

CELULE DE BIOCOMBUSTIE

BIOFUEL CELL

DUNĂREANU Vlad Nicolae, ILIE Denisa Cristina, NEGRUȚ Ionela

Facultatea: Inginerie Mecanică și Mecatronică, Specializarea: design industrial, Anul de studii: 1,
e-mail: denisa.cristina13@yahoo.com.

Conducător științific: Conf.dr.ing. **Claudia BORDA**; sl.dr.ing. **Marinela MARINESCU**

REZUMAT: În ultimii ani, utilizarea combustibililor fosili, în special petrol și gaze, a fost accelerată, ceea ce a dus la o criză energetică globală. O modalitate de a ușura actuala criză globală ar fi utilizarea energiei regenerabile. Majoritatea eforturilor curente au vizat dezvoltarea de noi metode de producere a energiei electrice. Metoda ideală căutată este cea care permite producerea de energie electrică (din surse regenerabile) fără emisii nete de dioxid de carbon. În ultimii ani, a existat un interes major pentru tehnologia celulelor biocombustibile care transformă energia stocată în legături chimice din diverși compuși în electricitate prin reacții catalitice efectuate de microorganisme. Tehnologia cu celule biocombustibile este cea mai nouă abordare în generarea energiei electrice și bioelectricității din bio masă folosind bacterii.

ABSTRACT: In the last years, the use of fossil fuels, especially oil and gas, has been accelerated leading to a global energy crisis. One way to ease the current global crisis would be to use renewable energy. Most of the current efforts have been aimed at developing new methods for electricity production. The ideal method sought is one that allows the production of electricity (from renewable sources) without net carbon dioxide emissions. In recent years, there has been a major interest in bio fuel cell technology that converts stored energy into chemical bonds from various compounds into electricity through catalytic reactions performed by microorganisms. Biofuel cell technology is the newest approach in generating electricity-bioelectricity from bio mass using bacteria.

CUVINTE CHEIE: nevoi energetice, stocarea energiei, biocombustie

KEYWORDS: energy needs, energy storage, biofuel.

1. Introducere:

O problemă foarte complexă, căreia știința și tehnica contemporană trebuie să-i găsească o soluție este ritmul care mereu crescând al nevoilor energetice, provocate de dezvoltarea continuă a industrie și de creșterea numărului de consumatori în toate sectoarele vieții sociale.

În prezent se studiază o întreagă gamă de metode pentru generarea și stocarea energiei. Termeni ca economia hidrogenului, biocombustibili, combustibili regenerabili, celule fotovoltaice, pile de combustie sunt alternative la noi surse de energie ce trebuie să înlocuiască căile clasice. Un argument indiscutabil în favoarea căutării altor căi de conversie a energiei, îl reprezintă faptul că rezervele de combustibili fosili fiind în scădere (petrol: 40 ani, cărbuni: 224 ani, gaze naturale: 62 ani), costul lor va deveni curând inacceptabil.

Dioxidul de carbon, cel mai insidios poluant este produs de vehicule și industrie în cantitate mai mare decât cea pe care plantele verzi o pot converti înapoi, la oxigen, prin procesul de fotosinteză și concentrația acestuia în atmosferă crește în timp. CO₂ absoarbe radiația IR. Lumea pare a fi în pragul unei noi ere, a tehnologiei avansate și a noilor combustibili. Atenția cercetătorilor este îndreptată către surse neconvenționale de energie, ca de exemplu: eoliene, solare, hidraulice, geotermale, mareice, nucleare. Aceste tipuri de energie nu sunt disponibile în orice moment, fiind variabile, imprevizibile și, în general, netransportabile de la locul de producere către cel de utilizare.

Dar alte surse neconvenționale de energie, precum pilele de combustie, reprezintă o alternativă posibilă pentru viitor deoarece pot conduce la randamente superioare față de cele obținute în prezent.

Sistemele bazate pe motoare termice funcționează cu randamente de până la 50%, în timp ce testele tehnice au indicat pentru pilele de combustie randamente electrice de 70%. Rolul celulelor de combustie în viitor depinde de viteza cu care se vor epuiza combustibilii fosili și de viteza cu care vor deveni disponibile noile surse de energie.

Transformarea energiei chimice în energie electrică, prin intermediul pilelor de combustie deschide un larg domeniu de aplicații și prefățează noi descoperiri în domeniul mijloacelor de conversie directă a energiei chimice sau nucleare în energie utilă.

2. Mecanisme în celulele bioelectrochimice

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 energiere generabilă. Majoritatea eforturilor depuse în prezent au avut ca scop dezvoltarea de metode noi pentru producerea de energie electrică. Metoda ideală cautată este una care permite producerea de electricitate (din surse generabile) fără emisii nete de dioxid de carbon.

Celulele bioelectrochimice numite celule de biocombustie microbiene (MFC) sunt dispozitive ce extrag electroni din metabolismul microorganismelor prin cuplarea oxidării glucozei cu reducerea oxigenului molecular la apă. Se folosesc biocatalizatori pentru conversia energiei chimice în energie electrică. Așa cum cele mai multe substraturi organice suferă o ardere cu eliberare de energie termică, oxidarea în prezența biocatalizatorilor a substanțelor organice de către oxigen sau alți oxidanți la interfețele a doi electrozi furnizează mijloace pentru conversia energiei chimice în energie electrică [1].

Celulele de combustie se clasifică în două categorii: indirecte și directe.

Cele indirecte reprezintă locul unde un anumit compus, folosit la alimentarea unor bacterii, este convertit într-un produs ce poate servi apoi drept combustibil în pila de combustie, ca exemplu se poate menționa producerea hidrogenului din hidrați de carbon, cu ajutorul bacteriei *Clostridium cellobioparum*, hidrogen din acid formic cu *Escherichia Coli*.

Cele directe au la baza același proces ca și pilele indirecte, cu deosebirea că microorganismul poate funcționa în două feluri. El poate servi ca generator continuu de enzime necesare procesului electrochimic în care organismul însuși nu beneficiază de pe urma procesului și astfel dispare treptat. Acest tip de pile prezintă o mare dificultate; condițiile favorabile pentru dezvoltarea microorganismelor vii.

Luând drept criteriu de clasificare natura microorganismelor utilizate pentru funcționarea celulelor bioelectrochimice se disting:

- Celule enzimatice de combustie unde se utilizează catalizatori biologici de tip enzimatici pentru oxidarea combustibilului la anod, respectiv pentru reducerea oxigenului la catod.

- Celule microbiene de combustie unde sunt utilizate microorganisme precum bacterii pentru conversia combustibililor și acționează ca sursă de producere a energiei. În cadrul acestui tip de celule se disting două subclase:

- celule microbiene de combustie cu mediator, a căror funcționare necesită adăugarea unui mediator electronic artificial;

- celule microbiene de combustie fără mediator, a căror funcționare nu necesită adăugarea unui mediator electronic artificial, pentru că se utilizează bacterii care pot transporta direct electronii prin circuitul exterior.

Mediatorii intră în lanțul de transport electronic, fiind reduși în proces, după care se reoxidează transferând electroni anodului celulei.

Principiul de funcționare a MFC ce utilizează combustibilul glucoza și un mediator de transfer de electroni este descris în figura 1. Oxidarea completă a unui mol de glucoză în dioxid de carbon va elibera 24 moli de electroni.



Astfel, este disponibilă o sarcină totală de 2.32×10^6 C per mol de glucoză. Curentul generat de acest proces oxidativ va depinde de viteza metabolismului și de eficiența transferului electronic către electrod.

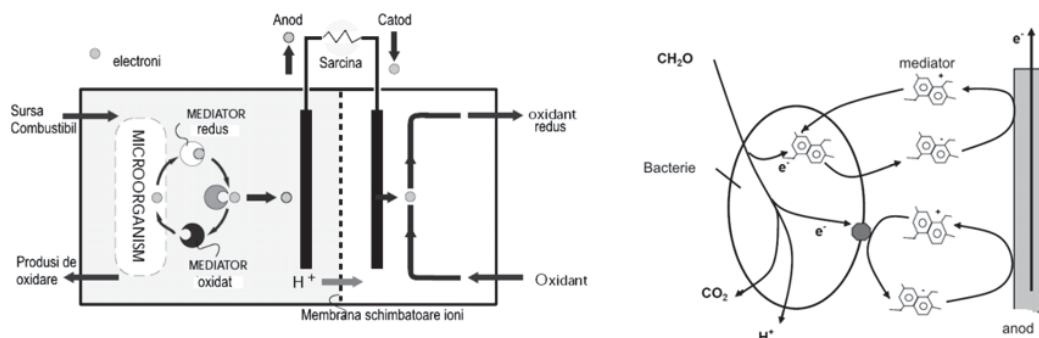
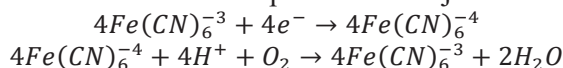


Fig.1. Reprezentarea schematică a principiului de funcționare a unei celule de combustie microbiene. Rolul mediatorului (dreapta) solubil care poate fi transportat în bacterie pentru reducere sau oxidare poate apărea la suprafața membranei.

Electronoforii intervin în timpul procesului de transport electronic, transportând electroni din plasma membranei bacteriene către anod. Protonii pompați din bacterie în mediul anodic traversează PEM spre compartimentul catodic. Mediatorul (cel mai cunoscut fiind fericianura) este oxidat din nou în fericianid, în timp ce ionii de hidrogen se combină cu oxigenul formând apă. Pentru fericianură mecanismul de oxidare-reducere este prezentat mai jos:



Pe baza cunoștințelor actuale despre funcționarea celulelor de biocombustie se fac eforturi pentru maximizarea curentului și puterii prin:

- compararea și folosirea de combinații diferite de bacterii și electronofori [2]
- folosirea de culturi mixte de bacterii
- folosirea mediului anaerob la anod [6]
- creșterea vitezei de alimentare (cuzaharuri) și alți biocombustibili
- modificarea electrozilor cum ar fi imobilizarea electronoforilor și folosirea polimerilor conductivi, materiale carbonice nanostructurate
- barbotarea de oxigen în compartimentul catodic.

Pentru celulele de biocombustie microbiene au fost raportate densități de curent în jur de 1.5 mA cm^{-2} , puteri de până la 3.6 W m^{-2} . [7] Valorile pentru curenți din literatură în celule de biocombustie microbiene s-au situat între $1 \mu\text{A cm}^{-2}$ și $30 \mu\text{A cm}^{-2}$.

Puterea disponibilă a celulelor de combustie (P_{cel}) este:

$$P_{cel} = \int d(E_{cel} I_{cel})$$

unde: E_{cel} este tensiunea electromotoare a celulei și I_{cel} curentul acesteia, dacă este aplicată o sarcină electrică [8].

Tensiunea ideală a celulei este afectată de diferența dintre potențialele convenționale ale oxidanților și compușilor combustibili ($E_{ox} - E_{comb}$), pierderi ireversibile în tensiune ca rezultat al limitărilor cinetice ale proceselor transferului de electroni la nivelul electrozilor, rezistenței ohmice interne și gradientilor de concentrație, care duc la descreșterea valorilor. Curentul celulei este

controlat prin dimensiunile electrozilor, permeabilitatea ionică și viteza de transfer prin membrana ce separă compartimentele anodului și catodului biocelulei.

3. Celule de biocombustie microbiene(MFC)

Folosirea unor microorganisme ca microreactoare în celulele de combustie elimină necesitatea de izolare a enzimelor individuale și permite biomaterialelor active să funcționeze în condiții apropiate de mediul lor natural, rezultând de aici o înaltă eficiență. În acest caz microorganismele vor forma biofilme pe suprafața anodului iar transferul de electroni se realizează prin interfața membrană celulară- suprafața anodului. În figura 2 este prezentată o celulă de biocombustie microbială pe care s-au realizat diferite studii și cercetări cu diferite microorganisme.

Celula MFC este realizată în două compartimente un anod și un catod separate printr-o membrană schimbatoare de protoni (PEM) din polymer perfluorosulfona (Nafion, DuPont). Electrozii sunt din hartie carbonică care pot fi funcționalizați cu diferite materiale biocompatibile. În compartimentul catodic se afla o soluție tampon de pH neutru.

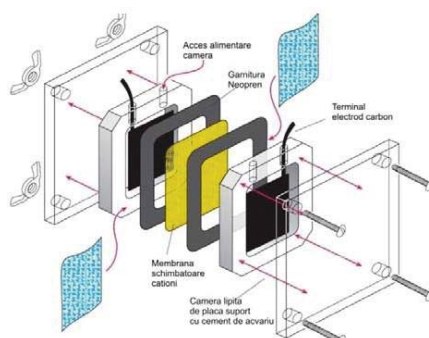


Fig.2.Celulă de biocombustie microbială, montaj experimental [10]

În compartimentul anodic s-a preparat o soluție de glucoză de 200g/l în care s-au introdus diferite microorganisme. O sarcină de 1 Kohm a fost menținută pe tot parcursul experimentelor. În figura 3 este prezentat răspunsul a trei specii de microorganisme, E. Coli, Klebsiela și S. Aureus. Cele trei tipuri de microorganisme răspund diferit ceea ce face ca MFC să devină un biosenzor de identificare și analiză a comportării acestora [10]. Au fost folosite bacteriile prezente în apa menajeră în MFC. Așa cum s-a arătat, bacteriile apei menajere se dovedesc a fi biocatalizatori potriviți pentru producerea de electricitate.

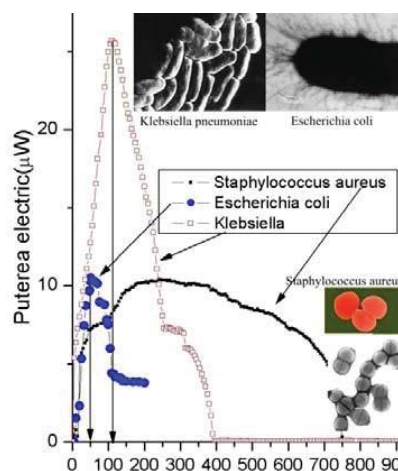


Fig.3.Răspunsul a trei tipuri de microorganisme în MFC (putere funcție de timp, min)

Microorganismele au abilitatea de a produce substanțe active electrochimice, substanțe ce pot fi intermediari metabolici sau produși finali ai respirației anaerobe. În scopul generării de energie, aceste substanțe combustibile pot fi produse într-un loc și transportate la celulele de biocombustie pentru a fi folosite drept combustibil. În acest caz, reactorul microbial biocatalitic produce biocombustibil iar partea biologică a aparatului nu are contact direct cu partea electrochimică. Această schemă permite părții electrochimice să opereze în condiții care nu sunt compatibile cu partea biologică a aparatului. Aceste două părți pot fi chiar separate în timp, funcționând complet individual.

Cel mai folosit combustibil în această schemă este hidrogenul gazos, ce permite buna dezvoltare și eficiență mare a celulelor de combustie H_2/O_2 în operarea alături de bioreactoare.

În figura 4 se arată cum (A): Cu un bioreactor microbial separat de restul celulei se furnizează combustibilul în compartimentul anodic și cum (B) cu un bioreactor microbial se furnizează combustibilul direct în compartimentul anodic al celulei combustibile[11].

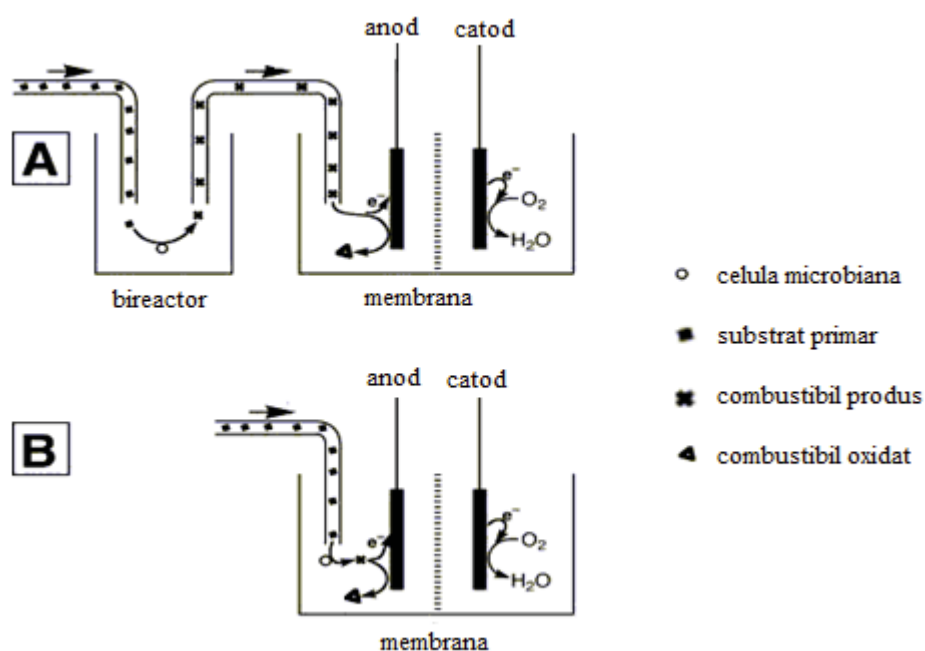


Fig. 4. Reprezentarea schematică a unei microbiocelule combustibile:
A-furnizare indirectă B-furnizare de biohidrogen

Recent s-a aratat că bacteria metal reductoare din familia Geobacteraceae, poate transfera electroni direct către electrozi folosind enzime redox active electrochimic cum ar fi citocromii pe membrana lor externa. Acestea sunt celule de biocombustie microbiene fără mediatori fiind considerate a avea un potențial mai mare de aplicații comerciale decât celulele de biocombustie cu mediatori deoarece mediatorii folosiți sunt scumpi și toxici pentru microorganisme.

Folosirea unor microorganisme ca microreactoare în celulele de combustie elimină necesitatea de izolare a enzimelor individuale și permite biomaterialelor active să funcționeze în condiții apropiate de mediul lor natural, rezultând de aici o înaltă eficiență.

Microorganismele sunt dificil de manipulat sau, în orice caz, au nevoie de condiții speciale pentru a fi active iar contactul lor electrochimic direct cu electrozii este virtual imposibil.

Celule bioelectrochimice pe bază de electrozi enzimatici reprezintă o metodologie în plus pentru dezvoltarea celulelor bioelectrochimice, implică aplicarea enzimelor redox pentru oxidarea și reducerea substraturilor specifice de combustibili și oxidanți la electrozi și generarea de energie electrică.

Un potențial important al celulelor de biocombustie este folosirea lor în ansambluri și locații din fluidele corpului uman, de exemplu sângele. Puterea electrică obținută poate fi folosită în

alimentarea cu energie electrică a aparatelor implantate ca stimulatoarele cardiace, pompele, senzorii și protezele.

4. Concluzii

Ca o concluzie, se poate spune că tehnologia pilelor de biocombustie este în momentul de față o tehnologie matură, capabilă să furnizeze energie curată pentru diverse obiecte staționare și mobile.

Utilizarea pilelor de combustie microbiene pentru curățarea apelor uzate prezintă câteva avantaje: eficiență ridicată a procesului de conversie a materiei organice în electricitate, chiar și atunci când se lucrează la temperaturi scăzute, absența producerii oricărui produs toxic.

Performanțele furnizate sunt afectate de numeroși factori, ca de exemplu: natura materialului folosit pentru înlocuirea pilei de biocombustie, natura și concentrația substratului folosit pentru producerea de energie electrică, pH-ul și conductivitatea soluțiilor de electrolit, de temperatură și respectiv condițiile de operare, design-ul sistemului, materialele folosite pentru construcția anodului și catodului.

5. Bibliografie:

- [1]. Keith Scott și Ioan Stamatina (2007), "JOAM", 9,6,1597-1605
- [2]. R.M.Allen și P.Bennetto(1993), "Applied Biochemistry and Biotechnology", 39/40.
- [3]. D.Park și J.Zeikus(2000), "Applied and Environmental Microbiology", 66,4.
- [4].S.D.Roller, H.P.Bennetto, G.M.Delaney, J.R.Madison, J.L.Stirling și C.F.Thurston(1984), "Journal of Chemical Technology and Biotechnology", 34B, pp. 3-12.
- [5]. D.R.Bond,D.E.Holmes,L.M.Tender,D.R.Lovley(2002), "Science" 295.
- [6]. D. Park și J. Zeikus(2003), "Biotechnology and Bioengineering", 81, 3, 348-355.
- [7]. K. Rabaey (2003), "Biotechnology Letters", 25,1531-1535.
- [8]. N.Mano,F.Mao,W.Shin, T.Chenși A.Heller(2003), "A miniature biofuel cell operating at 0.78 V", Chem. Commun., 518-519.
- [9].Chaudhuri, S.K. și Lovley,D.R.(2003), "Electricity generation by direct oxidation of glucose in mediatorless microbial fuel cells", Nat. Biotechnol 21,1229-1232.
- [10].L. Stamatina și I. Stamatina (2004), "Nanobiocomposites based on nanocarbon for cell culture media", în : Nanoengineered Nanofibrous Materials, Ed.Y.Gogotsi,S.Kac, Kluwer.
- [11]. Adina Morozan, L. Stamatina, F. Nastase, A. Dumitru, S. Vulpe, C. Nastase, Ioan Stamatina și Keith Scott (2007), "The biocompatibility microorganisms-carbon nanostructures for applications in microbial fuel cells", Phys. Stat. Sol. a 204,6,1797-1803.