

PLA DE RECERCA / PLAN DE INVESTIGACIÓN
CURS / CURSO 2021-22

Candidat o candidata a doctor / Doctorando o doctoranda Ailen Peña Rodríguez	
DNI, Passaport, NIE / DNI, Pasaporte, NIE Y75611378G	Correu electrònic / Correo electrónico ailen.pena@ua.es
Programa de doctorat / Programa de doctorado Electroquímica. Ciencia y Tecnología	
Línea de recerca / Línea de investigación Electrocatálisis fundamental y aplicada	
Títol de la tesi / Título de la tesis Preparación y caracterización de materiales y electrodos para la electrooxidación de Glicerol en medio alcalino.	

MEMÒRIA DEL PLA DE RECERCA
MEMORIA DEL PLAN DE INVESTIGACIÓN

1. Antecedents i estat actual del tema / Antecedentes y estado actual del tema

Las fuentes de energía ecológica son hoy una necesidad que ha aumentado la producción mundial de biodiesel, generando a su vez un excedente de glicerol como subproducto de la elevada producción de biocombustible. A raíz de este problema surge la inminente necesidad de encontrar nuevas aplicaciones para el glicerol y se ha visto reflejado en la comunidad científica que actualmente presenta abundantes trabajos de investigación relacionados con el tema.

En este contexto la electrooxidación de Glicerol (EOG) surge como alternativa para utilizar el glicerol en reacciones anódicas con varias aplicaciones como; la obtención de energía eléctrica para celdas de combustible, la producción de hidrógeno y la obtención de productos de gran valor, derivados de su oxidación. Existen ya una amplia colección de artículos científicos en los que se utilizan diferentes electrocatalizadores para el proceso de electrooxidación del glicerol, tanto en medio ácido como básico. Resultan de especial interés los trabajos publicados sobre electrodos metálicos y bimetálicos de Pt,Bi,Pd,Ag,Au,Ni,Cu, entre otros. Se reportan varias investigaciones donde se tienen en cuenta además de la naturaleza del catalizador, otros factores que pudieran determinar la eficiencia y la selectividad en la reacción de oxidación del glicerol, como pueden ser la concentración de los reactivos, el pH de la disolución y el transporte de materia. Además, se sabe que la estructura superficial de los metales es un factor que puede ser decisivo para mejorar la selectividad en los productos a obtener de la electrooxidación del Glicerol.

Desde un punto de vista mecanístico, y dada la complejidad del proceso, existen diferentes propuestas que aún necesitan ser verificadas. En cualquier caso, se sabe que, variando algunos parámetros en el sistema de trabajo, se ha conseguido una mejora relevante en la selectividad hacia productos C3, lo cual favorece la obtención de productos de reacción de mayor valor añadido.

Además, es necesario poner de relevancia que, en muchos procesos catódicos de alto interés, como la reducción electroquímica del CO₂, se pretende aprovechar también el proceso anódico para incrementar el valor del proceso. En este sentido, la electrooxidación del Glicerol, representa una de las alternativas más interesantes.

2. Bibliografia més rellevant / Bibliografía más relevante

- Rumayor, M., Dominguez-Ramos, A., & Irabien, A. (2021). Feasibility analysis of a CO₂recycling plant for the decarbonization of formate and dihydroxyacetone production. *Green Chemistry*, 23(13),

4840–4851. <https://doi.org/10.1039/d1gc01042e>

- Fan, L., Liu, B., Liu, X., Senthilkumar, N., Wang, G., & Wen, Z. (2021). Recent Progress in Electrocatalytic Glycerol Oxidation. In *Energy Technology* (Vol. 9, Issue 2). Wiley-VCH Verlag. <https://doi.org/10.1002/ente.202000804>
- Santiago, P. V. B., Lima, C. C., Bott-Neto, J. L., Fernández, P. S., Angelucci, C. A., & Souza-Garcia, J. (2021). Perovskite oxides as electrocatalyst for glycerol oxidation. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 896. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2021.115198>
- de Souza, M. B. C., Vicente, R. A., Yukuhiro, V. Y., Pires, C. T. G., Cheuquepán, W., Bott-Neto, J. L., Solla-Gullón, J., & Fernández, P. S. (2019). Bi-modified Pt Electrodes toward Glycerol Electrooxidation in Alkaline Solution: Effects on Activity and Selectivity. *ACS Catalysis*, 9(6), 5104–5110. <https://doi.org/10.1021/acscatal.9b00190>
- Ahmad, M. S., Singh, S., Cheng, C. K., Ong, H. R., Abdullah, H., Khan, M. R., & Wongsakulphasatch, S. (2020). Glycerol electro-oxidation to dihydroxyacetone on phosphorous-doped Pd/CNT nanoparticles in alkaline medium. *Catalysis Communications*, 139. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2020.105964>
- Liu, C., Hirohara, M., Maekawa, T., Chang, R., Hayashi, T., & Chiang, C. Y. (2020). Selective electro-oxidation of glycerol to dihydroxyacetone by a non-precious electrocatalyst – CuO. *Applied Catalysis B: Environmental*, 265. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2019.118543>
- Soffiati, G., Bott-Neto, J. L., Yukuhiro, V. Y., Pires, C. T. G. V. M. T., Lima, C. C., Zanata, C. R., Birdja, Y. Y., Koper, M. T. M., San-Miguel, M. A., & Fernández, P. S. (2020). Electrooxidation of C4Polyols on Platinum Single-Crystals: A Computational and Electrochemical Study. *Journal of Physical Chemistry C*, 124(27), 14745–14751. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.0c05017>
- Melle, G. B., Machado, E. G., Mascaro, L. H., & Sitta, E. (2019). Effect of mass transport on the glycerol electro-oxidation. *Electrochimica Acta*, 296, 972–979. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2018.11.085>
- Zhou, Y., Shen, Y., Xi, J., & Luo, X. (2019). Selective Electro-Oxidation of Glycerol to Dihydroxyacetone by PtAg Skeletons. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 11(32), 28953–28959. <https://doi.org/10.1021/acsami.9b09431>
- Gomes, J. F., & Tremiliosi-Filho, G. (2011). Spectroscopic Studies of the Glycerol Electro-Oxidation on Polycrystalline Au and Pt Surfaces in Acidic and Alkaline Media. *Electrocatalysis*, 2(2), 96–105. <https://doi.org/10.1007/s12678-011-0039-0>

3. Objectius de la investigació / Objetivos de la investigación

El principal objetivo de esta Tesis Doctoral, es el diseño, caracterización fisicoquímica y ensayo electrocatalítico de nanomateriales electroactivos para la oxidación electroquímica de glicerol en medio alcalino mejorando la tasa de conversión del glicerol y la selectividad hacia compuestos de oxidación C3 que presenten intereses económicos y/o industriales.

Los objetivos específicos que se plantean son:

- Sintetizar nanopartículas de Pt y/u otros materiales efectivos para la oxidación de glicerol en medio alcalino.
- Caracterizar electroquímicamente las nanopartículas y electrodos propuestos, para determinar el perfil electroquímico y la actividad electroquímica hacia la oxidación del glicerol en medio alcalino.
- Diseño de diferentes electrodos con propiedades optimizadas.
- Estudio de selectividad de los diferentes catalizadores propuestos para el proceso de electrooxidación de glicerol en diferentes condiciones de reacción.
- Estudiar el efecto de la disposición estructural de los elementos que se usen en la fabricación del electrodo propuesto y la selectividad hacia productos de interés.

- Estudio de estabilidad y escalado del electrodo obtenido.
- Determinar la ruta de reacción de la electrooxidación del glicerol en medio alcalino, así como el mecanismo específico y selectivo para determinados productos de interés.

4. Metodologia, hipòtesi i planificació temporal / Metodología, hipótesis y planificación temporal

Los diferentes electrocatalizadores que se plantean utilizar en la presente Tesis Doctoral serán sintetizados mediante metodologías bien establecidas en el Grupo de Investigación.

En particular, se utilizará diferentes rutas de síntesis de nanopartículas coloidales, solvotérmicas e hidrotermales. Los diferentes nanomateriales serán caracterizados usando diferentes técnicas experimentales de caracterización de materiales, que están disponibles en los Servicios Técnicos de Investigación de la Universidad de Alicante. Entre ellas, las más relevantes serán la microscopía Electrónica de Transmisión (JEOL modelo JEM-2010 y modelo JEM-1400 Plus), la difracción de rayos X (Modelo Bruker D8-Advance) y la espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (Modelo VG-Microtech Mutilab 3000 y K-Alpha de Thermo-Scientific), entre otras.

Una vez caracterizadas las diferentes nanopartículas, se evaluará su comportamiento electroquímico para el proceso de oxidación de glicerol en medio alcalino. Se evaluará también el efecto del pH. La caracterización electroquímica se llevará a cabo con diferentes sistemas potenciostato-galvanostato (Modelo VMP3 (BioLogic) y PGSTAT302N AUTOLAB (Metrohm Autolab, B.V.)).

Los diferentes nanomateriales se utilizarán para la fabricación de electrodos de diferente área geométrica mediante depósito por esprayado. Los electrodos fabricados serán nuevamente caracterizados mediante Microscopía Electrónica de Barrido (SEM, HITACHI S-3000N) y probados en una celda electroquímica tipo H en disoluciones alcalinas para la electrooxidación de Gly a diferentes concentraciones de reactivo-electrolito y pH.

Los productos generados, fundamentalmente en fase líquida, serán cuantificados utilizando diferentes sistemas analíticos en función de su naturaleza. En particular utilizaremos la cromatografía líquida de alta resolución (HPLC) para la determinación y cuantificación de los productos generados. Tanto el grupo de investigación en el que se llevará a cabo esta Tesis como en los Servicios Técnicos de Investigación de la Universidad de Alicante existen diferentes equipos para realizar la parte analítica de esta Tesis Doctoral.

Este procedimiento general de investigación será llevado a cabo para cada tipo de nanomaterial que utilicemos.

PROGRESO TRIMESTRAL (organizado en 12 trimestres (36 meses)).

1er Año

- Trimestre 1-2: Análisis de la literatura. Familiarización con las rutas de síntesis e instrumentación científica necesarias para la realización de la Tesis Doctoral. Estudio del proceso con electrocatalizadores de Pt como material de referencia para el proceso. Puesta a punto de la metodología analítica para la detección y cuantificación de los productos obtenidos en la electrooxidación de glicerol en medio básico.

- Trimestre 3-4: Análisis electrocatalíticos en diferentes pH alcalinos para evaluar el rendimiento y la selectividad de los productos de reacción. Estudio de la presencia de bismuto como modificadores superficiales de la superficie del Pt de los electrocatalizadores. Ensayos en reactores filtro prensa a escala laboratorio en experimentos en continuo. Estudio de los parámetros experimentales más relevantes y evaluación de la distribución de productos.

2do Año

- Trimestre 5-6: Estudio de la degradación y/o estabilidad de los electrocatalizadores en condiciones de trabajo. Estudios espectroscópicos de los intermedios de reacción. Evaluación del efecto del pH en la selectividad de los productos de reacción.

- Trimestre 7-8: Desarrollo y estudio de electrocatalizadores no basados en Pt. Análisis cualitativo y cuantitativo de los productos del proceso de oxidación de glicerol en dichos sistemas.

3er Año

-Trimestre 9-10: Estudio del proceso de electrooxidación de glicerol con nanopartículas con forma

controlada. Efecto de la estructura superficial. Efecto de la incorporación de diferente adátomos.

- Trimestre 11-12: Redacción y defensa de Tesis Doctoral.

5. Impacte esperat/ Impacto esperado

Los resultados obtenidos serán publicados en revistas de impacto con revisión previa. Se estima que los resultados permitirán la publicación de unos 5-6 artículos

Posibles revistas específicas para la publicación de los resultados obtenidos: Electrochemistry Communications, Journal CO2 Utilisation, ACS Catalysis y Green Chemistry, entre otras muchas.

Los resultados serán presentados en formato oral y póster en diferentes congresos científicos.

Principales Congresos:

- Reuniones de la ISE (International Society of Electrochemistry)
- Reuniones del GEE (Grupo Especializado de Electroquímica) de la RSEQ
- Reuniones de la ECS (The Electrochemical Society)

Los resultados obtenidos permitirán incrementar el know-how del grupo de investigación y se planteará su protección mediante patentes en caso de que se considere conveniente. Igualmente se pretende asociar los resultados obtenidos en caso de ser favorables a la planta de depuración de CO2 en Santander.

Se prevén, aproximadamente:

- 5-6 Artículos
- 8-10 contribuciones a congresos
- 1-2 capítulos de libro.

6. Implicacions ètiques o de bioseguretat/ Implicaciones éticas o de bioseguridad.

Indique si la memòria contempla algun dels següents aspectes que puguin tenir implicacions ètiques o relatives a la bioseguretat:

Indique si la memoria contempla alguno de los siguientes aspectos que puedan tener implicaciones éticas o relativas a la bioseguridad:

- A. Recerca en humans o utilització de mostres biològiques d'origen humà
 Investigación en humanos o utilización de muestras biológicas de origen humano
 Si ☐ No ☒
- B. Utilització de cèl·lules troncales embrionàries humanes, o línies derivades d'elles
 Utilización de células troncales embrionarias humanas, o líneas derivadas de ellas
 Si ☐ No ☒
- C. Assaigs clínics
 Ensayos clínicos
 Si ☐ No ☒
- D. Ús de dades personals, informació genètica, uns altres
 Uso de datos personales, información genética, otros
 Si ☐ No ☒
- E. Experimentació animal
 Experimentación animal
 Si ☐ No ☒
- F. Utilització d'agents biològics de risc per a la salut humana, animal o per al medi ambient
 Utilización de agentes biológicos de riesgo para la salud humana, animal o para el medioambiente
 Si ☐ No ☒
- G. Ús confinat d'organismes modificats genèticament (OMG)
 Uso confinado de organismos modificados genéticamente (OMG)

Si ☐ No ☒

H. Alliberament d'OMG

Liberación de OMG

Si ☐ No ☒

Si ha contestat afirmativament en alguna de les qüestions anteriors, explique els aspectes ètics referits a la recerca que es proposa, les consideracions, procediments o protocols a aplicar en compliment de la normativa vigent. En tot cas, la recerca en aquestes àrees requerirà de l'autorització del comitè d'ètica de la UA i/o dels organismes preceptius ([més informació](#)). Aquesta autorització, que ha de ser prèvia a l'inici dels treballs experimentals, serà exigible per al dipòsit de la tesi.

Si ha contestado afirmativamente en alguna de las cuestiones anteriores, explique los aspectos éticos referidos a la investigación que se propone, las consideraciones, procedimientos o protocolos a aplicar en cumplimiento de la normativa vigente. En todo caso, la investigación en estas áreas requerirá de la autorización del comité de ética de la UA y/o de los organismos preceptivos ([más información](#)). Esta autorización, que tiene que ser previa al inicio de los trabajos experimentales, será exigible para el depósito de la tesis.