



**Facultad de Ciencias
Licenciatura en Ciencias Mención Biología o Química**

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

Tesis para optar al grado de Licenciatura en Ciencias Mención Química

MATIAS LUENGO REYES

Director de Tesis: Loreto Hernández Díaz

Enero / 2022



**Facultad de Ciencias
Licenciatura en Ciencias Mención Biología o Química**

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

**Tesis para optar al grado de Licenciatura en Ciencias
Mención Química**

MATÍAS LUENGO REYES

Director de Tesis: Loreto Hernández Díaz

FECHA: XX enero 2022



Facultad de Ciencias

Licenciatura en Ciencias Mención Biología o Química

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

Matías Luengo Reyes

Este trabajo se realizó bajo la supervisión de Loreto Hernández Díaz en el laboratorio de electroquímica y ha sido aprobado por los miembros de la Comisión:

XXXX XXXXX
Presidente Comisión

Gonzalo Riveros
Profesor Informante

Manuel Gacitúa
Profesor Informante

Loreto Hernández
Director de Tesis

**Valparaíso, Chile
2022**

DEDICATORIA/AGRADECIMIENTOS.

A mis amigas/os de la licenciatura, por las risas, las largas horas de estudio y el apoyo dándome ánimos cuando las cosas se ponían difíciles. A mi pareja por su apoyo incondicional, que sin su ayuda no habría podido salir adelante en los momentos difíciles que se presentaron, tanto universitarios como personales. A mi familia por el amor y por su apoyo al cambiarme de carrera para poder cumplir mi sueño de ser científico. A mis profesores Loreto y Gonzalo, por permitirme entrar a su laboratorio y enseñarme con paciencia y dedicación durante el desarrollo de mi tesis lo necesario para poder ser un investigador de primer nivel. Al resto de profesores de la carrera que me han dado el conocimiento y herramienta para llegar a donde estoy. Y a la secretaria Francisca quien tantas veces me salvó cuando tuve problemas para matricularme o para realizar algún trámite de urgencia cuando lo necesité.

ÍNDICE/ ÍNDICE DE TABLAS

Abreviaturas	12
Resumen	14
1. Introducción	15
1.1 Aspectos generales	15
1.2 celdas combustibles microbianas	15
1.3 La cámara anódica dentro de MFCs	17
1.4 Bacterias y sustratos de uso común en MFC	20
1.5 E. Coli	21
1.6 Generación de energía en MFCs	21
1.7 Potenciales de electrodo estándar	22
1.8 Polímeros conductores	24
1.9 Historia	24
1.10 Teoría de Conductividad y de Electropolimerización	25
1.11 PEDOT	30
2. Hipótesis	32
3. Objetivos	32
3.1 <i>Objetivo general</i>	32
3.2 <i>Objetivos específicos</i>	32
4. Metodología	33
4.1 Reactivos y materiales	33
4.2 Preparación del electrodo de trabajo para su uso en MFC	33
4.2.2 Electrosíntesis y caracterización de polímeros conductores + Bacterias (bio-ánodo)	33
4.2.3 Montaje de la celda	35
5. Resultados y discusiones	37
5.1 electro-síntesis de PEDOT	37
5.2 Electro-síntesis de PEDOT-Pd	41
5.3 Montaje de MFC	44
6. Conclusión	49
Bibliografía	51
Anexos	53

ABREVIATURAS

EDOT:	3,4-etilendioxitiofeno
PEDOT:	poli(3,4-etilendioxitiofeno)
PANI:	poli(anilina)
PTh:	poli(tiofeno)
PC:	Polímeros conductores
OCP:	<i>Open Circuit Potential</i>
VC:	voltametría cíclica
MP:	método potencioestático
PF:	potencial fijo
ITO:	óxido de estaño e indio
MFC:	<i>Microbial Fuel Cell</i>
MDC:	<i>Microbial Desalination Cells</i>
MEC:	<i>Microbial Electrolysis Cells</i>
SEM:	<i>Scanning Electron Microscopy</i>
XRD:	<i>X-Ray Diffraction</i>
BES:	<i>Bio Electrochemical Systems</i>
v :	Velocidad
<i>j</i> :	Densidad de corriente
E:	Potencial
P:	Potencia
A:	Corriente
RADO:	Región de alta densidad oligomérica

ABSTRACT / RESUMEN

Desde hace años los polímeros conductores (PC) han atraído la atención de investigadores, para su uso en celdas combustibles microbianas (MFC) como nuevos materiales para el ánodo y cátodo, debido a su alta conductividad eléctrica, fácil obtención y alta **bio-compatibilidad**. Entre los PCs destaca el Poli(3,4-etilendioxitiofeno) (PEDOT), por las propiedades antes mencionadas y porque no necesita estar en un medio anhidro para ser electro-sintetizado. Por otra parte, estudios recientes señalan que bacterias como la *Escherichia Coli* (*E. Coli*) tienen la capacidad de reducir sales de paladio en medio acuoso, proceso que se propuso para esta tesis, buscando mejorar la adhesión de las bacterias al electrodo de trabajo, según la hipótesis propuesta para esta investigación, en donde se propone que: "*La modificación electroquímica del ánodo con PEDOT de alta porosidad, que tenga ocluido en su interior sales de Na_2PdCl_4 , permitirá formar un bio-film de polímero-bacteria, aumentando el rendimiento del bio-ánodo e incrementando la potencia de trabajo en la MFC*".

Dentro de los resultados más relevantes, fue posible obtener electroquímicamente, electrodos modificados con PEDOT y Pd^{+2} , modificación corroborada electroquímicamente y por técnicas de imagenología (SEM), además, la inclusión de estos electrodos en el trabajo de la celda con *E. Coli* como bacteria activa, reportaron una resistencia interna de 1000Ω , resistencia a la cual quedó optimizada la celda, obteniéndose una potencia máxima de 515 mW cm^{-2} luego de 72 horas de trabajo continuo, verificándose posterior al trabajo de la MFC, la formación del bio-film por SEM, demostrando que las bacterias efectivamente anidan en las cavidades porosas de PEDOT, posiblemente gracias a la oclusión de pd^{+2} .

Palabras clave: MFC, PEDOT, *E. coli*, biofilm, paladio.

1. INTRODUCCIÓN / PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

1.1 Aspectos generales

La problemática de un eventual e inevitable desabastecimiento energético mundial, debido a la disminución de fuentes de combustibles no renovables, como el petróleo, ha llevado a investigadores de variadas áreas a proponer nuevas rutas y alternativas, para la obtención de estas, a partir por ejemplo, de los desechos generados por el hombre y la industria (biomasa), que podrían ser potencialmente útiles en el desarrollo de nuevas tecnologías, por su composición de origen orgánico, y además por la gran cantidad toneladas/año que se producen en la actualidad tanto en Chile como en el mundo.

1.2 Celdas combustibles microbianas

Las celdas combustibles microbianas, MFC por sus siglas en inglés *microbial fuel cell*, son un tipo de celda electroquímica que emplean una mezcla de microorganismos con actividades redox como bio-catalizadores con reacciones redox abióticas clásicas¹. La primera MFC se le atribuye a Michael Potter, botánico inglés que en 1911 propuso la generación de energía a partir de microorganismos. Este hallazgo abrió una nueva rama de la electroquímica que busca usar microorganismos como bacterias, aprovechando las reacciones de óxido-reducción de sus metabolismos, para generar electricidad a partir de sustratos como glucosa y acetato, o de residuos industriales orgánicos, tecnología llamada **Sistemas Bio-electroquímicos** (BES). Dentro de los BES existen tres grandes categorías, las *Microbial Desalination Cells* (MDC), las *Microbial Electrolysis Cells* (MEC) y las *Microbial Fuel Cells* (MFC)

Las primeras están diseñadas para no solo producir electricidad a partir de bacterias que consumen desechos, sino que para también desalinizar agua en el proceso. El segundo tipo de celda expuesto, requieren una fuente externa de electricidad para producir hidrógeno en el cátodo, pero al ser una cantidad pequeña esta puede ser suplida por el ánodo al oxidar materia orgánica, haciendo que se pueda producir hidrógeno utilizando biocatálisis bacteriana con fuentes pequeñas adicionales de energía externa²; mientras

que la tercera, solo utiliza bacterias con el fin de oxidar materia orgánica, para producir energía que pueda ser reutilizada, a medida que se va consumiendo u oxidando, la fuente de alimento, dependiendo del tipo de bacteria utilizada.

Las MFC, representan la configuración más simple de los tres tipos de BES, debido a que el elemento central a optimizar se encuentra en la cámara anódica que es en donde ocurre el proceso de oxidación de la materia orgánica, así como la liberación de electrones, producto de este proceso, los cuales son guiados por el sistema hasta la cámara catiónica, donde ocurrirá el proceso de reducción. Estas dos cámaras, a su vez se separan por una membrana intercambiadora de cationes, que debe tener la capacidad de retener a los electrolitos de soporte, las moléculas de agua y al aceptor de electrones, como el oxígeno en el caso de trabajar con un cátodo abierto; mas no debe impedir el paso a los iones hidronios, en el caso de emplear una Membrana Intercambiadora de Protones (PEM)³ para controlar así el pH de la disolución (Fig. 1).

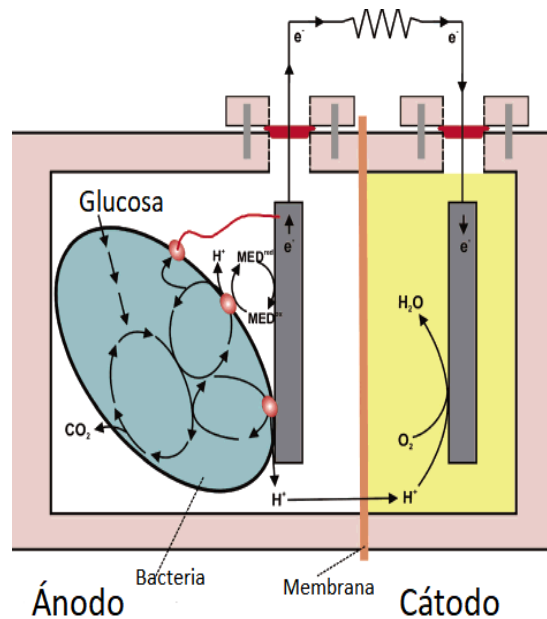


Fig. 1: Representación de una MFC³.

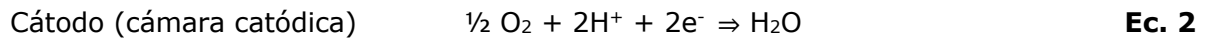
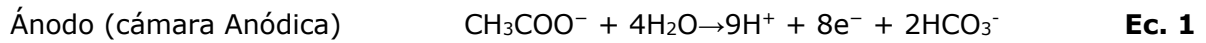
1.3 La cámara anódica dentro de MFCs

En la cámara anódica, las bacterias capaces de transferir electrones desde su metabolismo interno hacia el cátodo juegan un papel fundamental en todo el proceso: para que la bio-oxidación sea efectiva, se necesita proveer del material o compuesto orgánico biodegradable, en cantidad suficiente para que los microorganismos se alimenten y comiencen el ciclo de generación de corriente eléctrica. Existe una gran cantidad de factores que deben ser controlados para aumentar la eficiencia en la transferencia, debido a la pérdida de los electrones generados, por la mínima adherencia de las bacterias a la superficie del electrodo, siendo indispensable la búsqueda de nuevos materiales para la fabricación de ánodos, que tengan una serie de características, como gran área superficial, fuerte bio-compatibilidad, alta estabilidad química, no susceptible a la corrosión y buena conductividad eléctrica. Actualmente, entre los materiales de mayor uso para la fabricación de ánodos, se cuentan los electrodos de oro, platino o a base de carbón, los cuales pasan por diferentes procesos, para añadirles diferentes texturas, porosidades e inclusive lograr su nano-estructuración con miras a mejorar la potencia eléctrica generada por esta celda. Dentro de esta gama descrita, los electrodos de carbón destacan por su bajo costo y alta estabilidad química, en el medio de reacción anaeróbico. Actualmente, en algunos trabajos se ha propuesto la modificación química o electroquímica de electrodos metálicos, con materiales poliméricos, siendo de mayor uso común, poli(anilina) (PANI), para mejorar la adherencia de las bacterias al electrodo y, además, aumentar la eficiencia de la transferencia electrónica. Sin embargo, por lo visto en la literatura actual, el trabajo en la búsqueda de ampliar la gama de materiales poliméricos para la modificación de estas MFCs, aún se encuentra en pleno desarrollo, buscando la optimización más adecuada que permita escalar esta tecnología. Por lo tanto, sería imprescindible, **realizar el estudio con otro material polimérico que permita mejorar los sistemas propuestos hasta la fecha**. Una de las principales ventajas de los polímeros conductores (PCs), es que su obtención, se realiza directamente sobre superficies electródicas, cuando se conocen los parámetros óptimos para su formación. Los materiales obtenidos, presentan ventajas comparables a la de los semi-conductores como la **alta conductividad eléctrica**, sumando además la

ventaja de los materiales de composición orgánica como la alta estabilidad química y compatibilidad, con variados sustratos de diferente naturaleza. Otra característica por la que destacan estos materiales es su capacidad para ser modificados, espacialmente sobre el electrodo, generando una amplia gama de porosidades de diferente diámetro, al variar las condiciones de trabajo bajo las cuales se obtienen como, por ejemplo, el electrólito soporte. Esta particularidad que ofrecen los PCs, podría constituir una posible solución al problema de adherencia de las bacterias a los electrodos de trabajo, debido a la posibilidad de realizar el cultivo de la bacteria dentro de los poros, que tendrían tamaños que podrían ser controlados durante su electro-síntesis, mejorando la adherencia de los microorganismos, así como aumentando la cantidad de bacterias por área. Los PCs actualmente utilizados en diversas áreas de la ciencia y tecnología, se han modificado con una serie de elementos de origen orgánico, inorgánico o biológico, con el fin de sumar propiedades a las ya presentadas por estos. Destacan dentro de estos, los materiales a nano-escala como nanopartículas metálicas, que han sido ampliamente estudiados y utilizados con sistemas biológicos, debido a sus propiedades eléctricas únicas encontradas en diversos sistemas, en lo particular, se ha logrado establecer la mejora en los procesos de transferencia electrónica en las interfaces biológicas, debido al aumento en la conducción eléctrica en el trabajo de bacterias o enzimas. Con estos antecedentes, es importante prever que su uso, sumado a las propiedades morfológicas de los polímeros conductores, podrían aumentar aún más y mejorar la eficiencia de estos electrodos, pudiéndose desestimar el uso de soportes anódicos costosos, ya que sería posible proponer el trabajo sobre electrodos económicos, como "vidrio conductor" (*indium tin oxide*, ITO), entre otros.

Es importante recalcar, que **la cámara anódica es la zona donde se formará el biofilm bacteriano**. Sin un crecimiento abundante de bacterias en la superficie del electrodo, sería imposible generar la suficiente energía por la captación de electrones, que además es parte del metabolismo propio de cada bacteria (Fig. 2), las cuales actúan como biocatalizadores. Por tanto, generar un electrodo que posea el microambiente adecuado para el crecimiento bacteriano es fundamental en MFC.

La eficiencia de la celda bioelectroquímica dependerá también del tipo de sustrato que estamos aportando al sistema, como también sus características y su concentración, ya que debe poder ser asimilado por las bacterias para ser metabolizados y así generar corriente. Uno de los sustratos más estudiado a nivel de laboratorio es el acetato y la glucosa, ya que son baratos y fácil de conseguir. Por ejemplo, el acetato, al ser un metabolito que se produce de la oxidación de moléculas orgánicas como la vía de fermentación de alcoholes o la ruta Entner-Doudoroff de la glucosa². Además, se ha reportado que es un mejor sustrato para generación de energía, al compararlo con butirato, propionato, entre otros⁴. Si se usara acetato dentro de MFC, las reacciones redox estarían dadas por ⁵:



Además, una representación esquemática del proceso general desde el punto bioquímico es posible de observar en la Fig. 2, sobre el mecanismo de degradación bacteriana del sustrato.

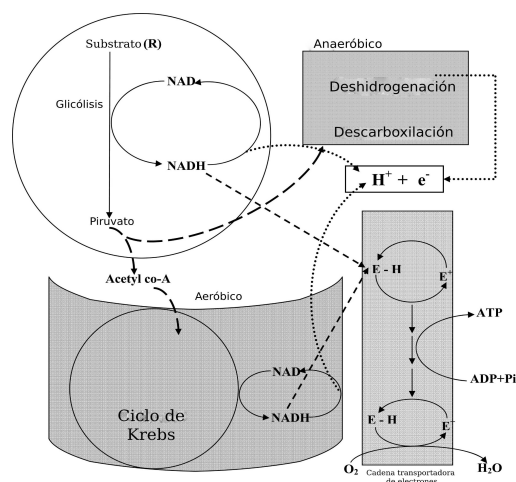


Fig. 2: Modelo propuesto de generación de electrones y protones en el mecanismo de transferencia durante degradación de sustratos⁶.

Una forma en que se podía mejorar la adhesión de las bacterias al polímero poroso es mediante el empleo de sales de paladio (Pd^{+2}). Ya se ha documentado que algunas bacterias son capaces de reducir este elemento y formar nanopartículas⁷ a partir de su propio metabolismo, siendo el principal agente de esta reacción la enzima *hidrogenasa* en medios ricos en materia orgánica. Esta tecnología ya es usada actualmente en el tratamiento de aguas residuales, principalmente para filtrar organohalógenos adsorbibles⁸ altamente tóxicos.

1.4 Bacterias y sustratos de uso común en MFC

Existe una gran familia de bacterias que son activas electroquímicamente, encontrándose reportes de más de 25 especies, que han probado catalizar efectivamente el proceso de oxidación, generando electrones en su metabolismo interno y transfiriendo parte de estos eficientemente a los ánodos. Sin embargo, la más comúnmente utilizada es la *Escherichia coli*, que ha indicado tener características como buena estabilidad química, rápido y fácil cultivo, además de ser de fácil acceso para los investigadores. A su vez, los **sustratos necesarios para la generación de corriente eléctrica, pueden abarcar desde glucosa hasta aguas residuales, con un alto contenido**

de materia orgánica, o el líquido sobrante de la descomposición de basurales, ya que en su composición se encontrarían importantes concentraciones de etanol, acetato, lactosa, entre otros, que son los sustratos requeridos por estas bacterias, demostrando que una pequeña dosis –que depende de factores como, tamaño del electrodo y cantidad de bacterias cultivadas-, sería suficiente para actuar como alimento para las bacterias.

1.5 *Escherichia Coli*

La *E. coli* es una especie de bacteria ampliamente usada en el campo de los bio-materiales, especialmente en las MFC, esto debido a su capacidad de adaptarse a ambientes pobres en oxígeno; la facultad de alimentarse de distintos sustratos, como glucosa, lactato, etanol, etc; y que debido a que en su proceso metabólico el transporte de electrones ocurre en su membrana celular, se facilita la captura de estos electrones por parte del ánodo para la generación de corriente eléctrica¹.

1.6 Generación de energía en MFCs

Para comprender cómo ocurre el proceso de electro generación en una celda electroquímica debemos prestar atención a los procesos termodinámicos que ocurren. Viendo la Ec. 4, diremos que nuestra reacción será espontánea si la *energía libre de Gibbs* es negativa; de ser positiva, esta será no espontánea y se necesitará aplicar energía desde una fuente externa para llevar a cabo el proceso químico de interés.

$$\Delta G_r = \Delta G_r^0 + RT \ln(\Pi)$$

Ec. 4

Como se puede observar en la Ec. 4 la energía libre de la reacción (ΔG_r) depende de la energía libre estándar (ΔG_r^0) (1 bar de presión, 298.15 K, concentración 1M para todas las especies) y de un factor termodinámico, dada por la temperatura T y la constante de los gases ideales R; Π es el cociente de reacción, término adimensional calculado a partir

de las actividades de los productos dividido en las actividades de los reactantes. Otra forma de calcular la espontaneidad de una celda electroquímica es a partir de la Ec. 5, que relaciona la energía libre con la fuerza electromotriz, el número de moles y la constante de Faraday F, para derivar en la Ec. 6:

$$E_{emf} = -\frac{\Delta G_r}{nF} \quad \text{Ec. 5}$$

$$E_{emf} = E_{emf}^0 - \frac{RT}{nF} \ln(\Pi) \quad \text{Ec. 6}$$

Donde E_{emf}^0 es la fuerza electromotriz en condiciones estándar. La ec. 6 nos da la ventaja de establecer un valor de E_{emf} que entrega un valor límite superior al potencial de celda que se puede obtener³. Sin embargo, el potencial medido en una MFC es mucho más bajo que el teórico debido a la resistencia interna del sistema y otros factores internos.

1.7 Potenciales de electrodo estándar

Los potenciales estándar de electrodo se informan como semirreacciones de reducción frente a un electrodo normal de hidrógeno (SHE), que tiene un valor de referencia de 0.00 V⁷. Para poder medir el potencial eléctrico de una reacción se hace uso de la *Ecuación de Nernst*, expresión que considera un factor termodinámico RT (de la misma forma que la Ec. 4), la constante Faraday F (96485 $\frac{C}{mol}$) y además la relación entre las concentraciones de las especies oxidante y reductora, donde n son los electrones intercambiados en la reacción:

$$E_{(Ox/Red)} = E^{\circ}_{(Ox/Red)} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[Ox]}{[Red]} \quad \text{Ec. 7}$$

Para el caso de la oxidación del acetato (Ec. 1), la expresión para el potencial teórico de oxidación (anódico) del mencionado par redox se expresa como (Ec. 8):

$$E_{(an)} = E^{\circ}_{(An)} + \frac{RT}{8F} \ln \frac{[C_2H_3OO^-]}{[HCO_3^-]^2 [H^+]^9} \quad \text{Ec. 8}$$

Para el caso de la reducción (Ec. 2) la expresión de potencial teórico de reducción (catódico) será:

$$E_{(cat)} = E^{\circ}_{(cat)} + \frac{RT}{2F} \ln \frac{1}{[O_2]^{1/2} [H^+]^2} \quad \text{Ec. 9}$$

Cabe destacar que al usar oxígeno gaseoso como aceptor de electrones en el cátodo no mediremos su concentración molar, sino que su presión parcial en el sistema (Ec. 9). El potencial total de la celda lo mediremos con la Ec. 10:

$$E_{emf} = E_{cat} - E_{an} \quad \text{Ec. 10}$$

Donde al potencial anódico de oxidación se le antepone un signo negativo, ya que corresponde a la reacción de reducción análoga en sentido contrario⁹.

El desempeño de una MFC es medido a través de la potencia P del sistema, que se calcula con la Ec. 11 a partir del potencial de celda E y la resistencia R:

$$P = \frac{E_{cell}^2}{R_{ext}} \quad \text{Ec. 11}$$

Para poder ser comparada entre distintos sistemas, la potencia se normaliza por unidad de área tanto para el ánodo como para el cátodo, de acuerdo con las Ec. 12 y 13:

$$P_{an} = \frac{E_{cell}^2}{A_{an} * R_{ext}} \quad \text{Ec. 12}$$

$$P_{cat} = \frac{E_{cell}^2}{A_{cat} * R_{ext}} \quad \text{Ec. 13}$$

Para comparar entre distintos diseños la potencia se normaliza por volumen de reactor o cámara (Ec. 14):

$$P_v = \frac{E_{cell}^2}{vR_{ext}} \quad \text{Ec. 14}$$

1.8 Polímeros conductores

Como la inclusión de PC en MFC, podría representar un aporte significativo dentro de estas tecnologías, se revisará a continuación breves antecedentes con respecto a su historia y mecanismo de obtención electroquímica.

1.9 Historia:

Los PCs son compuestos formados por unidades repetidas llamadas monómeros, estas cadenas poseen miles de estas subunidades y tienen la capacidad de conducir corriente eléctrica por la deslocalización de sus electrones Pi. El PC se adjudica a MacDiarmid, Shirakawa y Heeger que por accidente descubrieron que el poli(acetileno) (PA) en presencia de yodo, era capaz de "doparse", término empleado en el área de los semiconductores inorgánicos que describe el proceso mediante el cual se generan huecos o cargas dentro de materiales aislantes, ganando así conductividad eléctrica. Por este logro, los tres científicos, fueron galardonados con el Premio Nobel de Química en el año 2000¹⁰. El PA (Fig.3) dopado existe en dos formas, una cis de color cobre y la trans de color plateado, dependiendo de la temperatura a la cual se llevó a cabo la síntesis. Posterior a esto los investigadores estudiaron qué ocurría al agregar bromuro al PA, sabiendo por experimentos anteriores que al dopar el poli(nitruro de azufre)

((SN)x) con el halógeno se obtenía un aumento de 10 veces en la conductividad. Los resultados sorprendieron a los investigadores al encontrar que el material mejoró su capacidad de transportar electricidad en diez millones de veces comparado a antes de agregar bromuro. Este descubrimiento abrió un nuevo campo en la química donde se busca generar polímeros conductores con conductividades eléctricas similares a las de los metales.

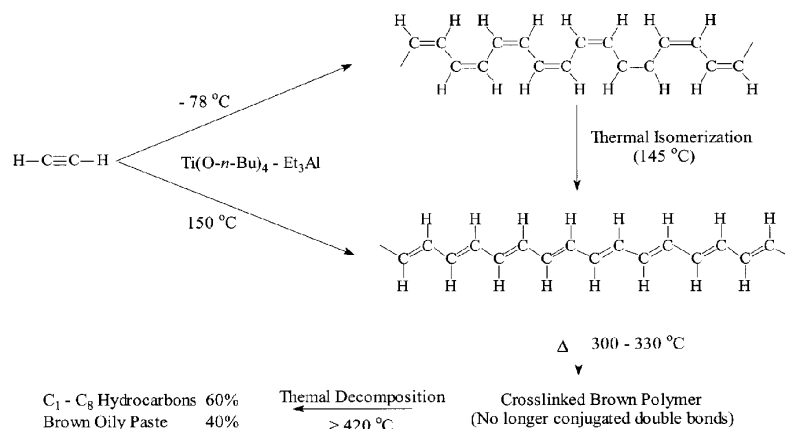


Fig. 3: propiedades térmicas de los isómeros de poliacetileno¹⁰.

1.10 Teoría de Conductividad y de Electropolimerización

Los polímeros en general suelen ser generados por vía química, siendo una de las principales técnicas la polimerización controlada por radicales, en la que la reacción se inicia por la acción de un compuesto P-X (como un halogenuro) que, por acción de temperatura, estímulo químico o fotoquímico se activa, obteniendo el radical polímero $\dot{\text{P}}$. Al agregar monómeros al medio comenzará la propagación de la cadena hasta que el radical $\dot{\text{P}}$ se desactive a su forma P-X, llegando a la etapa de finalización¹¹.

El interés electroquímico en estos materiales es la base de variados temas actuales de investigación, principalmente por el hecho de que la obtención de polímeros por medio de una oxidación anódica de monómeros es posible de manera fácil y rápida, cuando se conocen los parámetros adecuados de electro-polimerización.

En una primera etapa del proceso (Fig. 4), la electro-polimerización involucra la utilización de especies neutras que, a través de un proceso de oxidación, sufren el proceso de transferencia de carga, formándose un catión-radical que es el que comienza el proceso en la interfase del electrodo de trabajo. La unión de este catión-radical con otras especies, da origen a la formación de oligómeros de cadena corta que, eventualmente, forman una región de alta densidad oligomérica (RADO) en la interfase electrodo/disolución, constituida por especies que crecen con diferentes largos de cadena en las cercanías del electrodo, debido a sucesivas reacciones químicas-electroquímicas y acoplamientos. Una vez que se satura la RADO y esos oligómeros alcanzan, o superan, el largo de cadena crítico -que los hace insolubles en esas condiciones y en ese medio de trabajo-, precipitan sobre la superficie electródica, dando origen a los primeros núcleos.

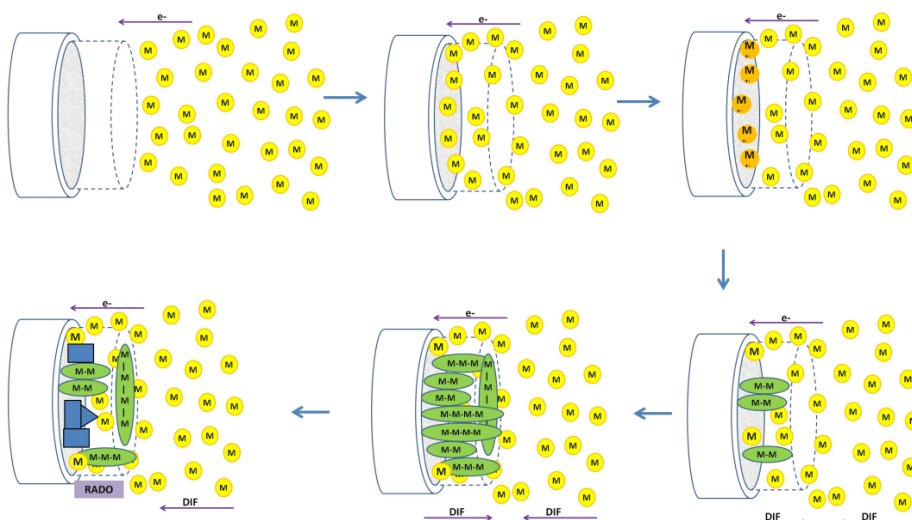


Fig 4: Modelo propuesto para el proceso de electro-polimerización.

Con respecto a la obtención de los PCs, cuando esta se realiza por vía electroquímica, se pueden emplear varios tipos de perturbación, que involucran métodos potenciodinámicos, como la voltamperometría cíclica (VC), o potencioestáticos, como la electrólisis a potencial fijo o controlado. La VC es una técnica que consiste en aplicar un

barrido de potencial al electrodo de trabajo, tanto en el sentido directo como en el inverso, es decir, perturbando mediante lo que se denomina un barrido triangular de potencial (fig. 5a). Así, un voltamperograma que represente la formación de un PC debe mostrar, en la mayoría de los casos, un crecimiento de la corriente por cada ciclo voltamperométrico sucesivo, del cual se puede, además, obtener el potencial adecuado para trabajar por método potenciostático (Fig. 5b).

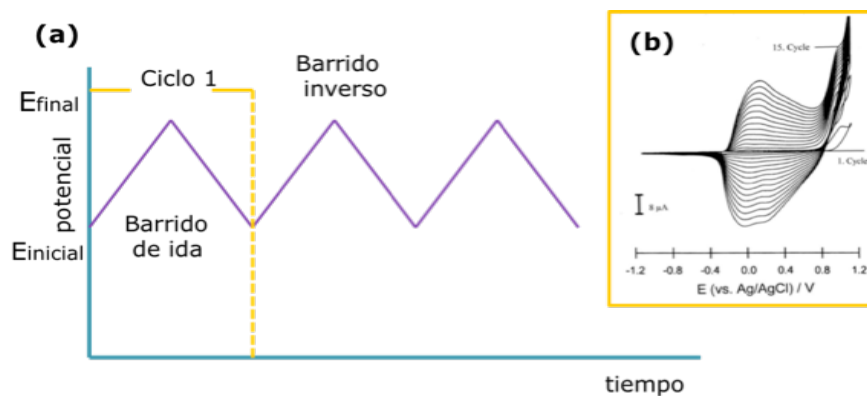


Fig. 5: (a) Esquema general de perturbación para la voltamperometría cíclica; (b) perfil voltamperométrico típico durante la obtención de un derivado de Pth.

Los métodos potenciostáticos se llevan a cabo a potencial controlado, es decir, estos métodos requieren mantener el potencial del electrodo de trabajo en un valor constante, al que tiene lugar la oxidación que permite obtener el recubrimiento total o parcial de un electrodo, a tiempos más cortos que por método potenciodinámico (fig. 6). Integrando la curva corriente-tiempo que se registra, se obtiene el número de culombios y, en consecuencia, el número de faradios de carga consumidos o producidos en el proceso.

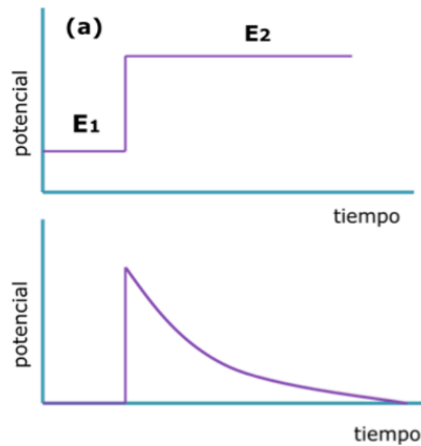


Fig 6: Método potenciostático (crono-amperometría).

El grupo de investigación de Díaz et al. investigó este mecanismo en la formación de polímeros basados en el monómero poli(pirrol) (Fig. 7), en donde es posible de visualizar el modelo expuesto, comprobando que además, la capacidad de conducir electricidad viene dada por los sustituyentes dopados más que por el esqueleto de la molécula en sí¹².

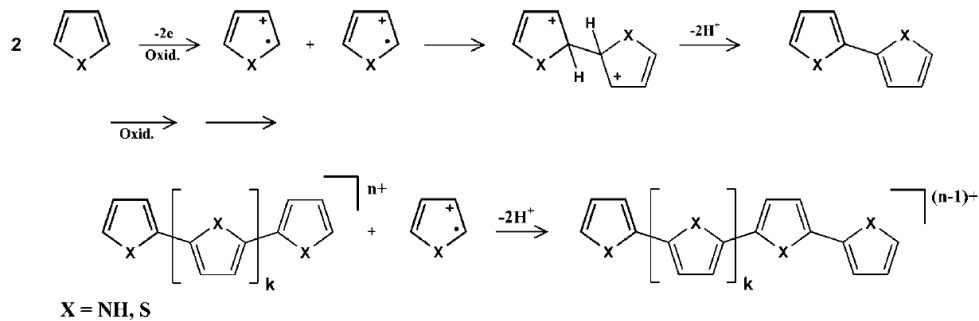


Fig. 7: vía anódica de polimerización de un monómero de polímero conjugado¹³.

Entre los PC más usados se encuentra el ya mencionado **(1)** PA en sus formas trans y cis, **(2)** poli(pirrol) (PPy), poli(tiofeno) (PTH), **(3)** poli(p-fenilenos) (PPP), **(4)** poli(anilina) (PANI), **(5)** poli(carbazol), **(6)** poli(azuleno), **(7)** poli(isotioftaleno) y **(8)** poli(3,4-etilendioxitiofeno) (PEDOT), siendo este último compuesto el motivo de estudio de esta investigación¹⁴. Los monómeros de estos compuestos se exponen en la Fig. 8:

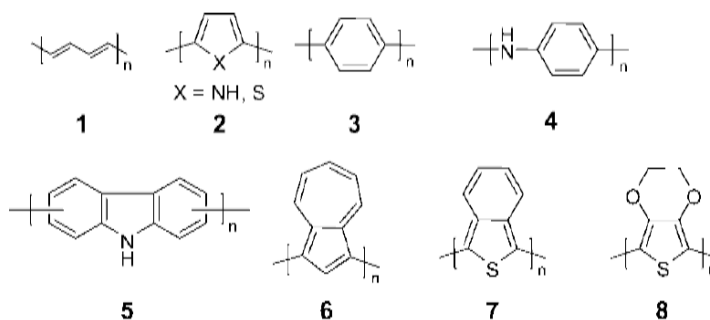


Fig. 8: Monómeros comunes usados en electropolimerización¹³.

La mayoría de los usos de estos compuestos son en celdas solares orgánicas, donde predominan los módulos fotovoltaicos, transistores orgánicos de láminas delgadas (OTFTs) y diodos emisores de luz (LED)¹⁵.

Con respecto a la conductividad, no es adecuado explicar el fenómeno abordándolo a partir de lo conocido para materiales inorgánicos, que es comprendido a partir de la teoría de bandas de energía, donde cada material va a tener una zona prohibida por sobre su capa de valencia en la cual no se pueden encontrar electrones y sobre esta zona prohibida, encontraremos la banda de conducción. Cuando un material se clasifica como conductor, en él la banda de valencia y la banda de conducción se solapan, permitiendo el libre movimiento de electrones entre bandas; mientras que en el caso de los semiconductores estas tienen una pequeña diferencia energética, que puede ser superada al aplicar un potencial eléctrico externo¹¹.

La razón principal, por lo que este modelo no logra explicar a cabalidad como los PCs tienen la capacidad de conducir, es debido a la naturaleza molecular y orgánica de estas especies. Por ejemplo, si se analiza la molécula de PA (Fig. 9), utilizándolo como un modelo simple para poder explicar el fenómeno de conductividad, podemos observar su esqueleto hidrocarbonado, con enlaces C-C y C=C alternados, lo que se conoce como conjugación. Esta conjugación genera una deslocalización de los enlaces π a lo largo de la cadena, lo que en conjunto con bajas energías de ionización y altas afinidades

electrónicas sustentan lo antes mencionado, al costo de una baja solubilidad en medios polares y una baja resistencia mecánica.

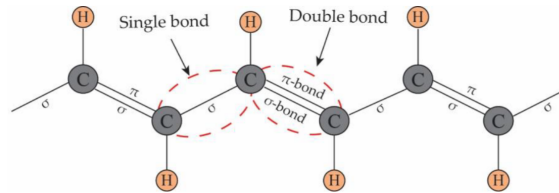


Fig. 9: molécula de poli(acetileno), adaptado desde¹¹.

1.11 PEDOT

El poli(tiofeno) (PTh) (Fig. 10) es una molécula de alto interés de estudio, debido a prometedoras aplicaciones en recubrimiento antiestático, electrodos transparentes, supercapacitores, monitores electrocrómicos, diodos emisores de luz (LED), celdas fotovoltaicas y transistores de polímeros de efecto campo¹⁶. Este polímero puede ser sintetizado por vía química o electroquímica, si se elige esta última hay que cerciorarse de controlar variables como temperatura, concentración del monómero, cual electrolito de soporte se va a elegir y el solvente a usar. Siendo este último factor de alta importancia ya que la presencia de agua en el medio perjudica el rendimiento de la reacción, lo que supone usar medios anhidros que aumentan la dificultad del procedimiento, además de subir también el costo del experimento.

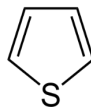


Fig. 10: Molécula de Pth.

Frente a esto, PEDOT (Fig. 11) surge como alternativa mucho más práctica y económica al antes mencionado PTh. PEDOT es un derivado de PTh que presenta mejores propiedades de conducción eléctrica y no necesita estar en medios anhidros para generar polímeros conductores.

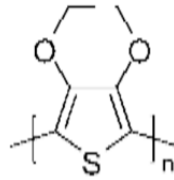


Fig. 11: Molécula de PEDOT¹³.

2. HIPÓTESIS

La modificación electroquímica del ánodo con PEDOT de alta porosidad, que tenga ocluido en su interior sales de Na_2PdCl_4 , permitirá formar un bio-film de polímero-bacteria, aumentando el rendimiento del bio-ánodo e incrementando la potencia de trabajo en la MFC.

3. OBJETIVOS

3.1 OBJETIVO GENERAL

Modificar electroquímicamente con PEDOT y sales de Na_2PdCl_4 electrodos de ITO, modulando su morfología, para obtener polímeros de alta porosidad donde se formen y crezcan colonias de bacterias debido a la bio-reducción de la sal a Pd, con vista a la optimización e incremento de la potencia generada en una celda combustible microbiana.

3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- i. Modificar electroquímicamente, electrodos de ITO con PEDOT con tamaños de poro adecuados.
- ii. Modificar electroquímicamente, electrodos de ITO con PEDOT y sales de Na_2PdCl_4 , para el cultivo de bacterias activas electroquímicamente en su interior, por la reducción de Pd^{2+} a Pd^0 , evaluando sus respuestas voltamperométricas y caracterizando, además, por técnicas de imagenología (TEM, SEM, AFM, entre otros) y respuesta en corriente del electrodo.
- iii. Cultivo de bacterias activas en ambientes anaeróbicos para su inclusión dentro de la celda anódica.
- iv. Ensayo de MFC por tiempo prolongado, evaluando la potencia generada por la formación del bio-film.
- v. Caracterización por SEM del biofilm obtenido luego de la medida de la MFC.

4. METODOLOGÍA

4.1 Reactivos y materiales

Todas las disoluciones se preparan con agua fresca grado *milli Q*. Todos los experimentos se llevan a cabo a temperatura ambiente (20 °C) bajo atmósfera inerte de argón, en una celda electroquímica tipo ancla, de tres compartimientos, usando los siguientes electrodos: como electrodos de trabajo, un electrodo de ITO (Óxido de indio y estaño) de 1 cm² de área geométrica; un alambre de platino en forma de espiral, de gran área geométrica, como contra-electrodo y como electrodo de referencia, un electrodo de Ag|AgCl.

Los monómeros usados en las electrosíntesis de poli(etilendioxitiofeno) (PEDOT) es: edot (99 % m/m, Aldrich) y tetracloro paladio de sodio (Na₂PdCl₄, 99,9 % m/m, Aldrich). La disolución correspondiente a cada monómero está compuesta, respectivamente, por 0,01 mol·L⁻¹ de EDOT y 0,01 mol·L⁻¹ de Na₂PdCl₄ en una disolución de acetonitrilo (CH₃CN, Aldrich) con 0,1 mol·L⁻¹ perclorato de litio (LiClO₄, 98 % m/m, Aldrich) como electrolito de soporte.

La bacteria *Escherichia coli* será obtenida desde Aldrich.

Como medio de cultivo dentro de las cámaras, se utilizará un tampón fosfato salino a pH 7,4.

4.2 Preparación del electrodo de trabajo para su uso en MFC

4.2.1 Síntesis electroquímica de PEDOT+ Na₂PdCl₄

PEDOT y Na₂PdCl₄ se sintetiza por electro-oxidación del respectivo monómero, por voltamperometría cíclica (VC), mediante barridos cíclicos sucesivos entre -0,2 y 1,4 V a una velocidad de barrido de potencial, v , de 50 mV·s⁻¹.

De los perfiles voltamperométricos de PEDOT obtenidos por VC, se deduce el potencial adecuado para la electro-polimerización por método potenciostático (potencial fijo, MP).

4.2.2 Electrosíntesis y caracterización de polímeros conductores + Bacterias (bio-ánodo)

Se realizará en condiciones aeróbicas o anaeróbicas, dependiendo del sustrato (*Escherichia coli*) con temperatura (~ 30 °C), en una incubadora adecuada, por un mínimo de 24 h. El cultivo se transferirá a la cámara anódica, utilizando un *buffer* adecuado para cada bacteria fosfato pH 7,4. Se dejarán 2 a 5 días en estas condiciones, asegurando la formación del biofilm por la reducción selectiva de Pd^{2+} . La fijación de las bacterias será corroborada por SEM y mediante la evaluación de su respuesta electroquímica con respecto al electrodo sin el cultivo de bacterias. La obtención de las nanopartículas será verificada por microscopía electrónica (TEM y/o SEM) y por XRD.

4.2.3 Montaje de celda.

La construcción de la MFC (Fig.12) estará compuesta por dos cámaras separadas por una membrana de Nafión, que actúa como un intercambiador de protones entre ambas cámaras.

La cámara anódica, estará compuesta por el electrodo de ITO u otro material electroquímico adecuado, recubierto por una superficie porosa de PEDOT-npPd el cual será obtenido días previos al armado del sistema para MFC. Dentro de esta cámara, se encontrará además la bacteria *E. coli* acetato como sustrato, en una disolución buffer de oxidación de la bacteria, ya discutido en apartados anteriores.

La cámara catódica, estará compuesta por un electrodo de grafito, sumergido en una disolución tampón fosfato, que además será saturada en oxígeno, para promover la

reducción en la superficie electródica, obteniéndose agua como subproducto de la reacción.

La MFC propuesta, antes de comenzar a ser evaluada, se deja por un periodo de 3 días a 37°C, sin perturbación electroquímica, para promover la adecuación de las bacterias en el medio de cultivo y su crecimiento en las superficies del electrodo, para la obtención del bio-film.

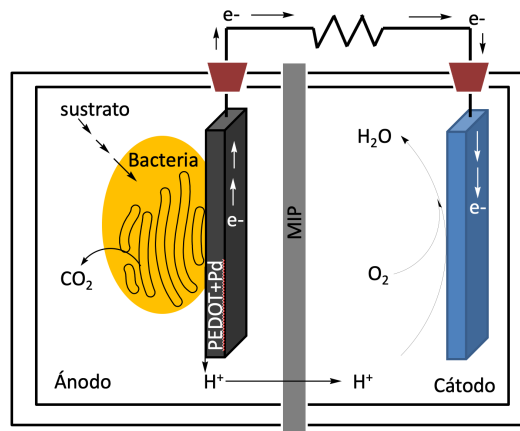


Fig. 12: Esquema general del montaje de MFC

Una vez el bio-film se encuentre en condiciones óptimas, el sistema será monitoreado a través de un potencióstato, registrando los cambios de corriente, a medida que se somete la MFC a un set de diferentes resistencias (curva de polarización), obteniendo los diferentes parámetros necesarios para deducir la potencia generada.

5. RESULTADOS Y DISCUSIONES

5.1 electro-síntesis de PEDOT

La electro-síntesis de las primeras películas de PEDOT se realizó por voltametría cíclica (Fig. 13). Se observa un crecimiento exponencial de la corriente hacia valores positivos desde 1,0 V hasta 1,6 V, donde la señal vuelve a decaer; esta zona corresponde a la ventana de trabajo donde se puede llevar a cabo la polimerización del monómero. Se logra observar además que la intensidad de esta señal aumenta conforme aumentan los ciclos de polimerización, lo que es indicativo de la formación del polímero en la superficie electródica.

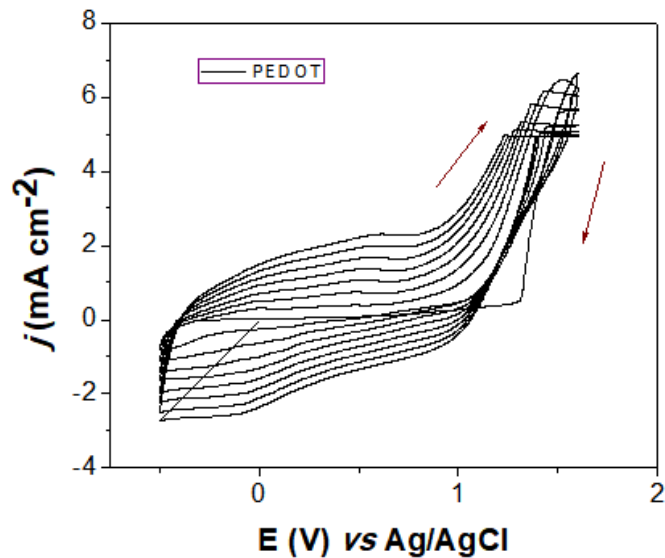


Fig. 13: perfil voltamperométrico de la electro-síntesis de PEDOT. Interfase: ITO|PEDOT 0,01 mol L⁻¹, LiClO₄ 0,1 mol L⁻¹, CH₃CN. $v=50$ mV s⁻¹. 8 ciclos

Una vez encontrado el rango en que ocurre la oxidación del monómero EDOT para llevar a cabo la polimerización, se procedió a optimizar la obtención del polímero por cronoamperometría, realizando el estudio desde 1,0V hasta 1,6V durante 100 segundos para todos los electrodos ensayados (Fig. 14).

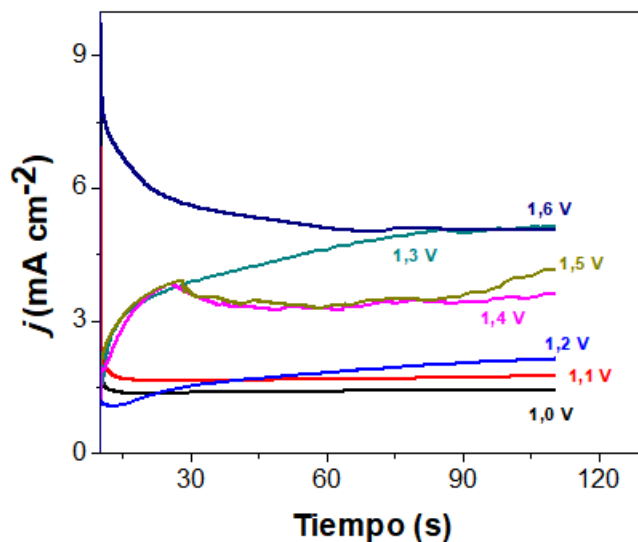


Fig. 14: Transiente j/t para películas de PEDOT obtenidas por PF. Interfase: ITO|PEDOT 0,01 mol L⁻¹|LiClO₄ 0,1 mol L⁻¹|CH₃CN.

Se puede observar que a 1,0 y 1,1 V no existe un aumento de corriente significativo conforme se aplica el potencial, lo que es indicativo que no se está formando polímero en la superficie, lo cual es corroborado con los electrodos obtenidos luego de realizar la medida. A 1,2 V se forma la primera película de un tono azul terciopelo más claro que se intensifica a medida que se ensayan potenciales más altos de electro-síntesis (Fig. 15)

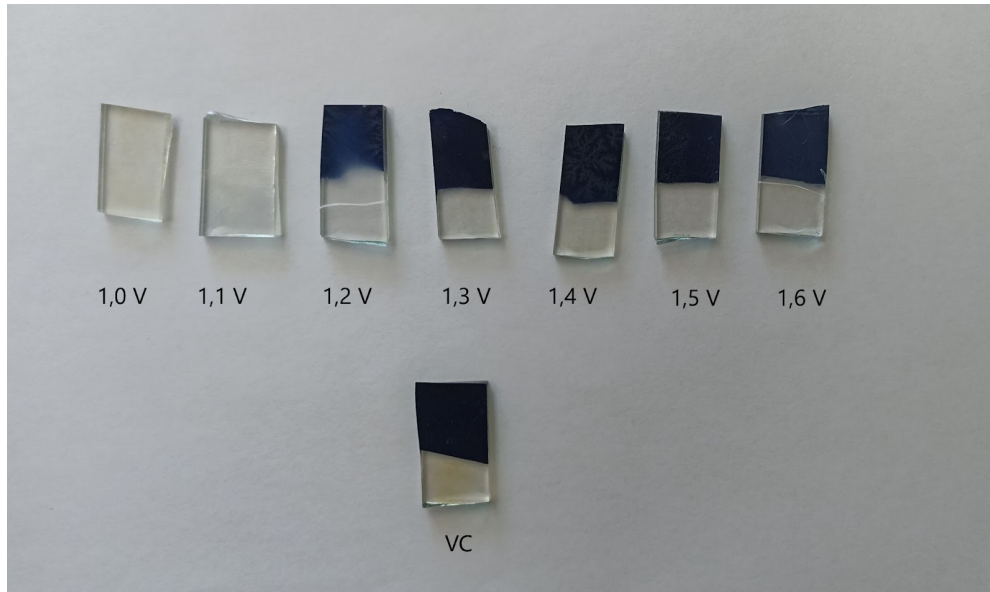


Fig. 15: películas de PEDOT sobre ITO electro-sintetizadas por cronoamperometría y VC.

De estos ensayos se deduce que el potencial óptimo de electro-obtención debería ser 1,4V, ya que se evidencia el completo recubrimiento del electrodo, mostrándose una película homogénea en toda la superficie electródica.

Luego de optimizar la electro-síntesis, se midió la respuesta electroquímica de cada electrodo por VC en una ventana de -1 a 1 V, ya que de acuerdo con lo encontrado anteriormente (Fig. 13) en esta ventana de trabajo no ocurriría la oxidación del monómero. Se observa que la densidad de corriente más alta pertenece a la película sintetizada por VC (Fig. 16-a). El segundo pico más alto corresponde a las películas sintetizadas a 1,4 y 1,6 V, donde ambas presentan señales similares, además de generar capas homogéneas en el electrodo (Fig. 14). Por tanto, se decide trabajar a 1.4V, siendo el potencial más bajo que permite buenos recubrimientos y respuestas electroquímicas, sin sobre-oxidar la película polimérica (Fig. 16-b).

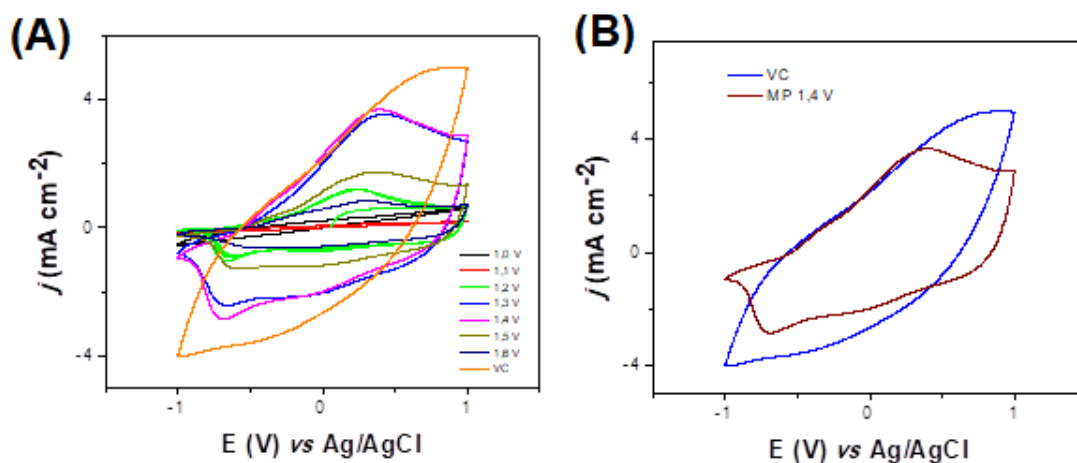


Fig. 16: (a) Respuestas electroquímicas para películas de PEDOT electro-sintetizadas a distintos potenciales en CH_3CN . Interfase: ITO|PEDOT $0,01 \text{ mol L}^{-1}$, LiClO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ en CH_3CN . $\nu=100 \text{ mV s}^{-1}$. (b) perfiles voltamperométricos para películas de PEDOT sintetizadas por voltametría cíclica y por cronoamperometría a $1,4 \text{ V}$. Interfase: ITO|PEDOT $0,01 \text{ mol L}^{-1}$, LiClO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ en CH_3CN . $\nu=100 \text{ mV s}^{-1}$.

En la figura 17, se puede observar la caracterización morfológica de PEDOT por SEM. En esta imagen se puede corroborar que el electro-depósito posee una porosidad adecuada para la anidación de bacterias en su interior.

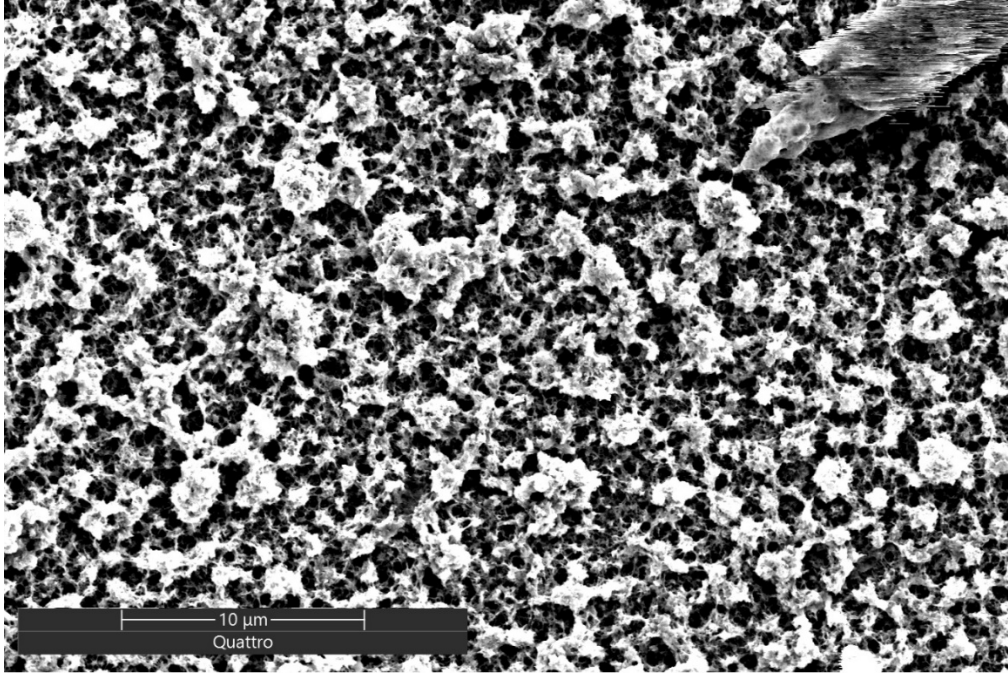


Fig.17: Caracterización morfológica de PEDOT por SEM.

5.2 Electro-síntesis de PEDOT- Na_2PdCl_4 (PEDOT-Pd)

La inclusión de sales de paladio dentro del polímero de PEDOT, se ensayó por VC y cronoamperometría, utilizando los mismos parámetros que en el apartado 5.1 agregando a la disolución de trabajo una pequeña cantidad de la sal de paladio como fue descrito en la metodología.

Antes de los ensayos electroquímicos, es importante destacar, que la disolución obtenida presenta un aspecto homogéneo, no visualizándose el sólido disperso, sino completamente disuelto en la disolución de electro-síntesis.

En la Fig. 18 (a) y (b), se puede observar tanto en el perfil voltamétrico como en el transiente, que la inclusión de las sales de paladio no dificulta la obtención del polímero en la superficie electródica, denotando ciertos cambios en las corrientes obtenidas, mostrando que existe una eventual modificación de la película obtenida, posiblemente

por la inclusión de las sales de paladio dentro del polímero. A su vez los electrodos obtenidos por ambas técnicas presentan un recubrimiento completo, de aspecto y color similares a los obtenidos para PEDOT sin las sales de paladio. Por otra parte, al comparar las electro-síntesis por cronoamperometría a 1,4 V de PEDOT (Fig. 14) y la de PEDOT-Pd (Fig.18-(b)) se observa que esta última alcanza una densidad de corriente mayor, cercana a los $5 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ al final de los 100 segundos que dura la polimerización, corriente mucho más alta que la que se obtiene sin las sales de paladio en la disolución de trabajo.

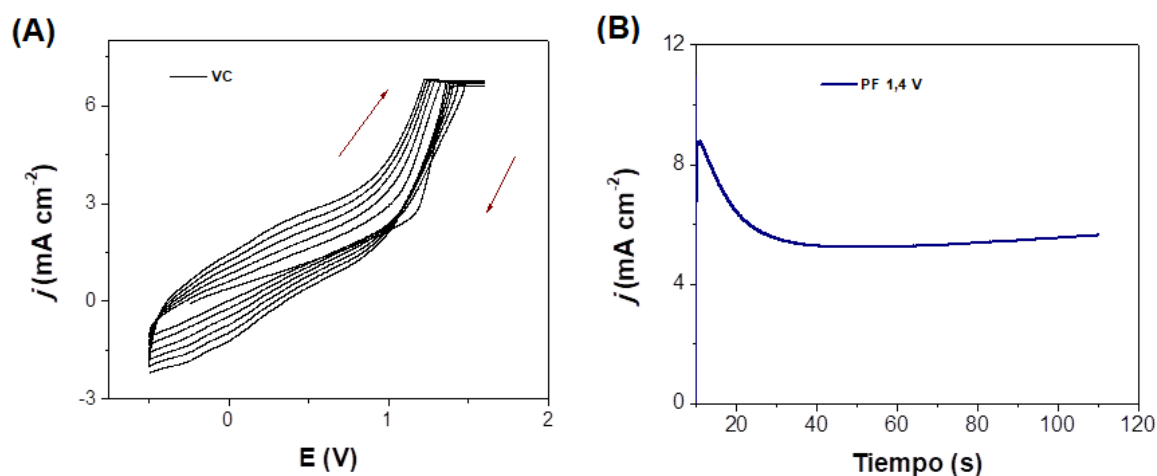


Fig. 18: (a) perfil voltamperométrico de la electro-síntesis de PEDOT-Pd. Interfase: ITO|PEDOT $0,01 \text{ mol L}^{-1}$, Na_2PdCl_4 $1,36 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, LiClO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ en CH_3CN . $v=50 \text{ mV s}^{-1}$. 6 ciclos. (b) transiente j/t para la electro-síntesis de PEDOT-Pd por cronoamperometría a 1,4 V. Interfase: ITO|PEDOT $0,01 \text{ mol L}^{-1}$, Na_2PdCl_4 $1,36 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, LiClO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ en CH_3CN .

En la fig. 19 se muestra la comparación de las respuestas electroquímicas de PEDOT y PEDOT-Pd obtenidas por VC y cronoamperometría. El objetivo de este ensayo es visualizar, en una primera instancia si se ha realizado una modificación exitosa y además elegir la técnica electroquímica, que muestre una mejor respuesta en comparación a PEDOT sin las sales de paladio. De este gráfico se puede observar la modificación exitosa

de la película de PEDOT mediante la oclusión de Na_2PdCl_4 en su estructura al llevar a cabo la electro-síntesis por VC, evidenciando una respuesta en corriente muy superior a la obtenida para PEDOT sin modificar, lo que podría indicar que bajo esta técnica la oclusión de la sal es más efectiva que por cronoamperometría, de hecho, no se observa una diferencia significativa en la respuesta voltamperométrica de la película de PEDOT-Pd obtenida a 1,4 V cuando esta se compara con la respuesta de la película de PEDOT, lo que podría significar que la modificación con las sales, no ocurre de forma significativa y por tanto esta técnica sería descartada, para obtener los electrodos que luego serán utilizados en la cámara anódica de la MFC.

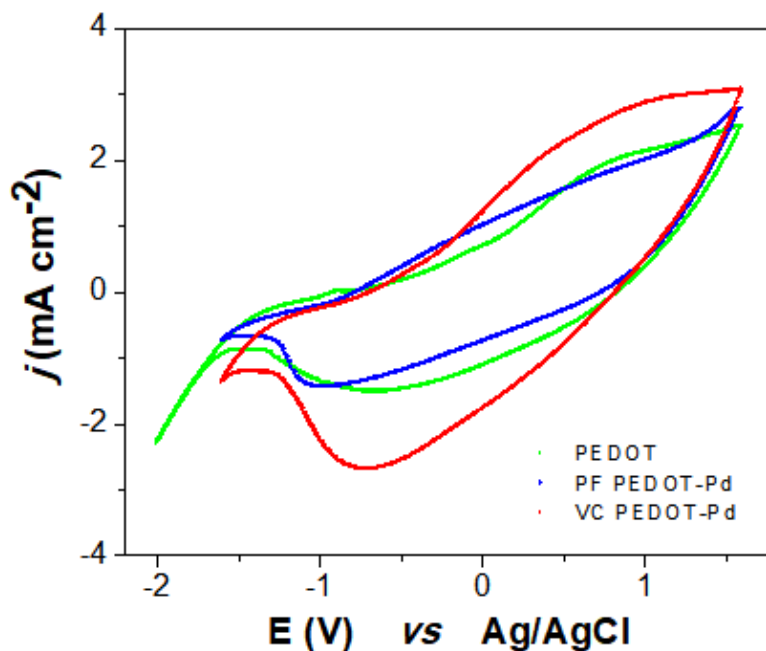


Fig. 19: comparación de las respuestas voltamperométricas de películas de PEDOT sin Pd, con Pd por método potencioestático y con Pd por voltametría cíclica. Interfase: ITO|PEDOT LiClO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ en CH_3CN ; ITO|PEDOT $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, Na_2PdCl_4 $1,36 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, LiClO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ en CH_3CN . $v=100 \text{ mV s}^{-1}$.

Por otro lado, la caracterización morfológica, corrobora la modificación de la película de PEDOT con las sales de paladio. La comparación morfológica de los electrodepositos obtenidos en presencia y ausencia de Pd^{+2} puede observarse en Fig. 20, en donde es posible observar que en Fig.20-B, es evidente la oclusión de estas sales en los poros del polímero.

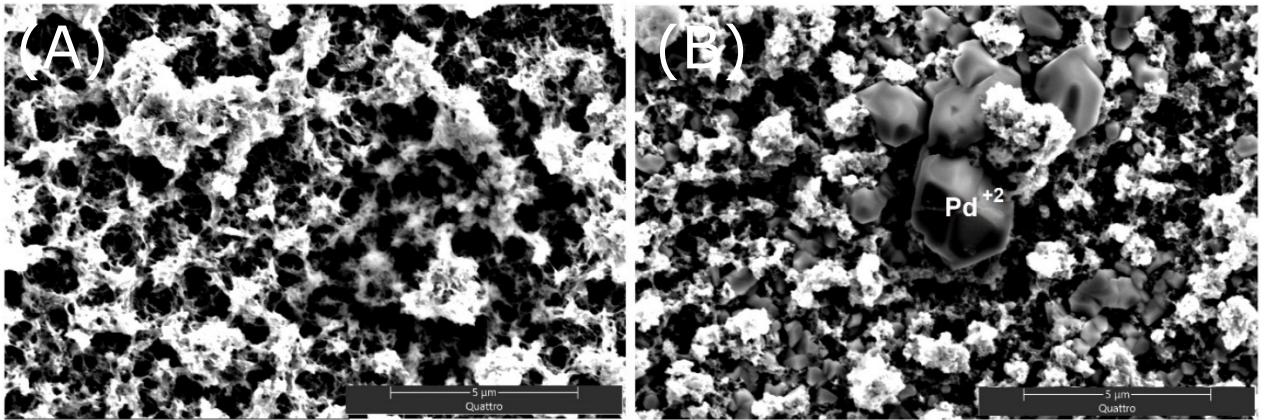


Fig. 20: comparación morfológica de la electro-síntesis de PEDOT (a) sin Pd^{+2} y (b) en presencia de pd^{+2} .

5.3 Montaje de MFC

El montaje de la celda se realizó según lo descrito en el apartado 4.2.3.

Luego de realizar el montaje de la MFC con los electrodos y con la bacteria *E. coli*, se dejó que estas anidaran durante 2 días en el ánodo para posteriormente llevar a cabo la polarización utilizando un set de resistencias descrito dentro de la fig. 21.

El funcionamiento de la MFC, como ya se expuso, se basó en la actividad microbiana de *E. coli*, convirtiendo la energía química almacenada en glucosa que fue utilizado como sustrato orgánico, para ser transformado en energía eléctrica a condiciones adecuadas para la bacteria como el uso de tampón fosfato a pH neutro y su funcionamiento a 37°C, durante todo el proceso de oxidación, además es de destacar, que durante todo el

proceso de medición una película microbiana activa y densamente poblada fue detectada en la superficie del ánodo modificado con PEDOT-Pd.

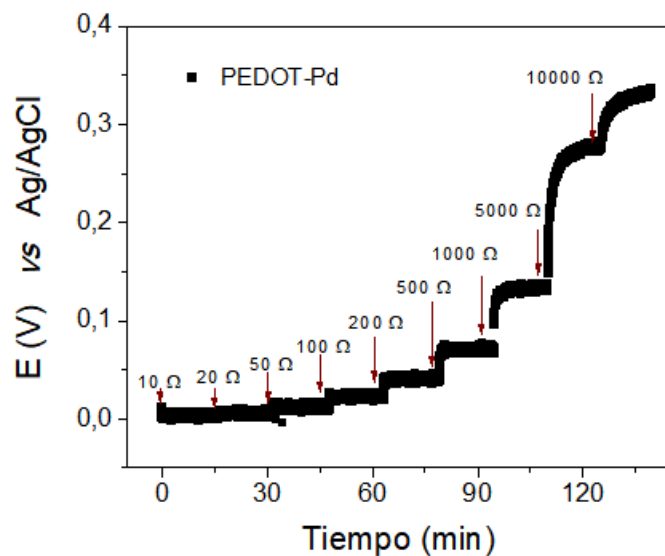


Fig. 21: Polarización durante medición de resistencias para la MFC.

Del gráfico de polarización se pueden obtener las graficas mostradas en la figura 22, de las cuales se puede inferir a que resistencia debe trabajar la MFC, para eliminar la resistencia interna del sistema y así trabajar con ella a máxima eficiencia.

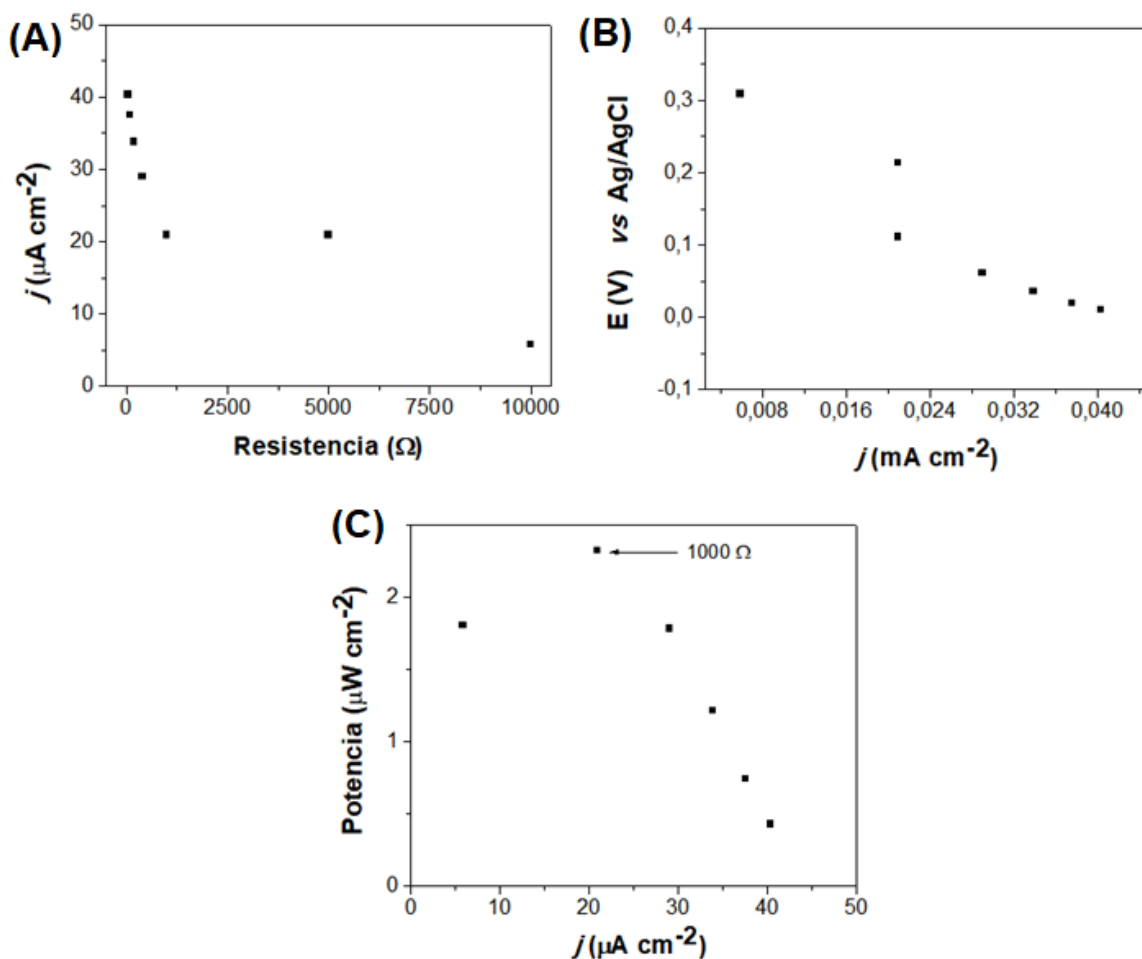


Fig. 22: (a) resistencias vs densidad de corriente; (b) Densidad de corriente vs potencial de OCP; (c) densidad de corriente vs potencia de trabajo de celda.

A partir de la Fig. 22 se determinó que la resistencia interna del sistema era de 1000 Ω , por lo que se ajustó la resistencia externa a este valor para poder maximizar la potencia de la celda.

Luego de alrededor de 72 horas de medición en potencial de circuito abierto a una resistencia externa de 1000 Ω la MFC alcanzó los 720 mV obteniéndose una potencia máxima de 515 mW cm^{-2} . El incremento del voltaje durante las primeras 24 horas se

puede deber a que aún están anidando rápidamente las bacterias en el ánodo, oxidando la glucosa presente en el medio, para luego ir aumentando la señal a un ritmo menor. Sin embargo, es importante destacar, que el aumento de la potencia generada en la celda debería ser indicativo, de la anidación de bacterias en los poros de PEDOT, gracias a la atracción de estas frente a la sal de paladio, utilizándola dentro de su metabolismo bioquímico transformándolo en Pd⁰.

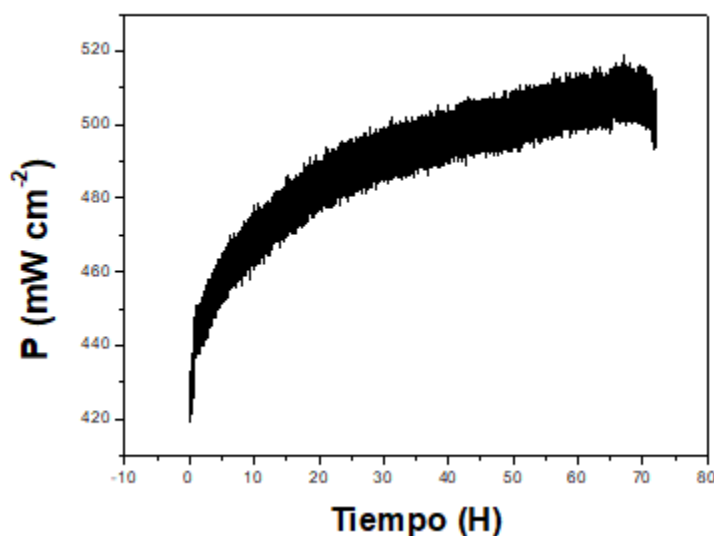


Fig. 23: Potencia generada por la MFC a 1000 Ω durante 72H de trabajo continuo.

Posterior a la medición de la potencia generada los electrodos en presencia de bacterias fueron caracterizados vía SEM (Fig. 24), para evaluar si el bio-film realmente se construía en la superficie electródica de trabajo de MFC. Se puede observar en la imagen la presencia de *E. coli* anidando en la película de PEDOT-Pd, mas no se logra observar la sal de paladio como es en el caso de la Fig. 20-B, lo que puede deberse a que estas fueron reducidas por las bacterias a Pd⁰, el cual al estar como nanopartículas tendría una escala menor que no fue posible obtener en el SEM utilizado. Un factor importante para considerar que favorece la formación del bio-ánodo es la topografía del electrodo, en este caso el PEDOT posee una alta porosidad ya explicada lo que aumenta la superficie

efectiva del electrodo, por ende, aumenta el número de bacterias que pueden anidar en él, como puede observarse en las imágenes mostradas en Fig. 24.

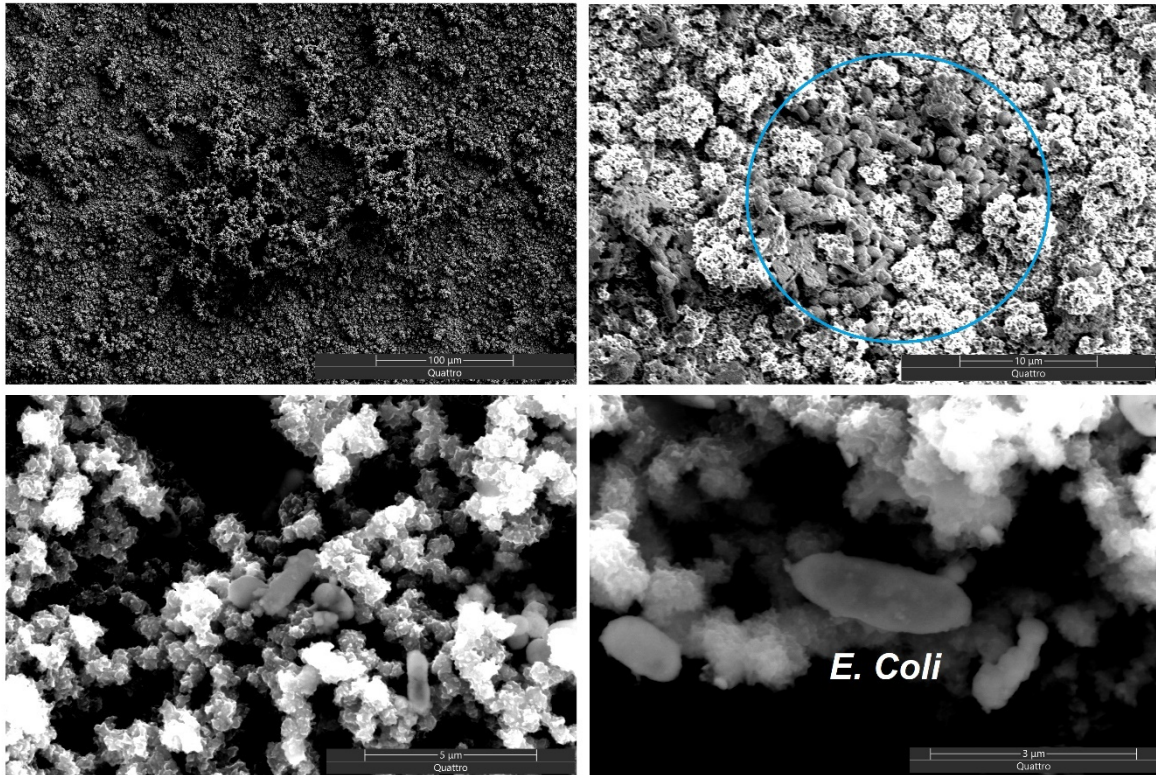


Fig. 24: imagen película de PEDOT-Pd-Bacteria por SEM.

Durante el Desarrollo de esta tesis, se trabajo con 4 montajes de MFC. los tres ensayos seguidos a la MFC reportada en este apartado, presentaron problemas de reproducibilidad con respecto a la primera, debido a la contaminación de la cepa madre (*E. Coli*) hecho que fue corroborado al final de la etapa de experimentos, es por esta razón, que se harán nuevos ensayos para terminar el trabajo desarrollado en esta tesis, y poder reproducir lo observado, utilizando una cepa madre nueva, trabajo que no se pudo hacer para la presentación de estos resultados, por los largos tiempos de trabajo que esto implica, sin embargo y como se ha expuesto, los resultados relevantes obtenidos serán reproducidos posterior a los tiempos de ejecución de este proyecto.

CONCLUSIONES

Se logró modificar electrodos de ITO con PEDOT y PEDOT-Pd por vía electroquímica, modulando su morfología, de forma que estos tuviesen un alto nivel de porosidad donde pudiesen anidar bacterias debido a la bio-reducción de Pd^{+2} a Pd^0 .

Se evaluaron las respuestas voltamperométricas de los electrodos modificados con PEDOT-Pd y se caracterizaron por SEM, donde se verificó la oclusión de la sal de paladio en la película de PEDOT. Se cultivaron bacterias para su posterior montaje en la cámara anódica de una MFC en medio anaeróbico. Posterior a dos días de incubado se procedió a realizar la medición de resistencias para la MFC, donde se encontró que la resistencia interna del sistema era de 1000Ω , valor al cual se maximizaba la potencia del sistema, la cual alcanzó los 515 mW cm^{-2} tras 72 horas de medición en OCP. Este valor de potencial es importante destacar que se encuentra dentro del promedio de potencias generadas por celdas convencionales, pero utilizando un método de modificación para el electrodo solo por vías electroquímicas, lo que proporciona una metodología sencilla, reproducible, rápida y barata, lo que lo hace altamente competitivo en comparación a lo reportado en literatura hasta el momento.

A su vez, también se logro verificar la posible incidencia que tuvo la inclusión de sales de paladio en la formación del bio-film bacteriano, ya que fue posible observar vía SEM, grandes colonias de bacterias anidando en los poros PEDOT, sin denotar la presencia de Pd^{+2} en la superficie, lo que podría deberse a la formación de nanopartículas de Pd que no serían apreciable a la misma escala.

La hipótesis planteada se cumplió, ya que se logró formar un bio-film de polímero-bacteria, a partir de un electrodo de ITO modificado con PEDOT-Pd, obteniendo una mayor potencia de salida para la MFC, de 515 mW cm^{-2} tras 72 horas de medición.

Finalmente, pese a que se lograron los objetivos de esta tesis y se corroboró la hipótesis planteada, sería interesante en futuras investigaciones repetir los experimentos con una nueva cepa madre de bacterias, para lograr mejorar la reproducibilidad de los resultados. Además, sería de gran utilidad poder verificar la formación de las nanopartículas de Pd por otras técnicas, como por ejemplo SEM acoplado a un detector XRD, para comprobar que estas se están reduciendo por la actividad bacteriana.

BIBLIOGRAFÍA

- (1) Yaqoob, A. A.; Ibrahim, M. N. M.; Guerrero-Barajas, C. Modern Trend of Anodes in Microbial Fuel Cells (MFCs): An Overview. *Environ. Technol. Innov.* **2021**, *23*, 101579. <https://doi.org/10.1016/j.eti.2021.101579>.
- (2) Microbial fuel cells: From fundamentals to applications. A review - ScienceDirect <https://www.sciencedirect-com.bibliotecadigital.uv.cl/science/article/pii/S0378775317304159> (accessed 2021 -05 -11).
- (3) Logan, B. E.; Hamelers, B.; Rozendal, R.; Schröder, U.; Keller, J.; Freguia, S.; Aelterman, P.; Verstraete, W.; Rabaey, K. Microbial Fuel Cells: Methodology and Technology. *Environ. Sci. Technol.* **2006**, *40* (17), 5181–5192. <https://doi.org/10.1021/es0605016>.
- (4) Chae, K.-J.; Choi, M.-J.; Lee, J.-W.; Kim, K.-Y.; Kim, I. S. Effect of Different Substrates on the Performance, Bacterial Diversity, and Bacterial Viability in Microbial Fuel Cells. *Bioresour. Technol.* **2009**, *100* (14), 3518–3525. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2009.02.065>.
- (5) Serra, P. M. D.; A, E.-S. Sourcing Power with Microbial Fuel Cells: A Timeline. *J. Power Sources* **2021**, *482*, 228921. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2020.228921>.
- (6) Mohan, S. V.; Mohanakrishna, G.; Sarma, P. N. Effect of Anodic Metabolic Function on Bioelectricity Generation and Substrate Degradation in Single Chambered Microbial Fuel Cell <http://pubs.acs.org/doi/full/10.1021/es8012529> (accessed 2021 -06 -11). <https://doi.org/10.1021/es8012529>.
- (7) Hennebel, T.; De Corte, S.; Verstraete, W.; Boon, N. Microbial Production and Environmental Applications of Pd Nanoparticles for Treatment of Halogenated Compounds. *Curr. Opin. Biotechnol.* **2012**, *23* (4), 555–561. <https://doi.org/10.1016/j.copbio.2012.01.007>.
- (8) Nuzzo, A.; Hosseinkhani, B.; Boon, N.; Zanaroli, G.; Fava, F. Impact of Bio-Palladium Nanoparticles (Bio-Pd NPs) on the Activity and Structure of a Marine Microbial Community. *Environ. Pollut.* **2017**, *220*, 1068–1078. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2016.11.036>.
- (9) Bard, A. J.; Faulkner, L. R. *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*, 2nd ed.; Wiley: New York, 2001.
- (10) The Discovery of Polyacetylene Film: The Dawning of an Era of Conducting Polymers (Nobel Lecture) - Shirakawa - 2001 - Angewandte Chemie International Edition - Wiley Online Library [https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/1521-3773\(20010716\)40:14%3C2574::AID-ANIE2574%3E3.0.CO;2-N](https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/1521-3773(20010716)40:14%3C2574::AID-ANIE2574%3E3.0.CO;2-N) (accessed 2021 -05 -23).

- (11) Le, T.-H.; Kim, Y.; Yoon, H. Electrical and Electrochemical Properties of Conducting Polymers. *Polymers* **2017**, *9* (4). <https://doi.org/10.3390/polym9040150>.
- (12) Electrochemistry of Conducting Polypyrrole Films. *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* **1981**, *129* (1–2), 115–132. [https://doi.org/10.1016/S0022-0728\(81\)80008-3](https://doi.org/10.1016/S0022-0728(81)80008-3).
- (13) Electrochemistry of Conducting Polymers—Persistent Models and New Concepts | Chemical Reviews https://pubs-acsc-org.bibliotecadigital.uv.cl/doi/full/10.1021/cr900226k?casa_token=mldDXGBpqiIAAAAA:jp30wBkkdxvnZz3iG6aXMa2Fyl_IMArfWJbLye4WKGRhUYVy_aS6PHQ8NtxTW6CGlxOs0oiqOj3jJF4 (accessed 2021 -05 -23).
- (14) Conducting Polymers with Micro or Nanometer Structure | Meixiang Wan | Springer <https://www.springer.com/gp/book/9783540693239> (accessed 2021 -05 -23).
- (15) Guo, X.; Facchetti, A. The Journey of Conducting Polymers from Discovery to Application. *Nat. Mater.* **2020**, *19* (9), 922–928. <https://doi.org/10.1038/s41563-020-0778-5>.
- (16) Li, X.; Li, Y. Electrochemical Preparation of Polythiophene in Acetonitrile Solution with Boron Fluoride–Ethyl Ether as the Electrolyte. *J. Appl. Polym. Sci.* **2003**, *90* (4), 940–946. <https://doi.org/10.1002/app.12648>.

ANEXOS

1. MFC 2

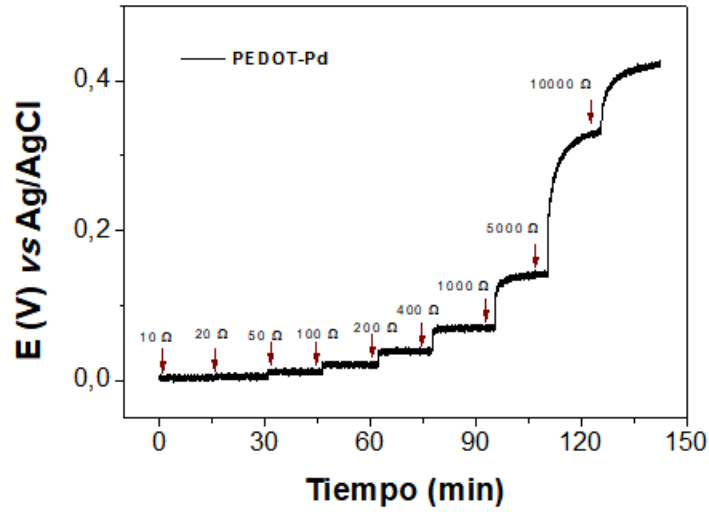


Fig. 25: polarización durante la medición de resistencias para la MFC 2.

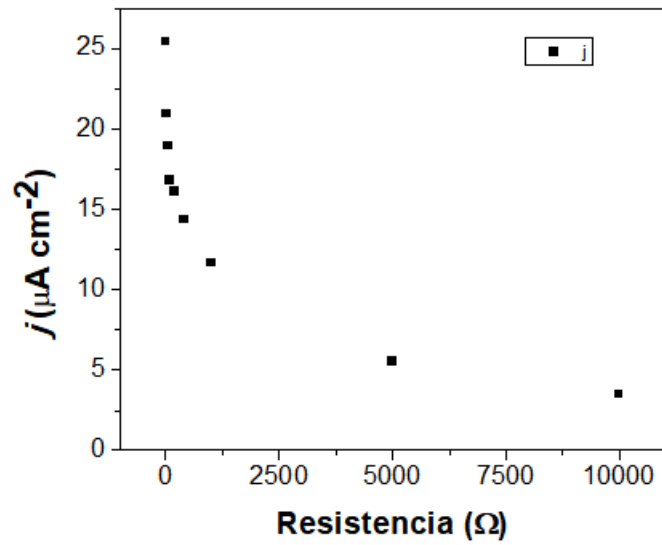


Fig. 26: gráfica de j ($\mu\text{A cm}^{-2}$) vs Resistencia (Ω) para la MFC 2.

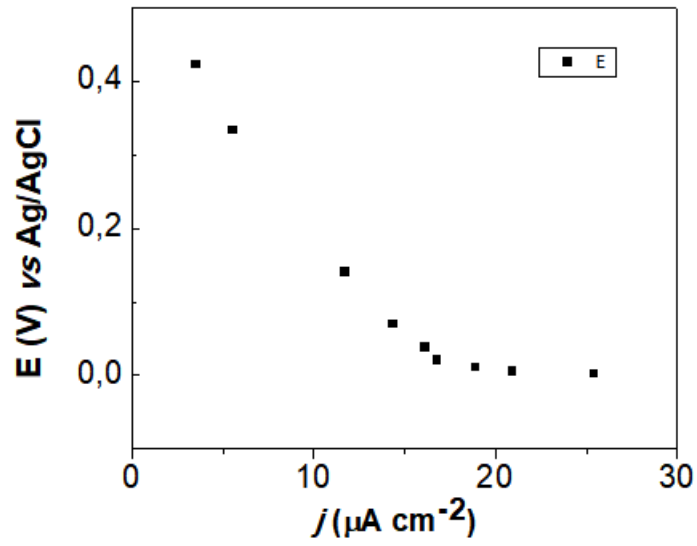


Fig. 27: grafica de E (V) vs j ($\mu\text{A cm}^{-2}$) para la MFC 2.

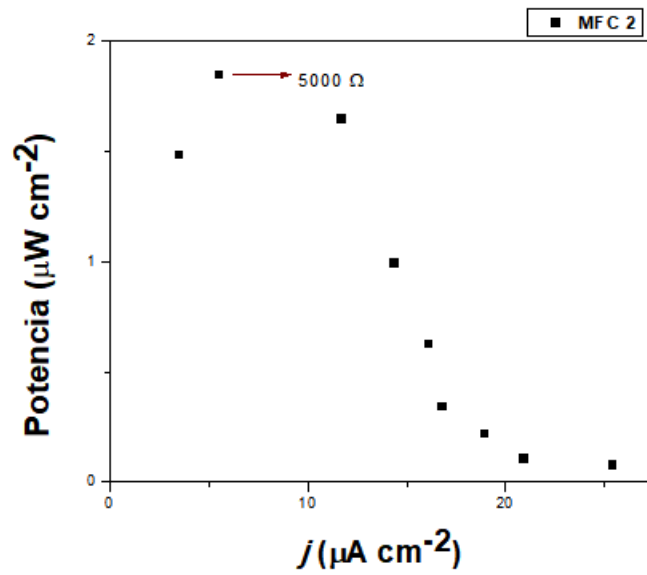


Fig. 28: Gráfica de j ($\mu\text{A cm}^{-2}$) vs Potencia (W cm^{-2}) para la MFC 2.

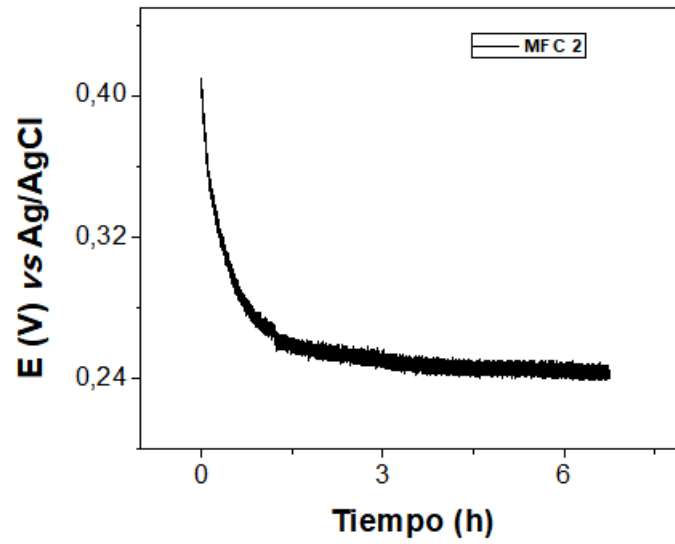


Fig. 29: OCP de MFC 2 a 5000 Ω.

2. MFC 3

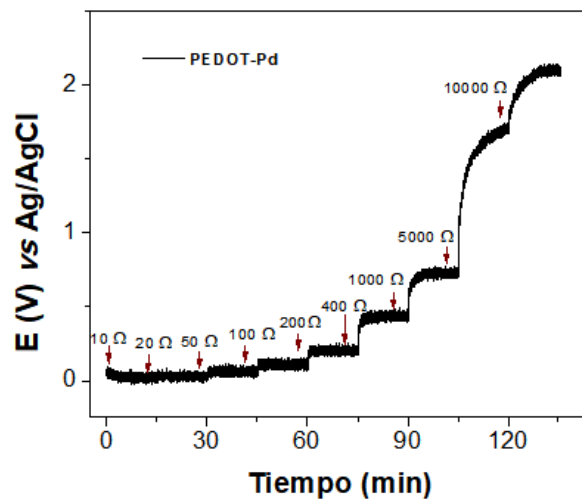


Fig. 30: polarización durante la medición de resistencias para la MFC 3.

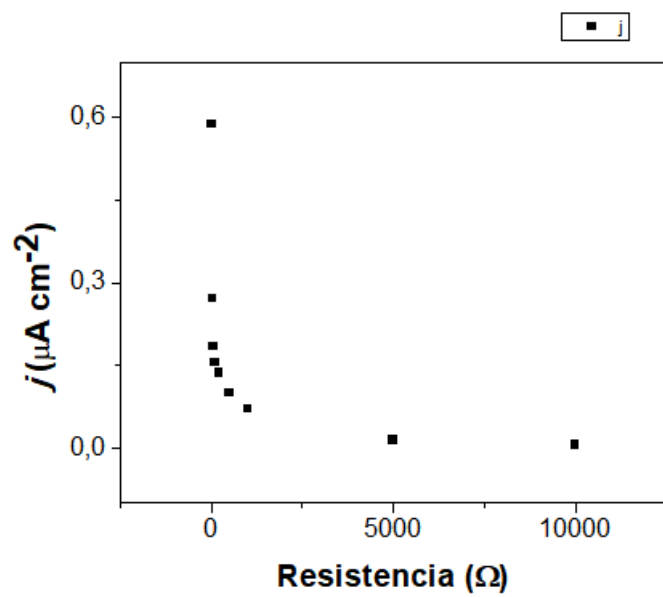


Fig. 32: gráfica de j ($\mu\text{A cm}^{-2}$) vs Resistencia (Ω) para la MFC 3.

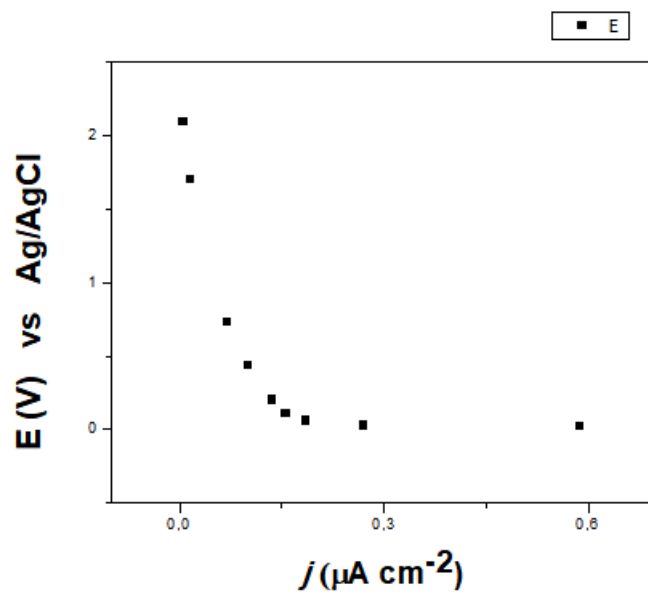


Fig. 32: grafica de E (V) vs j ($\mu\text{A cm}^{-2}$) para la MFC 3.

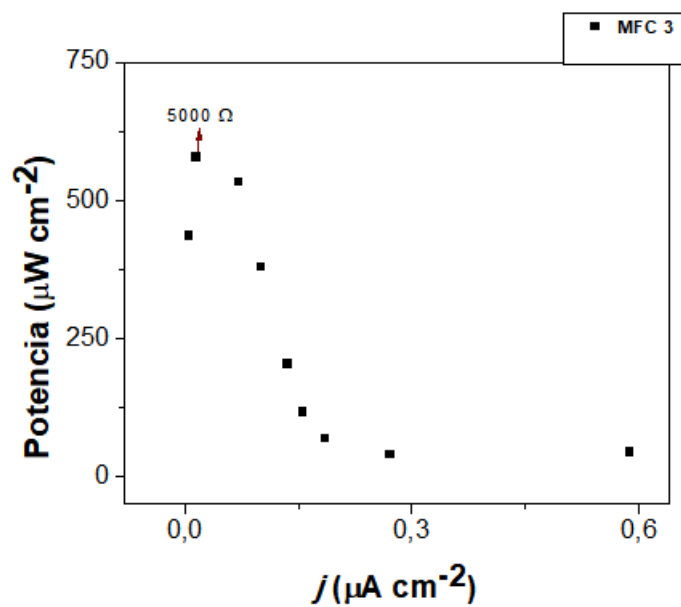


Fig. 33: gráfica de j ($\mu\text{A cm}^{-2}$) vs Potencia (W cm^{-2}) para la celda 3.

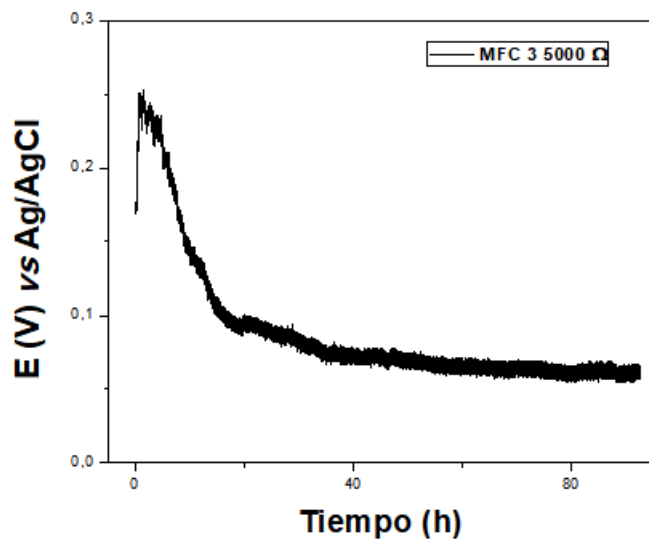


Fig. 34: OCP de MFC 3 a 5000 Ω .

3. MFC 4

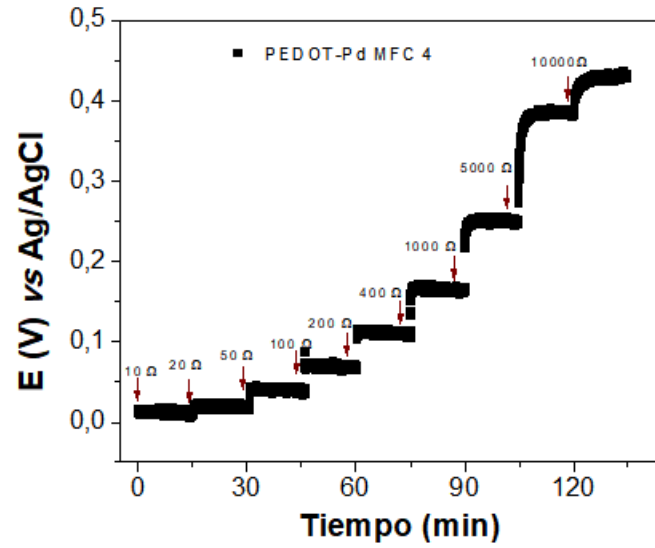


Fig. 35: polarización durante la medición de resistencias para la MFC 4.

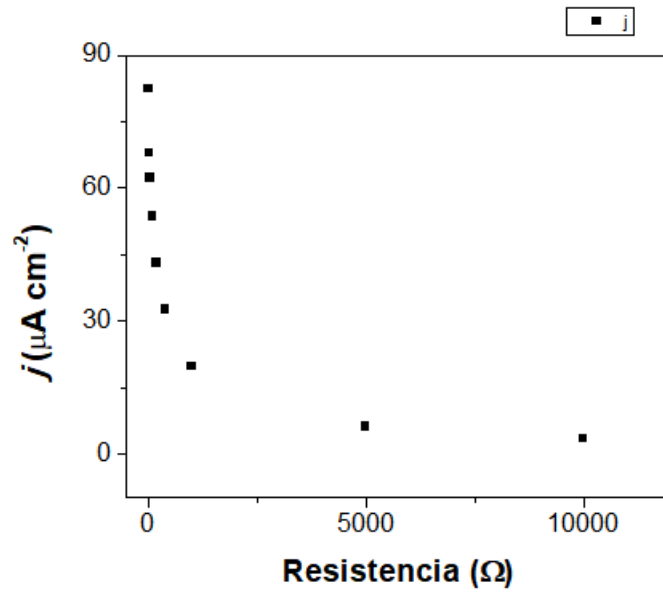


Fig. 36: gráfica de j ($\mu\text{A cm}^{-2}$) vs Resistencia (Ω) para la MFC 4.

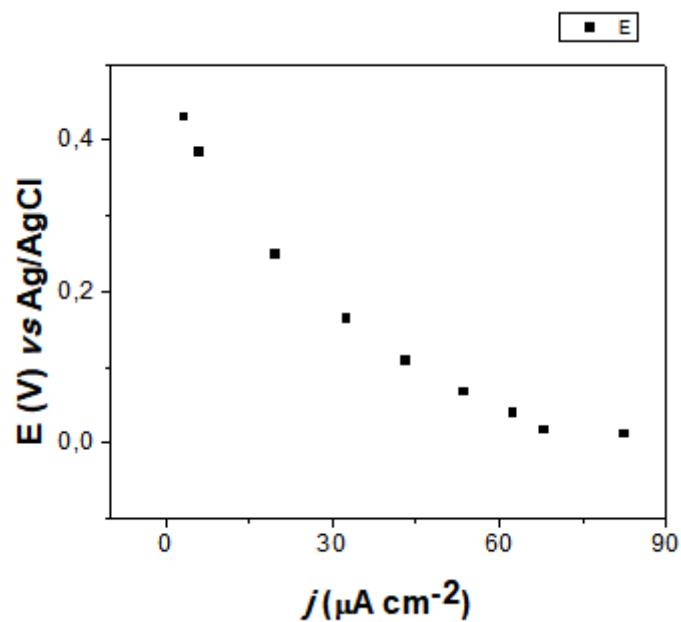


Fig. 37: grafica de E (V) vs j ($\mu\text{A cm}^{-2}$) para la MFC 3.

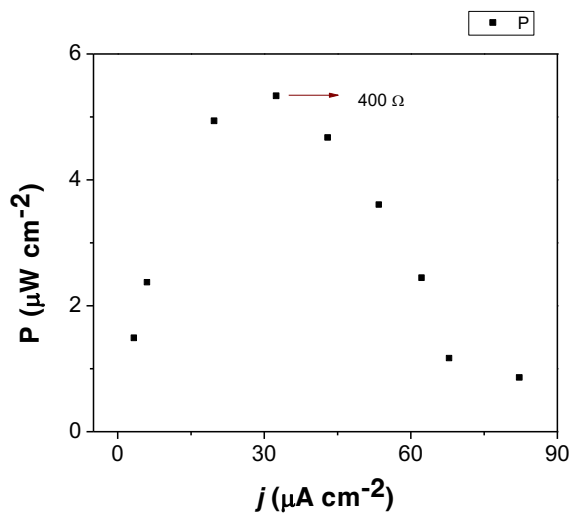


Fig. 38: Gráfica de j (A cm^{-2}) vs Potencia (W cm^{-2}) para la celda 4.

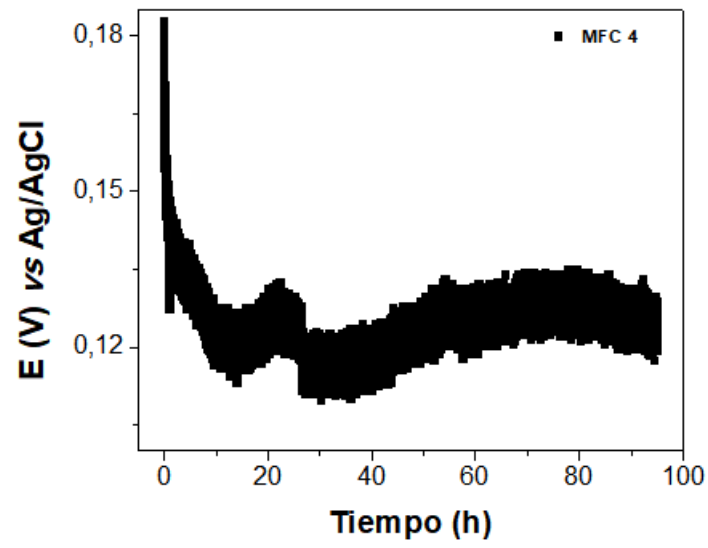


Fig. 39: OCP de MFC 4 a 400 Ω .