

Celule de biocombustie

Introducere

În ultimii ani, utilizarea combustibilului fosil, în special a petrolului și gazului, a fost accelerat ducând la declanșarea unei crize globale de energie. O cale de ușurare a curenteii crize globale ar fi utilizarea de energie regenerabilă. Majoritatea eforturilor depuse în prezent au avut ca scop dezvoltarea de metode noi pentru producerea de energie electrică. Metoda ideală căutată este una care permite producerea de electricitate (din surse regenerabile) fără emisii nete de dioxid de carbon. [3, 22]

În ultimii ani s-a observat un interes major pentru tehnologia celulelor de biocombustie care convertește energia depozitată în legăturile chimice din diferiți compuși în energie electrică prin reacții catalitice realizate de microorganisme. [22]

Tehnologia celulelor de biocombustie reprezintă cea mai nouă abordare în generarea de electricitate-bioelectricitate din biomasă utilizând bacterii. Legătura dintre electricitate și procesele metabolice a organismelor vii a fost studiat pentru prima oară în secolul XVIII de Galvani Luigi care a observat producția de electricitate în picioare de broască și a stabilit teoria “electricității din animale”. Chiar din 1910, Potter a obținut energie electrică (potențial și curent) utilizând culturi viabile de *Escherichia coli* și *Saccharomyces* cu un electrod de platină [1,2]. Această descoperire importantă a fost uitată până în 1931 când Cohen a reluat cercetările lui Potter după ce a avut loc demonstrarea oxidării enzimatică a alimentelor. Cel mai mare interes față de celulele microbiene de combustie a fost înfățișat în ultimii ani atât ca număr de cercetări cât și ca număr de aplicații în producerea de energie. [3]

La începutul anilor 1990 a crescut interesul pentru celulele de combustie și în același timp a crescut și munca de cercetare pe celulele de biocombustie [13]. Totuși, primele experimente s-au realizat cu mediatori chimici sau utilizând compuși care realizează mișcare de dute-vino a electronilor. Cea mai mare descoperire a avut loc în 1999 când s-a descoperit că celulele pot funcționa și fără mediatori.[13,14]

Performanța celulelor de biocombustie, realizate în laborator, este mai slabă decât performanța ideală. Puterea generată de o celulă de biocombustie este afectată de mulți factori incluzând utilizarea substratului, tipul de biomasă, concentrația biomasei, rata de degradare a substratului, rata de transfer de electroni de la bacterie la anod, rezistența circuitului și transferul de protoni în lichid și prin membrană; performanța catodului și puterea ionică a soluției electrolit, operarea pH-ului și a temperaturii și ultimul factor determinant este configurația reactorului. [4, 13]

Pentru a selecta materialele și configurarea electrozilor (anod și catod) trebuie să se ia în considerare unele criterii. Anodul trebuie să furnizeze un mediu potrivit pentru atașarea microbilor și pentru depozitarea electronilor, pe când catodul trebuie să faciliteze apariția reacțiilor de acceptare de electroni. [21]

Principiul de functionare

Celulele de biocombustie pot fi considerate convertoare bio-electrochimice care transformă puterea microbiană (generate prin metabolizarea substratului organic) în energie electrică [4].

Tehnica celulelor de biocombustie se bazează pe faptul că microorganismele în timpul metabolismului vor alege ca acceptor final de electroni un element care va fi capabil să le furnizeze cea mai mare cantitate de energie, iar acela este dat de acceptorul cu potențialul de reducere cel mai înalt. Astfel, electrodul solid care este de așteptat să fie cel utilizat ca acceptor final de electroni de microorganisme într-o celulă de biocombustie trebuie să aibă un potențial mai mare decât oricare alt acceptor din soluție. Din acest motiv, compartimentul anodic al unei celule de biocombustie trebuie să fie operat în condiții anaerobe.

Operarea unei celule microbiene de combustie constă din extracția și transferul de electroni din celulele microbiene la anodul sistemului. Astfel într-o celulă de biocombustie are loc un tip diferit de oxidare a materiei organice denumit electrogeneză[4]. Extensia unde are loc această electrogeneză apare o dată cu digestia anaerobă convențională și va fi înrudită cu proporția de microbi “ electro-activi” care formează comunitatea anodică, cât și potențialul mediatorilor (dacă se aplică) cât și potențialul altor acceptori de electroni (a căror prezență trebuie minimalizată).[1,4]

Un sistem tipic de celulă de biocombustie constă din 2 compartimente (un anod și un catod) separate de o membrană schimbătoare de protoni. Anodul este conectat la catod printr-un circuit electric extern prin care are loc traversarea electronilor (de la anod la catod datorită diferenței de potențial redox care există între soluții) determinând formarea de curent electric (I).

Anodul este conectat la catod printr-un circuit electric extern prin care are loc traversarea electronilor (de la anod la catod datorită diferenței de potențial redox care există între soluții) determinând formarea de curent electric (I).

Cu cât este mai mare diferența de potențial între donor și acceptor cu atât va fi mai mare creșterea populației de microorganisme care poate afecta direct eficiența coulombică și astfel generarea de electricitate.

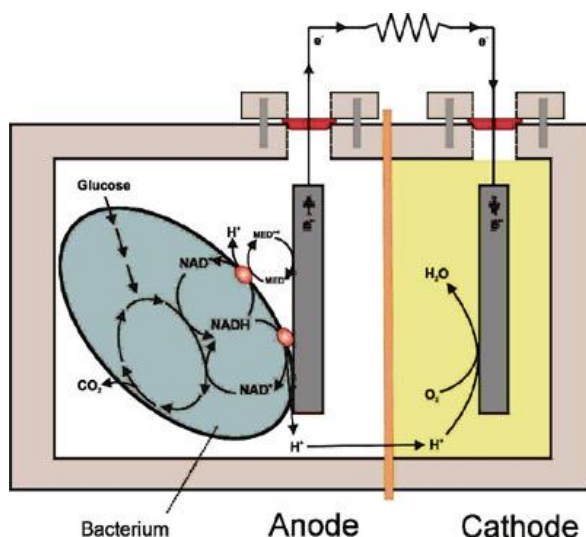


Figura 1. Schema de functionare a unei celule de biocombustie formata din doua compartimente.

Bacteriile aflate în compartimentul anodic, convertesc diferite substraturi, precum glucoza, acetat sau apa uzata în CO_2 , protoni si electroni. In conditii aerobe, bacteriile, utilizeaza oxigenul si azotul ca acceptor final de electroni, dar intr-o celula de biocombustie bacteriile sunt supuse unui mediu anaerob astfel incat sunt nevoite sa isi modifice acceptorul de electroni natural intr-un acceptor insolubil de electroni, precum anodul unei celule de biocombustie. Datorita acestei abilitati de a transfera electroni la un acceptor de electroni insolubil, putem utiliza o celula de biocombustie pentru a colecta electronii obtinuti din metabolismul microbial.

Un exemplu de reacție pe electrozi utilizând acetat ca substrat este:

- reacția la anod: $\text{CH}_3\text{-COO}^- + 2\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\text{microbi}} 2\text{CO}_2 + 7\text{H}^+ + 8\text{e}^-$
- reacția la catod: $\text{O}_2 + 4\text{e}^- + 4\text{H}^+ \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$

Reacția generală determină descompunerea substratului la dioxid de carbon și apă cu o producție concomitentă de electricitate ca produs secundar. Din reacțiile de mai sus ne dăm seama de comportamentul ca bioreactor a unei celule de biocombustie generând electricitate prin circuitul extern din curentul de electroni de la anod la catod.

Electronii preluați vor trece apoi printr-un circuit electric cu un rezistor spre catod. Diferențele de potențial (V) dintre anod și catod împreună cu curentul de electroni (Amperi) duc la generarea de electricitate (Watt). Catodul este reprezentat de cele mai multe ori de o soluție tampon fosfatică de $\text{pH} = 7$ și aici are loc reducerea chimică a unui acceptor de electroni (în general, oxigenul este redus la apă).

Limitările electrochimice a celulelor de biocombustie sunt datorate rezistenței interne care rezultă din limitările ohmice, cinetice și de transport a acestora. Limitările ohmice sunt datorate în mare parte de rezistența electrolitului (partea de electrolit ce înconjoară anodul sau catodul) cât și de membranele schimbătoare de protoni (PEM).

Rezistența transferului de sarcină este dată de slaba activare a ratei de reacție pe electrozi (de la anod și catod), iar limitările de transport sunt rezistențele cauzate de o difuzie întârziată [3].

Un alt factor determinant în funcționarea celulelor microbiene este modificarea pH-ului în cele două compartimente datorită transferului ionic prin membrana schimbătoare de protoni ce separă cele două compartimente ale celulei. Astfel apare un gradient semnificativ de pH între partea anodică și cea catodică care va duce la scăderea activității microbiene în partea anodică și o scădere a capacității de reducere a oxigenului în partea catodică. În acest caz este necesar controlul permanent al pH-ului sau renunțarea utilizării membranei schimbătoare de protoni și utilizarea catozilor de aer în celule microbiene de combustie.

În celulele microbiene microorganismele sunt inoculate sub formă de cultură pură sau mixtă. Producția de energie electrică este mai intensă în cazul culturilor mixte. Producții secundare ai unei specii pot fi folositori pentru alte specii [8]. un exemplu bun ar fi dat de *Pseudomonas aeruginosa* care într-un mediu mixt, va produce picocianină și alte câteva substanțe alternative care sunt utilizate de alte microorganisme electrochimic inactive pentru a realiza transferul de electroni [3]. Unele specii microbiene pot elibera electroni direct la

electrodul anodic al sistemului sau utilizând metaboliții lor electroactivi [5, 6]. Mai recent s-a observat că și culturile mixte de bacterii obținute din nămol prezintă un comportament asemănător. Totuși încă nu s-a menționat ce mecanism utilizează acest ecosistem. [3]

Majoritatea speciilor bacteriene nu eliberează ușor electroni de aceea este nevoie de o intervenție cu compuși sintetici sau naturali denumiți mediatori redox. Pentru analizarea comportamentului celulelor de biocombustie și efectele asupra performanței acestora, s-au utilizat diferiți mediatori de culoare precum roșu neutru, albastru de metil, tionina și 2 hidroxi1,4 naftochinonă. Acești mediatori au fost folosiți pentru speciile de microorganisme *Proteus*, *Bacillus*, *Pseudomonas* și *Escherichia coli*. [3, 7]

Mediatorii chimici sub formă oxidată, penetrează peretele celular al bacteriilor și interacționează cu agenții reducători din interiorul celulei (NADH sau NADPH, citocromi reduși) devenind la rândul lor reduși. Și mediatorii reduși sunt capabili să iasă din celulă și să difuzeze din celulă la suprafața electrodului (anod) unde va fi oxidat electrocatalitic. Mediatorul oxidat va fi liber să repete din nou acest ciclu. Acest ciclu va continua să preia o parte din puterea de reducere metabolică (electroni) a bacteriei și va determina producerea de curent electric pe electrozi. În adăție, metabolismul celular și interacțiunile mediatorilor vor elibera protoni în compartimentul anodic care vor migra prin membrana schimbătoare de protoni spre compartimentul catodic. În compartimentul catodic protonii pot fi preluați de fericianidă, oxigen sau alte substanțe. Atât fericianida cât și oxigenului în prezența electronilor eliberați de catod reacționează cu protonii și sunt reduși sub formă de apă sau fericianidă. [3]

Celulele microbiene pot fi clasificate ca celule de biocombustie cu mediator și celule de biocombustie fără mediator. S-a demonstrat că celulele de biocombustie fără mediator sunt mai eficiente deoarece microorganismele sunt capabile să transfere electroni direct fie utilizând citocromi sau ubiquinone (organisme exoelectrogene). Acești “transportori” de electroni se găsesc sub forma unui cuplu redox reversibil care nu se degradează ușor și nu sunt toxici pentru celule [9]. Un exemplu de astfel de bacterii sunt *Geobacter* și *Rhodospirillum rubrum* [10]. Sedimentele marine, formate din straturile corodate de cochilii, prezintă același consorțiu de organisme exoelectrogene. S-a raportat că și aceste populații de microorganisme pot forma biofilme pe suprafața electrodului [11].

Microorganismele ne-exoelectrogene realizează transferul de electroni din peretele celular la niște mediatori chimici care apoi sunt captați pe electrod. Cei mai buni mediatori sunt reprezentați de aminodimetil aminotoluenfenazoniu (roșu neutru) și alți coloranți. Principalele dezavantaje ale mediatorilor sunt date de toxicitatea lor, de ușoara descompunere a acestora și de faptul că nu sunt eliberați de pe materialul electrodului [12].

Tipuri de colonii microbiene și medii de cultură utilizate

Microorganismele anaerobe au evoluat de acum milioane de ani utilizând diferite metode de reducere a compușilor pentru a-și susține metabolismul fără să utilizeze oxigen pentru respirație. Bacteriile care au evoluat astfel sunt capabile să utilizeze mai multe tipuri de acceptori de electroni dar cele mai interesante și care prezintă și interes în celulele de

biocombustie sunt bacteriile capabile sa transfere electroni în afara celulei (bacterii exoelectrogene) [13].

Mulți autori clasifică celulele de biocombustie în funcție de transferul de electroni. Microorganismele putând transfera electroni direct (prin contact fizic direct cu electrodul) sau fie prin mediatori. Aceste procese se regasesc sub denumirea de „transfer direct de electroni” și transfer de electroni mediat. Sistemele care utilizează mediatori nedifuzivi care sunt utilizați la atașarea enzimelor de electrod sau cei care utilizează atât carbon-nanotuburi cât și polimeri redox, pot fi considerate sisteme enzimatic directe sau mediate [3,15] .

Multe bacterii anaerobe transferă electronii la un compus solubil precum nitratul sau sulfatul (care nu sunt sintetizate de celulă) și care pot difuza în jurul membranei celulare și în celulă. Bacteriile exoelectrogene se disting de restul anaerobelor prin abilitatea lor de a transporta electroni direct în afara celulei permițându-le funcționarea într-o celulă de biocombustie fără un aport de substanțe care să funcționeze ca mediatori chimici.

În funcție de biocatalizator, celulele de biocombustie pot fi clasificate în funcție de biocatalizator ca celule de combustie enzimatică (EFCs) care sunt sisteme ce utilizează enzime specifice izolate și celule microbiene de combustie (MFCs) care utilizează organismele întregi care conțin căile enzimatic complete. Microorganismele din sistem pot fi specii izolate specific sau fie culturi mixte care pot fi aplicate direct pe electrod sau utilizate în suspensie[15]. În anumite condiții, dacă sistemul este inoculat cu o cultura mixtă cu anumiți nutrienți atunci microorganismele pot forma un biofilm pe electrod chiar dacă sunt introduse în mediu nutritiv. [13,15]

Utilizând organisme vii în MFC acestea vor fi capabile sa regenereze enzimele necesare datorită funcționării lor naturale având un avantaj în plus față de sistemele cu enzime care determină un raspuns mai rapid datorită reacțiilor chimice simplificate. [15]

Având întreaga celulă pentru biocataliza substanțelor nutritive este mai avantajos deoarece elimină necesitatea izolării enzimelor și permite funcționarea mai multor enzime (și deci mai multe tipuri de sustrat) în condiții apropiate de mediul lor natural.

Celulele de biocombustie care utilizează culturi bacteriene mixte au prezintă avantaje în plus față de cele care utilizează colonii simple, precum: o rezistență mai mare față de perturbările care apar în proces, ratele consumului de substrat sunt mai mari, necesită o specificitate de substrat mai mică și produc mai multă energie. Mai mult, utilizarea de culturi pure implică un risc continuu de contaminare cu bacterii nedorite [14,15].

În tabelul de mai jos sunt prezentate cele mai relevante rezultate obținute din studiile principale cu sisteme de celule de biocombustie raportate până acum.

Tabel 1. Puteri atinse de celulele de biocombustie cu diferite microorganisme și medii de cultură [5]

Microorgansime	Substraturi	Electrod anod	Curent (mA)	Putere (mW/m ²)	Referințe
<i>S. putrefaciens</i>	Lactat	Grafit împletit	0,031	0,19	Kim și colab. 2002
<i>G. sulfurreducens</i>	Acetat	Grafit	0,40	13	Bond și Lovley 2003

<i>R. ferrireducens</i>	Glucoză	Grafit	0,2	8	Chaudhuri și Lovley 2003
	Glucoză	Grafit împletit	0,57	17,4	Chaudhuri și Lovley 2003
	Glucoză	Grafit poros	74	33	Chaudhuri și Lovley 2003
Culturi mixte din apă de mare	Acetat	Grafit	0,23	10	Bond și colab. 2002
	Sulfuri/acetați	Grafit	60	32	Tender și colab. 2003
Culturi mixte din mlaștini	Acetat	Grafit	5	-	Lee și colab. 2003
	Glucoză	Grafit	30	3600	Rbaey și colab. 2003
	Apă menajeră	Grafit împletit	0,2	8	Kim și colab. 2004

Modele de celule de biocombustie realizate în scopul cercetării

a) Sistem bicameral conventional:



Figura 2. Celula de combustie formata din doua compartimente [1].

Este un model potrivit pentru investigarea de noi materii prime sau de procese microbiene specifice. Cele două compartimente sunt separate de o membrană schimbătoare de protoni (Nafion)[17,19]. În ambele compartimente este barbotat un gaz: la anod este barbotat azot pentru a menține un mediu anaerob specific dezvoltării bacteriilor, iar la catod este barbotat aer pentru a furniza oxigenul necesar soluției.

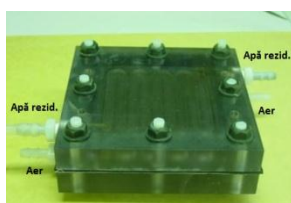
b) Sistem simplu pe baza de punte de sare:



Figura 3. Celula de biocombustie bicamerala separata de punte de o punte de sare [1].

Acesta este un model ușor de realizat care are o punte de sare ca sistem de conducție protonică. Puntea de sare este formată din agar și clorură de sodiu sau potasiu. Restul condițiilor sunt similare cu cele prezentate mai sus [1,17].

c) Celule de combustie plate

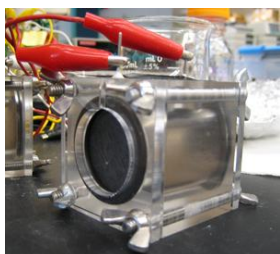


Figură 4. Celula de biocombustie plata [1].

Acest model plat de celula microbiana opereaza in mod continuu si arata ca o celula de combustie conventionala. Acest tip are o

membrana schimbatoare de protoni prinsa intre doi electrozi din hartie de carbon. Pe ambele fete sunt realizate canale pentru a permite trecerea apei reziduale si a aerului prin sistem [1,17].

d) Celule de combustie monocamerale:



Figură 5. Celula de biocombustie monocamerala [1].

Acest tip de celula de biocombustie este format dintr-o singura incapere iar catodul este expus direct la aer. Nu exista nici o membrana schimbatoare de protoni iar catodul este expus cu o parte la aer si cu celalta parte la apa (in interior). Anodul, unde are loc dezvoltarea bacteriana este pe partea opusa, inchisa etans ca aerul sa nu poata intra in sistem. Acest sistem este considerat cel mai bun, scazand limitarile cinetice datorate rezistentei transferului de sarcina date de slaba activare a ratei de reactie pe electrozi.

Tipuri de electrozi

Potentialul maxim atins bazat pe relați termodinamice

Forța electromotoare maximă, ce poate fi dezvoltată de orice tip de baterie sau combustibil este dată de reacția: $E_{emf} = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln(I/I)$

Unde E^0 este forța electromotivă standard, constanta de gaz $R = 8,31447 \text{ J/mol}\cdot\text{K}$, T este temperatura absolută (K), n este numărul de electroni transferați iar constanta Faradaică $F = 96,485 \text{ /mol}$. Coeficientul reacției este raportul de activități ale produsilor împărțiți de reactanții aduși la putere de coeficienții lor stoechiometrici, sau

$$\Pi = \frac{[\text{produsi}]^p}{[\text{reactanti}]^r}$$

După convenția IUPAC, luăm condiții standard temperatura la 298K și concentrațiile chimice de 1M pentru lichide și 1 bar pentru gaze (1 bar = 100kPa). Toate valorile lui E^0 sunt calculate luând în considerare condițiile standard ale hidrogenului, care este definit ca $E^0(\text{H}_2) = 0$ (electrod standard de hidrogen). De aceea, potențialele standard pentru produse chimice sunt obținute față de un electrod de hidrogen $\Pi = 1$.

În sistemele biologice, potențialele raportate sunt ajustate la pH neutru, deoarece citoplasma majorității celulelor este de pH = 7. Pentru hidrogen, cu $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$, aceasta însemnând că potențialul ajustat la 298 K este:

$$E^0 = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{H_2}{[\text{H}^+]^2} = 0 - \frac{\left(\frac{8,31}{\text{mol}\cdot\text{K}}\right)(298,15\text{K})}{(2)(9,65 \times 10^4 \text{ C/mol})} \ln \frac{[1 \text{ bar}]}{[10^{-7} \text{ M}]^2} = -0,414 \text{ V}$$

În acest caz semnul / este utilizat pentru a marca ajustarea pH-ului condiției utilizate în general de microbiologiști. Pentru alte condiții de temperatură aceste potențiale trebuie să

calculate din nou, precum pentru 30⁰C (303K) care este temperatura de incubare a bacteriilor in laboratoare este E^{0/} (H₂) = -0,421 V.

Pentru hidrogen (H⁺/H₂), substantele chimice care vor fi oxidate de H⁺ prezinta un potential negativ pe cand cele reduse de H₂ prezinta un potential pozitiv.

Exemplu: H₂ este oxidat de oxigen. Reactia oxigenului este

1/2O₂ + 2H⁺ + 2e⁻ → H₂O si E⁰(O₂) = 1,229 V astfel incat, valoarea ajustata pentru oxigen la pH = 7 este:

$$E^{0/} = E_o - \frac{RT}{nF} \ln \frac{1}{[O_2]^{1/2}[H^+]^2}$$

$$E^{0/} = 1,229 - \frac{\left(8,31 \frac{J}{molK}\right) (298,15K)}{(2)(9,65 \times \frac{10^4 C}{mol})} \ln \frac{1}{[0,2]^{\frac{1}{2}}[10^{-7} M]^2} = 0,805V$$

Tabelul 2. Potentialele anodului si catodului pentru diferite reactii anodice si catodice.

Valorile lui E^{0/} ajustate la pH = 7 la temperatura de 298K.[Microbial fuel cell Wiley 2008]

Electrode	Reaction	E ⁰ (V)	Conditions	E' (V)
<u>Anode</u>				
A-1	2 H ⁺ + 2 e ⁻ → H ₂	0.000	pH = 7	-0.414
A-2	2HCO ₃ ⁻ + 9H ⁺ + 8e ⁻ → CH ₃ COO ⁻ + 4H ₂ O	0.187	HCO ₃ ⁻ = 5 mM, CH ₃ COO ⁻ = 16.9 mM, pH = 7	-0.300
A-3 (Logan et al. 2006)			HCO ₃ ⁻ = 5 mM, CH ₃ COO ⁻ = 5 mM, pH = 7	-0.296
A-4 (Rittmann and McCarty 2001)	CO ₂ + HCO ₃ ⁻ + 8H ⁺ + 8e ⁻ → CH ₃ COO ⁻ + 3H ₂ O	0.130	pH = 7	-0.284
A-5 (Rittmann and McCarty 2001)	6CO ₂ + 24H ⁺ + 24e ⁻ → C ₆ H ₁₂ O ₆ + 6H ₂ O	-0.014	pH = 7	-0.428
<u>Cathode</u>				
C-1 (Logan et al. 2006)	O ₂ + 4H ⁺ + 4 e ⁻ → 2H ₂ O	1.229	pO ₂ = 0.2, pH = 7	0.805
C-2 (Logan et al. 2006)			pO ₂ = 0.2, pH = 10	0.627
C-3 (Logan et al. 2006)	O ₂ + 2H ⁺ + 2e ⁻ → H ₂ O ₂	0.695	pO ₂ = 0.2, H ₂ O ₂ = 5 mM, pH = 7	0.328
C-4			pO ₂ = 0.2, H ₂ O ₂ = 0.22 mM, pH = 7	0.370
C-5 (Logan et al. 2006)	Fe(CN) ₆ ³⁻ + e ⁻ → Fe(CN) ₆ ⁴⁻	0.361	Fe(CN) ₆ ³⁻ = Fe(CN) ₆ ⁴⁻	0.361
C-6 (Logan et al. 2006)	MnO ₂ (s) + 4H ⁺ + 2e ⁻ → Mn ²⁺ + 2H ₂ O	1.229	Mn ²⁺ = 5 mM, pH = 7	0.470
C-7 (You et al. 2006)	MnO ₄ ⁻ + 4H ⁺ + 3e ⁻ → MnO ₂ + 2H ₂ O	1.70	MnO ₄ ⁻ = 10 mM, pH = 3.5	1.385
C-8 (ter Heijne et al. 2006)	Fe ³⁺ e ⁻ → Fe ²⁺ (low pH)	0.77	Fe ³⁺ = Fe ²⁺ , T = 303 K (low pH)	0.78
C-9 (Madigan and Martinko 2006)			T = 303 K (neutral pH)	0.20

Activitatea lichidelor pure sau a solidelor este constanta, astfel incat activitatea apei este unitara. Deoarece $E^0(\text{O}_2) > E^0(\text{H}_2)$, oxigenul este redus de hidrogen. Daca voltajul este pozitiv atunci reactia este exoterma. Calculele pot fi exprimate si intermenii schimbarii energiei libere Gibbs, $\Delta G_r^0 [\text{J}] : E^0 = -\frac{\Delta G_r^0}{nF}$; reactia este exoterma cand ΔG_r^0 este negativ.

Potentialul total pe celula care poate fi produs de orice celula de combustie este dat de diferenta potetialelor de la anod si catod, sau

$$E_{emf} = E_{cat} - E_{an}$$

De exemplu: Sa presupunem ca la caod este utilizat oxigenul iar la anod hidrogenul. In acest caz, la niste conditii date (298K, 1bar, pH=7) aceasta este $E_{emf}^0 = 0,805\text{V} - (-0,414 \text{ V}) = 1,219 \text{ V}$. Într-o celula de combustie cu hidrogen, putem avea conditiile de 80°C si 2 bar pentru oxigen si hidrogen iar pH-ul in membrana cationica (CEM) de 3 astfel incat aceasta o sa produca un potentialputin mai mare de $E_{emf} = 1,24\text{V}$.

Aplicatii ale celulelor de biocombustie

Generarea de bioelectricitate – procesul electrogenezei

Deoarece bacteriile se multiplică singure și astfel cataliza reacției de oxidare a materiei organice se autosuține, dezvoltarea proceselor care utilizează bacterii în producerea de electricitate reprezintă o metodă fantastică în producerea de bioenergie. Reacțiile bacteriilor pot fi realizate la diferite domenii de temperaturi în funcție de toleranța bacteriilor, cuprinzând temperaturi moderate (temperatura camerei), temperaturi înalte (50-60°C, temperaturi tolerate de bacteriile termofile) iar temperaturi joase (<15°C unde cresc bacteriile psihofile).

Teoretic, orice materie organică biodegradabilă poate fi utilizată într-o celulă de biocombustie (MFC), incluzând și acizi volatili, carbohidrați, proteine, alcooli chiar și materiale recalcitrante precum celuloza.

Ideea obținerii energiei electrice din microorganisme utilizând celule de biocombustie nu este nouă dar metoda practică în producerea de energie electrică este destul de nouă. Cerințele necesare pentru a realiza din celule de biocombustie o metodă de obținere de energie electrică economic fezabilă sunt mari deoarece prețul petrolului este mic iar, în momentul de față, s-au dezvoltat diferite metode de producere de energie alternativă care au ajuns într-un punct înalt de dezvoltare făcând piața energiei mai competitivă.

Practic, tehnica celulelor de biocombustie este relativ nouă și de aceea s-a depus puțin efort în arhitecturiile practice ale sistemului utilizând materiale accesibile. Totuși când are loc dezvoltarea unei noi tehnologii, cea mai rapidă cale de a o scoate pe piață este aplicarea acesteia într-un domeniu în care să prezinte cel mai mare profit. Dezvoltându-se tehnologia în continuare, va putea apoi intra în alte piețe de desfacere. De exemplu, hardurile computerelor au avut nevoie de mulți ani de dezvoltare până au ajuns suficient de mici ca sa fie utilizate în mp3 playere.

Datorită argumentelor de mai sus, se pare că prima și cea mai răspândită aplicație a celulelor de biocombustie va fi recuperarea energiei din deseuri, în special din ape uzate pentru a realiza o infrastructură a apei mai durabilă.

Celule microbiene de electroliză (MEC)

Utilizând biomasă se poate obține și hidrogen sub formă de gaz prin electrohidrogeneză într-un instrument denumit celulă microbiană de electroliză (MEC). MEC este o celulă de biocombustie modificată în care catodul este complet **anoxic**, iar la potențialul produs de bacterii se mai adaugă un voltaj obținut prin electroliză și care permite evoluția hidrogenului.

Reactoarele utilizate pentru producerea de hidrogen prin metoda aceasta au fost denumite în mai multe feluri, precum: reactor microbian asistat bioelectrochimic (BEAMR); celula de electroliză biocatalizată (BEC) deoarece este un proces dependent de electroliza biocatalizată a materiei organice. [13]

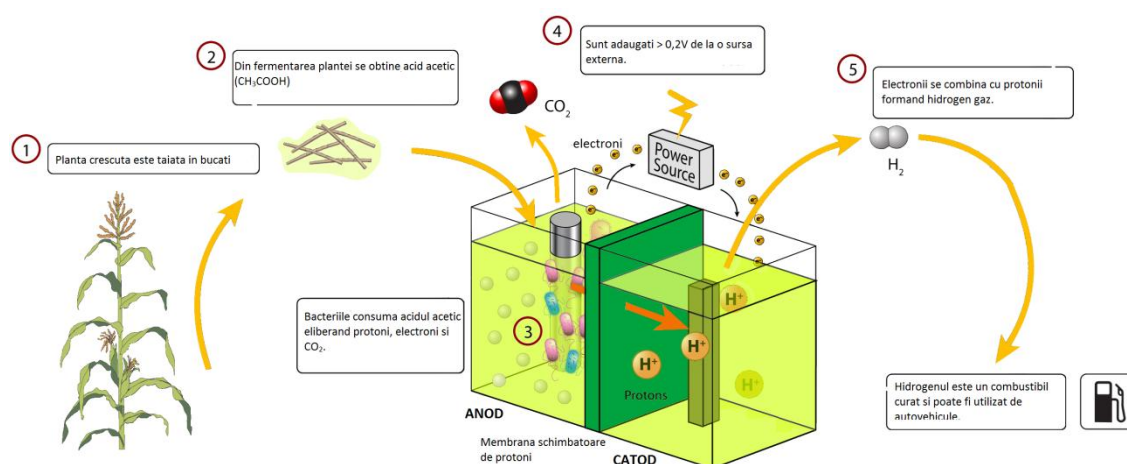


Figura..celula microbiana de electroliza[20]

La catod, electronii se combină cu protonii ducând la reacția de evoluție a hidrogenului (HER –hydrogen evolution reaction):



Bacteriile de la anod, consumă materia organică și produc un potențial în jur de $-0,3\text{V}$, pe când HER necesită $-0,41\text{V}$, având nevoie de o alimentare de $0,11\text{V}$. [16]

În practică, pentru a avea loc reacția de evoluție a hidrogenului (HER) într-o MEC este necesară o alimentare în plus față de cea obținută de la microorganisme cuprinsă între $0,25\text{V}$ - $0,8\text{V}$. [16]

Procesele de electroliză pe baza microorganismelor conțin termenii „electrochimic” și „asistat” deoarece este nevoie de introducerea unui potențial extern pentru a avea loc electroliza. Într-o celulă de biocombustie potențialul anodic (ex: având ca substrat acetatul) poate atinge o limită teoretică de $E_{\text{An}} = -0,3\text{V}$. potențialul la catod (în prezența oxigenului) este $\sim 0,2\text{V}$ (vs.NHE), atingând un potențial total pe celulă în jur de $\sim 0,5\text{V}$ [$0,2\text{V} - (-0,3\text{V}) =$

0,5V). pentru a putea obține hidrogen la catod, trebuie să îndepărtăm oxigenul și să depășim potențialul pe catod la pH = 7 și la 298⁰K la

$$E_{cat} = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{H_2}{[H^+]^2} = 0 - \frac{\left(8,31 \frac{J}{molK}\right) (298,15K)}{(2) \left(9,65 \times \frac{10^4 C}{mol}\right)} \ln \frac{1}{[10^{-7}]^2} = -0,414V$$

De aceea, potențialul calculat pentru un sistem care produce hidrogen la catod, va fi:

$$E_{emf} = E_{cat} - E_{An} = (-0,414V) - (-0,3V) = -0,114V [16,13]$$

Din rezultatul de mai sus, puteți observa că potențialul pe celulă este negativ astfel încât reacția nu are loc spontan. Aceasta explicând de ce bacteriile care produc acetati și hidrogen nu pot converti acetatul rămas la H₂: o dată ce acetatul este transformat în concentrații apreciabile de H₂ reacția devine endotermică (necesitând energie exterioară). Teoretic, hidrogenul poate fi generat într-o celulă microbiană de electroliză adăugând un potențial >0,114V.

Potențialul necesar producerii de hidrogen, într-o MEC, se poate realiza utilizând o celulă de biocombustie sau alte surse de putere. Dacă se pot obține potențiale mai înalte la anod cu ajutorul unor bacterii care vor degrada mai multe tipuri de substraturi (nu numai acetatul) ar putea fi posibilă generarea spontană de hidrogen prin producerea de curent fără intermediari (ex: acetatul).

Glucoza poate produce teoretic un potențial de $E^0 = -0,428V$ (în condițiile de pH = 7 și 298K). Forța electromotoare a celulei, în acest caz, este pozitivă $E_{emf} = (-0,414V) - (-0,428V) = 0,014V$, astfel încât teoretic, cu acest substrat reacția poate avea loc spontan. Dacă degradarea glucozei a avut loc după fermentarea acetatului, atunci o reacție spontană nu va fi posibilă. [13]

Teoretic, pentru a putea obține hidrogen, este nevoie de un potențial de 0,114V dacă utilizăm un substrat de acetat, dar practic, este nevoie de un potențial mai mare datorită (~0,25V) pentru a putea obține densități de curent rezonabile și pentru a obține cantități rezonabile de hidrogen.

Sistemele MEC au fost dezvoltate recent iar în literatură se găsesc puține date despre testarea și raportarea de astfel de sisteme. Au fost raportate trei tipuri diferite de sisteme utilizate în producția de hidrogen, trei utilizau acetat ca substrat și una care utilizează apa menajeră. Prima oară, aceste sisteme au fost formate din două compartimente separate de o membrană schimbătoare de protoni (Nafion 117) și unul din sisteme a fost modificat ca să conțină un electrod cu difuzie de gaz. În sistem este adăugat un potențial extern (de la o sursă de putere) iar curentul este determinat prin monitorizarea potențialului cu un rezistor ohmic (~10Ω) plasată în serie utilizând un multimetru. Utilizarea unui rezistor rezultă printr-o mică pierdere de putere dar multe surse de putere pot corecta ușor această pierdere.

Tratarea apelor uzate și obținerea de energie din ape marine

Activitățile fizice, chimice și organice din sistemul biotic al mărilor ajută la susținerea structurilor homeostatice și la funcționarea sistemelor vii din apă. Pe lângă componentele vii,

apa, ca ecosistem, prezintă nutrienți și materie organică depozitate în sedimentele marine și la suprafața apei, acestea constituind o potențială sursă de energie. [18]

În figura de mai jos este prezentat un model de celulă de biocombustie dezvoltată pentru a opera prin consumarea sedimentelor marine. Această celulă constă dintr-un electrod anodic îngropat în sedimentele marine conectat printr-un circuit extern de un catod plat de grafit poziționat la suprafața apei. Potențialul celulei într-un circuit deschis este, în general, de $0,75 \pm 0,03V$. Densitatea de putere maximă este în jur de $10+20mW/(m^2$ suprafața geometrică a anodului) și depinde de potențialul de descărcare și de caracteristicile geochemice ale amplasamentului. [19]

Acest tip de celulă produce energie prin oxidarea materiei organice sedimentate cu ajutorul oxigenului din apa marină. Acest proces are loc prin utilizarea unui gradient redox natural care conține apa de mare bogată în oxidanți și sedimente bogate în substanțe reducătoare la milimetri+centimetri sub suprafața sedimentului. Gradientul redox apare din activitatea microbiană a sedimentelor marine. Această caracteristică este considerată comună pentru toate zonele bentice ale mărilor și care reprezintă sursa potențialelor atinse de celulele de combustie. Curentul obținut în partea catodică este atribuit reducerii oxigenului din apa marină datorită asemănării catodului cu niște baterii din apă marină.

Curentul anodic este rezultatul a două tipuri de reacții concurente:

- Oxidarea substanțelor reducătoare din sedimente,
- Reducerea anodului de către microorganisme care au colonizat anodul.

Sedimentele marine din marginile continentale sunt bogate în materii organice iar oxidarea microbiană a acestei materii este limitată de fluxul de oxidanți care se află deasupra straturilor sedimentate (se poate observa în figura de mai sus, amplasat sub electrodul de catod). Microorganismele care se dezvoltă în sedimente utilizează o succesiune de oxidanți dependenți de adâncimea acestora și pentru a descrește potențialul de oxidare o dată cu creșterea adâncimii sedimentului, deoarece oxidanții mai slabi eliberează mai puțină energie pe echivalentul unei materii organice oxidate (prezentată în figura de mai sus ca glucoza).

Celula microbiana de combustie, prezentată mai sus, este o celulă generală fără mediatori chimici. Microorganismele din această celulă (de pe stratul de suprafață a sedimentului) reduc preferențial O_2 prin oxidarea materiei organice, lăsând neutilizați MnO_2 , Fe_2O_3 și SO_4^{2-} . MnO_2 este apoi redus microbial în următorul strat de sediment, Fe_2O_3 în cel de-al treilea strat de sediment iar SO_4^{2-} este redus în al patrulea sediment. Astfel are loc acumularea de substanțe reducătoare active (Mn^{2+} , Fe^{2+} și S^{2-}) în fiecare strat, crescând o dată cu adâncimea. Acest gradient reducător generează celulei de combustie un potențial în circuit deschis având sedimentul ca electrod anodic iar apa marină ca electrod catodic.

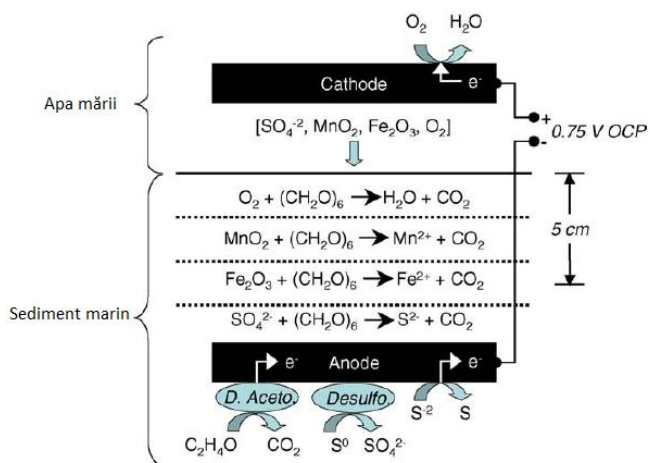


Figura ..Reprezentarea schematică a principiului de operare a unei celule de biocombustie pe fundul mării, fără mediatori chimici. [18]

A fost determinată apariția a cel puțin 3 reacții la anod:

- oxidarea S^{2-} la S^0 ; sulfurile dizolvate și solide din apele marine sunt importante ca donori de electroni din sedimentele marine.
- Microorganismele care colonizează anodul fac parte din familia *Geobacteracea* (asemănătoare cu *Desulfuromonas acetoxidans*) care oxidează acetatul din sedimente și determină reducerea directă a anodului;
- Microorganismele care vor coloniza anodul, sunt specii similare cu *Desulfobulbus* sau *Desulfucapsa* și acestea vor oxida mai departe S^0 generat la SO_4^{2-} . Aceste microorganisme pot media transferul de electroni prin transfer bacterian direct (fără adăugare de mediatori de transfer de electroni).[19]

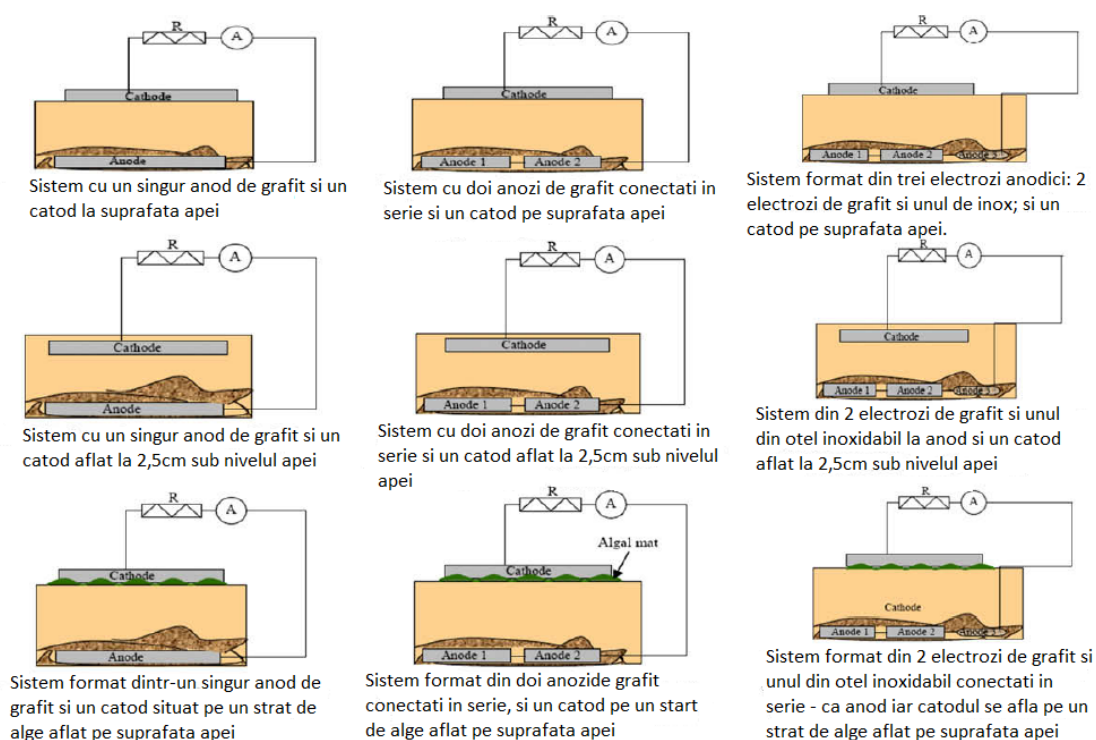


Fig..Detalii schematice a diferitelor tipuri de celule de combustie utilizate în zona bentică a mării. [18]

Bibliografie:

- [1] A. Larrosa-Guerrero, K. Scott, I.M. Head, F. Mateo, A. Ginesta, C. Godinez, „Effect of temperature on the performance of microbial fuel cells”, Elsevier, 2010.
- [2] Deepak Pant, Gilbert Van Bogaert, Ludo Diels, Karolien Vanbroekhoven, „A review of the substrates used in microbial fuel cells (MFCs) for sustainable energy production” Elsevier, *Bioresource Technology* 101 (2010) 1533-1543.
- [3] Ioannis A. Ieropoulos, John Greenman, Chris Melhuish, John Hart, „Comparative study of three types of microbial fuel cell”, *Enzyme and Microbial Technology* 37 (2005) 238–245.
- [4] Nengwu Zhu, Xi Chen, Ting Zhang, Pingxiao Wu, Ping Li, Jinhua Wu, „Improved performance of membrane free single-chamber air-cathode microbial fuel cells with nitric acid and ethylenediamine surface modified activated carbon fiber felt anodes”, *Bioresource Technology*, 2010.
- [5] Habermann W, Pommer E-H. Biological fuel cells with sulphide storage capacity. *J Appl Microbiol Biotechnol* 1991;35:128–33.
- [6] Palmore GTR, Whitesides GM. Microbial and enzymatic biofuel cells. In: *Enzymatic conversion of biomass for fuels production*. Oxford University Press; 1994. p. 271–90.
- [7] Bennetto HP. Electricity generation by microorganisms. *Biotechnol Ed* 1990;1:163–8.
- [8] Rabaey K, Boon N, Siciliano SD, Verhaege M, Verstraete W. Biofuel cells select for microbial consortia that self-mediate electron transfer. *Appl Environ Microbiol* 2004a;70(9):537382.
- [9] Park DH, Zeikus JG. Improved fuel cell and electrode designs for producing electricity from microbial degradation. *Biotechnol Bioeng* 2003;81(3):348e55.
- [10] Chaudhuri SK, Lovley DR. Electricity generation by direct oxidation of glucose in mediatorless microbial fuel cells. *Nat Biotechnol* 2003;21:1229e32.
- [11] Tender LM, Reimers CE, Stecher HA, Holmes DE, Bond DR, Lowy DA, et al. Harnessing microbially generated power on the seafloor. *Nat Biotechnol* 2002;20(8):821e5.
- [12] Delaney GM, Bennetto HP, Mason JR, Roller SD, Stirling JL, Thurston CF. Electron-transfer coupling in microbial fuel cells. Performance of fuel cells containing selected microorganism mediator substrate combinations. *J Chem Technol Biotechnol* 1998;34(1):13e27.
- [13] Bruce E. Logan, „Microbial fuel cells”, Wiley, 2007.
- [14] Kim, B.H., Park, H.S., Kim, H.J., Kim, G.T., Chang, I.S., Lee, J., Phung, N.T., 2004. Enrichment of microbial community generating electricity using a fuel cell-type electrochemical cell. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 63, 672–681.
- [15] M.H. Osman, A.A. Shah, F.C. Walsh, „Recent progress and continuing challenges in bio-fuel cells. Part II: Microbial”, *Biosensors and Bioelectronics* 26 (2010) 953-963.
- [16] Rachel C. Wagner, John M. Regan, Sang-Eun Oh, Yi Zuo, Bruce E. Logan, „Hydrogen and methane production from swine wastewater using microbial electrolysis cells”, *Water Research* (2009), doi:10.1016/j.watres.2008.12.037.
- [17] http://www.oilgae.com/ref/glos/supercritical_fluid_extraction.html.
- [18] S. Venkata Mohan, S. Srikanth, S. Veer Raghuvulu, G. Mohanakrishna, A. Kiran Kumar, P.N. Sarma; „Evaluation of the potential of various aquatic eco-systems in harnessing bioelectricity through benthic fuel cell: Effect of electrode assembly and water characteristics”, *Bioresource Technology* 100 (2009) 2240–2246.
- [19] Daniel A. Lowy, Leonard M. Tender, J. Gregory Zeikus, Doo Hyun Park, Derek R. Lovley; „Harvesting energy from the marine sediment–water interface II. Kinetic activity of anode materials” *Biosensors and Bioelectronics* 21 (2006) 2058–2063.
- [20] http://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/3/31/Microbial_electrolysis_cell.png.

[21] Hsiang-Yu Wang, Angela Bernarda, Chih-Yung Huang, Duu-Jong Lee, Jo-Shu Chang; „Micro-sized microbial fuel cell: A mini-review”; [Bioresource Technology 102 \(2011\) 235–243](#)

[22] Zhuwei Du, Haoran Li, Tingyue Gu; ” A state of the art review on microbial fuel cells: A promising technology for wastewater treatment and bioenergy”; *Biotechnology Advances* 25 (2007) 464–482.

[23]