

Evaluation of Methyl Red and Lactate as a Mediator and a Simple Carbon Source on Electrochemical Performance of Urmia lake Sediment Microbial Fuel Cell

Shahnaz Mohammadi

M.Sc., Dep. Biology, Faculty of Natural Sciences, University of Tabriz Tabriz, Iran, shahnaz.mohammadi1990@yahoo.com

Gholamreza Zarrini *

Associate professor, Dep. Biology, Faculty of Natural sciences, University of Tabriz, Tabriz, Iran, gzarrini@gmail.com

Iraj Ahadzadeh

Assistant professor, Dep. Physical Chemistry, Faculty of Chemistry, University of Tabriz, Tabriz, Iran, irajahadzade@gmail.com

Abstract

Introduction: The energy crisis is an urgent issue due to the increased consumption of fossil fuels. Therefore alternative energy sources are, of critical importance. Sediment Microbial fuel cells (SMFCs) are more important among other renewable energy sources in which chemical energy in organic compounds is converted to electrical energy due to proper bacteria (exoelectrogens) catalytic activity.

Materials and methods: In this study, one liter glassy reactor was used, half of it was filled with Urmia lake sediment, where microbial consortium are present, as anodic part and upper half was filled with lake water as cathodic part. Copper wires attached to graphite electrodes 4×4 cm² (choice electrode) and via an external resistance 2/2 kΩ two sections related to each other. Electrochemical performance was evaluated by a digital voltmeter. The effectiveness of methyl red as mediator and lactate after determination of optimum concentration which is added every 15 days was evaluated. All fuel cells were studied for over 45 days of experiment.

Results: The results demonstrated the mediator SMFC with power density of 7/54 mW/m² has a distinct difference with mediator-less SMFC with power density of 0.46 mW/m². The recorded power density of SMFC with lactate and mediator was 4/44 ± 1/44 mW/m².

Discussion and conclusion: Sediment microbial consortia degrade available organic compounds and transfer to the anode electrode by using synthetic mediators. The results showed, in addition to external synthetic mediator, methyl red increases fuel cell electrochemical performance. While it was expected that fuel cell performs well in the presence of mediator and external carbon source, we witnessed better electrochemical performance in the absence of lactate.

Key words: Sediment Microbial Fuel Cells, Electrogens, Methyl Red, Electrochemical Performance.

* Corresponding author

Received: May 29, 2017 / **Accepted:** June 27, 2018

فصلنامه علمی- پژوهشی زیست‌شناسی میکروارگانیسم‌ها
سال هشتم، شماره ۲۹، بهار ۱۳۹۸، صفحه ۱۰-۱
تاریخ دریافت: ۱۳۹۶/۰۳/۰۸ - تاریخ پذیرش: ۱۳۹۷/۰۴/۰۶

ارزیابی اثر متیل‌رد و لاکتات به‌عنوان واسطه انتقال الکترون و منبع کربن ساده بر عملکرد الکتروشیمیایی پیل سوختی میکروبی رسوبی دریاچه ارومیه

شهناز محمدی: کارشناس ارشد گروه زیست‌شناسی، دانشکده علوم طبیعی، دانشگاه تبریز، ایران، shahnaz.mohammadi1990@yahoo.com
غلامرضا زرینی*: دانشیار گروه زیست‌شناسی، دانشکده علوم طبیعی، دانشگاه تبریز، ایران، gzarrini@gmail.com
ایرج احدزاده: استادیار گروه شیمی فیزیک، دانشکده شیمی، دانشگاه تبریز، ایران، irajahadzade@gmail.com

چکیده

مقدمه: بحران انرژی به‌علت مصرف روزافزون سوخت‌های فسیلی موضوع بسیار مهمی است؛ ازاین‌رو، منابع انرژی جایگزین دارای اهمیت فوق‌العاده‌ای هستند. از میان منابع انرژی تجدیدپذیر، فناوری پیل‌های سوختی میکروبی رسوبی بسیار مهم است؛ در این پیل‌ها با عملکرد کاتالیزوری باکتری‌های مناسب (اکزوالکتروژن^۱) انرژی شیمیایی مواد آلی به انرژی الکتریکی تبدیل می‌شود.

مواد و روش‌ها: در مطالعه حاضر، از ظروف شیشه‌ای یک لیتری به‌عنوان راکتور استفاده شد. نصف ظرف با لجن دریاچه ارومیه (بخش آندی) و بخش بالایی ظرف با آب دریاچه ارومیه (بخش کاتدی) تعبیه شد. صفحه‌های گرافیتی با مساحت سطح کاربردی ۴×۴ سانتی‌متر مربع (الکتروآند) به سیم‌های مسی اتصال یافتند و دو بخش متأثر از مقاومت بیرونی ۲/۲ کیلو اهم به هم متصل شدند. عملکرد الکتروشیمیایی پیل‌های سوختی با استفاده از ولت‌متر دیجیتالی ارزیابی شد. تأثیر متیل‌رد (واسطه انتقال الکترون) و لاکتات (منبع ساده کربنی) پس از تعیین غلظت بهینه در سه بازه ۱۵ روزه بررسی شد.

نتایج: نتایج نشان دادند عملکرد الکتروشیمیایی پیل سوختی میکروبی رسوبی دارای متیل‌رد با دانسیته توان ۷/۵۴^۲ میلی‌وات بر مترمربع سطح کاربردی الکتروآندی اختلاف معناداری با پیل سوختی بدون واسطه با دانسیته توان ۰/۴۶ میلی‌وات بر مترمربع دارد. در مقابل، پیل حاوی متیل‌رد و لاکتات دانسیته توان ۱/۴۱±۴/۴۴ میلی‌وات بر مترمربع را نشان داد.

بحث و نتیجه‌گیری: کنسرسیوم میکروبی رسوبات الکترون‌های تولیدشده از تجزیه منابع آلی را به‌طور مستقیم در قالب تشکیل بیوفیلم روی الکتروآندی و یا به کمک واسطه‌های سنتتیک به الکتروآندی منتقل می‌کنند. نتایج نشان دادند افزودن واسطه سنتتیک خارجی متیل‌رد باعث افزایش عملکرد الکتروشیمیایی پیل سوختی می‌شود. انتظار می‌رفت پیل سوختی عملکرد بهتری در حضور منبع کربن خارجی و متیل‌رد داشته باشد، اما پیل سوختی در نبود لاکتات عملکرد بهتری نشان داد.

واژه‌های کلیدی: پیل سوختی میکروبی رسوبی، الکتروژن، متیل‌رد، عملکرد الکتروشیمیایی

* نویسنده مسئول مکاتبات

Copyright©2019, University of Isfahan. This is an Open Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>), which permits others to download this work and share it with others as long as they credit it, but they cannot change it in any way or use it commercially.

مقدمه

میزان مصرف سوخت‌های فسیلی با افزایش جمعیت، پیشرفت علم و سرعت گرفتن اقتصاد جهانی افزایش یافته است؛ ازاین‌رو، جهان کنونی نیازمند توسعه فناوری‌ها و منابع نوینی از انرژی‌های تجدیدپذیر برای جایگزینی سوخت‌های فسیلی است (۱).

اگرچه امروزه منابع انرژی تجدیدپذیر متنوعی کاربردی شده‌اند، استخراج انرژی از ریزموجودات حاضر در زیست‌توده (الکتروژن‌ها) نظر بیشتر پژوهشگران را به خود جلب کرده است. الکتروژن‌ها توانایی حذف آلودگی‌ها و تولید الکتریسیته را به‌طور هم‌زمان دارند؛ بنابراین استفاده از آنها در قالب پیل سوختی میکروبی یکی از فناوری‌های مطمئن در این زمینه است (۱ و ۲).

سیستم‌های الکتروشیمیایی میکروبی تجهیزات بیوالکتروشیمیایی هستند که از متابولیسم ریزموجودات تولیدکننده الکتریسیته یا هر محصول مفید دیگری بهره می‌برند. این ریزموجودات به شکل خالص و یا در قالب کنسرسیوم‌های میکروبی موجود در رسوبات استفاده می‌شوند. معرفی کنسرسیوم میکروبی حاضر در رسوبات محیط‌های افراطی که برای اشکال زیستی دیگر محیط‌ها بسیار نامطلوب هستند باعث گشایش دری به سوی مطالعه این ریزموجودات طی فرایندهای زیست‌تخریب‌پذیر در این سیستم‌ها شده است (۳ و ۴).

باتوجه به پژوهش‌های انجام‌شده در حوزه سیستم‌های سوختی، پیل سوختی میکروبی رسوبی^۳ دارای یکی از ساده‌ترین طرح‌ها در میان معماری‌های پیچیده پیل‌های سوختی است. اگرچه استخراج الکترون از ترکیبات آلی ذخیره‌شده در رسوبات به وسیله ریزموجودات حاضر برای تأمین انرژی لازم

سنسورهای کار گذاشته شده در مناطق دور از دسترس مانند اقیانوس‌ها اصلی‌ترین اهمیت پیل سوختی میکروبی رسوبی است به علت مقاومت داخلی بسیار زیاد، بازده توان کمی از این پیل‌ها گزارش شده است (۲ و ۵).

شاخص‌های مختلفی بر عملکرد پیل سوختی میکروبی رسوبی تأثیر می‌گذارند و داشتن شناخت کافی از این شاخص‌ها گام مهمی برای بهینه‌سازی عملکرد این نوع سیستم‌های الکتروشیمیایی است. در مطالعه‌های بهینه‌سازی این سیستم‌ها ثابت شده است با افزایش قدرت یونی الکترولیت در بازه معینی که تأثیر منفی بر عملکرد زیستی ریزموجودات نداشته باشد، کاهش مقاومت درونی به علت افزایش سرعت انتقال الکترون‌ها مشاهده می‌شود؛ پس علاوه بر عملکرد الکتروشیمیایی الکتروژن‌ها، رسانایی کاتولیت نیز در عملکرد کلی پیل دخالت دارد (۳ و ۶).

ریزموجودات تنفس‌کننده آندی سه راه برای انتقال الکترون‌های آزادشده از تجزیه منابع آلی پیش‌رو دارند: یک روش انتقال مستقیم الکترون به واسطه سیتوکروم‌های c^4 از خلال بیوفیلم تشکیل شده در سطح آند به الکتروآندی است (۷)؛ راهکار دوم به برخی از باکتری‌ها مربوط است که در شبکه بیوفیلمی قادر به ایجاد زاینده‌های فعال از نظر الکتروشیمیایی به نام پیل^۵ یا نانوایر^۶ هستند که همانند مجرای به سطح الکتروآندی متصل می‌شود و الکترون‌های آزادشده را منتقل می‌کند. باکتری‌های *Shewanella oneidensis* MR1 و *Geobacter* sp. از پیل‌های رسانا برای انتقال الکترون استفاده می‌کنند؛ در روش سوم، واسطه‌هایی انتقال الکترون‌ها را انجام می‌دهند که به‌طور زیستی به وسیله ریزموجودات الکتروژن ترشح می‌شوند.

واسطه‌های سنتتیک معرفی شده در منابع و لاکتات برای افزایش محتوای ترکیبات آلی به سیستم اضافه شدند (۱۵). اگرچه تاکنون بررسی‌هایی درباره پیل‌های سوختی رسوبی انجام شده است به کارگیری کنسرسیوم میکروبی افراطی رسوبات دریاچه ارومیه در نوع خود تازگی دارد.

مواد و روش‌ها

نمونه برداری: آب و رسوبات متراکم از کف دریاچه ارومیه، مرز بین آذربایجان شرقی و آذربایجان غربی جمع‌آوری شد. نمونه‌ها در آزمایشگاه میکروبیولوژی دانشگاه تبریز در دمای ۴ درجه سانتی‌گراد و درون ظروف پلاستیکی نگهداری شدند (۱).

طراحی پیل سوختی میکروبی: پیل سوختی به کاررفته در مطالعه حاضر، پیل سوختی میکروبی رسوبی تک‌محفظه‌ای بدون استفاده از غشای تبادل یونی^۹ بود. از صفحه‌های گرافیتی با مساحت سطح کاربردی ۴×۴ سانتی‌متر مربع (۱۶ سانتی‌متر مربع) به عنوان الکتروود استفاده شد. سیم‌های مسی به الکتروودها متصل شدند و تمام قسمت فلزی سیم به‌طور کامل با چسب درزگیری شد. لوله‌های تفلونی^{۱۰} به طول ۹ سانتی‌متر و قطر ۱/۵ سانتی‌متر پل ارتباطی بین دو الکتروود حاضر در نظر گرفته شدند. ظروف شیشه‌ای یک لیتری محفظه بیوراکتور در نظر گرفته شدند و نصف ظرف با رسوبات دریاچه ارومیه پر شد (جایی که الکتروود آندی میان رسوبات بی‌هوازی مدفون شد) و نصف باقیمانده ظرف با آب دریاچه پر شد که الکتروود کاتدی حضور داشت؛ علاوه بر این، الکتروودها با مدار الکتریکی خارجی متأثر از مقاومت ثابت بیرونی ۲/۲ کیلو اهم به هم متصل شدند.

Pseudomonas aeruginosa فلاوینی ترشح می‌کند که واسطه زیستی در عمل انتقال الکترون است (۷-۹).

برخی الکتروژن‌ها نمی‌توانند واسطه‌ها را ترشح کنند و بنابراین نیازمند افزوده شدن واسطه‌های خارجی‌اند؛ برای نمونه، پیل سوختی دو محفظه‌ای تلقیح شده با *Saccharomyces cerevisiae* پس از افزوده شدن تیونین^۷ افزایش معناداری در توان خروجی پیل نشان می‌دهد (۱۰). رنگ‌های ردوکس از نظر نقش رسانایی بین الکتروژن‌ها و الکتروود بررسی شده‌اند و متیلن‌بلو^۸ به علت پایداری زیاد و طبیعت برگشت پذیر، نظر بیشتر پژوهشگران را به خود جلب کرده است (۱۱ و ۱۲).

منابع غذایی از دیگر شاخص‌های مؤثر بر عملکرد پیل‌های میکروبی هستند. انواع متنوعی از منابع کربن و نیتروژن (ماده اولیه) در سیستم‌های سوختی بررسی شده‌اند و بازده الکتروشیمیایی متفاوتی بسته به توانایی متابولیکی اجتماع میکروبی گزارش شده است. لاکتات یکی از اصلی‌ترین واسطه‌های فرایند تخمیر است که به‌طور گسترده در پیل‌های سوختی مطالعه شده و در بیشتر نمونه‌ها، عملکرد الکتروشیمیایی معناداری در بازه‌های زمانی کوتاه گزارش شده است (۱۳). بررسی‌هایی نیز در زمینه تأثیر درصد زیاد نمک در رسوبات بر عملکرد الکتروشیمیایی پیل‌های سوختی انجام شده است (۱۴).

در مطالعه حاضر، رسوبات دریاچه ارومیه (دریاچه اشباع نمکی) واقع در شمال غرب ایران به علت شرایط محیطی خاص از نظر ترکیبات رسوبی و غلظت نمک که به‌ویژه با پایین رفتن سطح آب به بیش از حد اشباع رسیده است برای بررسی میزان قابلیت الکتروشیمیایی کنسرسیوم افراطی آن استفاده شد. باتوجه به سیستم کنسرسیومی برای بهبود عملکرد پیل، متیل‌رد از بین

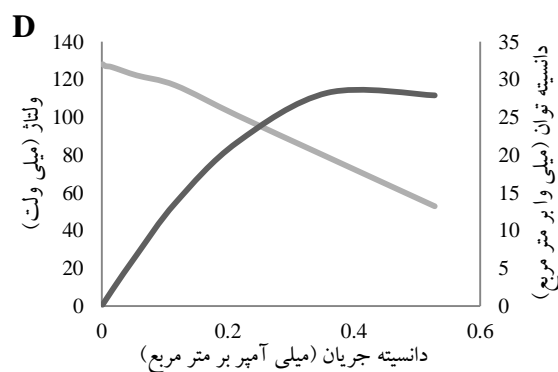
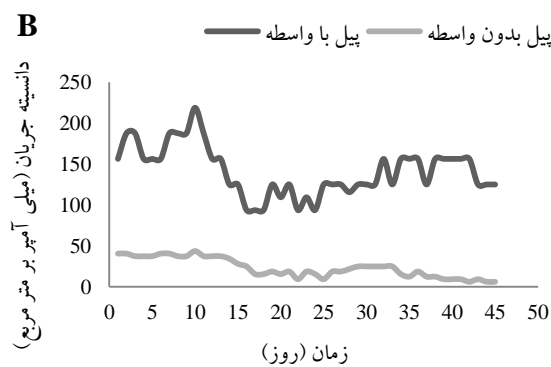
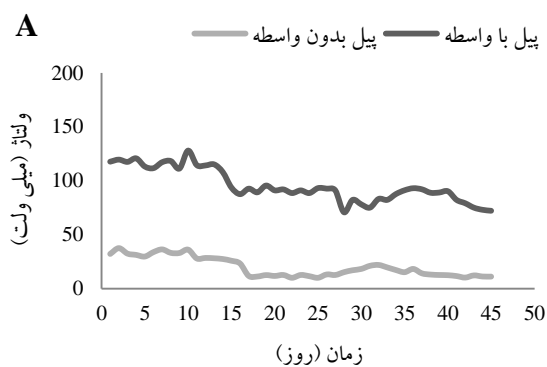
نتایج

برای بررسی تأثیر واسطه خارجی و منبع کربن، متیل‌رد با غلظت ۱ میلی‌مولار به بخش کاتدی پیل سوختی و لاکتات به بخش آنودی افزوده شدند. سیستمی که متیل‌رد دریافت کرد عملکرد الکتروشیمیایی بهتری نشان داد؛ به عبارتی، از پیل دریافت‌کننده متیل‌رد ولتاژ ۱۲۱/۳ میلی‌ولت و از پیل شاهد در غیاب متیل‌رد ولتاژ ۳۳/۶ میلی‌ولت ثبت شد. منحنی ولتاژ در پیل دریافت‌کننده واسطه با وجود نوسانات در بازه‌های کوچک الگوی پایداری را دنبال کرد که علت را باید در طبیعت پیچیده رسوبات دریاچه ارومیه جستجو کرد (شکل ۱). نمودار پولاریزاسیون (D) در شکل ۱ و شکل مقارن آن گواهِ عملکرد بهینه پیل سوختی است.

ارزیابی عملکرد پیل‌های سوختی: پیل‌های سوختی

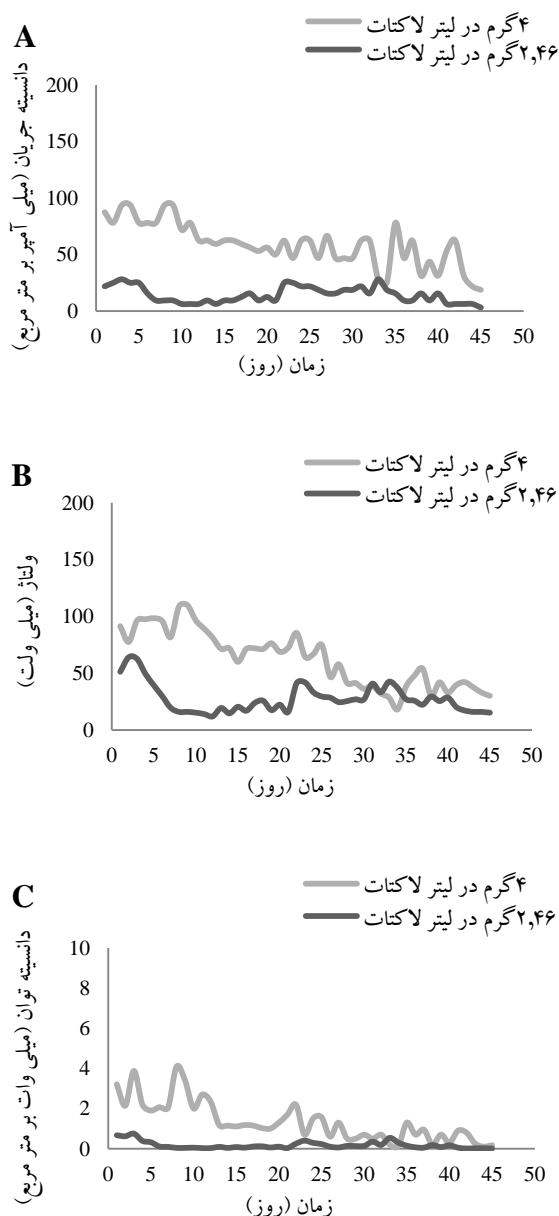
طی بازه‌های زمانی ۴۵ روزه مطالعه شدند. ولتاژ پیل‌ها با ولت‌متر دیجیتال و جعبه مقاومت لگاریتمی در بازه بین ۵۶ اهم تا ۱۰۰ مگا اهم اندازه‌گیری شد. داده‌های حاصل برای رسم منحنی پولاریزاسیون و منحنی دانسیته توان استفاده شدند که به سطح عملکردی الکتروود آنودی (مساحت الکتروود آنودی) نرمال شدند (۱۵).

متیل‌رد با غلظت ۱ میلی‌مولار به آنولیت پیل سوختی افزوده شد و لاکتات (ماده اولیه خارجی) در غلظت‌های ۲/۴۶ و ۴ گرم در لیتر در بازه‌های زمانی ۱۵ روزه و در سه نوبت برای تعیین غلظت بهینه لاکتات به بخش آنودی تزریق شد. در نهایت، پیل سوختی میکروبی رسوبی در حضور واسطه‌گری متیل‌رد و غلظت بهینه لاکتات ارزیابی شد.



شکل ۱- مقایسه عملکرد الکتروشیمیایی پیل سوختی میکروبی رسوبی در حضور و نبود واسطه؛ A. نمودار ولتاژ، B. نمودار دانسیته جریان، C. نمودار دانسیته توان، D. نمودار پولاریزاسیون

۳). اگرچه با افزودن لاکتات به پیل سوختی با واسطه گری متیلرد انتظار می‌رفت عملکرد الکتروشیمیایی بهبود یابد، تغییر خاصی در دانسیته جریان و ولتاژ مشاهده نشد؛ در مقابل، دانسیته توان تقریباً ۳ واحد کاهش نشان داد (جدول ۲).



شکل ۲- عملکرد الکتروشیمیایی مقایسه‌ای پیل سوختی میکروبی تغذیه شده با غلظت‌های ۲/۴۶ و ۴ گرم در لیتر لاکتات؛ A. دانسیته جریان، B. ولتاژ، C. دانسیته توان

برای تعیین غلظت بهینه لاکتات، این منبع کربن ساده در غلظت‌های ۲/۴۶ و ۴ گرم در لیتر به بخش آندی پیل‌های سوختی افزوده شد و عملکرد الکتروشیمیایی پیل‌ها ارزیابی شد. در هر دو پیل سوختی تغذیه شده با لاکتات، نوسانات در عملکرد کلی پیل مشاهده شد و ماهیت پیچیده رسوبات دریاچه ارومیه علت این امر بود. اطلاعات الکتروشیمیایی هر دو نوع پیل سوختی در جدول ۱ خلاصه شده است.

جدول ۱- اطلاعات الکتروشیمیایی پیل سوختی میکروبی رسوبی تغذیه شده با لاکتات در غلظت‌های ۲/۴۶ و ۴ گرم در لیتر

پیل سوختی میکروبی رسوبی	ولتاژ (میلی‌ولت)	دانسیته توان (میلی‌وات بر مترمربع)	دانسیته جریان (میلی آمپر بر مترمربع)
پیل سوختی تغذیه شده با ۲/۴۶ گرم در لیتر لاکتات	۶۲/۷	۰/۷۵	۱۸/۷۵
پیل سوختی تغذیه شده با ۴ گرم در لیتر لاکتات	۱۱۰	۴/۷۹	۱۲۵

با بررسی نتایج عملکرد الکتروشیمیایی پیل‌های تغذیه شده با لاکتات، عملکرد الکتروشیمیایی پایدار و بهتر پیل سوختی دریافت کننده ۴ گرم در لیتر لاکتات مشاهده شد (شکل ۲)؛ بنابراین، غلظت ۴ گرم در لیتر لاکتات برای ارزیابی عملکرد الکتروشیمیایی پیل سوختی میکروبی رسوبی در حضور واسطه گری متیلرد انتخاب شد.

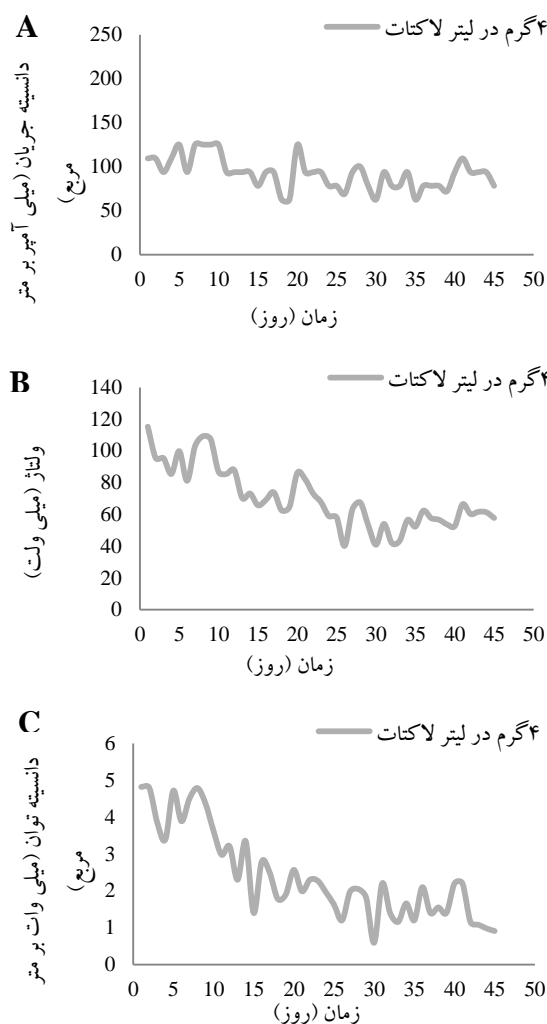
دانسیته توان $44 \pm 1/44$ میلی وات بر مترمربع، دانسیته جریان $37/109$ میلی آمپر بر مترمربع و ولتاژ $3/21 \pm 109/15$ میلی ولت نتایج ثبت شده عملکرد الکتروشیمیایی پیل سوختی دریافت کننده متیلرد و خوراک دهی شده با ۴ گرم در لیتر لاکتات هستند (شکل

بحث و نتیجه‌گیری

ویژگی‌های فیزیکوشیمیایی هر پیل سوختی از جمله مساحت آندی، مساحت کاتدی، نوع پیل سوختی، ماده واسطه افزوده‌شده، منبع تغذیه و نوع کنسرسیون و ... منحصر به فرد هستند و به سختی با سایر پیل‌های سوختی مقایسه می‌شوند؛ به عبارت دیگر، شرایط فیزیکوشیمیایی برای مقایسه دو پیل سوختی باید یکسان باشد و بنابراین برای مقایسه عملکرد الکتروشیمیایی با در نظر گرفتن تفاوت‌های منحصر به فرد هر نوع سیستم باید مؤلفه‌های توان، جریان و ولتاژ به نسبت مساحت سطح آندی موازنه شوند (۱۵).

در پیل‌های سوختی میکروبی رسوبی با استفاده از رسوبات دریاچه نمک سیرالز^{۱۱} و الکترودهایی از جنس دیسک گرافیت (قطر ۲/۵ سانتی‌متر در ضخامت ۱/۳ سانتی‌متر) دانسیته توان ۱/۳ میکرووات بر مترمربع و در پیل سوختی میکروبی رسوبی مشابه با استفاده از رسوبات دریاچه مونو^{۱۲} واقع در کالیفرنیا دانسیته توان ۱۹۰۰۰ میکرووات بر مترمربع گزارش شده است. پیل سوختی مشابه در مطالعه حاضر، ۴۶۰ میکرووات بر مترمربع را نشان داد. اجتماع ریز موجودات متفاوت در محیط‌های نمکی متفاوت علت اختلاف عملکرد الکتروشیمیایی مشاهده شده است (۱۶).

در مطالعه‌ای دیگر، پیل سوختی طراحی شده با استفاده از گل شالیزار (منبع تلقیح) در غلظت‌های مختلف نمک سدیم کلراید نشان داد بازده توان تولیدی با افزایش غلظت نمک در بازه‌ای خاص افزایش می‌یابد. پتانسیل 18 ± 816 میلی‌ولت در پیل سوختی با غلظت نمک ۰/۱ مولار گزارش شد که با افزایش غلظت نمک به ۰/۶ مولار به ولتاژ 15 ± 257 میلی‌ولت کاهش یافت و در پیل سوختی با غلظت نمک ۱/۸ مولار ولتاژ به



شکل ۳- نمودارهای الکتروشیمیایی پیل دریافت‌کننده متیل‌رد و ۴ گرم در لیتر لاکتات؛ A. دانسیته جریان، B. ولتاژ، C. دانسیته توان

جدول ۲- اطلاعات الکتروشیمیایی پیل‌های سوختی میکروبی متأثر از واسطه‌گری متیل‌رد و ۴ گرم در لیتر لاکتات

پیل سوختی میکروبی رسوبی	ولتاژ (میلی‌ولت)	دانسیته توان (میلی‌وات بر مترمربع)	دانسیته جریان (میلی‌آمپر بر مترمربع)
پیل سوختی بدون واسطه	۳۳/۶	۰/۴۶	۴۰/۶۲
پیل سوختی با واسطه	۱۲۱/۳۳	۷/۵۴	۱۸۷/۵
پیل سوختی با واسطه تغذیه‌شده با لاکتات	$109/15 \pm 21/3$	$4/44 \pm 1/44$	۱۰۹/۳۷

در مطالعه رحیم‌نژاد و همکاران، دانسیته توان در پیل سوختی میکروبی دومحفظه‌ای تلقیح‌شده با *S. cerevisiae* برابر ۳ میلی‌وات بر مترمربع گزارش شده است؛ درحالی‌که دانسیته توان در حضور تیونین (واسطه خارجی) با غلظت ۵۰۰ میکرومولار برابر ۶۰ میلی‌وات بر مترمربع به دست آمده است (۹).

متیلن‌بلو رنگ ردوکی است که به علت پایداری بسیار زیاد و ویژگی تجدیدپذیری مرکز توجه‌ها در پژوهش‌های پیل‌های سوختی میکروبی دومحفظه‌ای بوده است. در پیل سوختی دومحفظه‌ای تلقیح‌شده با *E. coli* به عنوان کاتالیست زیستی و در حضور متیلن‌بلو، دانسیته توان ۲۶۳/۹۴ میلی‌وات بر مترمربع گزارش شد (۱۱ و ۱۲).

در مطالعه حاضر، عملکرد پیل سوختی میکروبی رسوبی با استفاده از رسوبات دریاچه ارومیه بررسی شد که به علت غلظت زیاد نمک به ویژه در سال‌های اخیر محیط کاملاً ویژه‌ای محسوب می‌شود. بسیاری از ریزموجودات در پیل‌های سوختی از نظر الکتروشیمیایی در حد بسیار کم فعال هستند و قابلیت تشکیل بیوفیلم را ندارند؛ بهترین انتخاب در این نمونه‌ها، افزودن واسطه خارجی در غلظت بهینه برای پیشبرد فرایند است (۱۷)؛ از این رو، به نظر می‌رسد افزودن واسطه‌های انتقال الکترون کارایی سیستم را افزایش دهد. با استناد به مقاله‌های معتبر، متیل‌رد و متیل‌اورنژ از جمله ترکیبات واسطه در انتقال الکترون هستند (۱۴)؛ به عبارت دیگر، مولکول متیل‌رد در حالت احیا الکترون را از کنسرسیون میکروبی دریافت می‌کند و به الکتروکاتالیست انتقال می‌دهد و با این عمل، روند اتلاف الکترون را کاهش می‌دهد و میزان انتقال الکترون را تسریع می‌کند. در

کمترین حد خود (۴۷±۲۴۷ میلی‌ولت) رسید. در نتیجه، الکتروژن‌ها برای عملکرد بهینه به قدرت یونی مشخصی نیازمند هستند و با وجود این، الکتروژن‌های نمک‌دوست برای عملکرد ایده‌ال به قدرت یونی افراطی نیاز دارند (۶، ۱۷ و ۱۸).

پیل سوختی میکروبی رسوبی به شیب غلظت اکسیژن بین دو بخش آنودی و کاتدی وابسته است. مولکول اکسیژن به علت پتانسیل ردوکس زیاد پذیرنده نهایی الکترون ایده‌آلی است. در زمینه پیل سوختی میکروبی رسوبی، اکسیژن حل‌شده در کاتولیت که در ارتباط مستقیم با کاتد است پذیرنده نهایی الکترون است. برای افزایش عملکرد الکتروشیمیایی، واسطه‌های الکترونی متفاوتی در بخش کاتدی مطالعه شده‌اند که بازده توان خروجی سیستم را با افزایش سرعت انتقال الکترون و جلوگیری از اتلاف الکترونی افزایش می‌دهند؛ برای نمونه، پتاسیم‌فری سیانید^{۱۳} بازده توان را ۱/۵ تا ۱/۸ برابر اکسیژن محلول افزایش می‌دهد. با روکش‌دار کردن الکتروکاتدی با پلاتینیوم افزایش معناداری در عملکرد سیستم مشاهده می‌شود؛ هرچند به علت تولید محصولات سمی طی واکنش با مواد اولیه رسوبی، کاتالیست مناسبی در این نوع پیل‌ها به حساب نمی‌آید (۱۰).

الکترون‌های تولیدشده طی تنفس بی‌هوازی ریزموجودات موجود در بخش آنودی (در صورت تشکیل نشدن بیوفیلم روی الکتروکاتدی) برای انتقال به سطح الکتروکاتدی به واسطه‌گری واسطه الکترونی متکی هستند. انواع واسطه‌های الکتروشیمیایی طبیعی (ترشح‌شده از کنسرسیون) مانند فلاوین^{۱۴}، کوینون^{۱۵}، فرودوکسین^{۱۶}، سیتوکروم^{۱۷}‌ها و انواع واسطه‌های سنتتیک مانند متیلن‌بلو^{۱۸}، متیل‌اورنژ^{۱۹}، نوترال‌رد^{۲۰} و سایر معرف‌ها در پژوهش‌ها مطالعه شده‌اند (۱۵-۱۸).

در مطالعه مشابهی گزارش شده است با افزایش غلظت لاکتات (دهنده الکترون) از ۱/۲ میلی‌مولار به ۳/۸ میلی‌مولار کاهش چشمگیری در عملکرد الکتروشیمیایی مشاهده می‌شود. علت این امر، احتمال پیشرفت رشد زیست توده یا متابولیسمی است که به تولید الکتروسیته منجر نمی‌شود و به علت حضور پذیرنده الکترون دیگر در انتقال الکترون دخالت می‌کند و یا با پیچیده شدن اجتماع میکروبی، الکترون‌های تولید شده به مصرف تعدادی از اعضای میکروبی می‌رسند (۳ و ۱۳).

در مطالعه‌ای برای بررسی طیف وسیعی از مواد اولیه ساده و پیچیده با مساحت سطح الکتروود آندی ۱۲۵ سانتی‌متر مربع در سیستم پیوسته از *Entrobacter ludwigii* استفاده شد. باکتری یاد شده به علت داشتن آنزیم‌های متفاوت دارای قابلیت استفاده از مواد اولیه متنوعی است و دانسیته جریان متفاوتی در حضور مواد اولیه مختلف تولید می‌کند، مانند $6,3 \text{ mA/m}^2 \pm 1,44$ سیترات، $7,3 \text{ mA/m}^2 \pm 1,18$ سلولز، $9,9 \text{ mA/m}^2 \pm 0,93$ استات و $1,01 \text{ mA/m}^2 \pm 0,60$ لاکتات (۲۲)؛ بنابراین، درون کنسرسیون‌های میکروبی ممکن است یک باکتری به تنهایی قادر به تجزیه مواد مختلف ساده و پیچیده باشد که در هر شرایطی شاهد عملکرد مثبت سیستم خواهیم بود.

استفاده از ریز موجودات افراطی در سیستم‌های سوختی به تازگی مطرح شده است و بررسی ترکیب مواد اولیه مختلف در چنین محیط‌های پیچیده‌ای که قابلیت تحمل نوسانات محیطی در بازه‌های معنادار را دارند از نظر امکان کاربردی کردن تولید انرژی و رفع آلودگی‌ها مهم به نظر می‌رسد.

سیستم حاضر، متیل‌رد با غلظت ۱ میلی‌مولار به آنولیت پیل سوختی افزوده شد و با افزایش بازده توان تا سقف ۷/۵۴ میلی‌وات بر مترمربع افزایش تقریباً دو برابری نسبت به پیل شاهد ۰/۴۶ میلی‌وات بر مترمربع مشاهده شد (شکل ۱) که هم‌راستا با مطالعه‌های پیشین بازگوکننده این حقیقت است که کنسرسیون موجود در لجن دریاچه ارومیه با واسطه‌گری متیل‌رد در غلظت به کاررفته عملکرد بهتری دارد.

منبع انرژی یا ماده اولیه یکی از عوامل محدودکننده عملکرد بهینه پیل سوختی است (۱۹). رسوبات دریاچه ارومیه علاوه بر شرایط افراطی نمک دارای ارزش غذایی محدودی از نظر محتوای مواد آلی نسبت به رسوبات دیگر است؛ از این رو، در بررسی حاضر از لاکتات برای منبع کربن و انرژی خارجی استفاده شد. افزودن لاکتات موجب افزایش ناگهانی با پایداری کوتاه مدت در عملکرد کلی سل شد؛ این گونه افزایش فعالیت در حضور لاکتات در بررسی‌های مشابه نیز گزارش شده است (۲۰).

فوتاماتا و همکاران^{۲۱} در مطالعه خود از محیط بی‌هوایی غنی شده با خاک همراه با ۲۰ میلی‌مولار لاکتات در پیل‌های سوختی دو محفظه‌ای با کار گذاشتن صفحه‌های گرافیتی با مساحت سطحی ۶۰ سانتی‌متر مربع در بازه زمانی ۱۶ روزه، دانسیته توان ۳۲۰ میلی‌وات بر مترمربع را گزارش کردند که به طور معناداری با نتایج مطالعه حاضر ($4,44 \pm 1,44$ میلی‌وات بر مترمربع با مساحت سطحی ۱۶ سانتی‌متر مربع) متفاوت است (۲۱)؛ شاید غنی بودن منبع آلی در شرایط متعارف نسبت به شرایط افراطی رسوبات نمکی دریاچه علت تفاوت عملکرد پیل‌ها باشد.

References

- (1) Vaez M., Karami-Rad S., Tavakkoli S., Diba H. Microbial fuel cells, features and developments. *Current World Environment Journal* 2015; 10(1): 637-643.
- (2) Owen NA., Inderwildi OR., King DA. The status of conventional world oil reserves-hype or cause for concern? *Energy Policy* 2010; 38(8): 4743-4749.
- (3) Dopson M., Ni G., HJA Sleutels T. Possibilities for extremophilic microorganisms in microbial electrochemical systems. *FEMS Microbiology Reviews* 2015; 40(2): 164-181.
- (4) Du Y., Feng Y., Teng Q., Li H. Effect of inorganic salt in the culture on microbial fuel cells performance. *International Journal of Electrochemical Science* 2015; 10: 1316-1325.
- (5) Thomas YR., Picot M., Carer A., Berder O., Sentieys O., Barrière F. A single sediment-microbial fuel cell powering a wireless telecommunication system. *Journal of Power Sources* 2013; 241: 703-708.
- (6) Jung SP., Yoon MH., Lee SM., Oh SE., Kang H., Yang JK. Power generation and anode bacterial community compositions of sediment fuel cells differing in anode materials and carbon sources. *International Journal of Electrochemical Science* 2014; 9(1): 315-326.
- (7) Kouzuma A., Kasai T., Hirose A., Watanabe K. Catabolic and regulatory systems in *Shewanella oneidensis* MR-1 involved in electricity generation in microbial fuel cells. *Frontiers in microbiology* 2015; 6: 609.
- (8) Hosseini MG., Ahadzadeh I. Electrochemical impedance study on methyl orange and methyl red as power enhancing electron mediators in glucose fed microbial fuel cell. *The Journal of Taiwan Institute of Chemical Engineers* 2013; 44(4): 617-621.
- (9) Rahimnejad M., Najafpour GD., Ghoreyshi AA., Talebnia F., Premier GC., Bakeri G., et al. Thionine increases electricity generation from microbial fuel cell using *Saccharomyces cerevisiae* and exoelectrogenic mixed culture. *The journal of Microbiology* 2012; 50(4): 575-580.
- (10) Rahimnejad M., Adhami A., Darvari S., Zirepour A., Oh SE. Microbial fuel cell as new technology for bioelectricity generation: A review. *Alexsandria Engineering Journal* 2015; 54(3): 745-756.
- (11) Godwin J. Immobilized mediator electrodes for microbial fuel cells [Desirtation]. Saskatoon: Saskatchewan univ; 2011.
- (12) Xi MY., Sun YP. Preliminary study on *E. coli* microbial fuel cell and on-electrode taming of the biocatalyst. *The Chinese Journal of Process Engineering*. 2008; 8(6): 1179-1184.
- (13) Nielsen ME., Wu DM., Girguis PR., Reimers CE. Influence of substrate on electron transfer mechanisms in chambered benthic microbial fuel cells. *Environmental Science & Technology* 2009; 43(22): 8671-8677.
- (14) Lefebvre O., Quentin S., Torrijos M., Godon J., Delgenes J., Moletta R. Impact of increasing NaCl concentrations on the performance and community composition of two anaerobic reactors. *Applied. Microbiology. Biotechnology* 2007; 75(1): 61-69.
- (15) Abbas SZ., Rafatullah M., Ismail N., Syakir MI. A review on sediment microbial fuel cells as a new source of sustainable energy and heavy metal remediation: mechanisms and future prospective. . *International Journal of Energy Research*; 2017. Published online in Wiley Online Library (wileyonlinelibrary.com). DOI: 10.1002/er.3706.
- (16) Miller LG., Oremland RS. Electricity generation by anaerobic bacteria and anoxic sediments from hypersaline soda lakes. *Extremophiles* 2008; 12(6): 837-848.

- (17) Di Lorenzo M., Scott K., Curtis TP., Head IM. Effect of increasing anode surface area on the performance of a single chamber microbial fuel cell. *Chemical Engineering Journal* 2010; 156(1): 40-48.
- (18) Marcelinus Ch., Domenico F., Grazia A., Sung PY., Yongchai K. Effects of methylene blue and methyl red mediators on performance of yeast based microbial fuel cells adopting polyethylenimine coated carbon felt as anode. *Journal of Power Sources* 2018; 39; 1-11. doi.org/10.1016/j.jpowsour.2018.06.005
- (19) Wu W., Yang F., Liu X., Bai L. Influence of substrate on electricity generation of *Shewanella loihica* PV-4 in microbial fuel cells. *Microbial Cell Factories* 2014; 13(1): 69.
- (20) Nielsen ME., Wu DM., Girguis PR., Reimers CE. Influence of substrate on electron transfer mechanisms in chambered benthic microbial fuel cells. *Environmental Science & Technology* 2009; 43(22): 8671-8677.
- (21) Futamata H., Bretschger O., Cheung A., Kan J., Owen R., Nealsen KH. Adaptation of soil microbes during establishment of microbial fuel cell consortium fed with lactate. *Journal of Bioscience and Bioengineering* 2013; 115(1): 58-63.
- (22) Feng C., Li J., Qin D., Chen L., Zhao F., Chen S., et al. Characterization of exoelectrogenic bacteria *Enterobacter* strains isolated from a microbial fuel cell exposed to copper shock load. *PLoS ONE* 2014; 9(11): e113379.

-
- ¹ - Exoelectrogen
² - Power density
³ - Sediment microbial fuel cell
⁴ - C-type cytochrome
⁵ - Pili
⁶ - Nanowire
⁷ - Thionin
⁸ - Methylene blue
⁹ - Ion exchange membrane
¹⁰ - Teflon® pipes
¹¹ - Searles lake
¹² - Mono lake
¹³ - Potassium ferricyanide
¹⁴ - Flavin
¹⁵ - Quinone
¹⁶ - Ferredoxin
¹⁷ - Cytochrome
¹⁸ - Methylene blue
¹⁹ - Methyl orange
²⁰ - Neutral red
²¹ - Futamata