Mikrobni električni članak: egzoelektrogena aktivnost na djelu

Bilić, Žanet

Undergraduate thesis / Završni rad

2018

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **Josip Juraj Strossmayer University of Osijek, Department of biology / Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku, Odjel za biologiju**

Permanent link / Trajna poveznica: https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:181:034455

Rights / Prava: In copyright / Zaštićeno autorskim pravom.

Download date / Datum preuzimanja: **2025-03-28**

ODJEL ZA BIOLOGIJU
Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku

Repository / Repozitorij:

Repository of Department of biology, Josip Juraj Strossmayer University of Osijek

zir.nsk.hr

SVEUČILIŠTE JOSIPA JURJA STROSSMAYERA U OSIJEKU

dabar
DIGITALNI AKADEMSKI ARHIVI I REPOZITORIJI

Odjel za biologiju

Preddiplomski studij biologije

Žanet Bilić

Mentor: doc.dr.sc. Goran Palijan

Mikrobni električni članak: egzoelektrogena aktivnost na djelu

Završni rad

Osijek, 2018.godina

TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA **Završni rad**

Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku

Odjel za biologiju

Preddiplomski sveučilišni studij Biologija

Znanstveno područje: Prirodne znanosti

Znanstveno polje: Biologija

MIKROBNI ELEKTRIČNI ČLANAK: EGZOELEKTROGENA AKTIVNOST NA DJELU

Žanet Bilić

Rad je izrađen na: Odjel za biologiju, Zavod za kvantitativnu ekologiju

Mentor: dr.sc Goran Palijan, doc.

Kratak sažetak završnog rada; MFC, odnosno mikrobni električni članak, je uređaj koja pretvara kemijsku energiju (koja je pohranjena u organskim tvarima) u električnu uz pomoć djelovanja bakterija tj. katalitičkim reakcijama bakterija u anaerobnim uvjetima. Ovi članci pokrenuti su različitim supstratima koji se nalaze u otpadnim vodama te biomasama. U ovom radu opisan je mikrobni gorivni električni članak te način na koji on funkcionira.

Jezik izvornika: hrvatski

Ključne riječi: mikrobni električni članak, mikroorganizmi, anoda, katoda, oksidacija, redukcija

Rad je pohranjen: u knjižnici Odjela za biologiju Sveučilišta Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku i u Nacionalnoj sveučilišnoj knjižnici u Zagrebu, u elektroničkom obliku, te je objavljen na web stranici Odjela za biologiju

BASIC DOCUMENTATION CARD

University Josip Juraj Strossmayer in Osijek **Bachelor's thesis**

Department of Biology

Undergraduate university study programme in Biology

Scientific Area: Natural sciences

Scientific Field: Biology

MICROBIAL FUEL CELL: egzoelectrogens at work

Žanet Bilić

Thesis performed at the Subdepartment of Quantitative Ecology, Department of Biology

Supervisor: Ph. D. Goran Palijan

Short abstract: MFC, Microbial fuel cell is system which transforms chemical energy (that is stored in organic matter) in electric with help of bacteria in catalytic reactions in anaerobic conditions. This systems are started by various substrats found in wastewater or in biomass. In this review microbial fuel cell is described and the way it works.

Original in: Croatian

Key words: Microbial fuel cell, microorganisms, anode, catode, oxidation, reduction

Thesis deposited: the Library of the Department of Biology, Josip Juraj Strossmayer University of Osijek and in the National and University Library in Zagreb in electronic form. It is also available on the website of the Department of Biology, Josip Juraj Strossmayer University of Osijek.

SADRŽAJ

1.UVOD 1

2.GORIVNI ELEKTRIČNI ČLANAK 2

3.BIOLOŠKI ELEKTRIČNI ČLANAK 4

3.1.Podjela biološkog električnog članaka 5

4. MIKROBNI ELEKTRIČNI ČLANAK (MFC) 6

4.1. Mikrobni električni članak s membranom (posrednikom) 7

4.2. Mikrobni električni članak bez membrane (posrednika) 9

5. NASTANAK STRUJE U MIKROBNOM ELEKTRIČNOM ČLANKU 9

5.1. Prijenos elektrona na anodu 10

5.1.1. Prijenos elektrona direktno na elektrodu 10

5.1.2. Transport elektrona uz pomoć posrednika 12

5.2. Transport elektrona s katode 12

6. UČINAK MIKROBNOG ELEKTRIČNOG ČLANKA 13

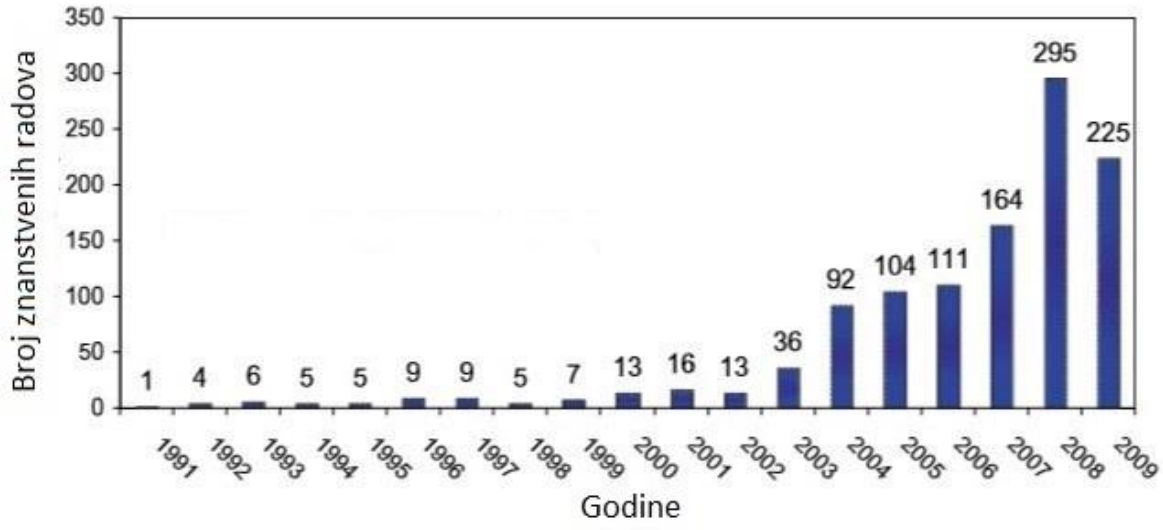
7. UPOTREBA MIKROBNOG ELEKTRIČNOG ČLANKA 15

8. ZAKLJUČAK 20

10. LITERATURA 21

1. UVOD

U današnje vrijeme sve se više koriste obnovljivi izvori energije kao što su solarna energija, energija vjetra,vode, a u posljednje vrijeme sve se više istražuju načini na koje bi se upotrijebile i bakterije kao izvor energije (Slika 1.). Bakterije su jednostanični, ubikvitarni organizmi koji se mogu pronaći na gotovo svim staništima na Zemlji: na stijenama,u tlu, oceanima, morima pa čak i na arktičkom snijegu, a imaju važnu ulogu u kruženju tvari u prirodi, u raznim fermentacijama, djeluju na ljudsko zdravlje te se danas koriste u razne svrhe od kojih je jedna izrada gorivog električnog članka. Gorivni električni članak je uređaj koji pretvara enregiju goriva, na primjer vodika, u elektičnu energiju. Učinak članka određen je voltima, a voltažu određuje termodinamika reakcije, elektrokemijski potencijal i izgled samog članka. Jedna od vrsta gorivog članka je mikrobni električni članak, odnosno MFC – *"Microbial Fuel Cell"*. Mikroorganizmi su u članku katalizatori rekacija, a jedan od krajnjih produkata su elektroni. Većina MFC članaka sastoji se od anode i katode koje su odvojene jedna od druge proton-izmjenjivom membranom, gdje na katodi dolazi do reakcije protona i elektrona, a na anodi do redukcije kisika do vode. Mikrobni električni članak dijeli se na dvije kategorije članaka obzirom na prijenos nastalih elektrona od medija do anode: članak s posrednikom i članak bez posrednika. Osnovni tip mikrobnog električnog članka sadrži anodu i katodu koje su uronjene u vodenu otopinu te razdvojene membranom. Na anodi se nalaze mikrobi koji su elektron donori i oksidacijom goriva omogućavaju nastajanje protona i elektrona. Anoda je često građena od grafita, karbonske tkanine, karbonske spužve, papira i slično. Kao katoda se koriste metali poput nehrđajućeg čelika ili modificiranog ugljika, a kao membrana organski spojevi poput tionina, organskih boja i sintetski polimer Nafion (Tharali i sur., 2016). Kod članka bez posrednika, odnosno membrane, koriste se metal-reducirajuće bakterije poput onih roda *Shewanella* ili porodice *Geobacter* iz razloga što mogu reducirati mnoge nespecifične supstrate, kao što je to na primjer željezo (Scott i sur., 2016.)(d).

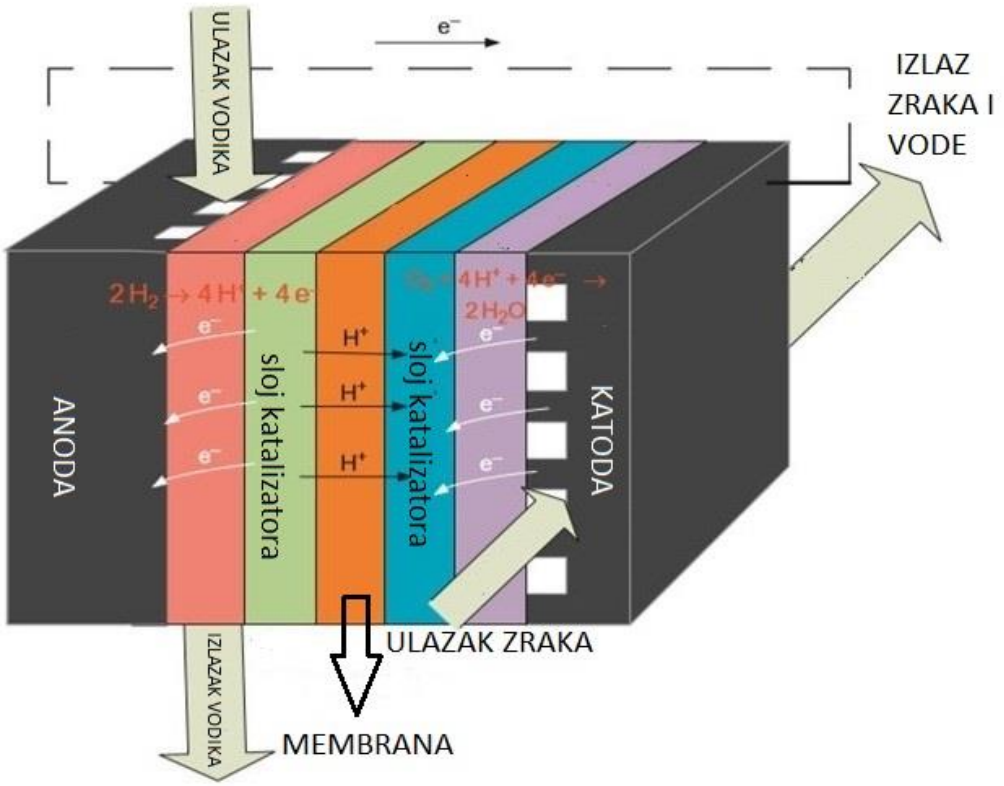


Slika 1. Broj znanstvenih radova o MFC-u u odnosu na godine

(preuzeto i prilagođeno prema Pant, 2009.)

2.GORIVNI ELEKTRIČNI ČLANAK

Gorivni električni članak je uređaj koji pretvara kemijsku energiju goriva u električnu energiju. Članak proizvodi električnu energiju, a produkti pretvorbe goriva su voda i zrak čime se smanjuje zagađenje okoliša. Kao gorivo članak može koristiti različita goriva i oksidante poput prirodnog plina i njegovih derivata ili vodik. U članku je gorivo u stalnom dotoku do anode, negativne elektrode, dok oksidant (najčešće je to kisik iz zraka) protiče do katode, pozitivne elektrode. Članak proizvodi električnu struju putem elektrokemijskih reakcija koje se odvijaju na elektrodama (Slika 2.) (Scott i sur., 2016.)(d).



Slika 2. Princip rada gorivnog električnog članka

(preuzeto i prilagođeno prema Scott i sur., 2016.)(d)

Na anodi članka gorivo (vodik) se ionizira, dolazi do otpuštanja elektrona, nastaju H^+ (vodikovi) protoni i otpušta se energija. Protoni i elektroni nastali ovim procesom „putuju“ do katode gdje reagiraju s kisikom prilikom čega nastaje voda (Slika 3) (Scott i sur., 2016.)(d).

ANODA: $2H_2 \rightarrow 4H^+ + 4e^-$

KATODA: $O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow 2H_2O$

Slika 3. : Reakcije na anodi i katodi

(preuzeto i prilagođeno prema Scott i sur., 2016.)(d)

3.BIOLOŠKI ELEKTRIČNI ČLANAK

Biološki električni članak djeluje slično kao i osnovni gorivni članak: na anodi se nalazi zaliha goriva, a na katodi izvor kisika za reakciju. Razlika između ova dva članka je u vrsti goriva kojeg koriste: gorivni električni članak kao gorivo koristi prirodni plin, njegove derivate i vodik, dok biološki električni članak kao gorivo koristi razne supstrate, na primjer šećer, alkohol i slično te njihovu kemijsku energiju prevodi u električnu. Na anodi se odvija reakcija oksidacije goriva, a na katodi reakcija redukcije oksidanta (na primjer kisika) uz pomoć katalizatora (Slika 4.) (Scott i sur., 2016.)(d).

ANODA: $C_6H_{12}O_6 + 6H_2O \rightarrow 6CO_2 + 24H^+ + 24e^-, \quad E_o = 0.014\,V$

KATODA: $6O_2 + 24H^+ + 24e^- \rightarrow 12H_2O, \quad E_o = 1.23\,V$

Slika 4.: Reakcija na anodi i katodi biološkog električnog članka

(preuzeto i prilagođeno prema Scott i sur., 2016.)(d)

Oksidacijom goriva na anodi nastaju protoni i elektroni, a kao rezultat elektrokemijskom reakcijom nastaje struja. Biološki električni članak (*BioFC - Biological fuel cell*) koristi različite supstrate za stvaranje struje, a to se odvija na slijedeća dva načina:

1) biokatalizator proizvodi gorivni supstrat za stanicu metaboličkim procesima, a u prijenos elektrona sam biokatalizator nije direktno uključen.

2) biokatalizator je uključen u lanac prijenosa elektrona između goriva i anode.

Biološki električni članak istraživan je i u prošlosti, a sredinom 19.stoljeća Rohrback sa suradnicima dizajnira prvi takav članak u kojem koristi bakteriju *Clostridium butyricum* za pokretanje vodika u fermentaciji glukoze u članku (Scott i sur., 2016.)(d).

M. C. Potter je dokazao da mikroorganizmi mogu stvarati napon i proizvoditi struju, nakon čega njegovu ideju usvaja Cohen te pravi seriju bioloških mikrobnih članaka koji proizvode struju napona od oko 35 volti. Prvi organizmi koji su korišteni za proizvodnju ovakvih članaka bili su alge i bakterije. 1963. godine članci postaju dostupni na tržištu te se koriste kao izvori struje za rad signalnih svjetala, radija i drugih uređaja u moru. Članci nisu doživjeli komercijalni uspjeh, a ponovno ih se istražuje tek 1970.-ih i 1980.-ih godina. Kasnijih godina biološki gorivi članak istražuju mnogi znanstvenici diljem svijeta (Scott i sur., 2016.)(d).

3.1.Podjela biološkog električnog članaka

Mikroorganizmi se za proizvodnju električne energije mogu koristiti na slijedeća četiri načina:

1) Za proizvodnju električne energije metabolizmom i fermentacijom - gorivo se proizvodi u odvojenom reaktoru, a onda se odvodi na anodu gorivnog električnog članka gdje se stvara električna energija. Ovakav se sustav ne smatra mikrobnim električnim člankom jer je u članku mikrobni reaktor razdvojen od samog članka.
2) Mikrobiološka fermentacija odvija se na anodi mikrobnog članka.
3) Prijenosnici „prenose“ elektrone između mikrobnog biokatalitičkog sustava i elektrode - elektrone iz transportnog lanca elektrona mikroorganizama preuzimaju prijenosnici te ih „prenose“ do anode.

4) Metal-reducirajuće bakterije putem struje mogu direktno komunicirati s površinom elektrode što omogućava mikrobni električni članak bez posrednika.

Obzirom na navedeno, biološki električni članak dijeli se na: mikrobni električni članak (MFC) i enzimski električni članak. Enzimski električni članak koristi enzime koji nisu dio transportnog lanca elektrona te se zbog toga moraju koristiti posrednici elektrona koji će spajati biokatalizu i elektrode. Mikrobni električni članak, metabolizmom ili fermentacijom uz pomoć mikroorganizama, stvara elektrokemijski aktivne metabolite na anodi prilikom čega se anoda opskrbljuje gorivom te posrednik u članku nije potreban. Upravo iz tih razloga mikrobni električni članak jednostavniji je od enzimskog (Scott i sur.,2016.)(d).

4. MIKROBNI ELEKTRIČNI ČLANAK (MFC)

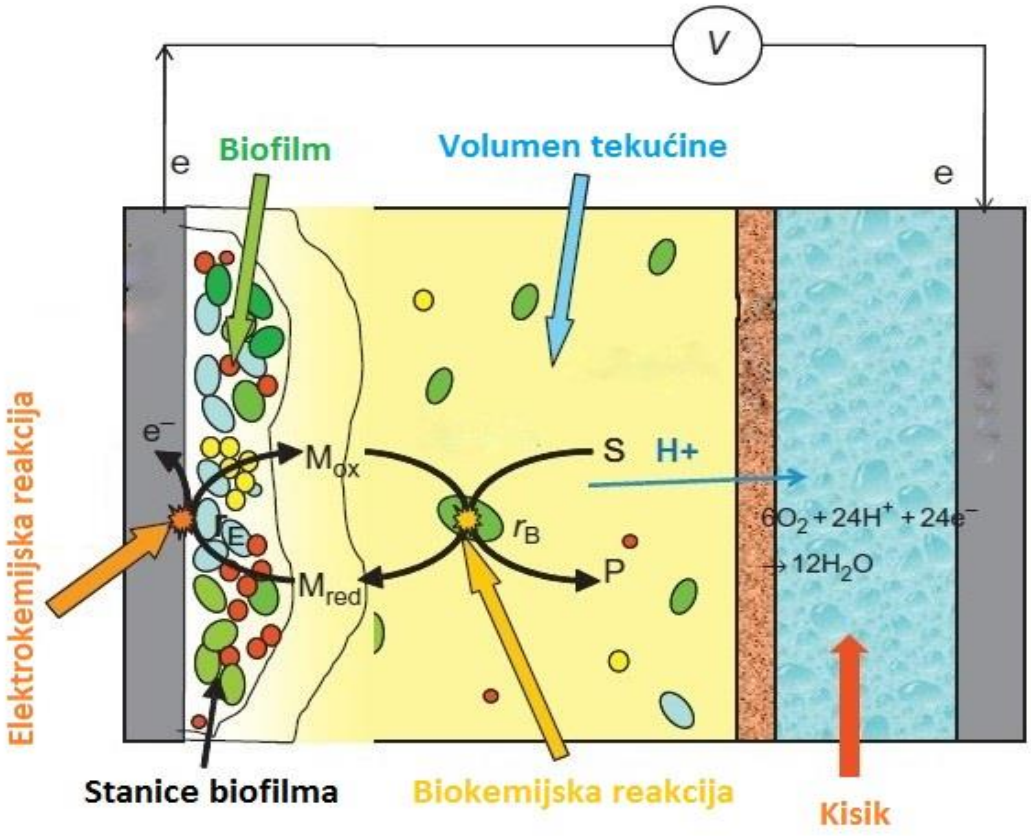
Mikrobni električni članak (*„MFC – Microbial fuel cell“*) je sustav koji pretvara kemijsku energiju u električnu pomoću mikroorganizama zbog čega se smatra inovativnim izvorom obnovljive energije. U tlu se nalaze mnoge vrste organizama (uključujući mikroorganizme), a smatra se da po gramu tla ima od 2000 do 8.3 milijuna bakterijskih vrsta te da je biodiverzitet ispod površine puno veći od onoga iznad površine tla. Svi organizmi biosfere uglavnom ovise o mikroorganizmima. Primjerice, mikroorganizmi u tlu koji koloniziraju rizosferu (biološki najaktivniji sloj tla uz korijen biljaka) pomažu biljkama u preuzimanju hranjivih tvari iz tla čime snažno utječu na njihovu vitalnost.

Uobičajeni rodovi bakterija u tlu su neki poput *Geobacter, Shewanella* i *Pseudomonas*. Njihova značajnost je u sposobnosti prijenosa elektrona izvan njihovih stanica zbog čega se nazivaju egzoelektrogenim bakterijama. Egzoelektrogena aktivnost ovih bakterija proizlazi iz njihove sposobnosti za stvaranjem mreža sitnih žica koje bakterije povezuju u mrežni strujni krug te putem kojih bakterije izbacuju višak elektrona nastalih metabolizmom.

MFC dijeli se na dvije kategorije članaka obzirom na prijenos nastalih elektrona od medija do anode: članak s membranom (posrednikom) i članak bez membrane (posrednika) (Wolińska i sur., 2014.).

4.1. Mikrobni električni članak s membranom (posrednikom)

Osnovni oblik mikrobnog električnog članka sastoji se od anode i katode uronjenih u vodenu otopinu u dvije različite komore između kojih se nalazi membrana, odnosno posrednik. Kao elektrode najčešće se koriste grafit, tkanine s ugljikom, spužve s ugljičnim vlaknima, titanij i slično. Međutim, češće se koriste metalne elektrode, poput onih od nehrđajućeg čelika ili modificiranog ugljika, jer poboljšavaju svojstva površine elektroda. Mikroorganizmi koji se nalaze u komori s anodom oksidiraju gorivo (elektron donori) te stvaraju protone i elektrone. Stvaranje struje najviše ovisi o mikroorganizmima koji prenose elektrone od elektron donora (koji je reduciran) sve do elektron akceptora. Na anodi oksidaciju organske tvari vrše bakterije nastalog biofilma prilikom čega stvaraju protone (točnije jedan proton na svaki elektron). Na ovaj se način stvara električna struja biomase. U komori s katodom nastaju protoni i elektroni koji se koriste kako bi reagirali s kisikom te kao produkt reakcije nastaju struja i voda (Slika 4.).



Slika 4. Redukcija kisika u mikrobnom članku

(preuzeto i prilagođeno prema Scott i sur., 2016.)(d)

Članak se najviše oslanja na mikroorganizme, odnosno na njihovu sposobnost stvaranja elektrona putem transportnog lanca elektrona. U transportni lanac elektrona uključena je i stanična stijenka samog mikroorganizama u kojoj proteini stvaraju energiju.

Kod aerobne respiracije, dolazi do oksidacije tvari bogate energijom, na primjer glukoze, gdje oksidacija glukoze vodi prema redukciji nikotinamid adenin dinukleotida (NAD^+) i nastaje NADH. Zatim se NADH oksidira prilikom čega se prenosi elektron na adenozin tirofosfat (ATP).

Prilikom anaerobne respiracije acetil koenzim a (acetil-CoA) u reakciji predstavlja elektron akceptor te se koristi u ciklusu limunske kiseline u svrhu stvaranja ATP-a. Mikrobni električni članak preuzima elektrone u trenutku prije nego ATP prihvati elektrone i donira ih anodi.

Stanice mikroorganizama važno je povezati s elektrodama članka, a to omogućavaju posrednici koji prenose elektrone od unutarstaničnog prostora bakterije sve do elektrode. Posrednici mogu biti različite organske tvari poput organskih boja, tionina i slično. Transport elektrona kompleksan je proces za koji je teško postići optimalne uvjete. Iz tog se razloga kao posrednik često koriste mješavine dva ili više posrednika što povećava njihovu učinkovitost.

Za dobru izlaznu snagu članka, važno je omogućiti električni kontakt između mikroorganizama i anode.

Posrednici mogu biti povezani s mikroorganizmima na slijedeće načine:

1) Između suspenzije mikroorganizama i površine anode postavlja se posrednik.
2) Između anode i mikroorganizama, koji su kovalentno vezani na elektrodu, postavlja se posrednik. Vezanje mikroorganizama za elektrodu omogućeno je njihovom -COOH skupinom, odnosno amino skupinom u membrani mikroorganizama, koja omogućava stvaranje amidnih veza. Često se koristi acetil klorid za vezanje mikroorganizama na elektrode.
3) Mikroorganizam apsorbira posrednika koji omogućava transport elektrona od stanice do anode (Scott i sur.,2016.)(d).

4.2. Mikrobni električni članak bez membrane (posrednika)

Mikrobni članak bez posrednika drugi je tip mikrobnog električnog članka koji, za razliku od osnovnog tipa, između anode i mikroorganizama nema membranu (posrednika). Kod ovog oblika članka najčešće se koriste metal-reducirajuće bakterije poput onih iz porodice *Geobacteraceae* i roda *Shewanella* zbog toga što imaju sposobnost da reduciraju netipične supstrate, kao na primjer željezo. Ove vrste bakterija kao elektron donora mogu koristiti jednostavne organske tvari poput acetata (Scott i sur., 2016.)(d).

5. NASTANAK STRUJE U MIKROBNOM ELEKTRIČNOM ČLANKU

Kako bi osnovna potreba za energijom bila zadovoljena, u svim organizmima odvija se spoj reakcija oksidacija elektron donora i redukcija elektron akceptora. Većina živih bića za ove reakcije koriste samo topive elektron akceptore i donore, poput lipofilnih citokroma ili ubikinona. U uvjetima u kojima nema topivih elektron akceptora i donora, najčešće se nalaze mikroorganizmi, poput onih iz *Geobacter* roda, koji mogu koristiti netopive elektron akceptore i donore te imaju sposobnost redukcije željezovih (Fe(III)) oksida. Najčešće se ovakve bakterije nalaze u anaerobnim uvjetima u kojima je obilan prirodan izvor željezovih oksida. Da bi bakterije mogle koristiti netopive elektron donore i akceptore (primjerice Fe(III)oksid), potreban je mehanizam koji će omogućiti transport elektrona izvan stanice bakterije do elektron akceptora ili od elektron donora prema unutrašnjosti stanice.

Željezo-reducirajuće bakterije, poput *Geobacter sulfurreducens*, egzoelektrogeno su aktivne što znači da mogu prenositi elektrone iz unutrašnjosti stanice direkno na elektrodu pri čemu se stvara struja. Iz tog razloga često ih se naziva elektrogeničnim bakterijama. S druge strane, postoje mikroorganizmi koji su sposobni akceptirati elektron s katode uz utrošak električne struje, a ti su mikroorganizmi nazvani elektrotrofičkim bakterijama. Elektrotrofičke bakterije sposobne su, direktnim kontaktom ili putem posrednika kojeg same izlučuju, preuzeti elektron s katode. U elektrotrofičke mikroorganizme spadaju bakterije poput *Acidithiobacillus ferrooxidans, Clostridium ljungdahlii* i *Methanococcus maripaludis.*

U mikrobnom članku anoda je elektron akceptor za oksidaciju raznih organskih spojeva. S druge strane, reakcija na katodi je kemijski ili biokemijski katalizirana i podrazumjeva reakciju višeg potencijala u usporedbi s reakcijom na anodi. Zbog razlike u potencijalu između anode i katode dolazi do spontanog nastanka električne struje i prinosa električne energije. Kvantitet struje ovisi o razlici potencijala elektroda i stvorene struje (Scott i sur., 2016.)(b).

5.1. Prijenos elektrona na anodu

Željezo-reducirajuće bakterije sposobne su za predaju elektrona elektrodi zbog toga što mogu reducirati željezove okside i predati elektron anodi. Poznato je da takve bakterije postoje, međutim način na koji one transportiraju elektron iz unutrašnjosti stanice do ekstracelularnog elektron akceptora još uvijek nije istraženo.

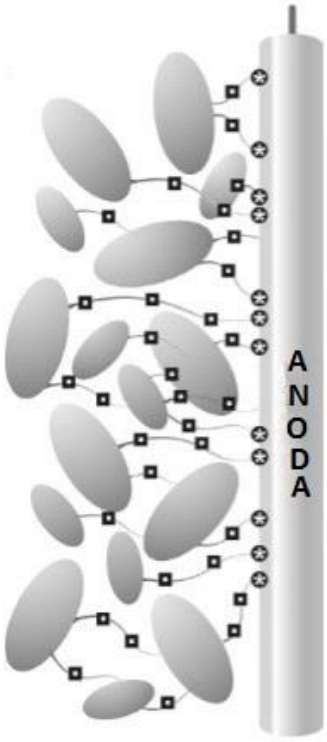
Vrste iz *Geobacter* roda masivni su željezo-reducensi u većini staništa. U usporedbi s drugim kulturama bakterija, vrsta *Geobacter sulfurreducens* ima veliku sposobnost proizvodnje struje i stvaranja debelog sloja biofilma na anodi (oko 50 μm). Smatra se da ova vrsta posjeduje učinkovit mehanizam donacije elektrona upravo iz razloga što transport elektrona vrši kroz gusti i debeli sloj biofilma. Mehanizam je temeljen na direktnom prijenosu elektrona kroz citokrome i provodljive pile bakterija.

Bakterijska vrsta *Shewanella oneidensis* poznati je mangan-reducens koji može koristiti kisik kao elektron akceptor, a bila je jedna od prvih čistih bakterijskih kultura koje su testirane na elektrodi MFC-a. Obzirom da je ova vrsta ograničena na reakcije oksidacije laktata i piruvata do acetata, smatra se da je vrsta *G. Sulfurreducens* puno učinkovitija jer može reducirati različite organske tvari sve do ugljikovog dioksida (Scott i sur., 2016.)(b).

5.1.1. Prijenos elektrona direktno na elektrodu

Bakterije koje mogu donirati elektron direktno na elektrodu, za ekstracelularni prijenos elektrona do elektron akceptora, najčešće koriste citokrom c. Citokrom c je redoks protein koji sadržava jednu ili više hem prostetičkih skupina te je važan član transportnog lanca elektrona. Nalazi se u membranama bakterija, a odgovoran je za izvanstanični prijenos elektrona te omogućava transport elektrona s unutrašnjosti membrane prema

vanjskoj površini stanice, preko serije periplazmičkih i vanjskih membrana citokroma. Točna struktura ovog transportnog lanca elektrona još uvijek nije poznata. *G. sulfurreducens* obično formira gusti biofilm na anodi zbog čega je nužan mehanizam prijenosa elektrona na elektrodu kroz više od mikrometar dugačku udaljenost (Slika 5.). Kako bi se stvarala veća količina struje, adaptivna evolucija *G. sulfurreducens* rezultirala je stvaranjem sojem bakterija koji je imao više pila tipa IV. Nadalje, kako bi se dokazalo koja je važnost pila, provedena su mjerenja provodljivosti koja su pokazala da su pili i biofilm bakterije *G. sulfurreducens* električki vodljivi (Scott i sur., 2016.).



Slika 5. Shematski prikaz biofilma *G.sulfurreducens;*

(preuzeto i prilagođeno prema Scott i sur., 2016)(b)

Istraživanja su pokazala da su između pila smješteni citokromi, a to dovodi do hipoteze da se transport elektrona preko pila odvija tuneliranjem ili skakanjem elektrona od citokroma do citokroma. Pili u tom slučaju djeluju kao „ravnalo“ koje citokrome slaže u pravilnoj liniji. Druga hipoteza opisuje da je udaljenost citokroma prevelika da bi se omogućio transport preko pila te da se on odvija samo kada su citokromi denaturirani (Scott i sur., 2016.)(b).

5.1.2. Transport elektrona uz pomoć posrednika

Osim direktnog izvanstaničnog prijenosa elektrona, prijenos elektrona od mikroorganizma do anode može se odvijati preko membrane, odnosno posrednika, najčešće nekog organskog spoja koji ima sposobnost da se povratno (reverzibilno) reducira. Posrednici mogu biti i umjetni spojevi, kao na primjer metilensko modrilo, resazurin i slično, a dodaju se kako bi vršili prijenos elektrona kod bakterija bez egzoelektrogene aktivnosti, odnosno bakterija koje nemaju sposobnost ekstracelularnog transporta elektrona. Često se kao posrednici koriste sekundarni metaboliti drugih mikroorganizama (točnije bakterija s egzoelektrogenom aktivnošću) kao na primjer fenazinski derivati koji su metaboliti vrste *Pseudomonas aeruginosa* ili flavini kao metaboliti roda *Shewanella* (Scott i sur.,2016.)(b).

5.2. Transport elektrona s katode

Slično kao i kod anode, u komori s katodom mnoge različite čiste ili miješane kulture bakterija mogu koristiti katodu kao elektron donora. Za razliku od anode, na katodi se koriste elektrotrofne bakterije koje mogu prihvatiti elektrone s katode uz utrošak energije, a njihova je raznolikost puno veća od egzoelektrogenih bakterija. Kao katalizatori redukcije kisika na katodi MFC-a koriste se aerobni elektrotrofi, dok se druge bakterijske vrste koriste u brojne različite svrhe, na primjer nitrificirajuće bakterije u članku se mogu koristit za uklanjanje dušićnih spojeva iz otpadnih voda uz stvaranje struje. Nadalje, uz pomoć mikroorganizama, električna energija može biti prevedena u vodik (H_2), metan i druge organske spojeve. Većina je elektrotrofnih bakterija autotrofna, a elektronom s katode koriste se samo u slučaju nedostatka organskog ugljika. S druge strane, heterotrofna bakterija *Clostridium pasteurianum* istovremeno koristi katodu i organski supstrat kao elektron donore.

Kao i kod anode, postoji direktni prijenos elektrona i prijenos elektrona putem posrednika. Kako bi reakcija neelektrotrofnih bakterija s katodom bila moguća koriste se umjetni posrednici koji vrše prijenos elektrona s katode do stanica mikroorganizama. Osim umjetnih posrednika za prijenos elektrona često se koriste i sekundarni metaboliti koje izlučuju same bakterije. Zbog velike raznolikosti elektrotrofnih bakterija mehanizam

prijenosa elektrona s katode slabije je istražen od prijenosa elektrona na anodu (Scott i sur., 2016.)(b).

6. UČINAK MIKROBNOG ELEKTRIČNOG ČLANKA

Učinak mikrobnog članka, osim o mikroorganizmima, ovisi i o brojnim drugim faktorima primjerice potencijalu stanice, jakosti, naponu i učinkovitosti struje. Razvoj biofilma često je dugotrajan proces, a kako bi se na anodi razvio pogodan biofilm za stvaranje struje potrebni su sati, dani, a ponekad i tjedni. Kada nema protoka struje, odnosno u uvjetima kada je strujni krug otvoren, maksimalna voltaža članka doseže 0.80 V (volti). U početnim uvjetima, odnosno u uvjetima stvaranja struje, voltaža članka ne prelazi 0.60 V. Da bi došlo do prijenosa elektrona, od ili do reagirajućeg spoja na površini elektrode, potrebna je energija aktivacije, a cijeli proces rezultira polarizacijom članka. Polarizacijom članka dolazi do gubitka energije, a taj se gubitak može smanjiti povećavanjem površina elektroda, povećanjem radne temperature te putem nastanka biofilma na elektrodama (Scott i sur., 2016.)(c).

Razgradnja organske tvari dinamičan je proces koji uključuje niz fizičkih, kemijskih i bioloških reakcija unutar i izvan same stanice. Iz tog razloga u mikrobnom članku postoji niz ograničavajućih faktora poput mehanizma prijenosa elektrona, gubici energije, razvitak i aktivnost mikroorganizama i slično. Za produktivnost članka vrlo je važan i metabolizam bakterija, a on ovisi o vrsti bakterija na anodi, vrsti organske tvari odnosno supstratu, temperaturnim uvjetima, količini bakterija te veličini samog članka (Li, 2013).

Produktivnost mikrobnog električnog članka izražava se kao gustoća snage struje te je jedan od najvažnijih parametara članka. Osim ovog, postoji niz drugih parametara koji su pokazatelji kvalitete i kvantitete producirane energije, kao na primjer voltaža, svojstva stanice, sposobnost članka da skladišti energiju te sam izvor energije. Niska voltaža pokazatelj je slabe kvalitete energije. Najviši potencijal kojeg članak može doseći mjeri se u uvjetima otvorenog strujnog kruga, a on najčešće iznosi oko 0.30 V. Jedan od pokazatelja učinka MFC-a je i sposobnost članka da pretvori kemijsku energiju supstrata u struju. Učinkovitost članka ovisi i o koncentraciji supstrata te temperaturi (Scott i sur.,2016.)(c). Pri temperaturi između 0°C i 40°C bakterijski rast i metabolizam jednako su učinkoviti. Temperatura od 0°C usporava metabolizam i zaustavlja rast bakterija, ali ne

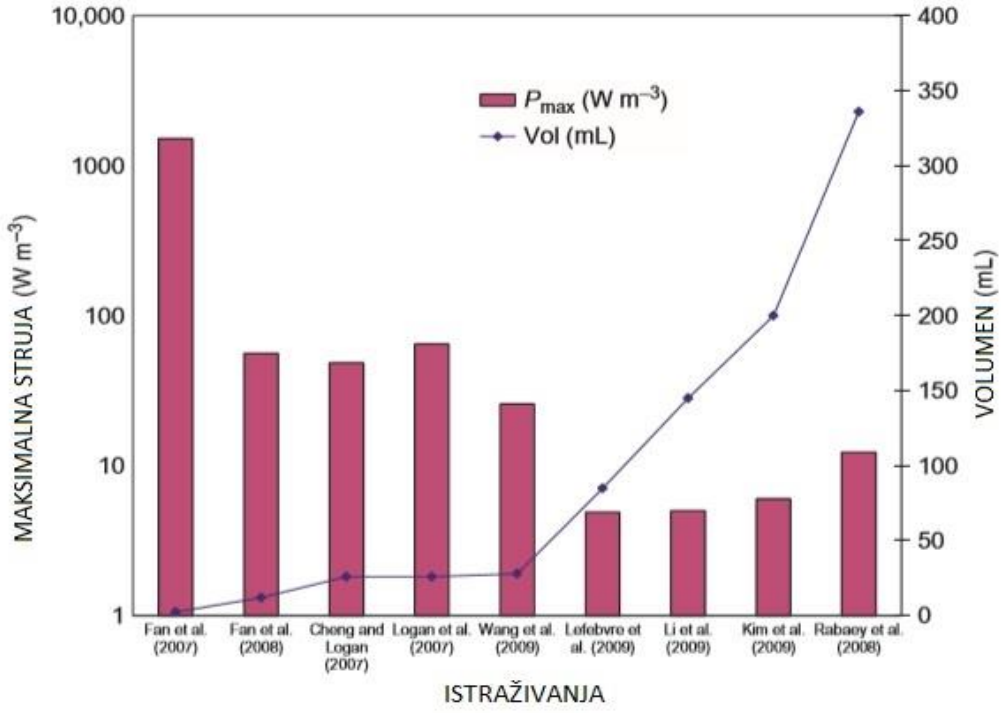
uništava ih u potpunosti dok pri temperaturi iznad 40°C dolazi do koagulacije proteina i protoplazme zbog čega većina bakterija ugiba. Za učinkovitost članka iznimno je važna i veličina članka, odnosno količina korištenog uzorka. Povećavanjem veličine komore članka, a time i količine uzorka (supstrata), povećava se produkcija struje (Li, 2013). Pokazatelj bioelektrokemijske aktivnosti je postotak elektrona otpušten iz supstrata,a mjeri se kao Coulombova učinkovitost (Slika 6) (Scott i sur.,2016.)(c).

$$\text{Coulombova učinkovitost } (\%) = \frac{CE_x}{C_{th}} \cdot 100 \cdot COD_{factor}$$

Slika 6. Jednadžba Coulombove učinkovitosti (CE)

(preuzeto i prilagođeno prema Scott i sur.,2016.)(c)

Svojstva struje najčešće se određuju mjerenjem potencijala i računanjem Ohm-ovog zakona. Struja se može mjeriti i galvanostatičkom metodom. Razmjer i tip reakcije oksidacije prikazuje se u obliku voltamograma koji prikazuje razlike u potencijalu struje. Snaga električne struje u manjim reaktorima može doseći vrijednosti iznad 1,5 kWm^{-3}, a komparativne analize dokazuju kako se povećanjem reaktora električna snaga proporcionalno smanjuje (Slika 7) (Scott i sur.,2016.)(c).



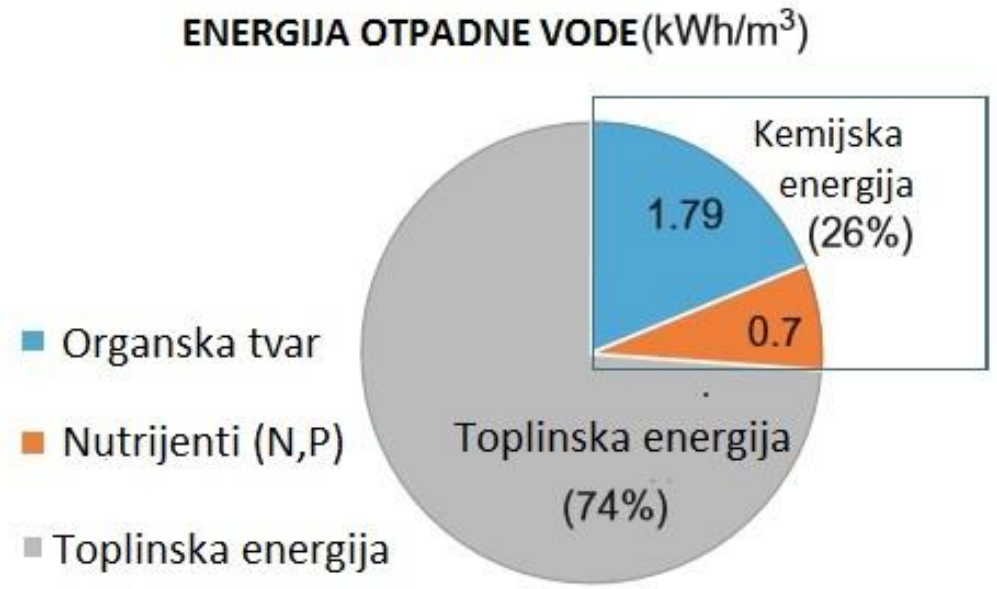
Slika 7. Usporedba istraživanja o odnosu volumena reaktora (Volumen (mL)) i maksimalne električne snage (Maksimalna struja (Wm^{-3})) u mikrobnom članku s acetatom kao supstratom

(preuzeto i prilagođeno prema Scott i sur., 2016.)(c)

7. UPOTREBA MIKROBNOG ELEKTRIČNOG ČLANKA

Posljednjih se godina mikrobni električni članci sve više istražuju, a smatra se da imaju obećavajuću budućnost. U današnje vrijeme otpad pronalazimo u sve većim količinama, na različitim mjestima i u svim mogućim oblicima, bilo tekućim, čvrstim ili plinovitim. Veliki utjecaj na okoliš imaju kućne otpadne vode koje sadrže kemijske, fizičke, biološke tvari te na različite načine štete živim bićima u okolišu. Pročišćavanje otpadnih voda putem MFC-a omogućava povećanje zaliha pitke vode, osigurava obnovljiv izvor energije te štiti prirodu i biodiverzitet vrsta. Energija se u otpadnim vodama nalazi u

tri oblika: kao organska tvar, u obliku nutrijenata kao što su dušik i fosfor te kao toplinska energija (Slika 8.).



Slika 8. Različiti oblici energije u otpadnim vodama

(preuzeto i prilagođeno prema Scott i sur., 2016)(a)

Članak kao gorivo može koristiti širok spektar različitih supstrata, a jedan od njih je i otpadna voda. Uspješna primjena članka vezana je uz prilagodljivost reaktora o čemu ovisi proizvodnja energije, iskorištenje supstrata i efikasnosti tretmana otpadnih voda. Otpadna voda sadržava oko 26% kemijske energije u obliku ugljika i nutrijenata, a 74% potencijalne energije nalazi se u obliku toplinske energije. Kemijska energija može se učinkovito pohranjivati, a toplinsku energiju teško je ekstrahirati osim upotrebom toplinske pumpe (Scott i sur., 2016.)(a). Kako bi tretman vode bio učinkovit važna je niska cijena materijala koji se koristi te operativna održivost (Scott i sur., 2016.)(a).

MFC se koristi kao biosenzor za analizu onečišćenja i praćenje procesa otpadnih voda - obzirom da se obične baterije moraju redovito mijenjati zbog ograničenog vijeka trajanja, mikrobni članak pogodan je za napajanje elektrokemijskih senzora jer predstavlja

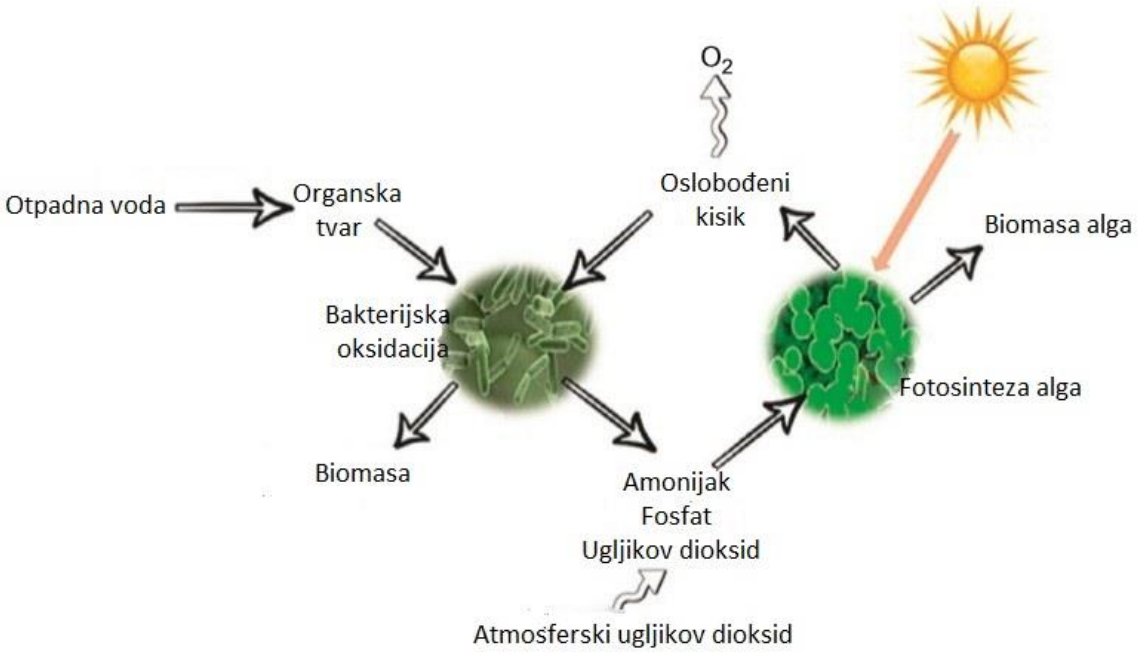
obnovljiv i neprekidan izvor energije. Također, struja iz otpada koja bi bila proizvedena na svemirskom brodu mogla bi u budućnosti biti jedna od primjena MFC-a (Rahimnejad i sur., 2015).

Za proizvodnju struje mikrobnim člankom pogodne su i otpadne vode pivovara obzirom na to da sadrže veliku količinu organske tvari, posebice ugljikohidrata te nedostatka inhibirajućih tvari poput amonijaka (Pant i sur., 2009).

Nadalje, azo boje su boje koje čine najveću kemijsku skupinu sintetičkih boja, a vrlo se često nalaze u otpadnim vodama raznih tekstilnih industrija i industrija za proizvodnju boje. Jako je važno da ih se ukloni prije ispuštanja vode u prirodu zato što intenzivna boja uzrokuje brojne probleme u vodenim ekosustavima poput zaklanjanja svjetlosti i onemogućavanja protoka kisika u dublje slojeve vode. Na taj se način uzrokuju velike štete u vodenim ekosustavima. Boje je moguće iskoristiti kao supstrat u mikrobnom članku čime se omogućava stvaranje električne struje uz pročišćavanje vode i očuvanje okoliša (Pant i sur., 2009).

Spojevi poput celuloze i hitina jeftini su i lako dostupni izvori materijala koji se mogu koristiti za proizvodnju struje. Ovakvi supstrati čine glavnu komponentu organske tvari u industrijskim i komunalnim otpadnim vodama. Za direktno prevođenje celuloze u struju u mikrobnom članku, mikroorganizmi moraju biti sposobni anaerobno hidrolizirati celulozu, uz uvjet da su elektrokemijski aktivni, te koristiti anodu kao elektron akceptora dok oksidiraju metabolite hidrolize celuloze. Na taj način, supstrat kao što je celuloza ili hitin, proizvodnja električne struje ograničena je zbog spore hidrolize čestica materijala (Pant i sur., 2009). Prema istraživanjima kao alternativni izvor energije za rad MFC-a može poslužiti solarna energija. Rosenbaum je predložio koncept „žive solarne stanice“ u kojem zelene alge vrste *Chlamydomonas reinhardtii* fotosintetskom aktivnošću proizvode vodik koji se zauzvrat oksidira kako bi se proizvela struja. Fototrofni MFC omogućava pretvorbu solarne energije u električnu energiju bilo kroz fotosintetske mikroorganizme ili žive biljke (Pant i sur., 2009). Alge mogu poslužiti kao jednostavni biološki katalizator za dobavljanje elektron akceptora na katodi. MFC baziran na algama oponaša odnos između fotosintetskih bakterija i algi koji je uobičajen u prirodnim vodenim ekosustavima. Prilikom sunčanih sati alge pretvaraju ugljikov dioksid u organsku tvar i istovremeno oslobađaju kisik. Bentoski heterotrofi razgrađuju organsku tvar u ugljikov dioksid i vodu, a dobiveni ugljikov dioksid

koriste alge za stvaranje organske tvari i kisika. Slično tomu, alge imaju važnu ulogu u kruženju dušika i fosfora u vodama u prirodi (Slika 9) (Scott i sur., 2016.)(a).



Slika 9. Uloga algi u prirodnim vodama, posebice u pročišćavanju otpadnih voda (preuzeto i prilagođeno prema Scott i sur., 2016.)(a)

Nedavno je pretpostavljeno da prirodni sustavi mogu biti sastavljeni na način da se pored pročišćavanja vode korištenjem tehnologije mikrobnog električnog članka stvara električna energija obnovljivih izvora. Elektrokemijske reakcije koje se javljaju između mikroorganizama i algi uzrokuju stvaranje struje, a ta se struja može apsorbirati u MFC-u. Prema tome, alge se mogu koristiti za razgradnju biorazgradivog otpada i nutrijenata u mikrobnom članku uz minimalan utrošak energije (Scott i sur.,2016.)(a).

Nadalje, MFC se postavlja i u sediment, a taj oblik mikrobnog članka naziva se sedimentni mikrobni članak („*SMFC- Sediment microbial fuel cell*“). Kod ovakvog oblika članka anoda i katoda postavljaju se u sediment, a iznad katode se nalazi voda koja sadrži kisik. SMFC-a se koristi na dnu oceana, mora ili u drugim vodenim ekosustavima zbog toga što mikroorganizmi koriste sediment kao supstrat za oksidaciju organske tvari prilikom čega

nastaje električna energija, a ujedno se dno vodenih površina pročišćava (Afsham i sur., 2015.).

Kod oksidacije supstrata u komori s anodom krajnji akceptor elektrona je elektroda što rezultira ili nastankom struje ili nastankom sekundarnih metabolita kao što su metan i vodik. Iz tog se razloga mikrobni članak može koristiti za bio-proizvodnju plina vodika (Tharali i sur., 2016).

Stvorena električna struja mikrobnog članka još uvijek je ograničena na napajanje malih uređaja, a brojni su kemijski, fizički i biološki pristupi korišteni kako bi se savladala ograničenja članka. Kako bi se savladala biološka ograničenja te omogućilo bolje razumijevanje mikrobnog članka, potrebna su istraživanja mikrobiološke aktivnosti kroz ekspresiju gena (Aračić i sur., 2014).

8. ZAKLJUČAK

Mikrobni električni članak održivi je sustav koji upotrebom raznih supstrata istovremeno može stvarati struju i pročišćavati okoliš ili zagađenu vodu te na taj način zaštititi prirodu te djelomice rješiti problem nagomilavanja raznovrsnog otpada. Članak je idealno rješenje za današnji, suvremeni svijet u kojem se sve više cijene obnovljivi izvori energije koji ujedno obavljaju više funkcija, kao što je u mikrobnom članku stvaranje elekrične struje i pročišćavanje otpadnih tvari. Unatoč tome što je broj istraživanja na temu mikrobnog električnog članka porastao čak za nekoliko redova veličine, daljnji napredak je neophodan kako bi se omogućila šira i efikasnija upotreba ovakvih sustava te kako bi se barem djelomice krenulo u smjeru rješavanja problema nagomilavanja otpada, zagađivanja prirode i voda.

10. LITERATURA

Afsham, N., Roshandel, R., Yaghmaei, S., Vajihinejad, V., Sherafatmand, M. (2015) Bioeletricity Generation in a Soil Microbial Fuel Cell with Biocathode Denitrification, Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Enviromental Effects, 37:19, 2092-2098

Aracic, S., Semenec, L., Franks, A.E. (2014) Investigating microbial activities of electrode-associated microorganisms in real-time. Applied and Environmental Microbiology Laboratory, Department of Microbiology, La Trobe University, Melbourne, VIC, Australia

Gude. V.G. (2016) Microbial fuel cells for wastewater treatment and energy generation. U: Microbial Electrochemical and Fuel Cells. Fundamentals and Applications. Keith Scott, Eileen Hao Yu, Woodhead Publishing, str. 247-249. (a)

Li, J. (2013) An Experimental Study of Microbial Fuel Cells for Electricity Generating: Performance Characterization and Capacity Improvement. Kent Place School, Summit, New Jersey, USA.

Pant, D., et al. A review of the substratesused in microbial fuel cells (MFCs) for sustainable energy production. Bioresour. Technol. (2009), doi:10.1016/j.biortech.2009.10.017

Philips, J., Verbeeck K., Rabaey, K., Arends, J.B.A. (2016) Electron transfer mechanisms in biofilms. U: Microbial Electrochemical and Fuel Cells. Fundamentals and Applications. Keith Scott, Eileen Hao Yu, Woodhead Publishing, str. 67-92. (b)

Premier G.C., Michie I.S., Boghani H.C., Fradler K.R., Kim J.R. (2016) Reactor design and scale-up. U: Microbial Electrochemical and Fuel Cells. Fundamentals and Applications. Keith Scott, Eileen Hao Yu, Woodhead Publishing, str. 219-228. (c)

Rahimenjad, M., Adhami, A., Darvari, S., Zirepour, A., Oh, S. (2015): Microbial fuel cell as new tehnology for bioelectricity generation: A review. Faculty of Engineering, Alexandria University, 22 El-Guish Road, El-Shatby, Alexandria.

Scott, K., Hao Yu, E. (2016.) An introduction to microbial fuel cells. U: Microbial Electrochemical and Fuel Cells. Fundamentals and Applications. Keith Scott, Eileen Hao Yu, Woodhead Publishing, str. 3-24. (d)

Tharali, A.D., Sain, N., Osborne, W.J. (2016) Microbial fuel cells in bioelectricity production. School of Biosciences and Technology, VIT University, Vellore, Tamil Nadu, India.

Wolińska, A., Stępniewska, Z., Bielecka, A., Ciepielski, J. (2014): Bioelectricity Production from Soil Using Microbial Fuel Cells. Department of Biochemistry and Environmental Chemistry, Institute of Biotechnology, The John Paul II Catholic University of Lublin, Konstantynów 1 I, 20-708 Lublin, Poland.