime Sánchez[2], y Enrique García- Quismondo[2], Ricardo Salazar[3].

[1] Departamento Química-Física Aplicada. Facultad de Ciencias. Universidad Autónoma de Madrid. España
[2]Instituto IMDEA Energía. Madrid. España.
3 Facultad de Química y Biología. Universidad Santiago de Chile
Dirección,
Javier.recioc@uam.es

El calentamiento global causado por el intenso uso y dependencia de los combustibles fósiles hace necesario el desarrollo de dispositivos de conversión energética limpios como los electrolizadores y baterías. El problema actual de estos dispositivos son los catalizadores utilizados basados en metales nobles que son escasos y caros. En este ámbito, los catalizadores de tipo M-N-C han mostrado una alta actividad catalítica para la ORR pero su uso como catalizadores bifuncionales aplicados en baterías secundarias metal-aire está en desarrollo [1,2].

Este trabajo se centra en la síntesis de catalizadores bifuncionales de tipo M-N-C (M = Fe, Co y Ni) frente a las reacciones de evolución de O_2 (OER) y de reducción de O_2 (ORR) en medio alcalino.

La síntesis se realizó utilizando nanopartículas de Fe_3O_4 como molde, anilina como fuente de carbono y nitrógeno, y sales de Fe, Co o Ni. Una vez sintetizados los precursores se sometieron a un doble pirólisis a 900ºC, primero en N_2 y luego en NH_3. Los catalizadores se caracterizaron mediante XRD, TEM, medidas de área BET, XPS y técnicas electroquímicas. La actividad electrocatalítica se estudió utilizando un electrodo de disco rotatorio para el estudio de la ORR y OER. Para los ensayos como electrodos positivos en baterías se utilizó una materia Zinc-aire y los resultados se compararon con un catalizador de PtRu/C.

La caracterización de los catalizadores mostró un que todos los materiales sintetizados presentaban área en torno a los 1000 m^2/g con la presencia de sitios activos MNx en su superficie. Los resultados electrocatalíticos mostraron que el catalizador Fe_3O_4@PANI-Ni presenta la mayor actividad frente a OER y ORR con una elevada selectividad al mecanismo de 4 electrones para ambas reacciones. Los ensayos de envenenamiento con CN- han demostrado que la catálisis de OER y ORR transcurre a través de los centros metálicos de tipo MNx. El catalizador Fe_3O_4@PANI-Ni fue seleccionado como el mejor catalizador bifuncional para la OER/ORR y fue probado en una batería Zn-aire. Los resultados muestran una actividad y estabilidad superior al catalizador comercial de PtRu/C, teniendo un mejor desempeño a altas corrientes (10 $mA \cdot cm^{-2}$) y una mejor ciclabilidad (600 ciclos de carga/descarga).

Agradecimientos

Fondecyt ANID 1220077

Referencias

[1] K Muñoz-Becerra, R Venegas, L Duque, JH Zagal, FJ Recio. Current Opinion in Electrochemistry 23, 154-16. 2020
[2] S. Haller, V. Gridin, K.n Hofmann, R. Stark, B. Albert, U.I. Kramm. Energy Technology. 9, 7. 2021

Marque su opción: X Presentación Oral 2. Presentación Póster

Procesos electroquímicos basados en la reacción de Fenton heterogénea utilizando nanomateriales magnéticos para el tratamiento de antibióticos.

Felipe Gamboa-Savoy[1], Natalia Hassan [2] y Abdoulaye Thiam[2]

[1]*Facultad de Ciencias Naturales, Matemática y Medio Ambiente, Universidad Tecnológica Metropolitana, Las Palmeras 3360, Ñuñoa, Chile.*

[2]*Programa Institucional de Fomento a la Investigación, Desarrollo e Innovación, Universidad Tecnológica Metropolitana, Ignacio Valdivieso 2409, San Joaquín, Chile.*

felipe.gamboas@utem.cl

Los procesos basados en la reacción de Fenton homogéneo son tecnologias prometedores para la correcta degradación de contaminantes orgánicos de origen farmacéutico, debido a la alta reactividad del radical hidroxilo. Entre ellos encontramos el proceso Electro-Fenton (EF), en el cual se genera *in situ* el peróxido de hidrógeno (H_2O_2) para producir los radicales mediante la reacción de Fenton, según las ecuaciones (1) y (2). Adicionalmente, se ha estudiado el proceso Fotoelectro-Fenton (FEF) el cual promueve la foto-reducción de iones Fe^{3+} a Fe^{2+} por medio de la irradiación con luz UV, mejorando la actividad catalítica del proceso[1]. Sin embargo, estos procesos tienen limitaciones como la necesidad de ajustar el pH y la dificultad de reutilizar el catalizador.

$$O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O_2 \quad (1)$$

$$Fe^{2+} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{3+} + OH^- + \bullet OH \quad (2)$$

Recientemente, se ha propuesto el uso de catalizadores heterogéneos como alternativa a los procesos homogéneos. Se ha estudiado el uso de materiales semiconductores con una configuración estructural core@shell, que pueden promover la reacción de Fenton y presentar actividad foto-catalítica[2].

En este trabajo se propone la síntesis de nanocompuestos magnéticos con configuración estructural core@shell, constituidos por $CuFe_2O_4$ y MIL-100 (Fe), y el estudio de la degradación del antibiótico Cefadroxil utilizando los catalizadores sintetizados en procesos de EF y FEF.

Se determinó la morfología, composición química, los grupos funcionales y propiedades fotocatalíticas de cada catalizador. Luego, se evaluaron los procesos heterogéneos EF y FEF los cuales se realizaron en una celda no dividida con 100 ml de solución de contaminante y Na_2SO_4 50 mM como electrolito de soporte. Para la electrolisis se utilizó un cátodo de difusión de aire carbono-PTFE y un ánodo DSA de RuO_2. La cinética de degradación fue seguida por HPLC. Los resultados de degradación mostraron la mayor eficiencia de eliminación en FEF, debido probablemente a la producción adicional del radical hidroxilo por el efecto dual entre ambos materiales en la fotocatálisis. Además, se evaluó el efecto de varios parámetros que afectan la degradación como la corriente aplicada, la concentración de catalizador y el pH de la solución.

Agradecimientos

Los autores agradecen a ANID (Chile) por el apoyo financiero del proyecto FONDECYT N° 1210343.

Referencias

1. Ye, Z., Schukraft, G. E. M., L'Hermitte, A., Xiong, Y., Brillas, E., Petit, C., & Sirés, I., Water Res., 184 (2020) 115986.

2. He, W., Li, Z., Lv, S., Niu, M., Zhou, W., Li, J., Lu, R., Gao, H., Pan, C., & Zhang, S. Chem. Eng. J., 409 (2021) 128274.

Marque su opción: 1. Presentación Oral (X) 2. Presentación Póster

Sinergia entre Electrónica Molecular y Electrocatálisis para la Construcción de Superficies Nanoestructuradas para Promover Reacciones de Interés Energético: Reacción de Reducción de Oxígeno y Evolución de Hidrógeno.

Ingrid Ponce, Laura Scarpetta [1], Nayareth Vilches-Labbé[1], Ana María Méndez-Torres[1], Rubén Oñate[1], Pablo Barrias[1], Ricardo Venegas[1], José H. Zagal[1], Karina Muñoz[2], Francisco Mura[1] y Alexis Aspee[1].
[1] *Universidad de Santiago de Chile*
Avenida libertador Bernardo O'Higgins 3363, Estación Central, Santiago, Chile
[2] *Universidad Bernardo Ohiggins*
Av. Viel 1497, Santiago, Región Metropolitana.
Ingrid.ponce@usach.cl

Este trabajo de investigación tiene como objetivo principal "explorar" los efectos de transporte electrónico en reacciones que sufren el fenómeno de la electrocatálisis, como la reacción de evolución de hidrógeno (HER) y reacción de reducción de oxígeno (ORR). A pesar de que estas reacciones son procesos de reducción multielectrónicos, existe una comprensión limitada de la influencia del flujo electrónico, desde el electrodo hacia la especie reactiva (O_2 o H_2O), para aumentar y/o sintonizar la actividad de un catalizador molecular [1-3]. Generalmente, la discusión se centra en las energías de adsorción (ΔGad) involucradas en las especies reactivas y el sitio activo [3].

De acuerdo con lo anterior, se construyeron diferentes sistemas nanoestructurados sobre superficies electródicas de oro. Esto, a partir del auto-ensamble de ftalocianinas de hierro y cobalto (MPc, M=Fe, Co) a alambres moleculares peptídicos de diferente largo molecular. Estos puentes moleculares proveen una ruta al flujo electrónico a través del circuito *electrodo-auto-ensamble MPc-O_2* (para ORR) o *electrodo-auto-ensamble MPc-H_2O* (para HER). Mediante el diseño y síntesis de los alambres moleculares peptídicos, fue posible explorar los factores de eficiencia de transporte electrónico e influencia de la polarización de electrones en la electrocatálisis para ORR y HER. Además, mediante la técnica de microscopía de barrido de efecto túnel, basada en el método Break Junction, STM-BJ, se obtuvo la conductancia de los alambres moleculares utilizados para la construcción de las nanoestructuras catalíticas.

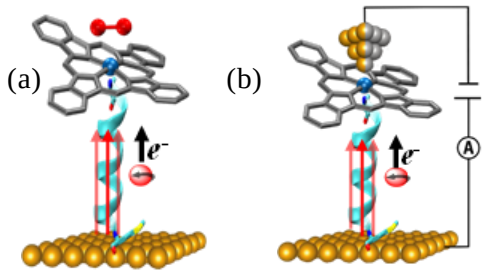


Figura 1. Esquemas de las plataformas experimentales llevadas a cabo en este trabajo de investigación: (a) nanoestructura de MPc, auto-ensamblada a alambre peptídico. (b) medida de eficiencia de transporte electrónico a través de sistema auto-ensamblado de MPc mediante la técnica STM-BJ.

Agradecimientos
Fondecyt Regular 1211351, 1190881, 1221798, Fondecyt Iniciación N°11220963, 11221073, Proyecto Anillo ACT 192175, Proyecto Fondecyt Postdoctoral 3220728.

Referencias

1. Pizarro A, et al. ACS Catal. 2018 Sep 7;8(9):8406–19.
2. Ponce I,et al.. Electrochim Acta. 2015 Oct;179:611–7.
3.Gutiérrez-Ceron C, et al.. Electrochim Acta. 2019;327:1–12.

Marque su opción: 1. Presentación Oral X 2. Presentación Póster

Tecnologías Electroquímicas Microbianas Como Alternativa Sustentable para el Tratamiento de Aguas y la Remediación Ambiental

Ignacio T. Vargas[1,2,3,4], María José De La Fuente[1,2,3], Felipe Torres-Rojas[1], Natalia Tapia[1,3,4] y Carlos Gallardo-Bustos[1,3,4]

[1]*Pontificia Universidad Católica de Chile,* [2]*Centro MERIC,* [3]*Centro de Desarrollo Urbano Sustentable (CEDEUS),* [4]*Consorcio Tecnológico del Agua (COTH$_2$O)*

Av. Vicuña Mackenna 4860, Macul. Santiago, Chile

itvargas@ing.puc.cl

La búsqueda de soluciones energéticamente eficientes y sustentables para el tratamiento y la remediación de sitios contaminados ha motivado el desarrollo de tecnologías electroquímicas microbianas. Estos sistemas utilizan microorganismos electroquímicamente activos como catalizadores de reacciones de transformación (i.e., oxidación y reducción) de contaminantes dentro de una celda electroquímica. En este trabajo, se presenta el desarrollo y aplicación de estas tecnologías en tres contextos estratégicos para el manejo y tratamiento de aguas contaminadas.

Tratamiento de Nutrientes. Se desarrolló un nuevo diseño de reactor bioelectroquímico de dos cámaras, capaz remover amonio y carbono orgánico total (COT) hasta un 96.2% y 68.7%, respectivamente. Los resultados de remoción de nutrientes (i.e., amonio, nitrato, nitrito y COT) y la caracterización microbiológica (i.e., *next-generation sequencing* del gen 16S rRNA y microscopía FISH) mostraron que los reactores operados con un potencial fijo en -260 mV (vs. Ag/AgCl) enriquecieron significativamente microorganismos nitrificantes en el ánodo y denitrificantes y plantomicetes en el cátodo. Estos resultados muestran el poder de las tecnologías electroquímicas microbianas para el enriquecimiento selectivo de microorganismos en un sistema de tratamiento (1-2).

Biorreducción electroquímica de contaminantes de interés emergente. Se demostró la posibilidad de cultivar electroquímicamente microorganismos reductores de clorato y perclorato utilizando el electrodo de trabajo como donador de electrones y (per)clorato como aceptor final. Los resultados mostraron tasas de remoción de hasta 0.102 mol/m^3-day para el clorato (3) y 0.152 mol/m^3-day para el perclorato (4). Los resultados de este trabajo no sólo permitieron corroborar los potenciales y reacciones propuestas para la biorreducción de (per)clorato, sino también significaron una prueba de concepto de la posibilidad de desarrollar sistemas de tratamiento y remediación bioelectroquímica (3-4).

Reuso de agua. Se desarrollaron biofiltros electroquímicos con gránulos de grafito (5) y carbón activado (6) de diseño escalable para la reutilización de aguas grises de forma decentralizada. Los resultados muestran un rendimiento de remoción de DQO disuelta en torno al 90% y de turbidez sobre el 80%, ambos resultados comparables al rendimiento de un biofiltro aireado de carbón activado convencional, pero utilizando un 50% menos aireación. Los resultados presentan esta tecnología como una alternativa concreta para resolver el problema de reuso de agua con un bajo costo energético (5-6).

Agradecimientos

Se agradece el financiamiento de FONDECYT proyecto 1201134, CEDEUS centro ANID/FONDAP/15110020, Proyectos CORFO 14CEI2-28228 y 20CTECGH-145896.

Referencias

(1) De La Fuente *et al*., 2021. Journal of Environmental Chemical Engineering. http://dx.doi.org/10.1016/j.jece.2021.105604

(2) De La Fuente *et al*., 2022. Journal of Environmental Management. Volume 323, 2022, 116294. ISSN 0301-4797. https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2022.116294

(3) Torres-Rojas *et al*., 2020. Bioresource Technology, Volume 315, 2020, 123818. https://doi.org/10.1016/j.biortech.2020.123818.

(4) Torres-Rojas *et al*., 2022. Bioelectrochemistry, 2022, 108171, ISSN 1567-5394, https://doi.org/10.1016/j.bioelechem.2022.108171.

(5) Araneda *et al.,* 2018 Water 2018, 10, 940. https://doi.org/10.3390/w10070940

(6) Gallardo-Bustos *et al.,* Under review.

Marque su opción: 1. Presentación Oral X 2. Presentación Póster

Nuevos fotoánodos derivados de MOF para la degradación de Contaminantes de Preocupación Emergente (CEC) en aguas residuales municipales

Ricardo Salazar[a*], Christian Candia-Onfray[a], Kallyni Irikura[b], Wendy Calzadilla[a], Susana Rojas[a], Maria Valnice Boldrin Zanoni[b],

[a] *Laboratorio de Electroquímica del Medio Ambiente, LEQMA, Facultad de Química y Biología, Universidad de Santiago de Chile, USACh, Casilla 40, Correo 33, Santiago, Chile.*
[b] *São Paulo State University (UNESP), Institute of Chemistry, Department of Analytical Chemistry, National Institute of Alternative Technologies for Detection, Toxicological Assessment and Removal of Micropollutants and Radioactive (INCT-DATREM), Rua Professor Francisco Degni, 55, Araraquara 14800-060, São Paulo, Brazil*
ricardo.salazar@usach.cl

Se prepararon tres fotoánodos basados en estructuras metalorgánicas (MOF) por deposición sobre nanotubos de TiO_2 usando Ti como sustrato (Ti/TiO_2NT): i) Ti/TiO_2NT-Au@ZIF-8, ii) Ti/TiO_2NT-$Ru_3(BTC)_2$, iii) Ti/TiO_2NT-UiO-66(Zr)NH_2. Estos foto ánodos fueron caracterizados por FEG-SEM, EDX y DRX. Los análisis mostraron una modificación exitosa y una alta homogeneidad de los diferentes MOF en la superficie de Ti/TiO_2NT. Los fotoánodos se estudiaron en la degradación de Contaminantes de Preocupación Emergente (CEC) en aguas residuales municipales (MWW) enriquecidas con estos. Se estudió la degradación de diclofenaco sódico (DCF), sulfametazina (SMT) y carbamazepina (CBZ) a baja concentración (200 µg/L cada CEC).

Para seguir la degradación, las muestras fueron preconcentradas usando Extracción en Fase Sólida (SPE) y analizadas por un sistema HPLC-DAD. Los fotoánodos basados en MOF exhibieron una alta actividad fotoelectroquímica (PEC) en la oxidación de CEC, logrando hasta un 50 %, 70 % y 80 % de eliminación usando Ti/TiO_2NT-Au@ZIF-8, Ti/TiO_2NT-UiO-66 (Zr)NH_2, Ti/TiO_2NT-Ru_3(BTC), respectivamente. Luego se estudió la influencia de la generación de radicales hidroxilo. Los resultados indican que la degradación de los CECs mediante PEC utilizando Ti/TiO_2NT-$Ru_3(BTC)_2$ y Ti/TiO_2NT-UiO-66(Zr)NH_2 se ve más afectada por la concentración del radical.

Agradecimientos

Al Proyecto FONDECYT 1220077, Proyecto FAPESP 13113-4, PROYECTO ANID/FONDAP/15110019 y DICYT-USACh.

Referencias

M.V.B. Zanoni, K. Irikura, J.A.L. Perini, G.G. Bessegato, M.A. Sandoval, R. Salazar, Recent achievements in photoelectrocatalytic degradation of pesticides, Curr Opin Electrochem. 35 (2022). https://doi.org/10.1016/j.coelec.2022.101020

C. Candia-Onfray, S. Rojas, M.V.B. Zanoni, R. Salazar, An updated review of metal–organic framework materials in photo(electro)catalytic applications: From CO2 reduction to wastewater treatments, Curr Opin Electrochem. 26 (2021). https://doi.org/10.1016/j.coelec.2020.100669.

Marque su opción: 1. Presentación Oral 2. Presentación Póster

RESÚMENES

PRESENTACIONES

PÓSTER

SiELEC 2022
VIII Simposio Chileno de Electroquímica
23 al 25 de noviembre
Termas El Corazón
San Esteban, V Región

Modificación de electrodos serigrafiados orientados a la detección de NADH

A. Poblete, R. Moscoso y A. Squella*
Universidad de Chile
Facultad de ciencias químicas y farmacéuticas
asquella@ciq.uchile.cl

Los electrodos serigrafiados se utilizan ampliamente en aplicaciones modernas de biosensores. Algunas de las características que se citan habitualmente como importantes para buenos biosensores son el bajo coste, la capacidad de ser producidos en masa, reproducibilidad y quizás la más fundamental de todas, la simplicidad.[1]

Estas características vuelven a los electrodos serigrafiados puntos de interés para el estudio de biosensores; a partir de la modificación del electrodo para obtener selectividad y sensibilidad a alguna especie de interés. Dado lo anterior, las condiciones en las que pueden ser usados estos adquieren gran importancia, como por ejemplo el sistema de inyección BIA (Batch Inyection Análisis). Este sistema logra dar solución a problemas que surgen en otras técnicas como el sistema FIAS; el sistema FIAS presenta diferentes problemas como lo son la presencia de burbujas, gastos elevados de solución por inyección, mientras que el sistema BIA tiene menor tamaño y no requiriere una bomba de flujo externa para funcionar, ya que la pipeta electrónica presente en el sistema actúa como inyector.

El NADH (*nicotinamida adenina dinucleótida*), es un cofactor importante en la producción de energía en él organismo, por lo que la detección y análisis de éste de forma precisa ayudaría a determinar diferentes compuestos en reacciones donde el NADH está involucrado. En este trabajo se analizó como varía esta detección al modificar la superficie de los SPE con un Buckypaper. Este método de modificación es innovador ya qué el Buckypaper va directamente sobre el electrodo de trabajo del SPE aumentando el área de este, lo que traduce en señales más claras y definidas además de qué aumenta la vida útil del electrodo.

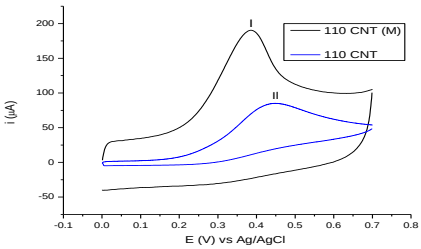


Fig. 1- Comparativa voltámetria cíclica SPE 110 CNT y 110 CNT (Modificado)

La determinación de NADH se realizó mediante voltámetria cíclica y amperometría. La presencia de NADH se observa por picos más altos y definidos en el caso de los electrodos modificados como se observa en la Fig. 1, mientras que por amperometría se obtuvieron LOD y LOQ de 0,029mmol y 0,096mmol respectivamente. En electrodos no modificados se obtuvieron valores de 0,016mmol y 0,056mmol.

Pese a que los valores de LOD y LOQ son muy similares el uso del BP aporta varias ventajas como; mayores picos de corriente, mayor vida útil de los electrodos, disminuye el factor de sobresaturación en la superficie del electrodo; aparte de lo anterior el aumento de superficie activa en el electrodo vuelve esta modificación ideal para ser complementado con un catalizador depositado sobre el electrodo.

Agradecimientos

Agradecemos a FONDECYT por el financiamiento al proyecto 1210899

Referencias

1. RoyChaudhuri, C. & Saha, H. (2014). A review on amperometric-type immunosensors based on screen-printed electrodes. The Analyst, 139(10),2289. https://doi.org/10.1039/c3an02050a

Marque su opción: 1. Presentación Oral **2. Presentación Póster (X)**

Estudio Electroquímico de Nicarbazina sobre electrodos nanoestructurados de MWCNT

Carlos Lema, Raúl Moscoso y J.A. Squella
Departamento de Química Orgánica y Físico Química, Facultad de Ciencias Químicas y Farmacéuticas
Universidad de Chile, P.O. Buzón 233, Santiago, Chile
carlos.lema@ug.uchile.cl

La Nicarbazina es un complejo equimolar de 4,4-dinitro-carbanilida (DNC) y 2-hidroxi-4,6-dimetil-pirimidina (HDP), el cual se encuentra entre los anticoccidiales más utilizados en la producción avícola[1,2], sin embargo, el DNC representa la parte biológicamente activa del complejo. Este estudio reporta el uso de una plataforma nanoestructura de buckypaper (BP) basada en MWCNT, la cual permite modificar electrodos de carbono vítreo (GC) para conocer el comportamiento electroquímico del DNC a través de métodos voltamétricos. La metodología consiste en la preparación de una dispersión de MWCNT, usando 1,3-Dioxolano como solvente, la cual se sometió a un proceso de filtración al vacío para obtener finalmente una lámina de BP. La estrategia de esta investigación se basa en la propiedad de fisiadsorción de los MWCNT sobre el electrodo modificado, la cual permite atrapar compuestos dentro de la red tridimensional de los nanotubos y su posterior detección electroquímica. La detección electroquímica fue llevada a cabo a través de la técnica de voltametría cíclica, donde se inició un escaneo en un potencial de 0V (figura 1) en dirección negativa (catódica), permitiendo la reducción de los grupos nitro presentes en la molécula de DNC a un derivado hidroxilaminico (ArNHOH) que apareció en un potencial de -0.662V, además, se pudo obtener el par redox cuasi-reversible (ArNO/ArNHOH), el cual es característico en los procesos de reducción de nitrocompuestos[3,4]. A potenciales más positivos se generó una señal en 0.351V, la cual se atribuye a una reacción entre el derivado nitroso y la hidroxilamina, generando un azoxy derivado/ArN2OAr (señal IIIa), el cual posteriormente se reduce en un azoderivado/ArN2Ar (señal IIIb), formando un par cuasi-reversible: ArN2OAr/ArN2Ar (segundo par redox). Cabe destacar que la formación de azoxy derivados para diferentes nitroaromáticos ya ha sido reportado en la literatura[5,6].

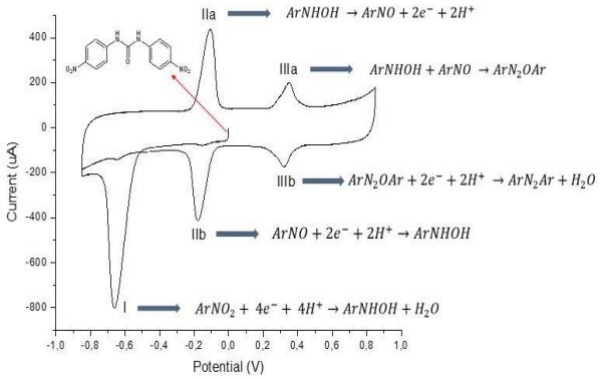


Figura 1. *Voltametría cíclia para el DNC 0.2 mM en BRB 0.1 M/ pH 7 a 100 Mv/S. Electrodo de GC modificado con MWCNT.*

Agradecimientos
FONDECYT 1210899

Referencias

[1] Rogers, E. F.; Brown, R. D.; Brown, J. E.; Kazazis, D. 364 M.; Leanza, W. J.; Nichols, J. R.; Ostlind, D. A.; Rodino, T. M. Science (80). 1983, 222 (10), 630–632.
[2] Chapman, H. D. Poult. Sci. 2014, 93 (3), 501–511.
[3] Nuñez-Vergara LJ, Matus C, Alvarez-Lueje AF, Cassels BK, Squella JA. 1994. Ni-tro radical anion formation from nitro-substituted amphetamine derivatives. Electro-anal. 6: 509–513.
[4] P. T. Kissinger and W. R. HeinemanJ Cbem. Educ. 60 (1983) 702.
[5] Squella JA, Bollo S, Núñez-Vergara LJ. 2005. Recent developments in the electro-chemistry of some nitro compounds of bio-logical significance. Curr. Org. Chem. 9: 565–581.
[6] Ung S, Falguières A, Guy A, Ferroud C, ultrasonically activated reduction of substituted nitrobenzenes to corresponding N arylhydroxylamines, Tetrahedron Letters, Volume 46, Issue 35, 2005, Pages 5913-5917, ISSN 0040-4039, DOI: 10.1016/j.tetlet.2005.06.126.

Marque su opción: 1. Presentación Oral 2. Presentación Póster: X

SiELEC 2022 VIII Simposio Chileno de Electroquímica
23 al 25 de noviembre
Termas El Corazón
San Esteban, V Región

Quimiosensores y catalizadores electroquímicos en base a electrodos modificados con derivados diazo calix[4]arenos.

Camila F. Olguin [1], Carolina P. Candia[1], Geraldine Jara[1], Elizabeth Imbarack[1], Carlos P. Silva[1], Nicolás Agurto[1], Jorge Pavez[1]

[1]*Universidad de Santiago de Chile (USACH), Facultad de Química y Biología, Departamento de Química de los Materiales, Av. Libertador B. O'Higgins 3363, Santiago, Chile.*
Soft Matter Research and Technology Center, SMAT-C, Santiago, Chile.
e-mail: camila.olguinc@usach.cl

La modificación química de superficies ha demostrado ser una alternativa eficiente para otorgar a las superficies nuevas propiedades y características útiles; mejorando su capacidad y aplicabilidad.

Un método versátil para modificar superficies es el electrografting con sales de aril diazonio [1]. Este método posee una alta eficiencia que se le atribuye a la gran reactividad del radical arilo generado en el proceso. Sin embargo, a su vez es el principal inconveniente del método, debido a que se generan multicapas en el electrodo [2,3]. Por lo que, se han diseñado y utilizado diversas técnicas para obtener un control y modulación del espesor de las películas formadas. Una estrategia novedosa corresponde a la utilización de derivados diazo calix[4]areno para el control del espesor de la capa depositada. Los derivados calix[4]areno poseen estructuralmente uniones metilénicas entre los anillos aromáticos orientados hacia el borde inferior (lower rim), bloqueando las posiciones reactivas (3,5), evitando, de esta forma, la formación de multicapas (imagen 1) [4]. La utilización de derivados calix[4]arenos además de controlar el material depositado en el electrodo, nos permite tener una arquitectura superficial definida y controlada, debido a la factibilidad de ser funcionalizado por el borde inferior (lower rim).

En este trabajo se presentan derivados calix[4]areno como plataforma de modificación de superficies, controlando a través de su diseño, la arquitectura superficial. La superficie fue caracterizada a través de voltametría cíclica y espectroscopía de impedancia electroquímica. Los sistemas fueron evaluados como sensores de cationes metálicos y electrocatalizadores para la reducción de oxígeno.

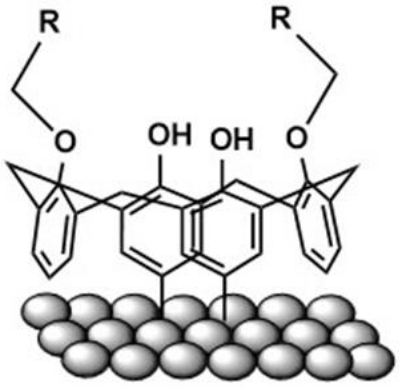


Imagen 1. Superficie modificada con calix[4]areno.

Agradecimientos

C.F.O., C.P.C., y G.J., gracias ANID por la beca doctoral. Esta investigación fue financiada por los proyectos FONDECYT-ANID 3200196, 3200199, 1119072, FONDEQUIP-EQM 150106 y EQM 16003.

Referencias

[1] Delamar M, Hitmi R, Pinson J, Saveant JM (1992). J Am Chem Soc 114:5883–5884.
[2] Bélanger D, Pinson J (2011) Electrografting: a powerful method for surface modification. Chem Soc Rev 40:3995.
[3] Doppelt P, Hallais G, Pinson J, Podvorica F, Verneyre S (2007). Chem Mater 19:4570–4575
[4] Mattiuzzi A, et al., (2012). Nat Commun 3:1130 .

Marque su opción: 1. Presentación Oral 2. Presentación Póster X

SiELEC 2022
VIII Simposio Chileno de Electroquímica
23 al 25 de noviembre
Termas El Corazón
San Esteban, V Región

Electrodos de pastas nano carbonosas y líquidos iónicos, modificados con nanocompositos de nanopolianilina/nanopartículas de óxidos de metales de transición. Actividad hacia la electrooxidación de hidracina.

Valentina Cavieres[1], M. Soledad Montenegro[1], Isidora Novoa[1], José Ibarra[1], Roxana Arce[2] y Galo Ramírez[1-3]

[1]Facultad de Química y de Farmacia, Departamento de Química Inorgánica, Pontificia Universidad Católica de Chile Av. Vicuña Mackenna 4860, Macul, Santiago, [2] Facultad de Ciencias Exactas, Departamento de Ciencias Químicas, Universidad Andrés Bello, Av. República 275, Santiago. [3] Instituto milenio de amoniaco verde MIGA Pontificia Universidad Católica de Chile Av. Vicuña Mackenna 4860, Macul, Santiago
vacavieres@uc.cl

La hidracina (N_2H_4) es un compuesto de carácter básico, utilizado ampliamente en industrias farmacéuticas y químicas, así como también en industrias agrícolas. Sin embargo, es un contaminante ambiental, dado que es extremadamente tóxico para humanos, plantas y animales. Por lo tanto, la detección selectiva y sensible de N_2H_4 abre un campo muy interesante [1].

En este contexto, la electrocatálisis cumple un rol fundamental, dado que busca la implementación de nuevos electrocatalizadores capaces de reducir el sobrepotencial de oxidación de este compuesto, donde se espera que la reacción ocurra vía 4 electrones, generando N_2 como producto final.

Los electrodos de pasta de carbono (CPE) son un tipo de electrocatalizador, compuestos de un polvo de carbono y un aglutinante. Los nanotubos de carbono (CNTs) son buenos candidatos para la fabricación de CPE, puesto que presentan gran área superficial, alta conductividad eléctrica y buena estabilidad química. Dentro de los aglutinantes, se puede implementar el uso de líquidos iónicos (IL), como el $OPyPF_6$, puesto que mejoran la transferencia electrónica dentro de la pasta carbonosa, debido a su carácter conductor a diferencia de los aglutinantes convencionales, como el aceite mineral (AM). Los CPE exhiben grandes ventajas, sin embargo, presentan baja actividad para algunas detecciones electroquímica. Estos problemas pueden resolverse modificando su superficie.

Por lo mismo, las nanopartículas de óxidos de metales de transición (MONP), como Co_3O_4, Fe_2O_3 y $CoFe_2O_4$, surgen como una solución a esta problemática, dada su construcción cristalina, evitan la aglomeración de partículas en la superficie del CPE [2]. Por otra parte, la presencia de polímeros conductores (CPs) sirven como soporte para los MONP mejorando la transferencia electrónica y por tanto la conductividad eléctrica del electrodo. En este sentido, la polianilina (PANI) genera mayor atención dado que posee buenas propiedades electrónicas y bajo costo.

En este trabajo se generaron electrodos de CPE, utilizando CNTs de pared múltiple (MWCTN), aglutinados con AM o IL y modificados con PANI y/o MONP. Se midió la actividad de estos sistemas frente a la oxidación de hidracina. Las medidas voltamétricas se realizaron en buffer fosfato (pH 7) 0,066 M, entre -0,2 y 1,2 V con una concentración de N_2H_4 de 5 mM, a 100 mV/s. Los sistemas MWCTN/IL, MWCTN/AM, MWCTN/IL/MONP, MWCTN/IL/PANI y MWCTN/IL/PANI/MONP presentaron diferencias en la actividad al compararlas entre sí, demostrando la influencia que tiene el uso de IL, PANI y tipo de MONP en la actividad hacia hidracina.

Agradecimientos
Proyecto Fondecyt 1220107, Proyecto Regular-UNAB, DI-010-22/REG, Millenium Institute on Green Ammonia as Energy Vector MIGA, ANID/Millennium Science Initiative Program/ICN2021_023.

Referencias

[1] S. Nehru, S. Sakthinathan, P. Tamizhdurai, T.-W. Chiu, and K. Shanthi, *J Nanosci Nanotechnol*, vol. 20, no. 5, pp. 3148–3156, Oct. 2019, doi: 10.1166/jnn.2020.17379.[2] M. Sun, H. Liu, Y. Liu, J. Qu, and J. Li, *Nanoscale*, vol. 7, no. 4, pp. 1250–1269, Jan. 2015, doi: 10.1039/c4nr05838k.S.

Marque su opción: 1. Presentación Oral 2. Presentación Póster X

Electrodos de pastas de nanotubos de carbono/líquido iónico, modificados con nanocompositos de nanopolianailina/nanopartículas de óxidos de metales de transición, como potenciales electrocatalizadores hacia la oxidación de amoniaco

Isidora Novoa[1], Valentina Cavieres[1], M.Soledad Montenegro[1], José Ibarra[1], Roxana Arce[2] Samuel Hevia[3,4,5] y Galo Ramírez[1,5]

[1]Facultad de Química y de Farmacia, Departamento de Química Inorgánica, Pontificia Universidad Católica de Chile Av. Vicuña Mackenna 4860, Macul, Santiago, Chile [2]Facultad de Ciencias Exactas, Departamento de Ciencias Químicas, Universidad Andrés Bello, Av. República 275, Santiago, Chile, [3]Instituto de Física, Pontificia Universidad Católica de Chile, Casilla 306, Santiago 6904411, Chile, [4]Centro de Investigación en Nanotecnología y Materiales Avanzados, Pontificia Universidad Católica de Chile, Casilla 306, Santiago 6904411, Chile, [5]Instituto milenio de amoniaco verde MIGA Pontificia Universidad Católica de Chile Av. Vicuña Mackenna 4860, Macul, Santiago

isidora.novoa666@uc.cl

En los últimos años la economía del hidrógeno (H_2) ha sido fundamental para combatir la crisis ambiental. Uno de los principales vectores del H_2 es el amoniaco (NH_3), el cual posee un 17 m% de hidrógeno lo que le otorga una alta densidad energética[1].

Una de las maneras más verdes de romper la molécula de amoniaco, para formar hidrógeno molecular, es por medio de la electrólisis o electro-oxidación del NH_3. De esta forma, la molécula de amoniaco se adsorbe sobre la superficie del ánodo, oxidándose, mientras que los electrones transferidos son utilizados en el cátodo para llevar a cabo la reacción de evolución del hidrógeno (HER)[2].

Es esencial utilizar materiales económicos con una alta actividad electrocatalítica en la construcción del ánodo. Los electrodos de pasta de carbono (CPE) han llamado la atención debido a su alta conductividad y estabilidad, además, cuentan con una densidad de sitios activos mayor que otros materiales[3]. La superficie de los CPE es renovable y modificable, por lo que permite realizar una gran cantidad de pruebas con una misma pasta.

En este trabajo se estudia la actividad electrocatalítica del CPE compuesto por nanotubos de carbono, aceite mineral y líquido ionico Hexaflorurofosfato de N-octilpiridinio ($OPyPF_6$). El electrodo es modificado con distintas especies como nanopolianilina (PANI) y/o nanopartículas de óxidos metálicos, y se compara su respuesta respecto al sistema sin modificar. Para esto se utiliza una celda electroquímica de 3 compartimentos con un electrodo de referencia Ag/AgCl (KCl sat.), el electrodo de trabajo y el contraelectrodo de platino son sumergidos en una disolución de Amoniaco 0,1 M en buffer fosfato 1mM a pH 7. Las medidas voltamétricas son realizadas entre -0.2 y 1.0 V, a 100mV/s

Agradecimientos

Proyecto Fondecyt 1220107, Proyecto Regular-UNAB, DI-010-22/REG, Millenium Institute on Green Ammonia as Energy Vector MIGA, ANID/Millennium Science Initiative Program/ICN2021_023.

Referencias

1. Shabik, M.F., et al. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2021. **897**: p. 115592-115604.
2. Yang, Y., et al. Journal of Materials Chemistry A, 2021. **9**(19): p. 11571-11579.
3. Fatoni, A., et al.Results in Chemistry, 2022. **4**: p. 100433-100440.

Marque su opción: 1. Presentación Oral 2. Presentación Póster X

Elaboración de Tintas Conductoras a base de Nanopartículas de Oxido de Cobre (II) para a Reducción Electroquímica de Dióxido de Carbono

Natalia Sáez [1*], Elías Mardones [2], Valeria Gazzano [2], Pedro Pablo Jofre [2], Nicolas Veloso [2], Mauricio Isaacs[2]

1. *Departamento Química, Facultad de Ciencias Naturales, Matemática y Medio Ambiente Universidad Tecnológica Metropolitana, Av. José Pedro Alessandri 1242, Ñuñoa, Región Metropolitana, Chile.*
2. *Departamento de Química Inorgánica, Facultad de Química, Pontificia Universidad Católica de Chile*

nataliasaezpizarro@gmail.com

El Dióxido de carbono (CO_2) es un gas de efecto invernadero que es generado por el uso excesivo de combustibles fósiles. Este compuesto ha producido una de las más grandes problemáticas mundiales, lo que ha generado cambios en el clima, acidificación en los océanos y el impedimento del ciclo del carbono. Para revertir su alto impacto se han propuesto diferentes enfoques para la absorción de CO_2. Una alternativa es la activación de CO_2 y su hidrogenación a alcoholes u otros hidrocarburos. Este enfoque es importante para reciclar el CO_2, utilizando métodos tales como captura, almacenaje y transformación en un producto que posea un valor agregado, siendo para ello necesaria la reducción electrocatalítica de CO_2 (ECO_2RR) [1]. El óxido de cobre (II) (CuO), es de interés, debido a que se ha demostrado que este requiere un potencial relativamente bajo para realizar ECO_2RR, generando otros productos químicos de alto valor agregado [2]. Por otro lado, el concepto de tintas catalíticas es relativamente nuevo en el ámbito de ECO_2RR, dado que la investigación de estas interfases puede abrir una puerta a un nuevo campo dentro de la electrocatálisis. En este trabajo, se llevó a cabo la preparación de 4 tintas conductoras mediante una suspensión de nanopartículas de CuO (NPsCuO), Nafión (Nf), carbón Ketjenblack (KJ) (tinta base) y 3 líquidos Iónicos (LIs), (BMIm TFSI, BMIm Otf y BMIm BF4) en etanol. Esto permitirá estudiar la selectividad de productos ECO_2RR, influenciado por el LIs [3]

Tinta 1: tinta base (TB), Tinta 2: tinta base con Otf (TB-OTF), Tinta 3: tinta base con TFSI (TB-TFSI), Tinta 4: tinta base con BF4 (TB-BF4).

Como se puede observar en la Figura 1.A. las curvas de polarización muestran la actividad catalítica frente a la ECO_2RR, donde la tinta TB-TFSI presenta una alta corriente máxima (-3,09 mA) y un potencial de pie de onda menor en comparación a otras tintas. En la Figura 1.B. se observa la Eficiencia Faradaica (EF) para la ECO_2RR en el que se aprecian productos de la reacción como Etileno, Metanol, Formiato, Metano entre otros. También se observa un posible cambio de selectividad del paso de acetona (C3) presente en la TB a formiato (C1) en las tintas de LIs

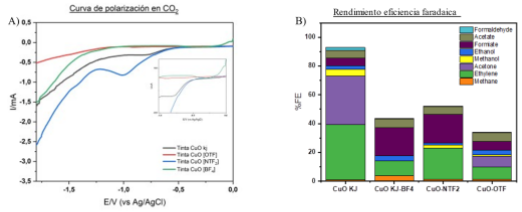


Figura 1. A) Evaluación de la actividad electrocatalítica mediante la realización de curva de polarización en presencia de CO_2 en electrolito $KHCO_3$ 0,1M. B) Eficiencia faradaica de reducción electroquímica de CO_2 de las tintas conductoras CuO

Agradecimientos

BECA ANID 21170164, FONDEQUIP EQM 150020 y 150101, FONDECYT 1221179, Millenium Institute on Green Ammonia as Energy Vector ICN2021_023

Referencias

[1] P. Dreyse, J. Honores, D. Quezada, and M. Isaacs, *ChemSusChem*, vol. 8, no. 22, pp. 3897–3904, 2015.

[2] D. Tan *et al.*, "Multi-shelled CuO microboxes for carbon dioxide reduction to ethylene,"

[3] G. R. Zhang *et al. Angewandte Chemie - International Edition*, vol. 59, no. 41. pp. 18095–18102, 2020.

Marque su opción: 1. Presentación Oral 2. Presentación Póster X

SiELEC 2022
VIII Simposio Chileno de Electroquímica
23 al 25 de noviembre
Termas El Corazón
San Esteban, V Región

Síntesis solvotermal de p-$Cu_2ZnSnSe_4$ y su aplicación como fotocatalizador en la degradación de Rojo Congo (CR)

Pablo Zerega[1], Paula Salazar[2], Rodrigo Henríquez[3]
Dirección: Pontificia Universidad Católica de Valparaíso
Av. Universidad 330, Valparaíso, Chile.
Correo electrónico: pablo.zerega.g@mail.pucv.cl

En los últimos años se ha estudiado el compuesto cuaternario $Cu_2ZnSnSe_4$ (CZTSe) como alternativa prometedora para la capa absorbente convencional en celdas solares porque los elementos constituyentes como zinc y estaño son económicos y abundantes. El CZTSe es un semiconductor de tipo p con una banda prohibida que va desde 1-1.5 eV y tiene un alto coeficiente de absorción (10 4 -10 5 cm -1), estas ventajas lo hacen apropiado para la conversión de la energía solar [1,2]. Por otro lado, se ha aplicado como fotocatalizador en la eliminación de compuestos orgánicos emergentes, principalmente por procesos de oxidación avanzados (AOPs), obteniendo altos rendimiento de degradación en colorantes como azul de metileno y rodamina B [3,4].

En base a lo anterior, el objetivo de esta investigación fue la síntesis de la fase cuaternaria CZTSe mediante método solvotermal, que es un proceso de bajo costo, simple y reproducible. Luego de ello, la fase CZTSe se utilizó como fotocatalizador en la degradación de Rojo Congo (CR).

La síntesis de las nanopartículas de CTZSe fue realizada empleando una mezcla de: 1 mmol de $CuCl_2$, 1 mmol de $Zn(NO_3)_2$, 1 mmol de $SnCl_2$ y 4 mmol de Se elemental en Etilendiamina, en un reactor de teflón a 180ºC por 72 h, seguido de tratamiento térmico en atmosfera de Ar por 1 h a 400ºC. La caracterización se hizo a través de microscopia electrónica de barrido (SEM), difracción de rayos X (XRD), Microscopia Raman, espectroscopia UV VIS, Mott-Schottky, pudiendo verificar la morfología, estructura característica kesterita y propiedades ópticas y semiconductoras. Finalmente, el seguimiento de la foto-degradación se llevó a cabo mediante espectrofotómetro UV VIS. Los resultados muestran que la foto-degradación del 92% del colorante Rojo Congo puede ser obtenida tras 60 min de exposición a un simulador solar (1000 W), lo cual es un avance mostrado a los estudios que se han realizado [3,4].

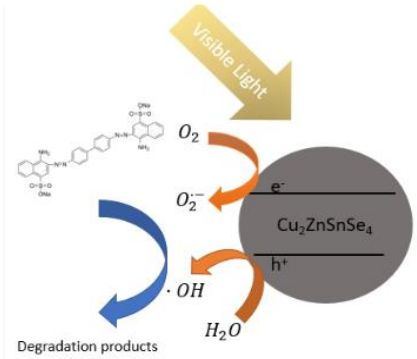


Fig.1:Esquema de la estructura de bandas de CZTSe y de la reacción fotocatalítica bajo iluminación de luz visible

Referencias

[1] Chiang, M. H., Fu, Y. S., Guo, T. F., Liu, H. L., & Lin, W. T., Materials Letters 83, 2012, pp. 192-194.
[2] Chalapathy, R. B. V., Das, S., Ma, J. S., Sung, J. C., & Lu, C. H., Journal of Materials Science:Materials in Electronics, 26(10), 2015, pp. 7673-7682.
[3] Han, Z., Li, N., Shi, A., Wang, H., Ma, F., Lv, Y., Wu, R., Nanoscale research letters 13(1), 2018, pp.1-5.
[4] Kush, P., & Deka, S., Materials Chemistry and Physics 162, 2015, pp. 608-616.

Marque su opción: 1. Presentación Oral 2. Presentación Póster

SiELEC 2022
VIII Simposio Chileno de Electroquímica
23 al 25 de noviembre
Termas El Corazón
San Esteban, V Región

Electrodos de Carbono Vítreo Modificados con Nanomateriales para su uso en Estudios de Bioequivalencia *in vitro*

Sebastián Cumsille Escandar[1,2], Alejandro Álvarez-Lueje [1] y Claudia Yáñez[2]
[1]*Laboratorio de Análisis de Fármacos, Departamento de Química Farmacológica y Toxicológica* [2]*Laboratorio de Bioelectroquímica, Departamento de Química Orgánica y Fisicoquímica*
Olivos 10007, Independencia, Región Metropolitana
sebastiancumsille@hotmail.cl, sebastiancumsille@ug.uchile.cl

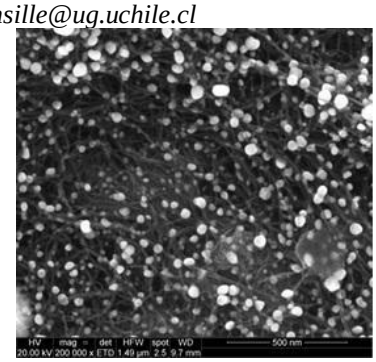
Cuando una compañía farmacéutica patenta un medicamento nuevo, cuenta con un período de 20 años que le permite los derechos comerciales exclusivos sin competencia alguna en el mercado. Eventualmente, la patente expira y el medicamento puede ser manufacturado por otros laboratorios y ser vendido a un menor precio.

En Chile, el término "Bioequivalente" se refiere a medicamentos que son copia del original pero que han sido sometidos a estudios científicos que demuestran su seguridad, calidad y eficacia [1]. Dichos estudios se pueden realizar tanto *in vivo* como *in vitro*, dependiendo del principio activo. Para los estudios *in vitro* se llevan a cabo pruebas de disolución.

La prueba de disolución consiste en comparar los perfiles de disolución del medicamento innovador contra la copia. Si dichos perfiles son similares se puede hablar de que son equivalentes terapéuticos. Por supuesto que, el principio activo (PA) debe cuantificarse y para esto las metodologías más recurrentes son el HPLC-UV/Vis y la espectrofotometría UV/Vis.

En esta oportunidad, intentamos modificar electrodos de carbono vítreo (GCE) con nanotubos de carbono multipared (MWCNT) y nanopartículas de oro (AuNP) para desarrollar una metodología electroanalítica que permita medir directamente al principio activo en el aparato de paletas (aparato Nº 2 USP). El primer paso es lograr la modificación del electrodo.

Para esto, se utiliza el método de depósito por goteo (*drop casting*) para inmovilizar los nanotubos de carbono y la electrodeposición para adherir las nanopartículas de oro. Se comprobó mediante la sonda electroquímica ferricianuro e imágenes por microscopía electrónica que se logra la modificación.



La segunda parte es la aplicación. Desafortunadamente, con el PA en estudio (paracetamol) pareciera que ambos nanomateriales no tienen un efecto de sinergia. Sin embargo, utilizando el electrodo GCE/MWCNT se logró un límite de detección (LOD) instrumental de 39 nm. Dicho LOD no pudo ser "superado" con la adición de las AuNP, por lo que modificar solamente con nanotubos de carbono sería lo más simple y práctico. Estamos investigando sobre otro analito con el fin de comprobar un efecto cooperativo entre ambos nanomateriales.

Agradecimientos

El autor agradece el apoyo de ANID a través de su beca de doctorado nacional Nº 21181736 (SCE).

Referencias

[1] Instituto de Salud Pública de Chile (ispch.cl)

Marque su opción: 1. Presentación Oral X. Presentación Póster

Electrodo de pastas nanocarbonosas modificados con nanocompositos PANI/Co_2O_3 como electrocatalizadores hacia la reacción de reducción de Oxígeno en medio ácido

José Ibarra[1], Valentina Cavieres[1], M.Soledad Montenegro[1], Isidora Novoa[1],Roxana Arce[2] y Galo Ramírez[1-3]

[1]Facultad de Química y de Farmacia, Departamento de Química Inorgánica, Pontificia Universidad Católica de Chile Av. Vicuña Mackenna 4860, Macul, Santiago, [2] Facultad de Ciencias Exactas, Departamento de Ciencias Químicas, Universidad Andrés Bello, Av. República 275, Santiago, [3]Instituto milenio de amoniaco verde MIGA Pontificia Universidad Católica de Chile Av. Vicuña Mackenna 4860, Macul, Santiago
jfibarra@uc.cl

Desde el punto de vista energético, el estudio de la reacción de reducción de oxígeno (ORR) cobra gran relevancia e interés por su uso en dispositivos generadores de energía limpia como lo son, por ejemplo, las celdas de combustible. Uno de los catalizadores más eficientes, en términos del sobrepotencial, utilizado para llevar a cabo esta reacción, es el platino. Sin embargo, su escases y alto costo de obtención hacen necesaria la búsqueda de nuevos materiales catalíticos que sean abundantes, baratos, con gran actividad electroquímica y por lo tanto, permitan abaratar los costos de producción en masa de las celdas de combustible. [1]

Entre estos materiales, destacan los compuestos nanocarbonosos como los nanotubos de carbono y el grafito. Además de sus características mecánicas y conductoras ya conocidas, los compuestos nanocarbonosos pueden ser aglutinados para formar electrodos de pasta de carbono, los cuales han mostrado gran actividad hacia la reacción de reducción de oxígeno, especialmente con agentes aglutinantes conductores como líquidos iónicos.[2]

Por otra parte, los óxidos de metales de transición como el óxido de hierro y el óxido de cobalto resultan ser abundantes y baratos y según estudios, presentan gran actividad catalítica hacia reacciones de interés energético [3]. Estos materiales, al presentar estructura nanométrica y al ser inmovilizados en superficies conductoras presentan un incremento en la actividad producto del aumento de la conductividad del semiconductor. En este contexto, variados estudios muestran a las nanofibras de polianilina como un material conductor adecuado para depositar estos óxidos, mejorando su conductividad, actividad y estabilidad.[4]

Teniendo en cuenta lo antes mencionado, se desarrolló un electrodo de pasta de carbono, compuesto de Nanotubos de carbono aglutinado con líquido iónico Hexafluorofosfato de n-octilpiridinio, en el cual se depositó Nanofibras de polianilina y nanopartículas de Óxido de cobalto. Este sistema mostró gran actividad hacia la reacción de reducción de oxígeno en medio ácido. Se demostró el efecto del aglutinante, encontrando sinergia entre la polianilina y el óxido de cobalto, corroborando que el electrodo reduce oxígeno vía 4 electrones. Finalmente, el sistema presentó gran estabilidad durante la reacción, debido al efecto protector del nano polímero en la degradación de la superficie electródica.

Agradecimientos

Proyecto Fondecyt 1220107, Proyecto Regular-UNAB, DI-010-22/REG, Millenium Institute on Green Ammonia as Energy Vector MIGA, ANID/Millennium Science Initiative Program/ICN2021_023.

Referencias

[1]Abdelkareem,M. et al. (20219. *Science of The Total Environment, 752*, 141803.
[2] Gidi, L. et al (2019).. *Energy Technology*, *7*(11), 1900698.
[3] Alves, I. et al (2019).. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, *30*, 2681-2691.
[4]Sumi, V. S et al. (2020). *Dalton Transactions*, *49*(33), 11628-11639.

Marque su opción: 1. Presentación Oral 2. Presentación Póster X

Determinación de progesterona en muestras de leche y comprimidos farmacéuticos por electrodo serigrafiado de diamante dopado con boro (SPE-BDD) sin modificar descartable

Juan José Triviño[1] y Verónica Arancibia [1]
[1]*Departamento de Química Inorgánica y Analítica, Facultad de Ciencias Químicas y Farmacéuticas, Universidad de Chile,*
Dr. Carlos Lorca Tobar 964, Independencia,
jjtrivino@uc.cl

La progesterona (pregn-4-en-3,20-diona, P4) es una hormona esteroidal que libera los ovocitos maduros, ayuda en la implantación y mantenimiento del embarazo, y estimula la glándula mamaria en la preparación y secreción de leche. Su forma libre es la biológicamente activa, en el suero puede encontrarse entre 0,15 y 25 µg/L, alcanzando los 150 µg/L en el embarazo y menor durante la menopausia[1, 2, 3]. Su cuantificación en plasma y leche de mamíferos (vacas, cabras, ovejas, etc.) constituye un análisis de rutina para evaluar el estado reproductivo. Para ello, se prefieren las muestras de leche, por su fácil obtención y mayor contenido de P4. Esta hormona puede ser considerada un disruptor endocrino, debido a que posee actividad estrogénica a bajas concentraciones[4]. Diversas técnicas analíticas han sido utilizadas para su análisis, entre ellas, inmunoensayos y técnicas cromatográficas. En este punto, las técnicas electroanalíticas pueden aportar diferentes ventajas, entre ellas, bajo costo de implementación, buena sensibilidad y selectividad, además de portabilidad. En este trabajo se optimizó la metodología de la determinación de P4 en muestras de leches y comprimidos farmacéuticos por medio de un electrodo serigrafiado de diamante dopado con boro (SPE-BDD) comercial sin modificar.

Se utilizó un SPE-BDD sin modificar Dropsens (DRP-BDD10). Se realizó un pretratamiento descrito por Levent y Ucar[5] para BDDE convencionales, el que consiste en aplicar un potencial de –3 V 300 s en medio ácido. Los voltamperogramas fueron trazados en sentido anódico de 0,0 a 1,8 V por medio de voltametría de onda cuadrada (SWV). Previo al análisis, se buscaron los parámetros óptimos de pH-electrolito (0,5 mol/L H_2SO_4), E_{acc} (0,0 V), t_{acc} (120 s) y parámetros del barrido SWV. Se validó la metodología por HPLC-UV. Los diferentes comprimidos fueron disueltos en acetonitrilo o etanol y filtrados. Mientras que las leches fueron separadas por medio de extracción liq-liq con acetonitrilo y centrifugadas, para luego llevar a sequedad, resuspender y filtrar.

Se obtuvo un límite de detección de 45,6 µg/L, con rango lineal hasta 4,5 mg/L y R de 0,9999. La repetibilidad intra-día de 4,4 mg/L (10 repeticiones), entregó un coeficiente de variación de 1,2%. El análisis de 3 leches de vaca, por adición de estándar, entregó resultados por SPE-BDD de 318,9 ± 1,2; 28,3 ± 0,8 y 22,5 ± 0,7 µg/L, y por HPLC-UV, 300,8 ± 1,1; 31,2 ± 1,0 y 23,8 ± 0,9 µg/L, respectivamente. El análisis de Progendo® de 100 mg por SPE-BDD entregó 106,6 ± 0,41 mg/tableta, mientras que el resultado por HPLC-UV indicó 99,7 ± 0,34.

Los análisis y la validación presentada permitió la utilización del SPE-BDD en la cuantificación de P4 en muestras complejas de leche de vaca y comprimidos farmacéuticos con un electrodo sencillo, desechable y sin modificaciones.

Agradecimientos

Proyecto Fondecyt Regular N. 1211637 (VA).

Referencias

[1] C.-S. Tran y otros, 2020.
[2] P. Kumar y N. Magon, 2012.
[3] B. R. Winkelmann, y otros, 2001.
[4] E. Wielogorska y otros, 2015.
[5] M. Uçar y A. Levent, 2021.

Marque su opción: 1. Presentación Oral 2. **Presentación Póster** X

Electrodos de pastas nanocarbonosas y líquido iónico modificados con nanopolímeros conductores y nanopartículas de óxidos de metales de transición. Estudio del comportamiento de estos sistemas como electrocatalizadores de peróxido de hidrógeno.

M.Soledad Montenegro[1], Valentina Cavieres[1], Isidora Novoa[1], José Ibarra[1], Roxana Arce[2] y Galo Ramírez[1-3]

[1]Facultad de Química y de Farmacia, Departamento de Química Inorgánica, Pontificia Universidad Católica de Chile Av. Vicuña Mackenna 4860, Macul, Santiago, [2] Facultad de Ciencias Exactas, Departamento de Ciencias Químicas, Universidad Andrés Bello, Av. República 275, Santiago, [3]Instituto milenio de amoniaco verde MIGA Pontificia Universidad Católica de Chile Av. Vicuña Mackenna 4860, Macul, Santiago
m.soledadmontenegro@uc.cl

Los electrodos modificados han sido un tópico de gran interés en el área de la electroquímica durante los últimos años, debido a lo versátiles que pueden llegar a ser mediante la modificación de su superficie activa [1]. El objetivo de modificar esta superficie es amplificar las características electroquímicas del electrodo, o bien, brindarle selectividad y sensibilidad [1].

Dentro de los electrodos modificados, los electrodos de pastas nanocarbonosas han significado un gran avance, debido a su capacidad de potenciar la conductividad de la superficie y ser químicamente estables en medios más agresivos [2]. La combinación entre las pastas nanocarbonosas con líquidos iónicos, que actúan como agente aglutinante, resulta en una mejora en los picos de corriente y una disminución de los potenciales en reacciones de interés [3]. Por otro lado, los líquidos iónicos dopan la superficie con una mayor sensibilidad, la cual combinada con modificaciones como deposición de nanopartículas, permite tener un electrodo altamente sensible, selectivo y de superficie renovable [3].

En este trabajo se estudia la actividad de diversos sistemas, todos basados en electrodos de teflón rellenos de pastas de nanotubos de carbono con líquido iónico Hexafluorofosfato de N-octilpiridinio ($OPyPF_6$) en una proporción 70:30 respectivamente, para la reducción y oxidación electroquímica de peróxido de hidrógeno. Los sistemas utilizados consisten en los electrodos base, a los cuales se les modifica la superficie mediante deposición de 2µL de nanopolímero conductor nanopolianilina (PANi) y/o nanopartículas de óxidos de metales de transición, con el fin de encontrar el sistema más activo y estudiar su potencial uso como sensor amperométrico.

Las mediciones se llevan a cabo mediante voltametría cíclica, en un rango de potencial de -0.6 y 0.1 V para la reducción, y entre -1 y 1.1 V para la oxidación, ambas con una velocidad de barrido de 100 mV/s. La disolución de peróxido utilizada es de concentración 2mM, y es preparada en NaOH 0.1 M para la reducción, y en una disolución de buffer fosfato a pH=7 para la oxidación. Se encuentra que, tanto para la oxidación como reducción de peróxido de hidrógeno, la actividad varía dependiendo del tipo de modificación, siendo importante para la actividad, el uso del líquido iónico, nanopolianilina y óxidos de nanopartículas de metales de transición.

Agradecimientos

Proyecto Fondecyt 1220107, Millenium Institute on Green Ammonia as Energy Vector MIGA, ANID/Millennium Science Initiative Program/ICN2021_023.

Referencias

[1] Zak, J., & Kuwana, T. “Chemically modified electrodes and electrocatalysis. Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry”, 150(1–2), 645–664, 1983, doi: https://doi.org/10.1016/s0022-0728(83)80244-7

[2] Zhao, Q., Gan, Z., & Zhuang, Q. “Electrochemical sensors based on carbon nanotubes”. Electroanalysis, 14(23), 1609–1613, 2022, doi: https://doi.org/10.1002/elan.200290000

[3] Wei, D., & Ivaska, A. “Applications of ionic liquids in electrochemical sensors”. Analytica Chimica Acta, 607(2), 126–135, 2008, doi: https://doi.org/10.1016/j.aca.2007.12.011

Marque su opción: 1. Presentación Oral 2. Presentación Póster X

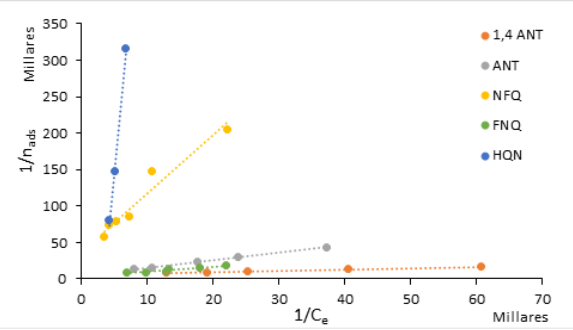
Adsorción de compuestos quinolínicos sobre nanotubos de carbono de pared múltiple (MWCNT). Estudios espectroscópicos y electroquímicos

J. Carbajo[1, 2], C. Mozo-Mulero [1, 2], J. D. Mozo[1, 2], J. J. Maraver[1], A. N. Martín-Gómez[1]
[1]Grupo de Electroquímica Aplicada, Universidad de Huelva, Av. 3 de Marzo s/n, 21071 Huelva,
[2]Centro Científico Tecnológico de Huelva, Universidad de Huelva, Av. 3 de Marzo s/n, 21071 Huelva
cristina.mozo@diq.uhu.es

Los compuestos quinolínicos poseen una nube de electrones π, lo que hace su estudio muy interesante debido a que se pueden adsorber en mayor o menor medida sobre nanoestructuras de carbono que poseen una gran afinidad por estos electrones, como es el caso de los nanotubos de carbono.

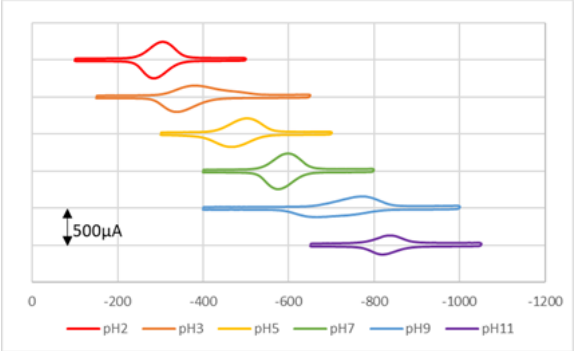
Estos compuestos han sido estudiados extensamente en el campo de la electroquímica, ya que forman pares redox muy reversibles y tienen aplicación en la fabricación, por ejemplo, de supercondensadores. Sin embargo, el estudio de adsorción de estas moléculas sobre superficies de carbono es más bien escaso [1].

En este trabajo se ha estudiado, tanto espectroscópicamente como electroquímicamente, la adsorción sobre MWCNT de varias moléculas con diferentes tamaños. En concreto la 1,4-antraquinona, 9,10-antraquinona, fenantroquinona, naftoquinona y benzoquinona



El estudio espectroscópico ha consistido en la medida de isotermas de Langmuir para cada uno de los compuestos. La pendiente de la representación da idea del valor de la constante del equilibrio de adsorción correspondiente.

Los estudios electroquímicos se han realizado sobre electrodos de carbono glassy modificados superficialmente con MWCNT como se describe en la bibliografía [2]. Las intensidades de pico registradas proporcionan información sobre la cantidad de quinona adsorbida en el electrodo, y su evolución en el tiempo sobre la estabilidad de dicha adsorción. Se ha estudiado la influencia del pH y del tiempo de acumulación sobre el equilibrio de adsorción de cada uno de los compuestos quinolínicos.



Los resultados obtenidos muestran que cuanto más extenso es el sistema π de la quinona, más cantidad es retenida por adsorción y más estable es dicha adsorción en el tiempo.

Referencias

[1] M. Kraguljet al., Molecular interactions between organic compounds and functionally modified multi-walled carbon nanotubes, Chem. Eng.J.2013,225, 144–152.

[2] Moscoso R, Carbajo J, Squella JA. 1,3-Dioxolane: A green solvent for the preparation of carbon nanotube-modified electrodes. Electrochem commun.2014;48:69-72.

Marque su opción: 1. Presentación Oral 2. Presentación Póster X

Desarrollo de un Aptasensor Electroquímico para la detección selectiva de la proteína Tau

Danilo Ramos[1], Francisco Armijo[1,2,*]

[1]*Facultad de Química y de Farmacia, Departamento de Química Inorgánica, Laboratorio de Bioelectroquímica,*
[2]*Centro de Investigación en Nanotecnología y Materiales Avanzados CIEN-UC,*
Pontificia Universidad Católica de Chile, Av. Vicuña Mackenna 4860, 7820436 Macul, Santiago, Chile.
dframos@uc.cl; jarmijom@uc.cl

La enfermedad del Alzheimer es una de las formas más comunes de demencia en adultos mayores, de la cual la proteína Tau (P-Tau) es directamente responsable. En condiciones anormales se produce un aumento de la concentración de Tau en las neuronas formando aglomeraciones que impiden las funciones celulares normales. La detección temprana de aglomeraciones de P-Tau puede ser beneficiosa para tratar y retrasar los efectos de la enfermedad. Por lo tanto, existe un creciente interés en el desarrollo de dispositivos capaces detectar P-Tau en concentraciones anormales utilizando técnicas electroquímicas, las cuales se destacan por obtener resultados en tiempos más adecuados con alta sensibilidad y selectividad que los métodos convencionales [1-4].

Este trabajo tiene como objetivo desarrollar un aptasensor electroquímico mediante la inmovilización de un aptámero específico a la P-Tau sobre la superficie de un polímero conductor con grupos borónicos disponibles, que permitirá la determinación de P-Tau en muestras biológicas con alta reproducibilidad, selectividad y sensibilidad. Se estima que la modificación electroquímica de superficies de electrodos con polímeros conductores con grupos borónicos generará una superficie electroactiva con sitios de unión específicos para moléculas que tengan cis-dioles en su estructura, permitiendo la inmovilización de aptámeros modificados como sondas de reconocimiento molecular.

Se realizó la electropolimerización de los ácidos 5 y 6 indolborónicos. Se optimizaron las condiciones de síntesis y se estableció un estudio de estabilidad del polímero conductor en diferentes soluciones electrolíticas a diferentes pH. Las superficies obtenidas se caracterizaron por FT-IR, RAMAN y FESEM. Posteriormente, el aptámero es inmovilizado a través de la adenosina en su posición 5' por incubación sobre el polímero conductor.

Se realizó un estudio de optimización analizando el efecto de la concentración y los diferentes tiempos de incubación de aptámero. La determinación electroquímica de P-Tau se realizará en muestras que simularán líquido cefalorraquídeo y plasma sanguíneo con P-Tau añadida, comparando el valor obtenido por adición estándar mediante curvas de calibración empleando voltamperometría de onda cuadrada (SWV) y espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS).

Como conclusión, los resultados obtenidos para ambos polímeros señalan una respuesta estable dentro del intervalo de pH 4 a 10. Sin embargo, el ácido 6-indolborónico genera un polímero conductor con mayor área electroactiva debido a su estructura ramificada siento este óptimo para continuar los estudios posteriores. Por otro lado, la inmovilización del aptámero señala un cambio en la respuesta electroquímica permitiendo continuar con la determinación de P-Tau.

Agradecimientos

Proyecto Fondecyt regular 1190206, D.R Beca ANID doctorado nacional 21211020 y CIEN UC.

Referencias

[1] N. Möhn, et al., *Fluids and Barriers of the CNS*. 16 (2019) 1–4.
[2] E.H. Kellogg, et al., *Science*. 360 (2018) 1242–1246.
[3] L.Y. LI, et al., *Chinese Journal of Analytical Chemistry*. 48 (2020) 685–694.
[4] T. Lewis, et al, *Journal of The Electrochemical Society*. 167 (2020) 037527.

Marque su opción: 1. Presentación Oral 2. Presentación Póster X

SiELEC 2022
VIII Simposio Chileno de Electroquímica
23 al 25 de noviembre
Termas El Corazón
San Esteban, V Región

Inmovilización de amino-β-ciclodextrina (NH_2-β-CDs) y enzima Acetilcolinesterasa (AChE) sobre electrodos de oro mediante la formación de monocapas autoensambladas (SAMs) para la detección de pesticidas organofosforados.

Alex Dee [1], Paola Jara-Ulloa[2], Claudia Yáñez[1], Soledad Bollo[1]
[1] *Fac. de Ciencias Qcas y Farm, Universidad de Chile. Olivos 1007, Independencia.*
[2] *Fac. de Ing. y Ciencias, Universidad Adolfo Ibañez, Diagonal Las Torres 2640, Stgo*
Alexdee.t13@gmail.com

Los plaguicidas organofosforados (OPs) son uno de los grupos más grandes y diversos utilizados para el control de plagas de insectos. Aunque son menos persistentes que otros plaguicidas, la exposición a estos puede provocar problemas de salud inmediatos o a largo plazo debido a la inhibición irreversible de la enzima acetilcolinesterasa (AChE) la cual es esencial para transmisión de los impulsos nerviosos.[1] El campo de (bio)sensores electroquímicos ha experimentado un progreso sustancial, dirigido a la explotación de diferentes elementos de reconocimiento para la detección de OPs. Seleccionar un elemento de reconocimiento capaz de interactuar específicamente con el analito objetivo e implementar métodos de inmovilización para su incorporación en la superficie de un transductor son desafíos principales en el desarrollo de (bio)sensores. En este trabajo se presenta la inmovilización de dos elementos de reconocimiento diferentes Amino β-Ciclodextrinas (NH_2-β-CDs) y enzima Acetilcolinesterasa (AChE) y se compara su utilización para la detección de OPs Fenitotrion (FNT). La estrategia de inmovilización se basa en la formación de monocapas autoensambladas (SAMs) de ácido 4-mercaptobenzoíco (MBA) sobre superficies de oro. La construcción supramolecular se realiza en 4 etapas: (i) Formación de SAMs de MBA sobre superficies de oro (ii) activación de los grupos -COOH terminales de MBA con la reacción EDC+NHS, (iii) inmovilización de NH_2-β-CDs o AChE por la formación de enlaces amida entre los grupos -COOH activados de MBA y los grupos -NH_2 libres presentes en ambos elementos de reconocimiento (iv) bloqueo de grupos inespecíficos que no formaron enlace amida.[2]

La formación de SAMs y la caracterización secuencial de la inmovilización se monitoreó por Voltametría Cíclica (VC) y medidas de ángulo de contacto. Mediante VC con la utilización de $[Fe(CN)_6]^{3-/4-}$ se da cuenta de la formación del SAMs registrando pérdida en la reversibilidad del sistema debido al impedimento de la transferencia de carga en la superficie del transductor, el cual alcanza un 61% de impedimento. De los resultados obtenidos por ángulo de contacto se puede afirmar que los grupos -COOH del MBA se encuentran orientados hacia la solución. Se registró por VC la correcta inmovilización de los elementos de reconocimiento por la unión covalente de estos a Au-MBA. La respuesta de reducción del grupo -NO_2 del FNT fue monitoreada por VC y VPD con los electrodos de oro policristalinos desnudos, el método demostró comportarse de forma lineal en el intervalo de 1 ⌈M – 70 ⌈M. Los límites de detección (LOD) y de cuantificación (LOQ) son 14,03 ⌈M y 42,52 ⌈M respectivamente. La detección de FNT es viable y eficaz por medio de electrodos de oro, mostrando LOD Y LOQ bajos, con el fin de aumentar la sensibilidad de la detección la plataforma Au-MBA es prometedora en términos de estabilidad y reproducibilidad para la inmovilización de CDs y AChE por el método utilizado, y la aplicación en la detección de FNT. Adicionalmente, se plantea estudiar la inmovilización de CDs y AChE y la interacción de la superficie modificada con el pesticida por resonancia de plasmón superficial (SPR).

Agradecimientos FONDECYT REGULAR 1200592
Referencias [1] Chandra Shekhar Pundir, et al Analytical Biochemistry 429, (2012)
[2] Ana María Méndez-Torres, et al., Electro chimica Acta, 282, (2018)

Marque su opción: 1. Presentación Oral 2. Presentación Póster ☒

Reducción de oxígeno molecular promovida por la ftalocianina de hierro perfluorinada confinada en un electrodo de grafito: Explorando estabilidad y Actividad con el pH.

Luis Acuña [1], Ricardo Venegas [1] , Ruben Oñate[1], Ingrid Ponce[1], José H.Zagal [1]
Universidad de Santiago de Chile
Avenida libertador Bernardo O'Higgins 3363, Estación Central, Santiago, Chile
luis.acuna.s@usach.cl

La reacción de reducción de oxígeno (RRO) es el proceso catódico común de la mayoría de las celdas de combustibles [1,2]. Sin embargo, esta reacción presenta un problema debido a que la eficiencia del RRO es bastante baja. La cinética de la reacción de reducción de oxígeno es muy lenta a temperaturas moderadas y representa el "cuello de botella" de la performance de una celda a combustible dado a que genera sobrepotencial considerable en el cátodo de oxígeno y una pérdida sustancial en el voltaje de la celda [1]. La RRO depende en gran medida de la naturaleza del catalizador, donde los catalizadores moleculares de tipo FeN_4 promueven la reducción de 4 electrones [1,2].

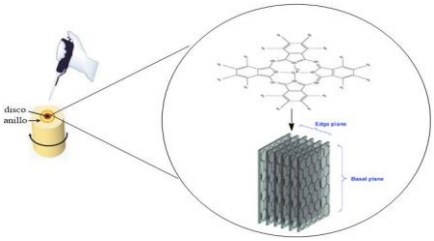


Figura 1. Electrodo OPG modificación con ftalocianina de hierro perflu0rinada.

Dentro de los catalizadores del tipo FeN4 más promisorios a utilizar para la ORR se encuentran las ftalocianinas de Fe sustituidas con grupos aceptores de electrones (F o Cl). Estas, desde el concepto de Pearson, promoverían un sitio activo duro (centro metálico de Fe), capaz de interaccionar de manera óptima con la molécula de O_2 (molécula dura), aumentando la actividad electrocatalítica para la reacción. En este trabajo de investigación, hemos modificado superficies electródicas de grafito pirolítico ordinario (GPO) con ftalocianina de Fe perfluorinada: (16(F)FePc (Fig. 1). En esta superficie se llevó a cabo la RRO a diferentes valores de pH en el medio para estudiar su estabilidad y actividad electrocatalítica usando un electrodo de disco rotante (Fig. 2).

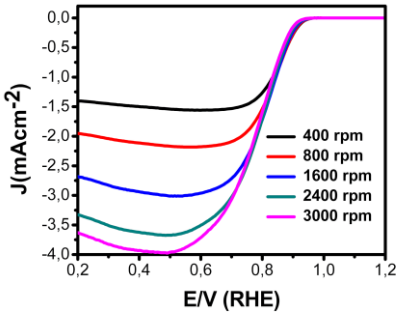


Figura 2. Curvas de polarización de disco rotatorio para la reducción de O_2 con 16(F)FePc adsorbida en un electrodo OPG $^{-1}$.

En el mismo medio electrolítico, pH 13, el sistema conformado a partir de 16(F)FePc adsorbida sobre OPG presentó mayor actividad para RRO con respecto al sistema de FePc reportado en bibliografía [3], desplazando el valor de potencial onset 70 mV hacia valores más positivos. Por otro lado, se concluye que el fuerte efecto electron-atractor de los grupos F favorece la RRO al disminuir la energía de unión Fe-O_2 comparada con la FePc sin sustituir e investigada antes [1]. Se abre la posibilidad para estudiar ftalocianinas de Fe con grupos aún más electrón atractores en el ligando macrocíclico.

Agradecimientos

Proyectos Fondecyt 1211351 y 1221798, Proyecto Anillo ACT 192175

Referencias

1. Zagal, J. H., & Koper, M. T. M. (2016). *Angewandte Chem.*, *128*(47), 14726–14738.
2. Zagal, J. H., Kruusenberg, I., Tammeveski, K., Recio, J., Muñoz, K., & Venegas, R. (2018). Encyclopedia of Interfacial Chemistry: Surface Science and Electrochemistry (pp. 812–819).
3. Venegas, R., Recio, F. J., Zuñiga, C., Viera, M., Oyarzún, M. P., Silva, N., Neira, K., Marco, J. F., Zagal, J. H., & Tasca, F. (2017). Comparison of the catalytic activity for O2 reduction of Fe and Co MN4 adsorbed on graphite electrodes and on carbon nanotubes. *Physical Chemistry Chemical Physics*, *19*(31), 20441–20450. https://doi.org/10.1039/c7cp03172f

Marque su opción: 2 1. Presentación Oral 2. Presentación Póster X

SiELEC 2022
VIII Simposio Chileno de Electroquímica
23 al 25 de noviembre
Termas El Corazón
San Esteban, V Región

Reacción de reducción de oxígeno usando nanopartículas de 68-átomos de oro: análisis electroquímico y teórico.

Angélica Gatica C.[1], César Zúñiga L.[1], Federico Tasca[1].
[1]*Departamento de Química de Los Materiales, Facultad de Química y Biología, Universidad de Santiago de Chile, Av. Libertador Bernardo O'Higgins Nº 3363.*
angelica.gatica@usach.cl, federico.tasca@usach.cl

El constante incremento de la población, el uso de los combustibles fósiles para la generación de energía eléctrica ha crecido considerablemente. Debido a esto, la concentración de polución medioambiental ha aumentado a niveles alarmantes. En consecuencia, se requieren de alternativas medioambientalmente sostenibles. En este contexto, las celdas combustibles han surgido como una alternativa con bajo impacto en la contaminación, permitiendo convertir la energía química en energía eléctrica. En este tipo de dispositivos de conversión de energía, el H_2 se oxida en el ánodo y el oxígeno se reduce en el cátodo. Sin embargo, la reacción catódica es cinéticamente muy lenta y debe ser catalizada para producir H_2O mediante la transferencia de 4 electrones [1,2,3]. El platino (Pt) ha demostrado ser el catalizador más activo para reacción de reducción de oxígeno (ORR), pero su escasez y alto precio comercial imposibilitan su mercado global [4]. Una alternativa es el uso de Oro (Au), metal considerado como noble, pero con un valor comercial menor al Pt, que, además es electro catalíticamente activo en ORR.

Las nanopartículas de Au con tamaños superiores a 2 nm pueden presentar diferentes caras cristalográficas como Au (111) o Au (100), que pueden catalizar ORR a través de 2 electrones para producir peróxido en un medio alcalino (HO_2^-) [5]. Sin embargo, se ha observado que a tamaños inferiores a 2 nm pueden catalizar ORR a través de 4 electrones [6,7]. Esta variación en el mecanismo de reacción aún no se encuentra esclarecida, por lo tanto, dilucidar este aspecto permitirá la síntesis racional de catalizadores.

En esta investigación se utilizaron nanopartículas de 68 átomos de oro (Au_{68}) soportadas sobre un sustrato de nanotubos de carbono fraccionado (CNT), para ser caracterizadas electroquímica y teóricamente, mediante cálculos DFT (*Density Functional Theory*). Los resultados de la caracterización electroquímica y electrocatalítica, mostraron que el catalizador denominado CNT-Au_{68} en medio alcalino es activo para ORR mediante la transferencia de 4 electrones. Paralelamente, los cálculos DFT indicaron la presencia de una superficie de oro catalítica irregular, donde no se observaron planos cristalinos definidos. Por lo tanto, el aumento de la actividad catalítica en la ORR se atribuyó a la presencia de una superficie altamente reactiva.

Agradecimiento:

Los autores agradecen el apoyo financiero de los Proyectos FONDECYT, N° 1181840 (FT), y FONDECYT-Postdoctorado N° 3220215 (CZL).

Referencias

[1] Elton J. Cairns, *J. Electrochem*. Soc., **2015**, 162, F1504–F1539.
[2] J. Greeley and N. M. Markovic,, *Energy Environ*. Sci., **2012**, 5, 9246–9256.
[3] K. Luo, *ChemElectroChem*, **2018**, 5, 1073–1079.
[4] W. Platinum and I. Council, *PLATINUM QUARTERLY Q3*, London, **2020**.
[5] V. M. Andoralov,. J. Electrochem., **2011**, 47, 1327–1336.
[6] R. R. Adzic, N. M. Markovic and V. B. Vesovic, *Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.*, **1984**, 165, 105–120.
[7] N. M. Markovic´, R. R. Adic´ and V. B. Vesˇovic´, *J. Electroanal. Chem*., **1984**, 165, 121–133.

Marque su opción: 1. Presentación Oral ( ) 2. Presentación Póster (X)

Aplicación de un residuo industrial (arena de fundición) como electrocatalizador para la reducción de hidrógeno

Chubraider Xavier[1], Galo Ramírez[2], Eduardo Bessa Azevedo[1] y Rodrigo Del Rio Quero[2]

[1]*Instituto de Química de São Carlos, Departamento de Química e Física Molecular, Universidade de São Paulo, Av. Trab. São Carlense, 400 - Parque Arnold Schimidt, São Carlos/SP, CEP 13566-590, Brasil*

[2]*Facultad de Química y Farmacia, Departamento de Química Inorgánica, Pontificia Universidad Católica de Chile, Av. Vicuña Mackenna 4860, Casilla 306, Correo 22, Santiago, Chile*

chubraiderxavier@usp.br

Arena de Fundición (AF) es un desecho generado en la producción de acero en Brasil, alcanzando a los 13 millones ton año^{-1}. Aunque se ha demostrado que los óxidos de hierro presentes son activos para HER[1]. No se han encontrado estudios sobre sus aplicaciones electroquímicas de este residuo. La AF fue caracterizada por SEM-FEG, FRX y XRD, antes (AFA) y después (AFD) de un tratamiento térmico para eliminar el aglutinante carbonoso. En ambos materiales, una composición mayoritaria de SiO_2 (61 – 65%), Fe_2O_3 (7,9 – 8,7%), NaO (8 – 14%) y Al_2O_3 (13,8 – 14,7%), con un tamaño de partícula promedio de 500 µm. AF fue utilizada para preparar electrodos de pasta de carbón (en masa, 70% grafito, 10% AF, 20% aceite mineral) confinados en un tubo de teflón (área geométrica 0,03 cm^2) con un tornillo de bronce para contacto eléctrico. Este electrodo, un electrodo auxiliar de alambre de platino y un electrodo de referencia de Ag/AgCl en un electrolito PBS 0,1 mol L^{-1}, pH 7,2 (purgado con Argón) junto a un Potenciostato CHI1140B, se utilizó para determinar curvas de polarización y los voltamogramas cíclicos (CV). Adicionalmente el área electroactiva fue determinada mediante CV en KNO_3 1 mol L^{-1}, 10 mmol L^{-1} $K_3[Fe(CN)_6]$).

Los potenciales de inicio en las curvas de polarización fueron –1,39 V, –0,27 V e –0,26 V, respectivamente para el blanco, AFA y AFD. Las densidades de corriente alcanzaron –30,1 mA cm^{-2}; –94,7 mA cm^{-2} y –17,4 mA cm^{-2} para el blanco, AFA y AFD respectivamente, mientras la pendiente de los gráficos de Tafel para AFA y AFD fueron 71 mV dec^{-1} y 80 mV dec^{-1}, acercándose de los 85 mV dec^{-1}, lo que sugiere que la reducción de hidrógeno sigue un mecanismo de Volmer-Heyrovsky[2]. Con estos resultados, es posible concluir que AF es un material electroquímicamente activo después de un tratamiento térmico sencillo, con una potencial aplicación en la reducción de hidrógeno.

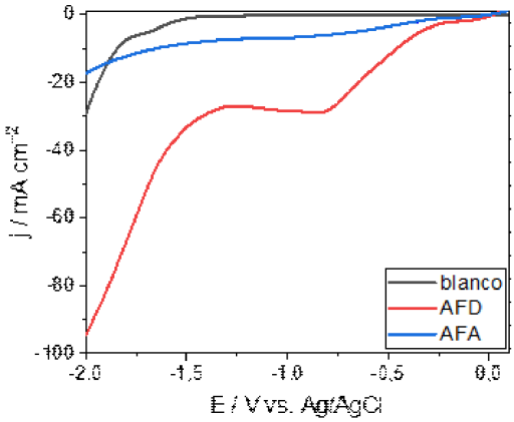


Figura 1. Curvas de polarización de diferentes electrodos en buffer PBS pH 7,2 a 10 mV s^{-1}

Agradecimientos

Los autores agradecen el financiamiento de los proyectos FONDECYT 1191359, Instituto Milenio en Amoniaco Verde como Vector de Energía MIGA, (ICN 2021-023) y National Council for Scientific and Technological Development (CNPq), grant # 140410/2019-8

Referencias

1. Han S, et al. J. Power Sources. 2019;426:74-83.
2. Lasia A.. International Journal of Hydrogen Energy. 2019;44(36):19484-518.

Marque su opción: 1. Presentación Oral **2. Presentación Póster**

Electrodepósitos de MoS_x sobre FTO/Glassy carbon y su aplicación en la reducción electroquímica de N_2.

Elias Leiva Farias[1], Rodrigo del Río[1,2], Mauricio Isaacs[1,2]

[1] Departamento de Química Inorgánica, Facultad de Química, Pontificia Universidad Católica de Chile. 2 Centro de investigación en nanotecnología y materiales avanzados, Pontificia Universidad Católica de Chile, Av. Vicuña Mackenna 4860, Macul, Santiago

Elias.leiva@uc.cl

El proceso Haber-Bosch es hoy en día el método más eficiente de obtención de amoniaco a nivel industrial, con la desventaja de que requiere condiciones extremas de operación, y supone una gran producción de gases de efecto invernadero producto de la energía que requiere el proceso.

A raíz de lo anterior el presente trabajo busca la utilización de compuestos basados en TMD´s (*transition metal dichalcogenides*) y modificaciones sobre estos, como materiales activos para la electroreducción de N_2 (NRR) pues el proceso permite la obtención de NH_3 bajo condiciones más moderadas. La obtención de estos catalizadores se realiza por medio de los procedimientos descritos por Hu *et. al.*[1] electro depositando principalmente MoS_2 -MoS_3 sobre electrodos del tipo FTO y glassy carbón (GC), para esto se realizó un electro depósito del anión MoS_4^{2-} por medio de voltametría cíclica (CV) en un rango de potencial de 0.6 a -0.4 V (vs RHE), obteniéndose películas finas de color carmesí oscuro sobre ambos tipos de electrodos. Además, se realizaron Electrodepósitos por medio de aplicación de potencial fijo (AE), aplicando a FTO un potencial constante de -0.8 V (vs RHE) por un periodo de 300 segundos.

La caracterización de estos electrodepósitos se realizó por medio de métodos físicos, directamente sobre los electrodos FTO. Se realizaron estudios de UV-visible, IR-ATR, espectroscopia Raman, XPS y Raman-AFM, obteniéndose en todos los casos señales consistentes con la presencia de MoS_x y MoO_y en las películas formadas, en concordancia con la literatura[2,3,4]. Se realizó la caracterización electroquímica para FTO y GC. También pruebas de actividad para NRR fig 1, Se observa que los electrodos modificados inhiben la reacción HER, en presencia de N_2

La Electrólisis se llevó a cabo a potencial constante, aplicando -0.2 V vs RHE por periodos de 2, 4 y 6 h usando electrolitos acuosos de $LiClO_4$, $NaClO_4$ y $KClO_4$,[5,6] muestra resultados preliminares de eficiencia faradaica de 4,65%.

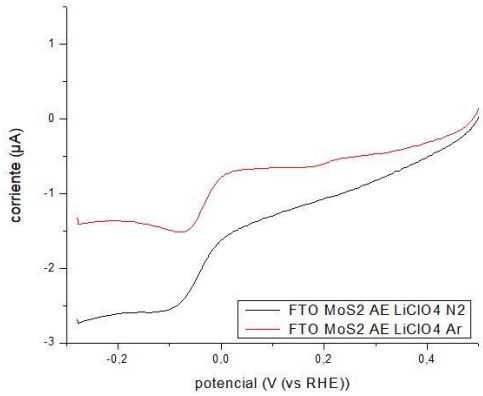


Figura 1. LSV de electrodos FTO con Electrodepósito de MoS_4^{2-}. Curvas recogidas a 5 mV s^{-1} en $LiClO_4$ 0,25 M

Agradecimientos

FONDECYT 1221179, FONDEQUIP 1500020, 150101 y 170087, Millenium Institute on Green Ammonia as Energy Vector (ICN2021_023)

Referencias

1. Chem. Sci., 2011, 2, 1262
2. ACS Appl. Mater. Interfaces 2019, 11, 32879−32886
3. ACS Appl. Mater. Interfaces 2017, 9, 18675−18681
4. Langmuir 2017, 33, 9354−9360
5. J. Phys. Chem. C 2021, 125, 8, 4540–4549
6. Deokar *et al* 2016 *Nanotechnology* 27 075604

Marque su opción: 1. Presentación Oral 2. Presentación Póster X

Estudio de mezclas de nanotubos de carbono y $LiFePO_4$, obtenido por síntesis hidrotermal asistida por microondas en presencia de nanocelulosa, para su aplicación como material catódico en baterías de ión litio.

Elizabeth Durán Aranda[1], Macarena Kroff Cortez [1,2] y Rodrigo Del Rio Quero[1,2]

[1]*Departamento de Química Inorgánica, Facultad de Química y de Farmacia, Pontificia Universidad Católica de Chile;*

[2] *Centro Investigación en Nanotecnología y Materiales Avanzados UC (CIEN-UC) Pontificia Universidad Católica de Chile*

epduran@uc.cl

Los sistemas de almacenamiento de energía han despertado un creciente interés, en particular las baterías de ión litio. Una de las estructuras estudiadas en estos compuestos son las olivinas ($LiFePO_4$), que presentan una alta capacidad teórica (170 mAh/g), ciclos de carga y descarga mayor a 2000, baja toxicidad y bajo costo, pero una baja conductividad [1].

En este trabajo se estudió el uso de nanotubos de carbono al momento de preparar electrodos basados en este material. Los nanotubos presentan tanto propiedades mecánicas y eléctricas que logran aumentar la conductividad de los compuestos [2].

La olivina fue sintetizada mediante un proceso hidrotermal asistido por microondas, en donde una disolución LiOH, $FeSO_4$ y H_3PO_4 fue tratada a 150 ºC por 60 min en presencia de nanocelulosa como agente reductor. Luego de centrifugado se somete a un tratamiento térmico en donde se incorporaron los nanotubos en proporciones de 2,5%; 5% y 10%. Los sistemas obtenidos han sido caracterizados mediante microscopía FESEM (Figura 1a) y difracción de Rayos X (Figura 1b) comprobando la obtención de la fase $LiFePO_4$. Adicionalmente se han confeccionado celdas tipo coin-cell con estos materiales y se han registrado sus correspondientes voltamogramas cíclicos (Figura 2) y curvas de carga-descarga.

Los resultados obtenidos muestran que la adición de nanotubos no afecta la obtención de la fase $LiFePO_4$ y se observa un aumento moderado en la respuesta voltamétrica del sistema, los picos representativos se encuentran en los valores 3,3 V y 3,5 V .

(a) (b)

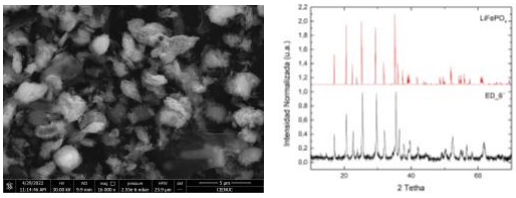


Figura 1: (a) Microscopía FESEM de $LiFePO_4$ obtenido en el presente trabajo y (b) difracción de Rayos X del mismo material

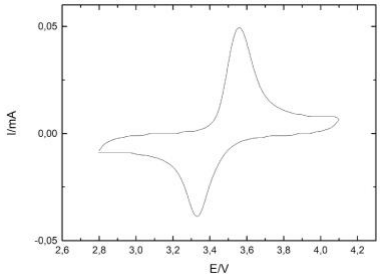


Figura 2: Voltamogramas cíclicos $LiFePO_4$, obtenidos a 1 mV s-1 en una coin cell con ánodo de Li y una mezcla de DMC/EC 50/50 y $LiPF_6$ como electrolito

Agradecimientos

Los autores agradecen a Fondecyt 1191359; Millenium Institute on Green Ammonia as Energy Vector MIGA, ICN2021_023. M.K. agradece beca ANID 21211041

Referencias

[1] Liu, Y.. RSC Advances, 2015, 9745, 5.
[2] Barrau, S. HAL, 2003, 5187,36.

Marque su opción: 1. Presentación Oral 2. Presentación Póster X

Mezclas de Nanotubos de Carbono y $LiMn_2O_4$ como potencial electrodo de baterías de ion litio

Francisco Fuentes Glaus[1], María José Rubio[1], Macarena Kroff[1], Rodrigo del Río[1,2]
[1]*Departamento de Química Inorgánica, Facultad de Química y de Farmacia, Pontificia Universidad Católica de Chile*
[2]*Centro Investigación en Nanotecnología y Materiales Avanzados UC (CIEN-UC) Pontificia Universidad Católica de Chile*
fsfuentes@uc.cl

Actualmente, las baterías de ion litio están siendo un foco activo de investigación, buscando un aumento de su capacidad de almacenamiento, aumento de la densidad energética y una baja tasa de autodescarga.

En este trabajo se sintetizó $LiMn_2O_4$ mediante una ruta sintética hidrotermal asistida por microondas[1] utilizando nanocelulosa como agente reductor, además de hidróxido de litio (LiOH), permanganato de potasio ($KMnO_4$). El material obtenido fue caracterizado mediante difracción de rayos X y microscopia FESEM. Luego con este material se prepararon electrodos adicionando carbón/nanotubos de carbono, PVDF y NMP, como agente aglutinante. Los difractogramas del material utilizado se observa en la Figura 1, donde se pueden ver los picos característicos del $LiMn_2O_4$

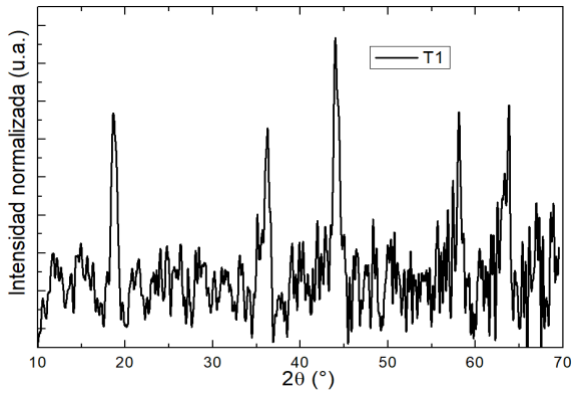


Figura 1. Difractograma de rayos X de $LiMn_2O_4$ obtenido

Con estos se fabricaron celdas tipo "coin-cell" con ánodos de Li y el material en estudio como cátodo. La caracterización electroquímica de las coin-cell se realiza mediante voltametría cíclica a diferentes velocidades de barrido observándose los procesos redox de inserción y desinserción de litio, tal como se observa en la figura 2. Adicionalmente se han realizado estudios de capacidad del material determinando las curvas de carga-descarga en donde se observa un efecto moderado de la presencia de nanotubos en los electrodos fabricados.

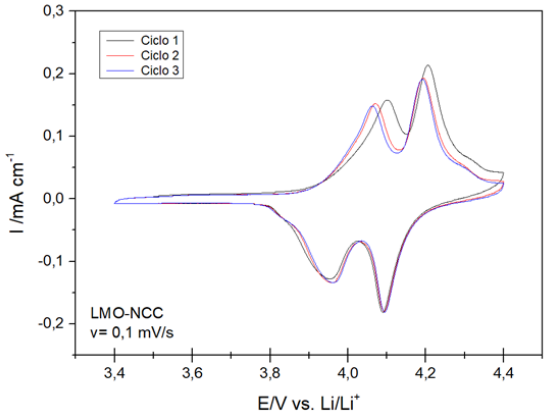


Figura 2. Voltamperometría cíclica obtenida con la mezcla LMO-NCC/PVDF/C en proporción 80/10/10 en electrolito $LiClO_4$.

Agradecimientos

Este trabajo está originado gracias al proyecto Fondecyt N° 1191359 y al proyecto del Instituto Milenio ICN2021_023.

Referencias

1. D.P.B. da Silva, Síntese e caracterização de espinélios de lítio e manganês obtidos via rota hidrotermal assistida por microondas, 2014.

Marque su opción: 1. Presentación Oral 2. Presentación Póster X

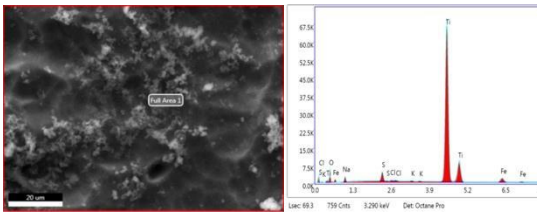
Síntesis electroquímica de compuestos de Fe-S con vistas a la reducción electroquímica de Nitrógeno

José Stears Salas[1*], Daniel Correa-Encalada[1,2], Rodrigo del Río[1,2]

1Departamento de Química Inorgánica, Facultad de Química y de Farmacia, Pontificia Universidad Católica de Chile; 2Instituto de Física, Facultad de Física, Pontificia Universidad Católica de Chile; 3Centro Investigación en Nanotecnología y Materiales Avanzados UC (CIEN-UC) Pontificia Universidad Católica de Chile jistears@uc.cl

Los compuestos de Fe y Mo han sido estudiados como potenciales electrocatalizadores de la reducción de nitrógeno, tanto súlfuros, óxidos y metales [1,2]. En el presente trabajo se ha estudiado una ruta electroquímica para la síntesis de compuestos de Fe y Azufre con potencial aplicación como electrocatalizador para la reducción de N_2.

La síntesis de estos compuestos se realizó mediante ciclado continuo de potencial de un electrodo de titanio en una disolución de $FeSO_4$ y Na_2SO_3 (0,01M) entre -0,5V y -1,2V a 0,01 V s^{-1}. Una vez obtenidos, estos electrodos fueron caracterizados mediante microscopía FESEM tal como se observa en la figura 1. En donde se ve una morfología regular y el análisis EDS muestra la presencia de Fe y S en proporción 1:1 aproximadamente, posteriormente se realizó un tratamiento térmico a 400ºC en atmósfera de Ar, manteniendo la proporción 1:1. La caracterización voltamperométrica no muestra picos de corriente en el intervalo de potencial de 0,2 V a -1,0 V.



Figuras 1: A) Imagen SEM un electrodo de Ti recubierto com un depósito de Fe-S B) Análisis EDS de la misma muestra.

Los electrodos obtenidos fueron utilizados para registrar curvas de polarización en medio PBS 0,1M (pH 7.0) en presencia de atmósferas de argón y nitrógeno. Observándose que la que la curva en atmósfera de Ar presenta corrientes negativas debidas a la reducción de protones para formar H_2. Por otra parte, el mismo experimento realizado en atmósfera de nitrógeno muestra diferencias apreciables. Como se aprecia en la figura 2 el material de FeS depositado muestra que estos electrodos tienen una potencial aplicación en la reducción de N_2. Actualmente se trabaja en la detección de amoniaco a fin de evaluar su efectividad como electrocatalizador de esta reacción.

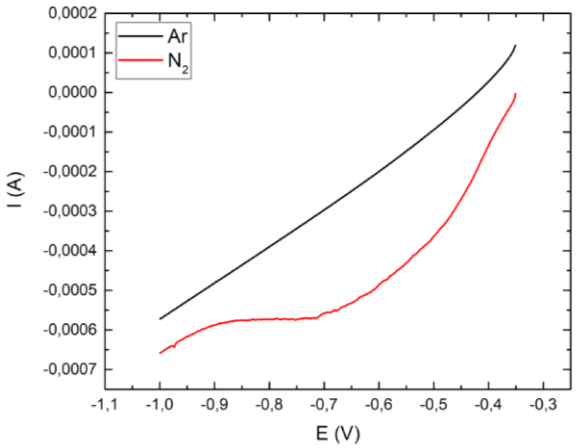


Figura 2: Comparación de curvas de polarización en muestra Fe-S en atmósferas de N_2 y Ar en medio PBS pH 7,2 a 0,002 V s^{-1}

Agradecimientos

Los autores agradecen el financiamiento del Proyecto Fondecyt 1191359.
Al Instituto Milenio sobre amoníaco verde como vector de energía MIGA /ICN2021_023.
D. C.E. agradecer Beca de Doctorado Nacional N°21211041

Referencias

- J. Guo *et al.*, *Chinese Chemical Letters*. **31**, 2487–2490 (2020).
- Z. Liu *et al.*, *Energy and Environmental Materials*. 4, 255–262 (2021).

Marque su opción: Presentación Oral Presentación Póster X

Determinación de las energías de Gibbs individuales de transferencia de iones y electrones en procesos de inserción electroquímica.

S. López[1], G. Cáceres[1], B. Chandía[1], V. Rojas[1], Rodrigo Henríquez[1], Paula Grez[1], Francisco Herrera[2], E. C. Muñoz[1].

[1]*Pontificia Universidad Católica de Valparaiso, Facultad de Ciencias, Instituto de Química, Av.Universidad #330, Valparaiso.*

[2]*Universidad de Santiago de Chile, Departamento de Química de los Materiales, Facultad de Química y Biología, Av. Libertador Bernardo O´higgins 3363 Estación Central, Santiago.*

eduardo.munoz.c@pucv.cl

Basado en modelos de electrodos trifásicos, fue estudiada una estrategia para acceder a las contribuciones de energía de Gibbs para la transferencia de iones y electrones en análogos de azul de Prusia **[1]**, i. e., hexacianoferrato de cobre $Cu[Fe(CN)_6]$ (HCFCu).

El HCFCu, fue obtenido mediante un proceso hidrotermal, y el compuesto fue inmovilizado sobre un electrodo de grafito impregnado de parafina mediante abrasión mecánica. El electrodo modificado fue inmerso en un electrolito orgánico, produciendo reacciones electroquímicas de oxidación-reducción en estado sólido, las cuales fueron monitoreadas por voltamperometría cíclica, y medidas de potencial a circuito abierto y cronoamperometría en presencia de potasio y sodio como ion intercalante. Los resultados muestran un comportamiento según la ecuación de Nernst a medida que varía la concentración de iones potasio y sodio, con una pendiente cercana a 60 mV/dec.

Los datos voltamperométricos, combinados con el análisis SEM/EDS, permiten determinar una estequiometría $K_{0.876}Cu^{II}_{1.328}Fe^{III}_{0.049}[Fe^{III}_{0.318}Fe^{II}_{0.682}(CN)_6]$ para el sólido sintetizado. Los centros de reducción de Fe(III) unidos a grupos ciano exhiben un carácter esencialmente Nernstiano, y es dependiente de la naturaleza del catión de inserción/desinserción (Na^+, Li^+ y K^+) **[2].**

La separación de las contribuciones electrónicas e iónicas y los correspondientes cambios de energía libre de Gibbs, se determinaron mediante mediciones de potencial de circuito abierto y voltamétrica cíclica.

Los datos cronoamperométricos proporcionaron estimaciones de los coeficientes de difusión de los iones Na+ y K+ a través del sólido alrededor de 10^{-9} cm^2 s^{-1}.**[3]**

Agradecimientos

Agradecemos a FONDECYT, Chile, (N° 1210408), VRIEA-PUCV (N° 039.438 NÚCLEO-PUCV y 125.737/22 DII-PUCV), becas doctorales ANID N° 21160733, 21180411. F. Herrera agradece a DICYT-USACH.

Referencias

[1] A. Doménech-Carbó, I. O. Koshevoy, and N. Montoya, "Separation of the Ionic and Electronic Contributions to the Overall Thermodynamics of the Insertion Electrochemistry of Some Solid Au(I) Complexes." *J. Solid State Electrochem.*, **2**0, 673 (2016).

[2] F. Scholz and A. Doménech-Carbó, "The thermodynamics of insertion electrochemical electrodes – a team play of electrons and ions across two separate interfaces." *Angew. Chem. Int. Ed*., **58**, 3279 (2019).

[3] H. Kahlert, U. Retter, H. Lohse, K. Siegler, and F. Scholz, "On the Determination of the Diffusion Coefficients of Electrons and of Potassium Ions in Copper(II) hexacyanoferrate(II) Composite Electrodes." *J. Phys. Chem. B*, **102**, 8757 (1998).

Marque su opción: 1. Presentación Oral 2. Presentación Póster X

Desempeño de una batería recargable de ion-sodio con un cátodo de hexacianoferrato(III) de cobre.

Gustavo Cáceres[1], Víctor Rojas[1], Silvana López[1] Rodrigo Henríquez[1], Paula Grez[1], Francisco Herrera[2] y Eduardo Muñoz[1]

[1]*Pontificia Universidad Católica de Valparaíso, Instituto de Química, Facultad de Ciencias, Av. Universidad 330, Valparaíso, Chile.*

[2]*Universidad de Santiago de Chile, Departamento de Química de los Materiales, Facultad de Química y Biología, Av. Libertador Bernardo O'higgins 3363 Estación Central, Santiago, Chile.*

Eduardo.munoz.c@pucv.cl

Si bien las baterías de litio (LiB) brindan una solución importante para implementar energía sostenible y desarrollo tecnológico, el litio no se considera un elemento abundante, estando limitado a sólo 20 ppm por fracción de masa. A diferencia del litio, los recursos de sodio son ilimitados y es uno de los elementos más abundantes del planeta.

Sodio es el segundo metal alcalino más ligero y pequeño después de litio **[1]**. Una ventaja a considerar son los diversos factores económicos que favorecen el bajo costo que implica el proceso de fabricación de una batería de sodio (NaB). Una de ellas es que el cátodo y el electrolito están compuestos por materiales a base de Na, que son baratos **[2]**. Las NaBs consisten en materiales de inserción cuyas estructuras, componentes, sistemas y mecanismos de almacenamiento de carga son esencialmente los mismos que en los LiB **[1]**. Adicionalmentre, las NaBs tienen una viabilidad tecnológica superior ya que estas baterías tienen la ventaja de operar en un medio acuoso **[3]**.

Por su parte, los compuestos conocidos como policianometalatos metálicos han presentado un creciente interés como materiales anfitriones de iones y se han utilizado en baterías recargables. Aunque estos compuestos presentan algunas desventajas, e. g., alta masa molar y bajo voltaje de celda, son de gran interés dada la posibilidad de controlar su morfología con la ruta de síntesis, una estabilidad estructural y excelente capacidad de retención. Este tipo de materiales, han entregado una capacidad reversible de 120 mAh g^{-1} a 0,5 C, con una capacidad de retención del 87 % durante 500 ciclos, lo que muestra una gran promesa para las aplicaciones en NaBs.

En este trabajo se estudió la obtención de nanopartículas de hexacianoferrato de cobre (HCFCu) como material catódico para su aplicación en NaBs.

El compuesto se obtuvo mediante un procedimiento hidrotermal, y caracterizado mediante diversas técnicas, e. g., FESEM, TEM, XRD y TGA. El HCFCu mostró en su morfología la presencia de nanoestructuras. El análisis termogravimétrico, permitió establecer que el compuesto posee moléculas de agua tanto adsorbidas como en forma de agua zeolítica en la estructura.

Cuando el compuesto fue empleado como cátodo en una NaB, se alcanzaron capacidades del orden de 30 mAh g^{-1}, lo cual es bajo respecto al valor teórico del HCFCu (capacidad práctica de 60 mAh g-1).

Este estudio constituye un aporte al conocimiento en compuestos que puedan ser empleados en este tipo de baterías.

Agradecimientos

Agradecemos a FONDECYT, Chile, (N° 1210408), VRIEA-PUCV (N° 039.438 NÚCLEO-PUCV y 125.737/22 DII-PUCV), becas doctorales ANID N° 21160733, 21180411. F. Herrera agradece a DICYT-USACH.

Referencias

[1] N. Yabuuchi, et al., "Research development on sodium-ion batteries." *Chem. Rev.*, **114** (23), 11636 (2014).

[2] T. Perveen, et al. "Prospects in anode materials for sodium ion batteries - A review." *Renew. Sustain. Energy Rev.*, **119** 109549 (2020).

[3] R. K. Guduru and J. C. Icaza, "A Brief Review on Multivalent Intercalation Batteries with Aqueous Electrolytes." *Nanomaterials*, **6** (3), 41(2016).

Marque su opción: 1. Presentación Oral 2. Presentación Póster X

Estudio de los parámetros experimentales en la preparación de un electrolito polimérico (PEO-LITFSI) y su influencia en el funcionamiento de una batería de estado sólido de litio.

G. Cáceres[1], S. López[1], B. Chandía[1], V. Rojas[1], Rodrigo Henríquez[1], Paula Grez[1], Francisco Herrera[2], E. C. Muñoz[1].

[1]*Pontificia Universidad Católica de Valparaiso, Facultad de Ciencias, Instituto de Química, Av.Universidad #330, Valparaiso.*

[2]*Universidad de Santiago de Chile, Departamento de Química de los Materiales, Facultad de Química y Biología, Av. Libertador Bernardo O´higgins 3363 Estación Central, Santiago.*

eduardo.munoz.c@pucv.cl

En los últimos tiempos, la creciente demanda energética ha llevado a la búsqueda de nuevas tecnologías para el almacenamiento de energía.

Las baterías electroquímicas se han visto como una buena opción para satisfacer esta necesidad, siendo las más conocidas las de proceso reversible (recargables) del tipo ion metálico.

Sin embargo, los ánodos de grafito utilizados se encuentran casi al límite de su capacidad específica teórica (372 mAh g^{-1}), por lo que se buscan los mecanismos adecuados para poder utilizar litio metálico como ánodo (3860 mAh g^{-1}) de forma segura y fiable **[1]**.

Ante esto, una estrategia propuesta en la literatura para utilizar adecuadamente el litio metálico, es considerar un electrolito sólido, que a diferencia de los electrolitos líquidos convencionales, es un sólido conductor de iones de litio, no inflamable y capaz de brindar mayor seguridad operacional.

Esta nueva configuración (ánodo/electrolito sólido/cátodo) se denomina batería de estado sólido **[1]**. Entre los electrolitos sólidos reportados, el más investigado es el óxido de polietileno (PEO) funcionalizado con bis(trifluorometanosulfonil)imida de litio (LITFSI), un compuesto flexible de preparación sencilla, de bajo costo, pero con baja conductividad iónica (10^{-8} – 10^{-4} S cm^{-1}) **[2]**.

El presente trabajo propone, a través de un enfoque quimiométrico, evaluar la influencia de las variables experimentales en la preparación de un electrolito sólido de PEO-LITFSI, i. e., concentración de litio ([EO]/[Li]) y masa molar de la matriz polimérica, sobre el desempeño de una batería de estado sólido (Li/PEO-LITFSI/MNC), optimizando la conductividad iónica.

El composito PEO-LITFSI se preparó utilizando un sistema de reflujo a 80 °C durante 7 horas utilizando acetonitrilo como disolvente **[3]**. La solución obtenida se transfirió a un soporte de teflón y el solvente se evaporó a 60 °C durante dos días. Las variables para el diseño experimental en la elaboración del compuesto fueron: [EO]/[Li] = 18:1 y 10:1, MM = 1 M y 2 M.

Una vez obtenidos los electrolitos sólidos se procedió a la preparación de baterías tipo botón. Las celdas obtenidas se caracterizaron por voltametría cíclica y curvas de carga/descarga para obtener las variables de respuesta y así encontrar la significancia de las variables de síntesis y su influencia en el desempeño de las celdas.

Agradecimientos

Agradecemos a FONDECYT, Chile, (N° 1210408), VRIEA-PUCV (N° 039.438 NÚCLEO-PUCV y 125.737/22 DII-PUCV), becas doctorales ANID N° 21160733, 21180411. F. Herrera agradece a DICYT-USACH.

Referencias

[1] Pasta, M. *et al.* 2020 roadmap on solid-state batteries. *Journal of Physics: Energy* **2**, 032008 (2020).

[2] Wang, H. *et al.* Reviewing the current status and development of polymer electrolytes for solid-state lithium batteries. *Energy Storage Materials* vol. 33 188–215 Preprint at https://doi.org/10.1016/j.ensm.2020.08.014 (2020).

[3] Fang, R. *et al.* Reaction Mechanism Optimization of Solid-State Li–S Batteries with a PEO-Based Electrolyte. *Adv Funct Mater* **31**, (2021).

Marque su opción: 1. Presentación Oral 2. Presentación Póster X

Determinación de furosemida por voltametría de micropartículas

Carlos P. Silva, Luisa Suarez, Maritza Páez, Manuel Azocar y Miguel Gulppi
Departamento de Química de los Materiales, Facultad de Química y Biología, Universidad de Santiago de Chile, Soft Matter Research and Technology Center, SMAT-C
Av. Libertador Bernardo O'Higgins, 3363 Santiago, Chile,
carlos.silva@usach.cl

La voltametría de micropartículas consiste en depositar en la superficie del electrodo de trabajo el analito disperso, solo se requiere que el analito sea insoluble y que manifieste procesos redox en la ventana de potencial [1].

Esta técnica se utilizó para determinar furosemida, fármaco indicado para el tratamiento de edemas e hipertensión arterial.

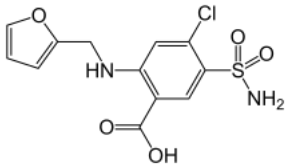


Figura 1. Estructura molecular de la furosemida.

De las ecuaciones de Faraday para la electrólisis se puede derivar una ecuación donde la carga depende de la concentración del analito en la gota depositada o su equivalente en moles del analito en la gota [2].

$$Q = [C]V_d nF$$

Donde Q es la carga total involucrada en la electrólisis; $[C]$ es la concentración de la gota; V_d es el volumen de la gota; n el número de electrones por molécula de analito y F la constante de Faraday.

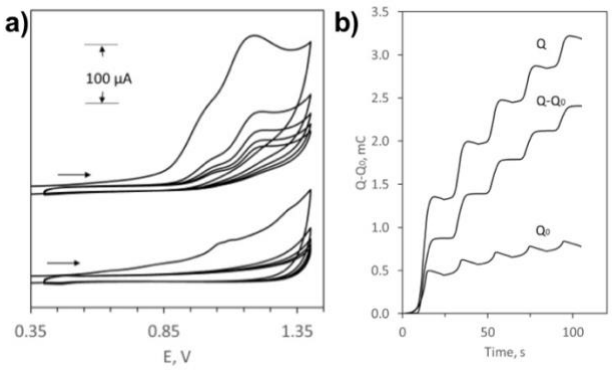


Figura 2 a) En la base, corresponde a VC de GPO limpio y arriba VC de GPO con furosemida. b) Evolución de la carga en el tiempo. Electrolito 0.25 M tampón acetato, pH 4,69.

En la figura 2a, se comparan el voltamograma cíclico del GPO sin modificar con el VC de GPO modificado con 2 µL de solución 6.77 mM de furosemida estándar. La figura 2b muestra la carga en función del tiempo, donde la curva rotulada como Q_0 corresponde al VC del electrodo limpio y la curva rotulada como Q se corresponde con el VC del electrodo modificado. La curva rotulada como $Q\text{-}Q_0$, se generó realizando la sustracción punto a punto la curva Q_0 a la curva Q. De esta manera se corrige la carga correspondiente a la oxidación de furosemida y se elimina la carga no farádica y la correspondiente a reacciones parásitas. La carga total después de cada ciclo sigue una función de segundo grado. Con esta ecuación se calcula el máximo de la parábola que corresponde a la oxidación total de la furosemida. La concentración depositada equivale a (n=2) 2,613 mC, la carga obtenida fue de 2,745 mC presentando un 5% de exceso.

Agradecimientos

M. Gulppi y C.P.S. agradecen a ANID (Proyectos Fondecyt N° 1160167 y Fondecyt iniciación N 11190782)

Referencias

[1] F. Scholz, U. Schröder, and R. Gulaboski, *Electrochemistry of immobilized particles and droplets*. 2005.

[2] M. A. Gulppi *et al.*, "Stripping voltammetry microprobe (SPV): A new approach in electroanalysis," *Electrochem. commun.*, vol. 41, pp. 8–11, 2014

Marque su opción: 1. Presentación Oral 2. Presentación Póster X

SiELEC 2022
VIII Simposio Chileno de Electroquímica
23 al 25 de noviembre
Termas El Corazón
San Esteban, V Región

Carbonización de membranas de cáscara de huevo y su aplicación en sensores electroquímicos

Daniela Marin, Paulina Sierra-Rosales, Constanza J.Venegas
Programa Institucional de Fomento a la I+D+i (PIDi), Universidad Tecnológica Metropolitana
Ignacio Valdivieso 2409, San Joaquín, Santiago, Chile.
dmarina@utem.cl

La membrana de la cáscara del huevo (ESM) posee gran área superficial, buena permeabilidad, capacidad de absorción, estabilidad térmica y flexibilidad. [1] La ESM ha sido aplicada como material biodegradable para la actividad catalítica, como adsorbente de metales pesados en aguas residuales, además de la remoción de moléculas orgánicas. En el área de la electroquímica se ha utilizado en dispositivos electrónicos, baterías, capacitores y celdas solares. Sin embargo, son pocos los trabajos donde se ha utilizado en la generación de sensores. [2]

En este trabajo se obtuvo un nuevo material basado en ESM para la generación de sensores electroquímicos. La ESM fue calcinada (CESM) en distintas condiciones de temperatura: 10°C/min (CESM10) y 30°C/min (CESM30) a 800°C. En ambos casos se estudió el efecto de los procesos químicos en la activación y oxidación del material [3], para obtener un material de alta área superficial formado principalmente por átomos de carbono y oxígeno, con características deseables para ser utilizado como material electrocatalítico. Las CESMs fueron funcionalizadas con grupos carboxílicos a través de un proceso de reflujo (CESM-Rfx) y utilizando el método de Hummers (CESM-OX). Las membranas fueron caracterizadas mediante FTIR, Raman, microscopía electrónica de barrido (SEM) y técnicas electroquímicas.

Para las mediciones electroquímicas, las membranas se dispersaron en DMF y se evaluó la respuesta de un mediador redox conocido. En la figura 1 se observa que CESM10-OX presenta mayor corriente y mejor reversibilidad, comparado con el electrodo solo y el modificado con CESM10. Este comportamiento también se observó para las membranas CESM30 y CESM30-OX (no mostrado).

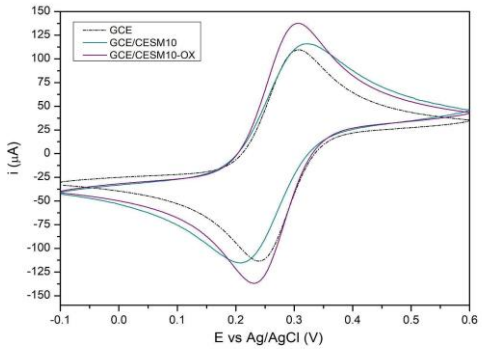


Figura 1. Voltamograma cíclico de GCE, GCE/CESM10 y GCE/CESM10-OX en 5 mM de $K_3[Fe(CN)_6]$/ $K_4[Fe(CN)_6]$, PBS 0.1 M en KCl 1 M pH 7,4, ν = 50 mV/s.

Las membranas oxidadas fueron utilizadas para modificar los electrodos y estudiar la oxidación de azul de metileno (AM). Se estudió el tiempo de acumulación, seleccionando un tiempo óptimo de 2 min. Luego, se construyeron las curvas de calibración en el rango 0 - 20 μM, donde se obtuvieron los respectivos parámetros analíticos. De ambas membranas, la que presentó una mejor respuesta electroquímica fue CESM10-OX. Estos resultados muestran las propiedades electroquímicas de estos nuevos materiales, lo que permitiría utilizarlos en la detección de otros analitos.

Agradecimientos: Proyectos FONDECYT 3210125 y 1200828

Referencias

[1]P.G. Ray, S. Roy, Eng. C. 59 (2016) 404–410.

[2] S. Park, K.S. Choi, D. Lee, D. Kim, K.T. Lim. Biosyst. Eng. 151 (2016) 446–463.

[3] S. Gao, Q. Jiang, Y. Shi, H. Kim, A. Busnaina, H.Y. Jung, Y.J. Jung, Carbon 166 (2020) 26–35.

Marque su opción: 1. Presentación Oral 2. Presentación Póster X

SiELEC 2022
VIII Simposio Chileno de Electroquímica

23 al 25 de noviembre
Termas El Corazón
San Esteban, V Región

Estudio de la composición de electrocatalizadores de Co_xNi_yP para los procesos de oxidación y reducción de agua.

Gonzalo Riveros[1], Josefa Osses[1], Javier Reyes[1], Loreto Hernández[1], Daniel Ramírez[1], Gabriela Lobos[1], Rodrigo Segura[1]

[1]Laboratorio de Electroquímica, Instituto de Química y Bioquímica, Facultad de Ciencias, Universidad de Valparaíso

Avenida Gran Bretaña 1111, Playa Ancha, Valparaíso, Chile

gonzalo.riveros@uv.cl

En la actualidad, la alta demanda de combustibles fósiles (petróleo, carbón, gas natural) ha llevado a un continuo agotamiento de sus reservas y a un aumento en la concentración atmosférica de gases de invernadero, especialmente CO_2. Por esta razón, diversos estudios se han centrado en buscar nuevas fuentes de conversión y almacenamiento de energía, que sean renovables, limpias y amigables con el medio ambiente [1]. Dentro de las alternativas más atractivas, destaca la producción de hidrógeno molecular (H_2) por medio de procesos fotoelectroquímicos usando luz solar. Sin embargo, la intermitencia de esta fuente de energía hace que la generación electrocatalítica de H_2 a partir de agua sea una alternativa viable para ser desarrollada [1].

Entre los electrocatalizadores más estudiados, destacan los compuestos basados en metales preciosos, tales como Pt, Ir y Ru, pero su alto costo hace imposible su uso a escala industrial. De esta manera, el uso de electrocatalizadores basados en elementos abundantes en la naturaleza y de bajo costo, es indispensable pensando en el escalamiento industrial de este tipo de tecnologías [2].

Este trabajo, muestra los resultados obtenidos para diferentes electrocatalizadores basados fosfuros de cobalto y níquel (Co_xNi_yP) para llevar a cabo tanto la reducción como la oxidación de agua en diferentes medios electrolíticos. Un estudio en la relación Co-Ni permite estimar la composición adecuada para efectuar en forma eficiente los procesos de reducción y oxidación de agua.

Los electrocatalizadores fueron sintetizados a través de una síntesis hidrotermal a partir de una mezcla de $Co(NO_3)_2$, $Ni(NO_3)_2$, NH_4F y urea, seguido por un proceso de fosforilación en un horno tubular en presencia de Ar empleando NaH_2PO_2 como precursor de P. La relación inicial entre $Co(NO_3)_2$ y $Ni(NO_3)_2$ en la mezcla, permite obtener electrocatalizadores con diferentes composiciones de Co y Ni. Así, se obtuvieron electrocatalizadores con relaciones Co-Ni de 100:0; 75:25; 50:50; 25:75 y 0:100.

Los compuestos obtenidos fueron caracterizados por medio de FESEM-EDS para estudiar su morfología y composición, además de XRD para determinar sus estructuras cristalinas. Por otro lado, se obtuvieron las curvas de polarización de estos compuestos de manera de evaluar sus propiedades electrocatalíticas frente a los procesos de oxidación y reducción de agua en electrolitos de pH ácido, neutro y alcalino.

Agradecimientos

Los autores agradecen al proyecto Fondecyt N° 1210548 por los fondos entregados para la realización de este trabajo. Los autores también agradecen al proyecto Fondequip EQM 190179 por las medidas FESEM-EDS realizadas

Referencias

1. B. You, Y. Sun, Acc. Chem. Res. (2018), 51, 1571−1580.
2. A. Eftekhari, Mater. Today Energy. 5 (2017) 37–57.
3.

Marque su opción: 1. Presentación Oral 2. Presentación Póster X

Degradación electroquímica de una mezcla de AINEs utilizando un catalizador pirolizado sintetizado a partir de desecho de café y $CoFe_2O_4$

Christian Candia-Onfray[1], Abdoulaye Thiam[1]
[1]*Programa Institucional de Fomento a la I+D+i, Universidad Tecnológica Metropolitana. Ignacio Valdivieso 2409, San Joaquín, Santiago, Chile.*
c.candiao@utem.cl

Los antiinflamatorios no esteroidales (AINEs) son uno de los grupos de compuestos farmacéuticos de mayor uso a nivel mundial. Durante los últimos años, se ha detectado la presencia de estos compuestos y sus metabolitos en medios acuáticos, incluso en agua potable. Su presencia se debe principalmente a su ineficiente eliminación en las plantas de tratamiento, las cuales no logran su completa eliminación. Por ello, el tratamiento de AINEs constituye uno de los mayores desafíos en el campo de tratamiento de aguas.

El proceso electro-Fenton (EF) es uno de los procesos más utilizados para el tratamiento de aguas contaminadas por compuestos orgánicos, debido a su fácil implementación y buenos resultados. En este proceso, se electro-genera constantemente H_2O_2 en la superficie del electrodo, el cual reacciona con una pequeña cantidad de catalizador Fe^{2+}, produciendo radicales $^{\bullet}OH$ (Ec. 1). Estos radicales son capaces de degradar los contaminantes orgánicos (R) (Ec. 2) [1].

$$Fe^{2+} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{3+} + {}^{\bullet}OH \qquad \text{(Ec. 1)}$$
$$R + {}^{\bullet}OH \rightarrow CO_2 + \text{iones} + H_2O \qquad \text{(Ec. 2)}$$

Pese a los buenos resultados, el proceso EF presenta limitaciones, como i) la necesidad de trabajar a pH cercanos a 3 para una ejecución óptima ii) dificultad en la recuperación del catalizador, lo que limita su reutilización. Una alternativa para superar estas limitaciones es el proceso de EF-heterogéneo, el cual utiliza catalizadores sólidos ligeramente soluble o insoluble en agua. Se han realizado muchos esfuerzos para encontrar un catalizador adecuado para la optimización del proceso, mejorando la degradación y la recuperación del catalizador.

En este contexto, en presente trabajo se estudia la oxidación electroquímica de una mezcla de AINEs utilizando un catalizador pirolizado. Para el diseño del material se utilizaron i) nanopartículas magnéticas de base hierro ($CoFe_2O_4$), con la cual se busca la producción de $^{\bullet}OH$ y la fácil recuperación del catalizador, debido a sus propiedades magnéticas; y ii) desecho de café, con la cual se logra la estabilización de las nanopartículas, disminuyendo su aglomeración y pasivación.

Los resultados indican un aumento del área electroactiva del catalizador binario con respecto a sus componentes por separado. Además, se observó una dependencia del material utilizado, tanto en la electro-generación de las especies oxidantes, como en la degradación electroquímica de los AINEs presentes en agua.

Agradecimientos

Proyectos FONDECYT Postdoctorado N°3220510 y Regular N°1210343.

Referencias

[1] G.F. Pereira, A. El-Ghenymy, A. Thiam, C. Carlesi, K.I.B. Eguiluz, G.R. Salazar-Banda, E. Brillas, *Sep. Purif. Technol*. 160 (2016) 145–151.
[2] X. Li, K. Cui, Z. Guo, T. Yang, Y. Cao, Y. Xiang, H. Chen, M. Xi, *Chem. Eng. J.* 379 (2020) 122324.

Marque su opción: 1. Presentación Oral 2. Presentación Póster [X]

SiELEC 2022
VIII Simposio Chileno de Electroquímica
23 al 25 de noviembre
Termas El Corazón
San Esteban, V Región

Obtención de ánodos basados en mezclas de óxidos metálicos para desinfección electroquímica

L. Carolina Espinoza[1], Soledad Bollo[1], David Vásquez[2]
[1]*Laboratorio Biosensores, Facultad de Ciencias Químicas y Farmacéuticas, Universidad de Chile*
[2]*Laboratorio Desarrollo de Fármacos, Facultad de Ciencias Químicas y Farmacéuticas, Universidad de Chile*
Olivos 1007, Independencia, Santiago
carolina.espinoza@ciq.uchile.cl

Los electrodos basados en óxidos metálicos mixtos (MMO por sus siglas en inglés) han sido ampliamente utilizados en el tratamiento de aguas contaminadas. Usualmente se basan en óxidos de rutenio[1] e iridio[2] debido a que con estos materiales se favorecen las reacciones de evolución de O_2 y las de Cl_2; no obstante, el IrO_2 contribuye a la estabilidad estructural del electrodo ya que en medio ácido el RuO_2 experimenta corrosión.

En el presente trabajo se obtuvieron cinco electrodos MMO a partir de la mezcla de diferentes proporciones de óxidos de Ru, Ir y Ti denominados como MMO_1 (Ru:Ir:Ti= 0,25:1:1), MMO_2 (Ru:Ir:Ti= 0,75:1:1), MMO_3 (Ru:Ir:Ti= 1:1:1), MMO_4 (Ru:Ir:Ti= 1:0,75:1) y MMO_5 (Ru:Ir:Ti= 1:0,25:1) para inactivar *Escherichia coli* (*E. coli)* mediante el proceso de desinfección electroquímica. Las electrólisis se realizaron en una celda cilíndrica abierta, sin división, termoregulada a 37ºC, como ánodo se utilizó el electrodo MMO_5 con un área geométrica de 2 cm^2. Se tomaron muestras a diferentes tiempos de electrólisis y se depositaron en placas Petri que tenían agar Mueller-Hinton. Se incubaron a 37ºC durante 24 horas y después se establecieron las unidades formadoras de colonias por mL (UFC/mL).

En la Figura 1a se observan las voltametrías de barrido lineal de los electrodos MMO para establecer el potencial de la reacción de O_2 y de esta forma establecer la superficie que permitiría generar radicales hidroxilo ($^{\bullet}OH$) en un mayor rango de potencial, considerando que esta especie radicalaria, altamente oxidante, es un intermediario en la producción de O_2. El potencial para la reacción de O_2 se desplaza hacia valores más positivos a medida que aumenta la proporción de rutenio sobre los electrodos ya que pasa de 0,930 V con el MMO_1 a 0,957 V con el MMO_2. Una situación opuesta se observa con el óxido de iridio, donde el potencial se desplaza a valores menos positivos a medida que aumenta el contenido de iridio. Pasa de 1,006 V con el MMO_5 a 0,955 V frente a con el MMO_4.

Ya que el electrodo MMO_5 es el que presentó el menor sobrepotencial para la producción de O_2, se probó su efectividad en la inactivación de *E. coli* (Fig. 1b) determinándose que dicho efecto se produce en menos de 10 minutos tanto en NaCl como Na_2SO_4, siendo más efectivo en el segundo electrolito a consecuencia de que los $^{\bullet}OH$ producidos en este medio, son más oxidantes que las especies activas de cloro (como el ClO^-) producidas en NaCl.

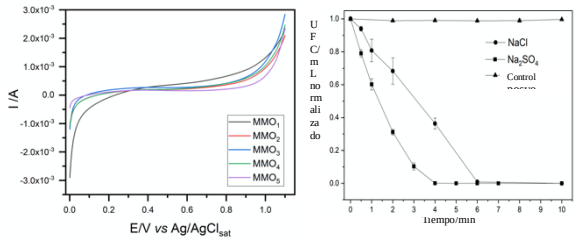


Figura 1. (a) Voltametrías lineales de los electrodos MMO. Condiciones experimentales: H_2SO_4 0,5 M, v = 10 mV/s, electrodo auxiliar de Pt, electrodo de referencia de Ag/AgCl$_{sa}$t. (b) Inactivación de *E. coli* usando MMO_5. Condiciones experimentales: NaCl o Na_2SO_4 0,05 M, Tº= 37ºC, Corriente = 1.7 mA

Agradecimientos

L. C. E. agradece a FONDECYT Postdoctorado 3200062 y S. B. a FONDECYT Regular 1200828.

Referencias

1. Klyukin, K., Zagalskaya, A., Alexandrov, V., 2019. J. Phys. Chem. C 123, 22151–22157.

2. Pohan, L.A.G., Kambiré, O., Berté, M., Ouattara, L., 2020. Int. J. Biol. Chem. Sci. 14, 1479–1488.

Marque su opción: 1. Presentación Oral 2. Presentación Póster X

Síntesis de nanopartículas de Cu_2O y su aplicación como sensor amperométrico no enzimatico de glucosa.

Francisco Figueredo[1], Paula Grez [1], Ricardo Schrebler[1], Eduardo Muñoz[1], Rodrigo Henriquez[1]
[1]*Facultad de Ciencias, Instituto de Química, Pontificia Universidad Católica de Valparaíso*
Av. Universidad 330, Valparaíso, Chile,
franciscofigueredo88@gmail.com

La Diabetes, una enfermedad producida por el páncreas, donde esta genera deficiencia de insulina, resistencia o ambos casos. Actualmente afecta a cerca de 400 millones de personas según fuentes de la Organización Mundial de la Salud (OMS) [1]. Una manera de controlar la enfermedad es medir los niveles de glucosa en fluidos fisiológicos donde los sensores electroquímicos generan resultados en forma rápida, sensible y confiables.
La gran mayoría de sensores de glucosa se basan en el uso de enzimas, tales como, glucosa oxidasa (Gox) y glucosa deshidrogenasa (GDH). No obstante, estos presentan baja estabilidad a cambios de temperatura, pH, etc. Debido a esto se ha generado un interés creciente por dispositivos electroquímicos no enzimáticos de tipo amperométrico. Formados a partir de óxidos metálicos, como Co_3O_4, NiO, ZnO y Cu_xO (X = 1 ó 2) [2].

Por lo expuesto anteriormente, el objetivo de la investigación es realizar un estudio sistemático en la detección y cuantificación de glucosa empleando como sensor nanopartículas de Cu_2O soportadas sobre FTO.

La síntesis de las nanopartículas fue realizada químicamente según lo reportado con ciertas modificaciones [3]. Se disolvieron 2,0 g de $Cu(CH_3COO)_2{\cdot}H_2O$ y 0,8 g de NaOH en un volumen de 100 mL y agitación constante. Posteriormente se añadió 1,8 g de ácido L-ascórbico, como agente reductor. Luego, las nanopartículas son lavadas, centrifugadas y secadas obteniendo un fino polvo.

Las estructuras fueron caracterizadas por SEM y DRX, mostrando morfologías de copos porosos con hueco en la zona central.
Por último, se realizaron ensayos electroquímicos como sensor amperométrico de glucosa por medidas voltamétricas y cronoamperométricas a diferentes concentraciones de glucosa (0-15 mM), velocidades de barrido, con la finalidad de obtener mayor información del mecanismo de reacción, además de determinar sensibilidad, selectividad y reproducibilidad. Los resultados más relevantes indican que el proceso de oxidación de glucosa es de carácter irreversible, controlado por difusión. Junto a ello, el electrodo es selectivo a la molécula de glucosa frente a interferentes electroactivos presentes en fluidos fisiológicos como ácido ascórbico, ácido úrico, ácido de dopamina y sacarosa. Finalmente, el sensor presenta buena estabilidad en el tiempo, incluso al ser almacenados por tiempos prolongados tales como 30 días.

Agradecimientos

Los autores en especial Dr (C) Francisco Figueredo agradecen el apoyo de ANID, Beca Doctorado Nacional N°21202131 y la Dra. Paula Grez a DI-PUCV con el proyecto N°125.725

Referencias

[1] A. Kharroubi, H. Darwish, *World Journal of Diabetes*, 6 (6) **(2015)** 850–867.
[2] C. Heyser, R. Schrebler, P. Grez, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 832 **(2019)** 189–195.
[3] Z. Wang, H. Wang, L. Wang, L. Pan, *Journal Physical Chemistry Solids* 70 **(2009)** 719-722.

Marque su opción: 1. Presentación Oral 2. Presentación Póster X

Nanoestructuras de Cu ancladas molecularmente a sustratos como catalizador de la reducción electroquímica de CO_2

Fernando Díaz[1], J. F. Silva
[1]*Universidad de Santiago de Chile*
Avenida Libertador Bernardo O'Higgins n° 3363, Estación Central, Santiago
Fernando.diaz.m@usach.cl

La reducción electroquímica de CO_2 (CO_2RR) se presenta como una interesante alternativa para transformar el CO_2 en compuestos derivados de carbono, lo cual permitiría controlar las emisiones de CO_2 en el planeta, así como ser una fuente renovable para productos orgánicos. Sin embargo, debido al alto sobrepotencial que requiere y a la baja selectividad de productos de dos o más carbonos, resulta necesario la búsqueda de un catalizador que pueda mejorar dichos aspectos.

Dentro de los catalizadores reportados, el cobre destaca ya que es el único que permite la obtención de productos más desarrollados a base de carbono (productos C2-C3) que puedan ser utilizados como combustibles o reactivos [1]. Sin embargo, la alta actividad del cobre frente a la oxidación genera un desafío, por lo tanto, se requiere una ruta sintética que permita aumentar la estabilidad de este material. La siguiente investigación forma parte de la tesis de doctorado que busca estudiar el impacto de la anisotropía de las nanoestructuras en la selectividad de la CO_2RR, en la que se enseñan los resultados hasta la fecha.

Se sintetizaron nanoestructuras mediante los métodos de micela directa (DM) y micela inversa (RM). El método de micela inversa se presenta como una alternativa para la síntesis de nanoestructuras anisotrópicas. Las nanoestructuras sintetizadas fueron caracterizadas por técnicas como espectrofotometría UV-vis, dispersión dinámica de luz (DLS) y microscopía electrónica de transmisión (TEM). Posteriormente, fueron ancladas a sustratos de Au altamente orientados (Au111) mediante monocapas autoensambladas (SAMs) amino terminal como 4-aminotiofenol (4ATP). Los sistemas nanoestructurados Au-4ATP-CuNPs se caracterizaron morfológica y electroquímicamente mediante técnicas como microscopía de fuerza atómica (AFM), espectroscopía fotoelectrónica de rayos x (XPS), voltamperometría cíclica (CV), voltamperometría de barrido lineal (LSV) y espectroscopía electroquímica de impedancia (EIS). Finalmente, la actividad catalítica de los sistemas nanoestructurados de Cu fue evaluada en la CO_2RR en $KHCO_3$ 0,1 M (pH 6,8).

Se obtuvieron suspensiones de nanopartículas de Cu en medio acuoso y orgánico con estrecha dispersión y tamaños aprox. de 40 y 60 nm respectivamente. Se observa una considerable mejora en la estabilidad de las nanoestructuras al sintetizar mediante RM. La micrografía AFM muestra que anclar nanoestructuras mediante SAM permite una dispersión de estas nanoestructuras sobre la superficie de Au111 lo que podría mejorar la transferencia electrónica de la solución [2]. Los resultados de EIS indican un descenso de la resistencia a la transferencia de carga al incorporar las nanoestructuras de Cu lo que mejoraría la capacidad conductora de la superficie.

Agradecimientos

Beca doctorado ANID N° 21211764 y gastos operacionales

Referencias

[1] Zhang S, Fan Q, Xia R, Meyer T. *Accounts of Chemical Research*, (2020), 53(1), 255-264.
[2] Young S, Kellon J, Hutchison J. *J. Am. Chem. Soc*., (2016), 138, 13975−13984.

.

Marque su opción: 1. Presentación Oral 2. Presentación Póster X

Oxidación electroquímica de Clorpromazina, caracterización de productos por espectroscopía de masas y su determinación en muestras farmacéuticas

F. Martinez-Rojas[1,3], Christian Espinosa-Bustos[2] y F. Armijo[1,3]
[1]*Laboratorio Bioelectroquímica, Pontificia Universidad Católica de Chile*
[2]*Laboratorio de Química Bio-orgánica, Departamento de Farmacia, Pontificia Universidad Católica de Chile*
[3] *Millennium Institute on Green Ammonia as Energy Vector (MIGA)*
Vicuña Mackenna 4860, Macul, Santiago, Chile.
fjmarti2@uc.cl; jarmijom@uc.cl

La Clorpromazina (CPZ), es un antipsicótico que actúa bloqueando los receptores de dopamina, bloqueando síntomas de esquizofrenia y desórdenes psicóticos [1,2]. El comportamiento electroquímico de CPZ ha sido estudiado, pero es importante conocer su transformación a distintos metabolitos en el proceso de degradación.

La oxidación electroquímica de CPZ acoplada a estudios de espectroscopía de masas (MS), nos permite proponer un mecanismo para el proceso de oxidación al relacionar los electrones transferidos y la identificación de las especies formadas a través de MS, como el producto de reacción CPZ-SO. Para esto se realizaron electrólisis a los diferentes potenciales de pico oxidativo de CPZ, pudiendo identificar 3 productos de masas: 119, 235 y 335 (m/z), respectivamente, como se observa en el inserto de la figura 1.

La figura 1, muestra la oxidación electroquímica de CPZ 100 µM a pH= 2, sobre un electrodo de óxido de estaño dopado con flúor (FTO), por voltametría de onda cuadrada (SWV) y se observa tres procesos anódicos, el primer pico de oxidación corresponde a un proceso reversible a 0.68 V (E_{pa1}). El segundo y tercer pico de oxidación corresponden a procesos irreversibles a 1 V y 1.45 V, respectivamente. Por otra parte, a pH 8 se observa solo un proceso de oxidación correspondiente a E_{pa1}.

Se realizaron caracterizaciones electroquímicas a través de voltametría cíclica y espectroscopía de impedancia electroquímica. Los diagramas de Bode muestran una constante de tiempo de relajación (τ_o) los cuales son consistentes con una acumulación de CPZ sobre FTO, para proceder a los procesos de oxidación observados y controlado por difusión.

Los estudios analíticos realizados a pH= 8 por cronoamperometría, muestran un rango lineal entre 20 y 200 µM, con un coeficiente de correlación 0.9998, y límites de detección (LD) y cuantificación (LQ) de 1.4 µM y 4.66 µM, respectivamente. El tratamiento de una muestra farmacéutica de Largatil ®, por método de adición de estándar, se obtuvieron resultados con un margen de error menor al 2.1%.

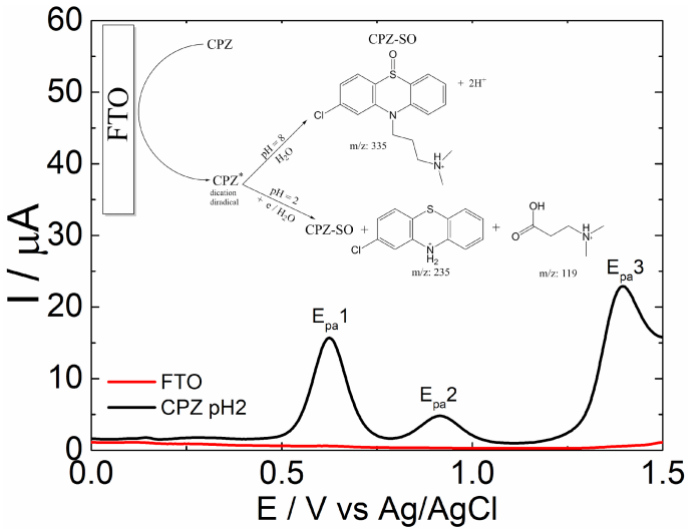


Figura 1. Perfil voltamperométrico por SWV en ausencia (línea roja) y presencia (línea negra) de CPZ 100 µM en buffer B-R pH2 sobre FTO. Inserto: Productos de reacción obtenidos por MS.

Agradecimientos
Proyecto Fondecyt 1190206. F. M-R, Millennium Institute on Green Ammonia as Energy Vector MIGA, ANID/Millennium Science Initiative Program/ICN2021_023. Fondequip EQM150101 y EQM150016.

Referencias
[1] D. Boyd-Kimball, et al. ACS Chem. Neurosci. 10 (2019) 79−88.
[2] M. Szymanska, et al. J. Mol. Struct. 1200 (2020) 127095.

Marque su opción: 1. Presentación Oral 2. Presentación Póster X

SiELEC 2022
VIII Simposio Chileno de Electroquímica
23 al 25 de noviembre
Termas El Corazón
San Esteban, V Región

Efecto sinérgico del composito Cu@Cu_3P con óxido de grafeno reducido para la detección no enzimática de glucosa

Javier Gomez[1], Tania P. Brito[1,2,3], D. Ruíz-León[2], S. Bollo [1]
[1]*CiPRex, Facultad de Ciencias Químicas y Farmacéuticas, Universidad de Chile,*
[2]*Facultad de Química y Biología, Universidad de Santiago de Chile,*
[3]*Departamento de Ingeniería Metalúrgica, Facultad de Ingeniería. Universidad de Santiago de Chile.*
javier.gomez.perez@ug.uchile.cl, tania.brito@usach.cl, sbollo@ciq.uchile.cl, domingo.ruiz@usach.cl

En la última década, la demanda de sistemas de detección y monitoreo de glucosa aumentó significativamente. Los sensores no enzimáticos de glucosa han sido ampliamente estudiados debido a su estabilidad a largo plazo, alta sensibilidad y selectividad [1].

Se han utilizado una amplia gama de materiales para la aplicación de estos sensores; metales nobles, metales de transición, y materiales basados en carbono, tales como óxido de grafeno reducido (rGO), entre otros. Estos últimos garantizan un correcto flujo electrónico mejorando la sensibilidad del material electrocatalítico. El cobre (Cu) y sus óxidos han sido ampliamente investigados en la aplicación de sensores no enzimáticos. Por otro lado, recientemente se han investigado nuevos materiales a base de Cu, tales como los fosfuros (Cu_3P), los cuales se caracterizan por su buena conductividad eléctrica en comparación con sus óxidos, siendo un buen candidato como material electrocatalítico en la detección de glucosa. Xuping Sun et al. sintetizaron Cu_3P en una esponja de cobre metálico, obteniendo un bajo límite de detección de 0.32µM en un amplio rango de concentración [2]. Además, este sensor demuestra altas propiedades anti-intereferentes frente a especies presentes en fluidos biológicos.

En este trabajo, se sintetizó Cu@Cu_3P a partir de fosfuración a 300°C en atmósfera inerte (Ar), el que por difracción de rayos X (XRD) no arrojó la presencia de impurezas. Con este material se modificaron electrodos de carbono vítreo solo y en composito con óxido de grafeno reducido y se evaluó por voltametría cíclica la oxidación de glucosa. La modificación fue por drop casting obteniéndose GCE/Cu@Cu_3P y GCE/rGO/Cu@Cu_3P. Este último electrodo fue obtenido de la mezcla *ex situ* con un 70% p/p de Cu/Cu_3P.

Los estudios por voltametría cíclica muestran un efecto sinérgico al utilizar el composito rGO/Cu@Cu_3P en comparación con la respuesta del electrodo modificado con Cu@Cu_3P (Fig. 1), observándose claramente una mayor respuesta en corriente y un potencial de oxidación menor con el electrodo GCE/rGO/Cu@Cu_3P, lo que mejora considerablemente el rendimiento analítico del sensor.

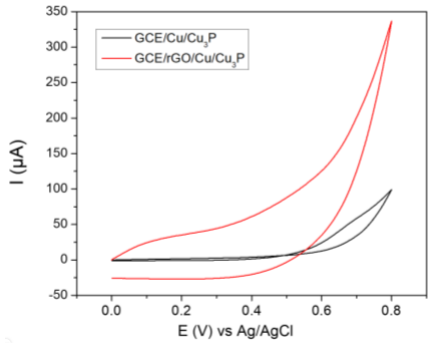


Fig.1 Voltametría cíclica de glucosa 1 mM utilizando electrodos modificados. Velocidad de barrido = 50mVs^{-1}, pH = 13 NaOH 0,1M.

Agradecimientos
Proyectos Fondecyt 1200828, 1211518.

Referencias

[1] Paulo Bartolo, Sensors 2021, 21, 4672.

[2] Xuping Sun, Sensors and Actuators B 244 (2017) 11-16.

Marque su opción: 1. Presentación Oral 2. Presentación Póster X

SiELEC 2022
VIII Simposio Chileno de Electroquímica

23 al 25 de noviembre
Termas El Corazón
San Esteban, V Región

Electro-generación de peróxido de hidrógeno y estabilidad de complejos de hierro (III)

J. Herrera-Muñoz[1], A. Cabrera Reina[2], S. Miralles Cuevas[2], R. Salazar[1].

[1] *Universidad de Santiago de Chile USACH, Facultad de Química y Biología, Departamento de Química de los Materiales, Laboratorio de Electroquímica Medio Ambiental, LEQMA, Casilla 40, Correo 33, Santiago, Chile.*
[2] *Programa Institucional de Fomento a la I+D+i, Universidad Tecnológica Metropolitana UTEM, Ignacio Valdivieso 2409, P.O. Box 8940577, San Joaquín, Santiago, Chile.* jose.herrera.m@usach.cl

Se estudió la electro-generación de peróxido de hidrógeno ($O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O_2$) en un cátodo de difusión de aire dispuesto en una celda electroquímca tipo filtro prensa conectada a un foto-reactor raceway con una capacidad de 20 L. Además, se estudió la estabilidad de complejos de hierro (III) formados con los amino-policarboxilatos EDDS y NTA en ausencia de radiación solar ante la electro-generación de especies oxidantes.

La celda tipo filtro prensa fue conectada a una bomba de vacío tipo pistón, que permitió el flujo del aire hacia el cátodo de difusión de aire en el cual se electro-generó H_2O_2, mientras que un ánodo MMO (Metal Mixed Oxide) con revestimiento de Ir para la evolución de O_2 fue utilizado. Ambos electrodos fueron conectados a una fuente de poder, y poseen una dimensión de 50 x 100 mm la que entró en contacto con la solución de electrolito soporte a través de una cámara que los separa por 10 mm. Se utilizó una densidad de corriente constante de 35 mA/cm^2, y como electrolito soporte Na_2SO_4 25 mM y NaCl 25 mM debido a la presencia de ambos aniones en efluentes secundarios de plantas de tratamiento de agua residual (PTAR).

Los resultados obtenidos muestran que, al trabajar con ambos complejos sin aplicar densidad de corriente, la concentración de estos se mantiene prácticamente constante a lo largo de todo el experimento. Al aplicar densidad de corriente en el sistema para la electro-generación de H_2O_2, se observó que tras una hora de experimento la concentración de este reactivo en el foto-reactor fue de 45 ± 4 mg/L al trabajar con el complejo Fe(III)-EDDS y de 21 ± 4 mg/L al utilizar Fe(III)-NTA. Esta diferencia en la electro-generación de H_2O_2 se puede explicar por la diferencia en el valor de pH al cual se realizó el experimento (7,0 para Fe(III)-EDDS y de 4,7 para Fe(III)-NTA), ya que la producción de peróxido de hidrógeno aumenta con el aumento del valor de pH[1].

Durante estos experimentos se observó que la concentración del complejo Fe(III)-EDDS disminuye levemente a lo largo del experimento (~10%), debido al cambio en la especiación del complejo por el aumento del pH hacia el final del experimento (pH ~ 8,0)[2]. Por otro lado, la concentración del complejo Fe(III)-NTA se mantiene prácticamente constante durante todo el experimento, al igual que el pH (4,7).

Estos experimentos fueron realizados para la aplicación posterior del proceso fotoelectro-Fenton solar en efluentes secundarios de PTAR para la degradación de contaminantes de preocupación emergente.

Agradecimientos

Beca nacional de doctorado ANID 21202014, ANID, Subdirección de investigación aplicada concurso 2021 Tesis en el Sector productivo TDP210005, FONDECYT regular N°1200460, FONDECYT regular N°1210358 y FONDECYT regular N°1220077.

Referencias

(1) Panizza, M.; Cerisola, G. *Electrochim Acta* **2008**, *54* (2), 876–878.
(2) Clarizia, L.; Russo, D.; di Somma, I.; Marotta, R.; Andreozzi, R. *Appl Catal B* **2017**, *209*, 358–371

Marque su opción: 1. Presentación Oral **X** 2. Presentación Póster

Remoción de contaminantes de problemática emergente mediante Foto electro-Fenton solar en un reactor solar electroquímico raceway

Sebastián Campos[1], Javier Lorca[1], Jorge Vidal[1], Wendy Calzadilla[1], Carla Toledo-Neira[1], Mario Aranda[2], Sara Miralles-Cuevas[3], Alejandro Cabrera-Reina[3], Ricardo Salazar[1]

1Laboratorio de Electroquímica Ambiental (LEQMA), Departamento de Química de los Materiales, Facultad de Química y Biología, Universidad de Santiago de Chile (USACH). Chile.

2Laboratorio de Investigación en Alimentos y Medicamentos, Departamento de Farmacia, Facultad de Química y Farmacia, Pontificia Universidad Católica de Chile.

3 Programa Institucional de Fomento a la Investigación, Desarrollo e Innovación, Universidad Tecnológica Metropolitana, Ignacio Valdivieso 2409, Casilla 8940577, San Joaquín, Santiago, Chile.

sebastian.campos.m@usach.cl

Este trabajo propone la degradación de diferentes contaminantes de problemática emergente (CPEs) presentes en un efluente secundario de una planta municipal de tratamiento de aguas en un reactor solar electroquímico raceway (SEC-RPR) a escala de planta piloto, aplicando el proceso solar foto electro-Fenton (SPFE). El SEC-RPR está compuesto por una celda de filtro prensa acoplada al RPR. En primer lugar, la cuantificación y distribución del H_2O_2 generó un elevado número de radicales hidroxilo a alta densidad de corriente y con una distribución homogénea del oxidante en el RPR. Posteriormente, se realizó una caracterización completa del efluente secundario y terciario, identificando 29 CPE de diferentes clases, tales como, productos farmacéuticos, productos de cuidado personal, detergentes, plastificantes y pesticidas. El agua natural y un efluente secundario fueron enriquecidos con 100 µg L^{-1} de 7 CPEs para estudiar la degradación de estos compuestos por el proceso SPEF en un SEC-RPR. Entre los resultados obtenidos, se consiguió una eliminación superior al 96 y al 90% de 5 CPEs (progesterona, estradiol, ibuprofeno, diclofenaco y estrona), mientras que la sulfametazina y la carbamazepina se eliminaron en un 73, 37% y un 80, 66% tras 1 hora de tratamiento, respectivamente. Por otro lado, un efluente secundario que ya alcanzaba los estándares mínimos de carga orgánica establecidos por la normativa chilena fue tratado en un SEC-RPR aplicando diferentes procesos de oxidación avanzada electroquímica (EAOPs)[1,2]. Sin embargo, independientemente del tratamiento aplicado (SPEF, electro-Fenton y electro-oxidación/H_2O_2) fue posible reducir aún más el contenido orgánico e incluso mineralizar. Estos experimentos se realizaron a pH 3, con Na_2SO_4 0,05 mM, Fe^{2+} 0,05 mM y aplicando una densidad de corriente de 20 mA cm^{-2}. El proceso SPEF implementado en un SEC-RPR se presenta como una excelente alternativa para el tratamiento de aguas residuales municipales, debido a la gran superficie de contacto entre el efluente y la radiación UV, además de la generación continua y homogénea de H_2O_2, que permite producir radicales hidroxilo en solución, los cuales favorecen la degradación y mineralización de los contaminantes.

Agradecimientos

FONDECYT ANID 1220077

Referencias

1 A. Cabrera-Reina, S. Miralles-Cuevas, J.A. Sánchez Pérez, R. Salazar, Application of solar photo-Fenton in raceway pond reactors: A review, Science of The Total Environment, Volume 800,2021, 149653, ISSN 0048-9697,

2 Ricardo Salazar, Sebastián Campos, Javier Martínez, Francisca Luna, Abdoulaye Thiam, Mario Aranda, Wendy Calzadilla, Sara Miralles-Cuevas, Alejandro Cabrera-Reina, New development of a solar electrochemical raceway pond reactor for industrial wastewater treatment, Environmental Research, Volume 212, Part D, 2022, 113553, ISSN 0013-9351

Marque su opción: 1. Presentación Oral 2. Presentación Póster

SiELEC 2022
VIII Simposio Chileno de Electroquímica
23 al 25 de noviembre
Termas El Corazón
San Esteban, V Región

Determinación de Cr(VI) en presencia de Cr(III) por Voltamperometría de Adsorción utilizando diversos electrodos

Verónica Arancibia y Juan José Triviño
Departamento de Química Inorgánica y Analítica, Facultad de Ciencias Químicas y Farmacéuticas, Universidad de Chile,
Dr. Carlos Lorca Tobar 964, Independencia,
varancibia@ciq.uchile.cl

La contaminación de las aguas naturales con cromo puede ser causada por fuentes antropogénicas como el curtido de cuero, la producción de pigmentos, la industria de galvanoplastia y los residuos industriales líquidos, que contienen principalmente Cr(III) y/o Cr(VI). La toxicidad de estas dos formas difiere considerablemente, mientras Cr(III) es esencial para los mamíferos para la mantención de la glucosa y metabolismo de lípidos y proteínas, Cr(VI) es tóxico y cancerígeno, causando daño al hígado, congestiones pulmonares, vómitos y diarrea. La Organización Mundial de la Salud (OMS) y la Directiva de la Comunidad Europea (ECD) han establecido para el agua potable un límite de cromo total que no supere los 50 µg L^{-1}, mientras que para Cr(VI) no debe superar los 10 µg L^{-1}. Las técnicas electroanalíticas, en particular la Voltamperometría de *stripping* de adsorción (AdSV), son adecuadas para la determinación directa de Cr(VI) y Cr(III) sin separación previa.

En esta metodología, es necesaria la presencia de un ligando (L) que forme complejo con Cr(III), debido a que el Cr(VI) se reduce en la superficie del electrodo y se forma el complejo Cr^{III}-L, el cual posteriormente se reduce a Cr^{II}-L. En ausencia de ligando no se observa señal. Por otra parte, el mayor interferente en esta determinación es la presencia de Cr(III)[1]. Para eliminar esta interferencia, se ha reportado la presencia del ácido dietilen triamino pentaacético (DTPA). El propósito de este trabajo fue realizar la determinación en presencia de Morin (2', 3, 4', 5,7-pentahidroxiflavona), pero aplicando un selectivo potencial de acumulación para determinar solo Cr(VI) y otro potencial donde se suma la contribución de Cr(VI) y Cr(III) en disolución. Estas medidas se realizaron utilizando el electrodo de mercurio de gota colgante (HMDE), electrodo serigrafíado de nanotubos de carbono con película de bismuto, electrodo de carbono vítreo con película de bismuto y electrodo serigrafiado con nanopartículas de oro.

En una primera etapa se realizó el estudio en función del pH de la disolución, concentración de ligando óptima, potencial y tiempo de acumulación, utilizando HMDE. Luego de realizar el estudio, los parámetros obtenidos fueron: pH = 4.0-6.0; $C_{Morín}$ = 3.0 µmol L^{-1}, E_{ac} = -0,10 V, t_{ac} = 60 s. En estas condiciones se obtuvo un Límite de detección de 1.2 µg L^{-1} y un rango lineal hasta 25,0 µg L^{-1}. La repetibilidad para una disolución de 6.0 µg L^{-1} fue 3.1 % (n=6).

Para modificar el electrodo serigrafiado y el electrodo de carbono vítreo, se introdujeron individualmente en una celda que contenía 20,0 mL de Bi(III) 100,0 mg L^{-1} en tampón acetato 0,01 mol L^{-1} de pH 4,5, se conectó los electrodos y se aplicó un potencial de -0,80 V durante 300 s. En cambio el electrodo de carbono con nanopartículas de oro se utilizó sin modificar. Con estos electrodos, los parámetros fueron: pH = 4.5; $C_{Morín}$ = 1.8 µmol L^{-1}, E_{ac} = -0,70 V, t_{ac} = 60 s.

Finalmente se validó la metodología utilizando material de referencia y se aplicó al análisis de Cr(VI) en presencia de Cr(III) en agua de mar.

Agradecimientos

Los autores agradecen a ANID por el apoyo financiero bajo el Proyecto Fondecyt Regular N. 1211637 (VA).

Referencia

[1] V. Arancibia, E. Nagles, M. Gómez, C. Rojas, Int. J. Electrochem. Sci., (2012) 11444.

Marque su opción: 1. Presentación Oral 2. **Presentación Póster** [X]

SiELEC 2022
VIII Simposio Chileno de Electroquímica
23 al 25 de noviembre
Termas El Corazón
San Esteban, V Región

Obtención de PEDOT/nanopartículas de Níquel con vista a su aplicación electrocatalítica

Valentina Muñoz[1], F. Martinez-Rojas[1,2], Francisco Armijo[1,2,*]
[1]*Laboratorio Bioelectroquímica, Pontificia Universidad Católica de Chile*
[2] *Millennium Institute on Green Ammonia as Energy Vector (MIGA)*
Vicuña Mackenna 4860, Macul, Santiago, Chile.
Vdmunoz2@uc.cl; fjmarti2@uc.cl; jarmijom@uc.cl

El desarrollo de electrocatalizadores en la actualidad ha adquirido un importante rol debido a la creciente necesidad de encontrar nuevos métodos de producción, conversión y almacenamiento de energía limpia. Dichas demandas han fijado su atención en dispositivos electroquímicos para la generación de sistemas capaces de capturar CO_2 o reducir oxígeno [1].

El uso de polímeros conductores dentro de sistemas electrocatalíticos otorga variadas ventajas tales como baja densidad, flexibilidad, resistencia a la corrosión, forma y morfología fáciles de controlar, aumento de la conductividad, entre otros. El [poli (3,4-etilendioxitiofeno)] (PEDOT) es un polímero conductor que posee dichas propiedades eléctricas y mecánicas [2].

Con el fin de mejorar las características electroquímicas de los electrodos recubiertos con dichos polímeros se utilizan ampliamente las nanoestructuras. Para el caso particular de este estudio se utilizan nanopartículas de Ní (NpNi) las que aseguran una alta conductividad eléctrica, y una excelente actividad electrocatalítica hacia la oxidación de una amplia gama de compuestos pequeños, como la insulina, la glucosa y el metanol en medios alcalinos [3]. Como objetivo principal se tiene la obtención de un sensor PEDOT/NpNi con actividad electrocatalítica en moléculas como la tirosina y glucosa.

En la figura 1 se observa el efecto sinérgico que se produce cuando PEDOT y NpNi forman una estructura híbrida con un comportamiento electrocatalítico utilizando una molécula como sonda para su oxidación, en este caso glucosa.

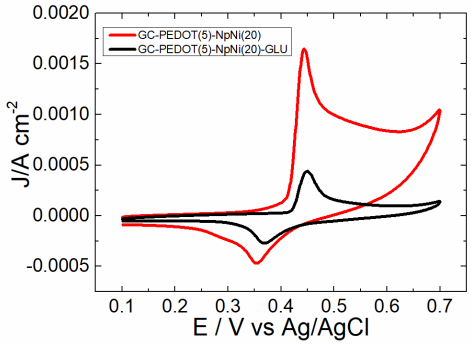


Figura1. Respuesta voltamétrica del sistema PEDOT/NpNi frente a oxidación de Glucosa 1mM en NaOH 0,1M a 100mV/s.

El proceso se optimizó buscando las condiciones ideales de obtención del material híbrido. Se concluye que el sistema PEDOT/NpNi es el mejor en vista que tanto su respuesta en corriente como su potencial de oxidación son mejores en comparación a sistemas modificados sólo con PEDOT ó NpNi los cuales muestran corrientes de pico mucho menores o inactividad electroquímica.

Agradecimientos
Proyecto Fondecyt 1190206.
F. M-R, Millennium Institute on Green Ammonia as Energy Vector MIGA, ANID/Millennium Science Initiative Program/ICN2021_023.
Fondequip EQM150101 y EQM150016.

Referencias

[1] Quaino, P, et al., *Advances in Physical Chemistry* **2011**, 2011, 1-14.
[2] Le, T. H., et al., *Polymers* **2017**, 9 (4), 150.
[3] Lu, L., et al., *Journal of Solid State Electrochemistry* **2018**, *22*(3), 825–833.

Marque su opción: 1. Presentación Oral 2. Presentación Póster X

SiELEC 2022
VIII Simposio Chileno de Electroquímica
23 al 25 de noviembre
Termas El Corazón
San Esteban, V Región

Degradación de contaminante emergente mediante procesos electroquímicos heterogéneos utilizando nanomateriales magnéticos como catalizador sostenible.

Catalina Santibañez[1], Natalia Hassan [2] y Abdoulaye Thiam[2]
[1]*Facultad de Ciencias Naturales, Matemática y Medio Ambiente, Las Palmeras 3360, Ñuñoa, Chile*
[2]*Programa Institucional de Fomento a la I+D+i, Ignacio Valdivieso 2409, San Joaquín, Chile, athiam@utem.cl*

Desarrollar tecnologías que permitan una correcta eliminación de los contaminantes emergentes y eviten su acumulación en los ecosistemas se ha convertido en un tema de gran interés. Por ello, los procesos basados en la reacción de Fenton asistida por tecnologías electroquímicas, conocidos como procesos electroquímicos de oxidación avanzada (EAOPs), han sido ampliamente estudiados. Los EAOPs más estudiados son los procesos Electro-Fenton (EF) y fotoelecto-Fenton (PEF), que se basan en la generación in situ de radicales hidroxilo altamente reactivos[1]. Son muy prometedores, pero aún tienen algunas limitaciones críticas, como la necesidad de acidificación a pH 3 para una operación óptima, la pérdida de catalizador de hierro soluble como hidróxido precipitado y la dificultad de reutilizar el catalizador. Las tecnologías electroquímicas heterogéneas que utilizan nanomateriales están emergiendo ahora como una de las alternativas más viables para una futura aplicación de estos procesos. La dificultad de la recuperación del catalizador puede superarse utilizando un campo magnético externo para la separación efectiva del catalizador magnético después del tratamiento y reutilizar el catalizador.

Este trabajo se centra en el desarrollo de nuevos materiales con propiedades fotocatalíticas y magnéticas para su uso como catalizadores sostenibles en los EAOPs basados en la reacción de Fenton. Se llevó a cabo la síntesis de hematita α-Fe_2O_3 por un método solvotermal, y MIL-100(Fe) y α-Fe_2O_3@MIL-100(Fe) por un método hidrotermal. Se caracterizó los materiales utilizando diferentes técnicas para determinar su composición, morfología, grupos funcionales y propiedades catalíticas. Las propiedades catalíticas se evaluaron determinando la cantidad de H_2O_2 acumulado con y sin catalizador como se puede ver en la figura 1.

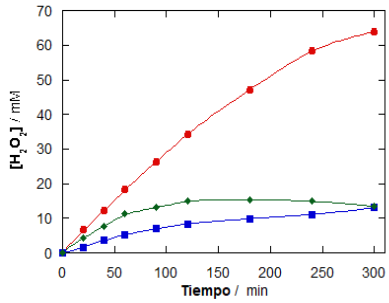


Figura 1: Acumulación de H_2O_2 durante la electrolisis de 100 mL de Na_2SO_4 50 mM utilizando DSA de IrO_2 y un cátodo de difusión de aire a pH 3 y 50 mA cm^{-2}. (●) sin catalzador, (♦) 20 mg L^{-1} α-Fe_2O_3 y (■) 0,5 mM $FeSO_4$.

La degradación del pesticida Asulam ha sido investigada mediante procesos EF y PEF utilizando diferentes nanomareriales magnéticas como catalizadores. El tratamiento de 100 mL de soluciones de Asulam con Na_2SO_4 50 mM se ha llevado a cabo en una celda abierta no dividida equipada con un ánodo de DSA (RuO_2) y un electrodo de difusión de aire como cátodo para la electrogeneración de H_2O_2. El rendimiento de cada tratamiento se evaluó mediante análisis por HPLC. El proceso PEF fue la tecnología más efectiva para la degradación del contaminante debido a la producción adicional de •OH. Se evaluó el efecto de algunos parámetros de operación relevantes.

Agradecimientos

Los autores agradecen a ANID (Chile) por el proyecto FONDECYT N° 1210343.

Referencias

[1] Z. Ye, GEM Shcukraft, A. L'Hermitte, Y. Xiong, E. Brillas, C. Petit, I. Sirés. Water Res. 184 (2020) 115986

Marque su opción: 1. Presentación Oral 2. Presentación Póster (X)

Obtención por diferentes técnicas electroquímicas de un Polímero Conductor y su efecto en la respuesta de un Inmunosensor

Erika Martínez[1], Francisco Armijo[1,2]

[1]*Laboratorio Bioelectroquímica, Pontificia Universidad Católica de Chile*
[2] *Millennium Institute on Green Ammonia as Energy Vector (MIGA)*
Vicuña Mackenna 4860, Macul, Santiago, Chile.
evmartinez1@uc.cl; jarmijom@uc.cl

Las Inmunoglobulinas (Ig), son anticuerpos flexibles, secretadas en las células plasmáticas frente a la respuesta del sistema inmune, con la capacidad de reconocer cuerpos extraños, ya sea virus o bacterias, denominados antígenos [1,2]. Existen 5 clases: IgA, IgD, IgE, IgM e IgG, siendo esta última la más abundante, representa el 85% de la composición del suero [1]. El reconocimiento de IgG en el suero humano ha permitido la detección y tratamiento de numerosas enfermedades infecciosas, como el botulismo, virus sincicial, entre otros [2]. Además, dentro de las estrategias para enfrentar el COVID-19 se han realizado estudios de IgG, para el desarrollo de vacunas frente a la respuesta contra el virus [3]. Por lo tanto, sigue aumentando el interés en el desarrollo de dispositivos capaces de detectar IgG de forma temprana. Las técnicas electroquímicas son una alternativa, ya que, a diferencia de otros métodos, éstas permiten la detección de analitos con pequeños volúmenes de muestras, poseen alta sensibilidad y selectividad [4].

Esta investigación tiene como principal objetivo la obtención de un polímero conductor y evaluar su efecto en el desarrollo de un inmunosensor electroquímico mediante la inmovilización de un anticuerpo específico de IgG (Ab-G), que se enlaza covalentemente con el polímero gracias a grupos carboxílicos disponibles en este.

En primer lugar, se realiza la electropolimerización del monomero 6-indol carboxílico. Luego, se realiza un estudio a distintos pH para optimizar la obtención del inmunosensor, determinando que el polímero conductor es más estable a pH entre 4,5 – 5,0. En tercer lugar, con una disolución de EDC/NHS se realiza la activación de los ácidos carboxílicos presentes en el polímero, para posteriormente inmovilizar el Ab-G y sobre éste, incubar el antígeno IgG para su detección y cuantificación. Las superficies obtenidas fueron caracterizadas por FESEM y AFT-IR. Por otra parte, se optimiza el tiempo de incubación del Ab-G y IgG, estableciendo como condiciones ideales, 2 y 1 hora respectivamente. Posteriormente, se evalúa la respuesta del inmunosensor obtenido, mediante voltamperometría de onda cuadrada (SWV) y espectroscopía de impedancia electroquimica (EIS).

Por último, la determinación de parámetros analíticos y cuantificación electroquímica de IgG, se obtiene tras realizar curvas de calibración por SWV y determinación en muestras de suero.

Agradecimientos

Proyecto Fondecyt 1190206. Millennium Institute on Green Ammonia as Energy Vector MIGA, ANID/Millennium Science Initiative Program/ICN2021_023.
Fondequip EQM150101 y EQM150016.

Referencias

[1] Betancourt, et al., (2006). Revista de la Facultad de Ciencias Básicas, 4 (2),42-49.
[2] N. Machado, et al., (2006). Infectio; 10(3): 186-197.
[3] M. Pifanon, et al., (2020). *Persistence of antibodies IgG to SARS-CoV2 in health care workers – Province of Buenos Aires.*
[4] S. Gómez-Biedma, et al., (2002). Rev. Diagn. Biol, 51(1).

Marque su opción: 1. Presentación Oral 2. Presentación Póster X

Sistemas Nano estructurados basados en Bloques de Construcción Molecular Peptídicos y Complejos MN4 para Promover la Reacción de Reducción de Oxígeno y Evolución de Hidrogeno.

Nayareth Vilches-Labbé[1], Laura Scarpetta [1], Rubén Oñate[1], Pablo Barrias[1], Ricardo Venegas[1], José H. Zagal[1], Francisco Mura[1], Alexis Aspee[1], Ingrid Ponce[1].
Universidad de Santiago de Chile
Avenida libertador Bernardo O'Higgins 3363, Estación Central, Santiago, Chile
Nayareth.vilches@usach.cl

Entre los dispositivos de energías alternativas más prometedores para enfrentar la crisis energética mundial, se encuentran los electrolizadores y celdas combustibles. En estos sistemas, tanto la reacción de evolución de hidrogeno (HER) llevada a cabo en electrolizadores, como la reacción de reducción de oxígeno molecular (RRO), llevada a cabo en celdas de combustible, son procesos de reducción multi-electrónicos y que sufren el fenómeno de la electrocatálisis. Entre las superficies catalíticas más utilizadas para llevar a cabo ambas reacciones se encuentran aquellas que contienen Platino (Pt). [1,2] Por este motivo, la construcción de superficies electródicas catalíticas, basadas en materiales alternativos al Pt, es uno de los principales objetivos de la ciencia de los materiales. [1]

Los sistemas de complejos MN4, como ftalocininas de hierro y cobato (FePc y CoPc), ancladas a monocapas orgánicas autoensambladas (SAMs) sobre superficies electródicas de oro, son una excelente plataforma experimental para estudiar y sintonizar las propiedades electrocatalíticas del sitio activo (Fe o Co) para RRO y HER. [1,2] De acuerdo con lo anterior, en este trabajo de investigación se realizó la construcción de SAMs peptídicos, L-$NH_2(AAK)_3M$, anclados sobre superficies electródicas de oro y funcionalizados con FePc y CoPc, Figura 1. Para esto, se sintetizaron sistemas peptídicos a partir de residuos aminoacídicos estratégicos que permitieron realizar el autoensamblaje de los péptidos sobre superficies electródicas de oro, y su posterior funcionalización con complejos MN4. En estos sistemas, Au(111)/péptido/MN4, se obtuvo la respuesta electrocatalítica para RRO y HER en un medio alcalino, observándose una mayor actividad en comparación a la obtenida para el sistema electrodico de MN4 adsorbido directamente sobre la superficie electródica, sistema Au(111)/MN4.

Palabras clave: Electrocatálisis, ORR, HER, SAMs, Péptidos, FePc, CoPc.

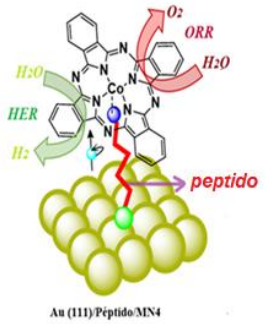


Figura 1. Representación esquemática de un electrodo Au (111), modificado con un SAMs peptídico funcionalizado con ftalocianina de Cobalto.

Agradecimientos

Fondecyt Regular 1211351, 1190881, 1221798, Fondecyt Iniciación N°11220963, Proyecto Anillo ACT 192175.

Referencias

1.Vojislav R.y col, Nature Materials, 2017,16, 57-69.
2. C. Gutiérrez-Ceron et al., Electrochimica. Acta, vol. 327,134996, 2019.

Marque su opción: 1. Presentación Oral 2. Presentación Póster X

Desarrollo de un Inmunosensor Electroquímico para Insulina

Pablo Encalada[1], Francisco Armijo [1,2,*]
[1]*Laboratorio Bioelectroquímica, Pontificia Universidad Católica de Chile*
[2] *Millennium Institute on Green Ammonia as Energy Vector (MIGA)*
Vicuña Mackenna 4860, Macul, Santiago, Chile.
psencalada@uc.cl;jarmijom@uc.cl

En la actualidad el auge de enfermedades como la diabetes mellitus tienen a la comunidad científica en alerta, esta enfermedad se produce por una combinación entre la deficiencia en la secreción de insulina y en el receptor especifico de esta hormona, que como consecuencia desencadena una hiperglicemia descontrolada que perturba el metabolismo de otros nutrientes como las proteínas y grasas, desestabilizando aún más nuestro organismo [1]. Algunas consecuencias de esta enfermedad son ceguera, pérdida de peso y amputación de extremidades, por lo que lograr determinar la glucosa o insulina en sangre es vital para prevenir o controlar esta enfermedad [2].

En este contexto la utilización de los polímeros conductores como el polietilendioxitiofeno (PEDOT) y la polidopamina (PDA) han sido considerados como un material adecuado por sus propiedades de biocompatibilidad, estabilidad, bajo costo y afinidad con el elemento de bioreconocimiento, esta última la más importante la cual ocurre por los grupos catecoles presentes en la PDA, los que son susceptibles a reaccionar con aminas y grupos tioles a través de reacciones de Michael o Schiff, presentes en la estructura de los anticuerpos para una adecuada inmovilización [3-6].

En resumen, se pretende obtener un transductor de estructura híbrida, para eso se realizan dos electropolimerizaciones, la primera es obtener PEDOT que permite una superficie de soporte y sobre esta efectuar una segunda electropolimerización con dopamina, para obtener un electrodo PEDOT/PDA. Una vez obtenida esta estructura híbrida sobre el electrodo de trabajo se realiza la etapa de inmovilización del anticuerpo monoclonal antiinsulina (Ab-In), el que queda inmovilizado en la superficie de esta estructura híbrida. Finalmente se comprueba la efectividad de nuestro biosensor sometiéndolo a pruebas con suero sanguíneo humano que contiene insulina, para posteriormente detectarla y cuantificarla por métodos electroquímicos, por ejemplo, Voltametría cíclica (VC) y espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS).

Agradecimientos
Proyecto Fondecyt 1190206. Millennium Institute on Green Ammonia as Energy Vector MIGA, ANID/Millennium Science Initiative Program/ICN2021_023.
Fondequip EQM150101 y EQM150016.

Referencias

[1] M. Sperling, et al., Pediatric Endocrinology, 19 (2014) 846–900.
[2] A. Kharroubi. Diabetes mellitus: The epidemic of the century. World Journal of Diabetes. 6(6) (2015) 850-867.
[3] C. Sabu, et al., Advanced biosensors for glucose and insulin. Biosensors and Bioelectronics. 241(2019)111-201.
[4] R. Salgado, et al., Optimization of dopamine determination based on nanowires PEDOT/polydopamine hybrid film modified electrode. Journal of Applied Electrochemistry, 44 (2014) 1289-1294.
[5] F. Branzoi, V. Branzoi, The Electrochemical Behaviour of PEDOT Film Electrosynthesized in Presence of Some Dopants. Open Journal of Organic Polymer Materials,5 (2015) 89-102.
[6] K. Xiong, et al., Facile immobilization of vascular endothelial growth factor on a tannic acid- functionalized plasma-polymerized allylamine coating rich in quinone groups. Royal Society of Chemestry,6 (2016) 17188-17195.

Marque su opción: 1. Presentación Oral 2. Presentación Póster X

Electro-síntesis de agentes fototérmicos y magnéticos para el tratamiento de cáncer de mama

Daniela F. Báez[1], Soledad Bollo [2], Claudia Yáñez[2], Marcelo Kogan[2], Cristina Mayorga[3], Lorena Lobos[3]

[1]Instituto de Investigación Interdisciplinaria, Universidad de Talca, Avenida Lircay S/N, Talca, Chile. [2]Facultad de Ciencias químicas y Farmacéuticas, Universidad de Chile, Olivos 1007, Independencia, Santiago, Chile. [3]Centro de Medicina Regenerativa, Facultad de Medicina Clínica Alemana, Universidad del Desarrollo, Avenida La Plaza 680, Las Condes

daniela.baez@utalca.cl

El cáncer de mama es una enfermedad de elevada frecuencia y ocupa el segundo lugar en términos de mortalidad a nivel nacional y primero a nivel global en mujeres [1]. En Chile se espera que empeore producto de la pandemia por COVID-19 debido a diagnósticos tardíos y retraso en exámenes preventivos. Dentro de los tratamientos se incluyen la mastectomía, radioterapia y quimioterapia. No obstante, son ineficaces en estados avanzados y algunos generan severos efectos adversos [2].

En este contexto, desarrollar nuevas estrategias terapéuticas representa una necesidad fundamental a nivel regional, nacional y global. En este sentido, la terapia fototermal surge como una promisoria alternativa terapéutica, ya que el calor generado localizadamente por radiación infrarroja sobre agentes fototermales guiados específicamente al tejido dañado, puede inducir la muerte celular tumoral por hipertermia [3].

En este trabajo el objetivo fue utilizar técnicas electroquímicas para sintetizar microtubos en base a derivados de grafeno y hierro, que presenten propiedades fototérmicas y magnéticas sobre modelos 3D de células cancerígenas. Para ello se utilizó voltametría cíclica para reducir y depositar óxidos de grafeno sobre un molde tubular de 5 x 10 µm, que otorga la forma a las microestructuras, y técnicas galvanostaticas para la reducción y deposición de hierro. Los microtubos sintetizados y liberados del molde, fueron caracterizados posteriormente por microscopia electrónica de barrido (SEM), análisis elemental (EDX), difracción de rayos X (DRX) y espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS). La capacidad fototérmica fue evaluada midiendo la temperatura de distintas diluciones del stock, al ser irradiadas con un láser infrarrojo de 808 nm. El efecto citotóxico fue evaluado en células tumorales, en modelos de cultivo 3D de cáncer de mama. Los resultados por SEM mostraron una morfología tubular de 13 x 4.5 µm de dimensión con una capa externa homogénea correspondiente a óxidos de grafeno reducidos y una capa interna maciza de hierro. Los resultados por EDX, DRX y XPS mostraron que los microtubos se componen principalmente de óxidos de grafeno reducidos (2θ = 26.50°), y hierro metálico (2θ = 46.1°). Con capacidad fototérmica alcanzando hasta 39 °C en medio celular DMEM tras 20 minutos de irradiación. Por otro lado, mediante microscopía óptica fue posible observar la disminución significativa del tamaño de los tumoroides al usar una alícuota directa desde el stock, en comparación cuando se usa dilución del stock cien veces menor.

Agradecimientos

Fondecyt 11200416, Fondecyt 1211223, Fondequip EQM170141, Fondef ID21I10210, Fondap 15130011.

Referencias

[1] Sung, H. et al. Cancer J. Clin. 71, 209–249 (2021).
[2] Mutebi, M. et al. Cancer 126, 2365–2378 (2020).
[3] Kadkhoda, et al. Life Sci. 298, 120499 (2022).

Marque su opción: 1. Presentación Oral 2. Presentación Póster X

Desarrollo de un sensor electroquímico nanoestructurado de FeGO para la determinación simultánea de BPA y BPS

Samuel Piña[1], Pamela Sepúlveda[2,3], Alejandra García-Garcia[4] y Carla Toledo-Neira[1], Ricardo Salazar[1]
[1]Laboratorio de Electroquímica del Medio Ambiente, LEQMA, Facultad de Química y Biología, Universidad de Santiago de Chile, [2] Departamento de Física, Universidad de Santiago de Chile, [3]Centro para el desarrollo de Nanociencia y Nanotecnología, CEDENNA, [4]Laboratorio de Síntesis y Modificación de Nanoestructuras y Materiales Bidimensionales, Centro de Investigación en Materiales Avanzados S.C., Unidad Monterrey.
samuel.pina@usach.cl

En este trabajo, electrodos de carbono vítreo fueron modificados mediante "drop coating" con una nanoestructura de óxido de grafeno (GO) y nanopartículas de hierro sintetizadas usando ferrita de cobalto como precursor para el desarrollo de una metodología electroanalítica que permite la determinación simultánea de Bisfenol A (BPA) y Bisfenol S (BPS).

Entre los principales resultados obtenidos, se estudió la respuesta electroquímica de BPA y BPS obtenida por voltametría cíclica frente a electrodos modificados con GO, ferrita y FeGO sintetizado mediante diferentes concentraciones de precursor de hierro. Es posible observar que la señal faradaica más sensible y mejor resuelta para ambos analitos es la señal obtenida con el electrodo modificado con FeGO sintetizado con 1.5M de precursor de hierro, obteniendo una señal anódica resuelta para ambos analitos y con una intensidad de corriente 3.5 veces mayor para BPA (E_{pico} 0.46 V) y 2.1 veces mayor para BPS (E_{pico} 0.79 V), comparada con la misma respuesta analítica obtenida con un electrodo de carbono vítreo sin modificar.

Entre otros resultados adicionales obtenidos, se encuentra la medición del área electroactiva de los electrodos, donde se puede observar un aumento del área electroactiva al modificar los electrodos con GO (0.593 cm^2), ferrita (0.827 cm^2), obteniendo las mayores áreas al modificar con el material híbrido de FeGO 1.5M de precursor (1.132 cm^2), logrando aumentar 3.4 veces el área electroactiva respecto al electrodo de carbono vítreo sin modificar. También se han realizado estudios para dilucidar el mecanismo de transporte del analito, comprobando un mecanismo de transporte difusional que permitiría la cuantificación del analito mediante metodologías electroquímicas. Finalmente se realizaron estudios de pH utilizando buffer fosfato (pH 6.0 – 7.4) como electrolito soporte, donde se logró establecer que a pH 7.4 se obtienen señales resueltas para la determinación simultánea de ambos analitos.

Finalmente, los electrodos modificados se aplicaron en la determinación de BPA y BPS en leche y bebidas lácteas como leche, leche en polvo, fórmula infantil y leches vegetales, obteniendo mejores cifras analíticas que con técnicas clásicas como HPLC.

Agradecimientos

Proyecto DICYT USACH 022142TN_POSTDOC, FONDECYT REGULAR N° 1201978 y N° 1220077, Proyecto FAPESP 13113-4

Referencias

[1] Zhang, Y., Lei, Y., Lu, H., Shi, L., Wang, P., Ali, Z., Li, J., 2021. Electrochemical detection of bisphenols in food: A review. Food Chem. 346, 128895. https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2020.128895

Marque su opción: 1. Presentación Oral 2. X Presentación Póster

SiELEC 2022
VIII Simposio Chileno de Electroquímica
23 al 25 de noviembre
Termas El Corazón
San Esteban, V Región

Obtención de nanopartículas de oro ordenadas y soportadas por vía electroquímica sobre PEDOT, con vista a su uso como soporte para la modificación covalente de anticuerpos selectivos al virus IPN.

Isabeau Figueroa Jara[1] y Loreto Hernández Diaz[1]
[1] *Laboratorio de Electroquímica, Facultad de Ciencias, Universidad de Valparaíso*
Avenida Gran Bretaña 1111, Playa Ancha, Valparaíso,
loreto.hernandez@uv.cl

Chile es el segundo mayor país productor y exportador de salmones a nivel mundial[1], por lo que esta industria genera grandes beneficios económicos. De igual forma esta industria se puede ver afectada por la presencia del virus de la necrosis pancreática infecciosa (IPNV), el cual se distribuye ampliamente alrededor del mundo y cuyos principales hospederos son los salmónidos.

Existe evidencia del uso de biosensores en base a polímeros conductores para la detección de diferentes tipos de virus con resultados favorables. Como por ejemplo, para la detección del virus H1N1[2], e incluso para la detección del virus IPN[3]. Siendo, sin embargo, el mayor problema la compleja reproducibilidad de estos. Por esta razón y según estos antecedentes, se propone la optimización de un biosensor que mejore la reproducibilidad en su obtención y las cifras de mérito respectivas. La metodología consiste en la electro-obtención de nanopartículas de oro de forma ordenada sobre una superficie delgada y homogénea del polímero conductor PEDOT, mediante el uso de una plantilla mesoporosa de dióxido de silicio (SiO_2), que también se obtiene por vía electroquímica.

Los primeros resultados obtenidos fueron la optimización de la capa homogénea de PEDOT sobre electrodos de FTO. Esto se realizó electro-sintetizando PEDOT mediante pulsos crono-amperométricos, a diferentes tiempos y ciclos de ejecución.

La comparación de las respuestas electroquímicas (figura 1-B) indicó que una electro-obtención de 2 pulsos crono-amperométricos a 1.4V de 8 segundos, era el tiempo adecuado para obtener una capa delgada, pero de igual forma conductora.

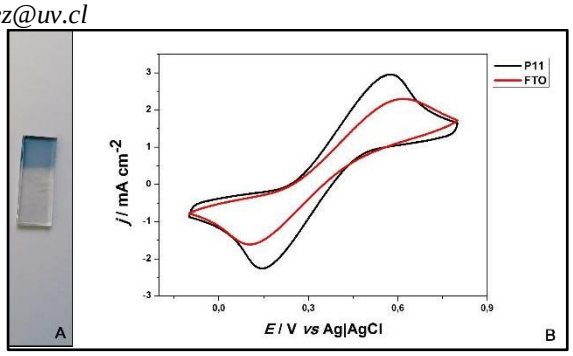


Figura 1. Electrodo modificado con PEDOT (A), comparación de las respuestas de la cupla ferroceno del electrodo con PEDOT (P11) respecto del electrodo descubierto (FTO) mediante VC (B).

Actualmente el trabajo se ha enfocado en la obtención y optimización del *template* mesoporoso de SiO_2. Esta optimización contempla encontrar tanto el potencial como los tiempos adecuados para su formación, que permitan a futuro la electrodeposición de oro en los nanocanales de la plantilla mesoporosa. Así finalmente se proyecta sobre esta plantilla anclar los anticuerpos específicos para el virus IPN sobre las nanopartículas y probar su eficiencia frente al virus, midiendo las cifras de mérito de este nuevo biosensor.

Agradecimientos

Los autores agradecen al proyecto Fondecyt 1221140

Referencias

1 FAO, *El Estado de la pesca y la acuicultura muldial, SOFIA 2020*, 2020.
2 W. Hai, T. Goda, H. Takeuchi, S. Yamaoka, Y. Horiguchi, A. Matsumoto and Y. Miyahara, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2017, **9**, 14162–14170.
3 S. G. Chavan, A. K. Yagati, M. Mohammadniaei, J. Min and M. H. Lee, *Anal. Chem.*, 2019, **91**, 5841–5849.

Marque su opción: 1. Presentación Oral 2. Presentación Póster X

Biosensor amperométrico para el virus IPN.

Loreto Hernández Diaz[1], Yoanna Eissler[2]
[1] *Laboratorio de Electroquímica, Facultad de Ciencias, Universidad de Valparaíso*
[2] *Laboratorio de Virología, Facultad de Ciencias, Universidad de Valparaíso*
Avenida Gran Bretaña 1111, Playa Ancha, Valparaíso,
loreto.hernandez@uv.cl

El virus de la necrosis pancreática infecciosa (IPN) que afecta principalmente a las diferentes especies de salmón es uno de los patógenos más ampliamente distribuidos alrededor del mundo, representando un serio problema para los productores artesanales y la industria salmonera en general. La mortalidad va desde el 10% al 100% de la producción e inclusive, aquellos peces que logran sobrevivir al virus, pueden ser portadores inactivos, volviendo a reinfectar y expandir el patógeno a nuevas crías de salmón. Por lo tanto, es de importancia contar con métodos que permitan identificar al virus en animales infectados con el objeto de considerar las medidas adecuadas para evitar su propagación, reducir las pérdidas por mortalidad y la eliminación de peces positivos.

Luego de la manifestación del efecto citopático, el agente se identifica específicamente mediante métodos inmunológicos. La dificultad de este método radica principalmente en el elevado número de días que se requiere hasta la obtención de resultados positivos, a menudo más de una semana.

A través de este trabajo de investigación se plantea desarrollar un biosensor electroquímico[1,2], ultrasensible a bajas concentraciones del virus en salmón, que además cuente con las ventajas por sobre los métodos inmunológicos, al ser un ensayo económico, selectivos, de fácil y rápida lectura, entregando resultados verificables en peces que aún no presentan la etapa más aguda de la infección o son portadores inactivos de este. Para cumplir este propósito, se plantea trabajar con electrodos de bajo costo (ITO-PET), que serán recubiertos con polímeros conductores (CPs), modulando electroquímicamente al cambiar las condiciones de electropolimerización, la rugosidad de las superficies. Aquellos CPs que presenten la menor rugosidad y altas respuestas electroquímicas, serán candidatos para ser modificados con nanopartículas metálicas de Au y Ag (AuNPs and AgNPs). El mecanismo de incorporación de las NPs sobre las superficies electródicas, será por medio de un *template* mesoporoso de SiO_2 electrosíntetizado sobre las superficies poliméricas. Este *template* permitirá luego actuar de plantilla para poder guiar el tamaño de las NPs electrosíntetizadas en su interior, además de establecer un alto grado de orden de su distribución en la superficie, asegurando una mayor reproducibilidad y baja variabilidad entre electrodos, una vez que se ha extraído el *template*. Actualmente nuestro grupo de laboratorio ha estado trabajando con diferentes polímeros y nanopartículas metálicas para anclar el virus. Nuestro trabajo se ha enfocado en la segunda parte del proyecto, que implica el aislamiento del anticuerpo monoclonal selectivo al segmento VP2 presente en el virus, que permitirá desarrollar el sensor selectivo. Este aislamiento ya ha sido realizado exitosamente en el laboratorio de virología, lo que nos permite ahora evaluar diferentes métodos para inmovilizar covalentemente el anticuerpo a las nanopartículas de oro y plata, metodologías que están siendo optimizadas en la actualidad.

Agradecimientos

Los autores agradecen al proyecto Fondecyt 1221140.

Referencias

1. L.A. Hernández, F. Martín, E. Berrios, G. Riveros, D.M. González, E. González, S. Lizama, F. Hernández, Arabian Journal of Chemistry, 13 (2020) 8758-8767.
2. L.A. Hernández, M.A. del Valle, F. Armijo, Biosensors and Bioelectronics, 79 (2016) 280-287.

Marque su opción: 1. Presentación Oral 2. Presentación Póster

SiELEC 2022
VIII Simposio Chileno de Electroquímica
23 al 25 de noviembre
Termas El Corazón
San Esteban, V Región

Electrosíntesis y caracterización de bioánodo de PEDOT-Bacteria vía producción de bio-Pd con vista a su uso en MFC

Matías Luengo[1] y Loreto Hernández[1]
[1] *Laboratorio de Electroquímica, Facultad de Ciencias, Universidad de Valparaíso*
Av. Gran Bretaña 1111, Playa Ancha, Valparaíso, Chile
Loreto.hernandez@uv.cl

Debido a la crisis climática generada por los combustibles fósiles es que se buscan alternativas más sustentables para cumplir con la demanda actual. Las celdas combustibles bacterianas (MFC) son una tecnología que emplea bacterias como biocatalizadores en la oxidación de materia orgánica, proceso en el cual un electrodo captura los electrones intercambiados para generar electricidad. Pese a ser prometedora, esta tecnología no compite con la potencia de fuentes tradicionales, por lo que actualmente los esfuerzos para mejorar la eficiencia se centran en buscar nuevas cepas de bacterias y materiales, siendo esto último en lo que se centró esta investigación.

La optimización del material que sirva como bio-ánodo, se enfocó en mejorar la obtención del biofilm, ya que este es el que actúa como centro de anidación y oxidación de materia orgánica por medio de las bacterias. Grupos de investigación del área de la biología reportaron una inusual atracción de la bacteria *Escherichia coli* con concentraciones pequeñas de sales de Pd (Na_2PdCl_4), biosintetizando Pd^0 durante este proceso. A su vez la experiencia de nuestro grupo de trabajo ha permitido corroborar que la modulación de la porosidad de polímeros conductores como PEDOT, puede ser manipulada electroquímicamente con diferentes electrolitos de soporte, generando una mayor área efectiva de trabajo. Por esta razón se propuso la modificación de electrodos de ITO con PEDOT y sales de Pd, mejorando la porosidad y atrayendo a las bacterias debido a la oclusión de las sales de Pd en la superficie polimérica. La generación de mayor superficie efectiva permite que las colonias de *E. coli* aniden en su superficie, formando eficientemente un biofilm. Estos electrodos fueron utilizados en MFC con un tiempo de incubación de 2 días y luego la medición de la potencia del sistema en potencial de circuito abierto (OCP) por 72 horas, encontrándose que la potencia máxima alcanzada fue de 515 mW cm^{-2} tras 72 horas de medición en OCP (figura 1). Las proyecciones de este trabajo se enfocarán en mediciones a tiempos más largos ya que la potencia alcanzada es comparable a lo reportado en bibliografía, pero solo utilizando un método de modificación por vías electroquímicas, lo que lo hace sencillo, reproducible, rápido y barato, haciéndolo altamente competitivo.

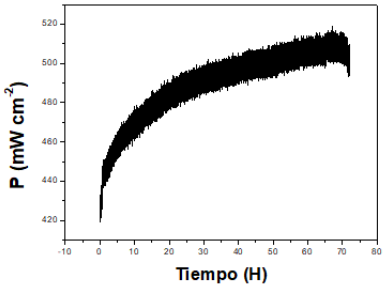


Figura 1: potencia de la MFC a 1000 Ω por 72 h en OCP.

Agradecimientos

Los autores agradecen al proyecto Fondecyt 1221140.

Referencias

(1) K, N.; Rout, C. S. *RSC Adv.* **2021**, *11* (10), 5659–5697.
(2) Logan, B. E.; Hamelers, B.; Rozendal, R.; Schröder, U.; Keller, J.; Freguia, S.; Aelterman, P.; Verstraete, W.; Rabaey, K. *Environ. Sci. Technol.* **2006**, *40* (17), 5181–5192.

Marque su opción: 1. Presentación Oral 2. Presentación Póster X

Síntesis y optimización de nanopartículas de plata con vista a su uso como biosensor de virus IPN.

Susy Lizama[1], Loreto Hernández [1].
[1] *Laboratorio de Electroquímica, Facultad de Ciencias, Universidad de Valparaíso*
Av. Gran Bretaña 1111, Playa Ancha, Valparaíso, Chile.
Loreto.hernandez@uv.cl

El virus de la necrosis pancreática infecciosa (IPNV) es un virus de ARN de doble cadena sin envoltura que produce una enfermedad contagiosa aguda principalmente en salmones, siendo uno de los patógenos más ampliamente distribuidos en el mundo, presentando un gran problema para los productores artesanales y la industria del salmón, perdiéndose entre un 10 a 100% de la población de peces de crianza. A nivel regional dentro de Latinoamérica, Chile al ser el segundo país con mayor producción y exportación en el mundo se ve fuertemente afectado económicamente debido a la presencia de este virus[1].

Algunas de las técnicas más utilizadas para la detección de virus son: el aislamiento de virus en cultivos celulares, las técnicas ELISA y microscopía electrónica de epifluorescencia. Estas tienen desventajas y limitaciones en términos de tiempos de ensayo, volumen de muestra y dificultad para distinguir entre serotipos.

Los métodos electroanalíticos pueden ser un potencial enfoque que permita la creación y desarrollo de un biosensor que sea ventajoso sobre otras técnicas. Los científicos se han interesado en la búsqueda de nuevos materiales que permitan aumentar las respuestas electroquímicas, mejorar cifras de mérito y potenciar la biocompatibilidad selectiva de biosensores de última generación, como son: nanopartículas (NPs) metálicas u óxidos metálicos, grafeno, carbono, entre otras.

Paralelamente los polímeros conductores (PCs) han demostrado resultados prometedores en el área de los biosensores para virus, debido a la posibilidad de modular du morfología controlando las condiciones de síntesis, específicamente el uso de NPs de Ag y PCs han demostrado tener resultados promisorios en el área de biosensores.

A partir de estos antecedentes y la experiencia de nuestro grupo de investigación -obtención de PCs nanoestructurados mediante una plantilla mesoporosa de SiO_2[2]- se ha planteado la obtención de electrodos modificados con poli-*o*-fenilendiamina (POPD) que posean NPs de Ag ordenadas mediante el uso de esta plantilla, método que nunca se ha utilizado con este fin, proyectado mejoras en las cifras de mérito y reproducibilidad en los métodos de fabricación y modificación de electrodos.

Los resultados hasta la fecha indican que una ventana de potencial entre 1,4V y -0,3V permite la polimerización exitosa de POPD sobre electrodos de ITO. Actualmente se trabaja en los tiempos de optimización del *template*, encontrando que tiempos de 6 segundos a -1.4V permiten obtener una plantilla adecuada, sin embargo aún se encuentra en proceso de estudio.

Agradecimientos

Los autores agradecen al FONDECYT 1221140.

Referencias

1 H. M. Munang'andu, S. Mutoloki and Ø. Evensen, *Developmental & Comparative Immunology*, 2014, **43**, 184–196.
2 L. A. Hernández, M. A. del Valle, F. R. Díaz, D. J. Fermin and T. A. G. Risbridger, *Electrochimica Acta*, 2015, **166**, 163–167.

Marque su opción: 1. Presentación Oral 2. Presentación Póster X

Reactores Electroquímicos Microbianos Como Alternativa Sustentable para el Tratamiento de Nitrógeno en Sistemas Costeros y Marinos

María José De La Fuente[1,2,3], Rodrigo De la Iglesia [1,2] y Ignacio T. Vargas[1,2,3,4]
[1]Pontificia Universidad Católica de Chile, [2]Centro MERIC, [3]Centro de Desarrollo Urbano Sustentable (CEDEUS), [4]Consorcio Tecnológico del Agua ($COTH_2O$)
Av. Vicuña Mackenna 4860, Macul. Santiago, Chile
itvargas@ing.puc.cl

Los ecosistemas marinos costeros del mundo han sido utilizados durante muchos años como receptores de residuos industriales con altas concentraciones de nitrógeno, generando la eutrofización de estos ambientes. En este contexto, las tecnologías electroquímicas microbianas han comenzado a ganar atención por su costo-efectividad en la remoción de nitrógeno y materia orgánica, utilizando la capacidad metabólica de microorganismos electroquímicamente activos (MEA) capaces de interactuar con un electrodo (i.e., ánodo/cátodo) en un reactor bioelectroquímico (1).

La aplicación de un sobrepotencial a un electrodo se ha convertido en una técnica de enriquecimiento microbiano sostenible y eficaz. En primera instancia, se evaluó la aplicación de sobrepotenciales a un electrodo como una técnica efectiva de enriquecimiento de metabolismos microbianos desde un inóculo de agua de mar natural (2). Luego, mediante experimentos bioelectroquímicos con celdas de tres electrodos, se demostró que aplicando -260 mV (vs. Ag/AgCl) al electrodo de trabajo, es posible enriquecer significativamente el establecimiento de microorganismos desnitrificantes (3). Tomando estos resultados, se desarrolló un nuevo diseño de reactor bioelectroquímico de dos cámaras, capaz de remover materia orgánica y hacer nitrificación en la cámara anódica y denitrificación en la catódica (4). En este caso, y a diferencia de reactores similares reportados en la literatura, el enriquecimiento microbiano en los electrodos se llevó a cabo mediante la aplicación de sobrepotenciales en agua de mar natural, sin la necesidad de uso de medio de cultivo.

Los reactores bioelectroquímicos mostraron una densidad de corriente máxima de 0.9 A m^{-3} y una tasa de remoción de 7.5 mg $NH4^{+}$-N $L^{-1}d^{-1}$ y 99.5 mg $L^{-1}d^{-1}$ para el carbono orgánico total (COT) (4). Las remociones observadas de amonio y COT fueron 96.2% y 68.7%, respectivamente. Los resultados de remoción de nutrientes (i.e., amonio, nitrato, nitrito y COT) y la caracterización microbiológica (i.e., *next-generation sequencing* del gen 16S rRNA y microscopía FISH) mostraron que los reactores operados con un potencial fijo en -260 mV (vs. Ag/AgCl) enriquecieron significativamente microorganismos nitrificantes en el ánodo y denitrificantes y plantomicetes en el cátodo (4). Un factor observado y relevante en la selección electroquímica fue que este enriquecimiento no aumentó el número total de microorganismos en las biopelículas de los electrodos, sino que controló su composición (4). Así, este trabajo muestra por primera vez el uso de esta estrategia electroquímica para enriquecer microorganismos nitrificantes y denitrificantes, acelerando el proceso de puesta en marcha de un reactor bioelectroquímico diseñado para la remoción de nitrógeno y carbono en el agua de mar.

Agradecimientos
Los autores de este trabajo agradecen el financiamiento de FONDECYT proyectos 1201134, 1181326, CEDEUS centro ANID /FONDAP/15110020, Proyecto CORFO 14CEI2-28228.

Referencias

(1) De La Fuente et al., (2022a). Int. J. Environ. Res. Public Health 2022, 19(4), 2411; https://doi.org/10.3390/ijerph19042411

(2) De La Fuente et al., (2020). Materials, 13(10), 2327; https://doi.org/10.3390/ma13102327

(3) De La Fuente et al., (2021). Journal of Environmental Chemical Engineering. http://dx.doi.org/10.1016/j.jece.2021.105604

(4) De La Fuente et al., (2022b). Journal of Environmental Management. Volume 323, 2022,116294. ISSN 0301-4797. https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2022.116294

Marque su opción: 1. Presentación Oral 2. Presentación Póster X

Catalizador de molibdeno y grafeno para la reacción de evolución de hidrógeno

Bastián Ulloa, Jessica Honores, Mónica Ortiz, Galo Ramírez, Mauricio Isaacs.
Facultad de Química y de Farmacia, Departamento de Química Inorgánica, Pontificia Universidad Católica de Chile. Vicuña Mackenna 4860, Macul - Santiago, Chile. Centro de Investigación en Nanotecnología y Materiales Avanzados CIEN UC
Bastian.ulloa@uc.cl

La producción de hidrógeno como vector energético de alta densidad surge como una alternativa prometedora y sostenible para almacenar recursos energéticos intermitentes que provienen de las fuentes renovables. La síntesis de electro-catalizadores en base a disulfuro de molibdeno y óxido de grafeno es una alternativa sustentable para la producción de hidrógeno, con un enfoque alternativo a lo convencional, se utilizaron precursores y métodos, menos nocivos para el ambiente. La síntesis del electro-catalizador fue realizada por el método solvotermal y el método de microondas, con el objetivo de comparar la eficacia de ambos procesos de síntesis. Los precursores iniciales fueron reemplazos por otros para mejor los métodos sintéticos, como por ejemplo, tiourea en remplazo de ácido sulfhídrico y molibdato de amonio en lugar de tetratiomolibdato de amonio, además la incorporación de grafeno oxidado reducido (en adelante rGO) como aditivo catalítico que favorece la exposición de las caras catalíticas del MoS_2 Las caracterizaciones espectroscópicas realizadas (IR y Raman) para identificar el MoS_2 sintetizado, muestran resultados de acuerdo a lo esperado, identificando las señales características del MoS_2, realizados por ambos métodos de síntesis. La Figura 1 muestra la caracterización electroquímica de MoS_2 por ambas síntesis. Los resultados muestran para la síntesis solvotermal un sobrepotencial de η_{10} = 207 mV y para la síntesis microondas η_{10} = 160 mV una diferencia de 47 mV entre ambos métodos. Esta diferencia se debe, en parte, a la proporción de grafeno utilizado, ya que para el método hidrotermal la carga de grafeno fue de un 5% mientras que para la del microondas fue de un 1% en base a la masa de molibdato, además, el método de síntesis podría indicar que la ruta microondas proporciona una mayor formación de facetas catalíticas resultando de mejor rendimiento en comparación a su contraparte hidrotermal. Estos resultados se pueden proyectar hacia la sustitución de metales preciosos en la tecnología PEM

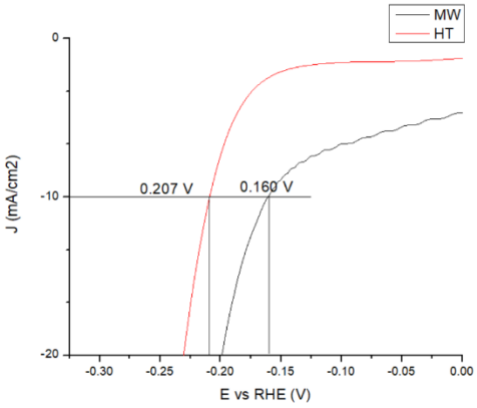


Figura 1: LSV de MoS_2 en 0,5 M de H_2SO_4 en atmósfera de Ar para ambos métodos

Agradecimientos

FONDECYT 1221179, Millennium Institute on Green Ammonia as Energy Vector ICN2021_023

Referencias

Benck, J. D., Hellstern, T. R., Kibsgaard, J., Chakthranont, P., & Jaramillo, T. F. (2014,). Nanomaterials. ACS Catalysis, 4(11), 3957-3971.

Xie, J., Zhang, H., Li, S., Wang, R., Sun, X., Zhou, M., Zhou, J., Lou, X. W. D., & Xie, Y. (2013). Advanced Materials, 25(40), 5807-5813.

Habte, A. T., & Ayele, D. W. (2019, 15 agosto). Advances in Materials Science and Engineering, 2019, 1-9.

Li, X., Zhang, C., Xin, S., Yang, Z., Li, Y., Zhang, D. & Yao, P. (2016, 12 agosto). *ACS Applied Materials & Interfaces*, *8*(33), 21373-21380. https://doi.org/10.1021/acsami.6b06762

Marque su opción: 1. Presentación Oral X. Presentación Póster

El pretratamiento de plasma argón como tratamiento superficial de una aleación AZ31

Maritza Páez[1], Cecilia Montero [2]
Mamie Sancy[3], LisaMuñoz[4], Cristian Ramirez[2], Alberto Monsalve[2]
[1]Departamento de Química de los Materiales, Facultad de Química y Biología, USACH, [2]Departamento de Ingeniería Metalúrgica, Facultad de Ingeniería, USACH, [3]Escuela de Construcción Civil, PUC, [4]Instituto de Química, Facultad de Ciencias, PUCV
Av. Libertador Bernardo O'Higgins 3363, Estación Central
maritza.paez@usach.cl

El cambio climático ha dejado en evidencia la necesidad de disminuir las emisiones de CO_2 al medioambiente, por lo que en la para aplicaciones en transporte, se han estudiado aleaciones livianas, como las aleaciones de Mg, que son de las aleaciones de uso ingenieril más livianas que tienen la mejor relación "resistencia mecánica-peso" [1,2], sin embargo, son susceptibles a la corrosión, por lo que los tratamientos superficiales se han estudiado ampliamente [1,3]. Los tratamientos superficiales basados en plasma han atraído la atención, debido a que son amigables con el medio ambiente, pueden modificar la superficie, mejorando la interacción entre el metal y especies orgánicas [4,5].

El presente trabajo muestra el estudio del tratamiento de plasma argón sobre una aleación AZ31. Primero, por medio de análisis superficiales como AFM y XPS y mediciones electroquímicas como LSV y EIS, se encontró que la superficie cambió después del tratamiento siendo más rugosa, debido a que el plasma argón induce la remoción de contaminantes adsorbidos en la superficie, induciendo a la reorganización del metal en la superficie. Así, los impactos de los iones de Ar pueden crear defectos y/o dar energía de activación para la difusión superficial, contribuyendo a la forma final de la película superficial [3,5]. Estas estructuras fueron más susceptibles de oxidación y/o hidroxilación. De los resultados electroquímicos, se reveló que el tratamiento no cambia el mecanismo de corrosión, sin embargo, pudo influir en la formación del óxido/hidróxido superficial

Por otro lado, la adición de un recubrimiento de PMMA a la aleación fue estudiada por medio de mediciones electroquímicas para saber su desempeño. La forma en la que el recubrimiento se adhirió a la superficie tuvo una gran influencia en el resultado final, si bien todas tuvieron un comportamiento protector en las primeras horas de exposición al electrolito, al remover los monómeros sin reaccionar y eliminando los contaminantes que puedan quedar de la reacción de polimerización, se obtuvo una mayor protección. También de todas las formas en las que se adhirió el polímero a la superficie estudiadas en este trabajo, en general, las que fueron sometidas al pretratamiento de plasma argón tienen un mejor desempeño.

Agradecimientos

Los autores agradecen a FONDECYT (proyecto 1180843) y a ANID (Beca de Doctorado) por financiar esta investigación

Referencias

[1] M. Esmaily, et al., Fundamentals and advances in magnesium alloy corrosion, Prog Mater Sci 89 (2017) 92–193.
[2] S. Leleu, et al., Corrosion rate determination of rare-earth Mg alloys in a Na2SO4 solution by electrochemical measurements and inductive coupled plasma-optical emission spectroscopy, Journal of Magnesium and Alloys 7 (2019) 47–57.
[3] H. R. Tiyyagura, et al, Corrosion studies of plasma modified magnesium alloy in simulated body fluid (SBF) solutions, Surf Coat Technol 385 (2020) 1–7.
[4] T. Sönmez, et al., Role of different plasma gases on the surface chemistry and wettability of RF plasma treated stainless steel, Vacuum 129 (2016) 63–73.
[5] L. Muñoz, et al., Improving the interaction between aluminum surfaces and polymer coatings, Surf Coat Technol 358 (2019) 435–442.

Marque su opción: 1. Presentación Oral 2. Presentación Póster x