

Cuprins

Rezumat.....	3
Abstract.....	6
LISTA CELOR 10 LUCRĂRI REPREZENTATIVE CARE SUSȚIN CONȚINUTUL TEZEI DE ABILITARE	9
PARTEA I. PRINCIPALELE REALIZĂRI ȘTIINȚIFICE, PROFESIONALE ȘI ACADEMICE	10
I.1. Principalele realizări științifice, profesionale și academice.....	10
I.2. Stadiul actual al cercetărilor privind dezvoltarea pilelor de combustie echipate cu electrolit polimer solid, pe plan național și internațional.....	20
I.2.1. Principiul de bază pentru funcționarea pilelor de combustie.....	27
I.2.2. Termodinamica pilelor de combustie.....	29
I.2.3. Factorii care influențează performanța pilelor de combustie	35
I.2.3.1. Influența temperaturii	35
I.2.3.2. Influența presiunii	37
I.2.3.3. Influența concentrației reactantului.....	39
I.2.4. Eficiența pilelor de combustie	40
I.2.5. Mecanismul procesului de oxidare a hidrogenului pe electrozi de platină.....	48
I.3. Pile de combustie directă a metanolului.....	50
I.4. Pile de combustie directă a borohidruului de sodiu	51
I.5. Pile de combustie microbiale.....	52
I.5.1. Pile de combustie enzimatică.....	56
I.5.2. Pile de combustie microbiale.....	67
I.5.2.1. Mecanismul producerii energiei electrice cu ajutorul pilelor de combustie microbiale.....	70
I.5.2. Epurarea apelor uzate cu ajutorul pilelor de combustie microbiale.....	80
I.5.3. Condițiile de operare	88
I.5.4. Design-ul pilelor de combustie microbiale.....	103
I.6. Stack de pile de combustie.....	128
I.7 – Sinteza și caracterizarea materialelor termoelectrice.....	131
PARTEA A II-A. PROPUNERE DE EVOLUȚIE ȘI DEZVOLTARE A PROPRIEI CARIERE PROFESIONALE, ȘTIINȚIFICE ȘI ACADEMICE	146
II.1. Propunere de evoluție și dezvoltare a propriei cariere profesionale	146
II.2. Propunere de evoluție și dezvoltare a propriei cariere științifice.....	147
Bibliografie.....	150

Rezumat

Teza de abilitare este structurată în două părți, pentru a căror realizare am utilizat un număr de **10** articole, indexate Thomson Reuters, și **2** capitole de carte, publicate de către edituri internaționale.

În prima parte sunt prezentate succint principalele realizări științifice, profesionale și academice obținute din momentul susținerii tezei de doctorat (Martie 2007) și până în momentul de față.

Domeniile de cercetare abordate au vizat ingineria chimică, iar datorită tematicii abordate pot spune ca am abordat complementar și domeniul protecției mediului.

Problema majoră a societății actuale este reprezentată de creșterea continuă a necesităților energetice, asociată cu dezvoltarea industrială, cât și cu numărului de consumatori casnici, care este în creștere. Evoluția societății umane din ultimul secol a semnalat o serie de probleme majore legate de modul de producție, respectiv de modul în care este realizat transportul energiei electrice.

Producerea energiei electrice în sistemele clasice se realizează în mai multe etape: astfel, în prima etapă este realizată arderea combustibilului utilizat, când se produce conversia acestuia în energie termică, utilizată în cea de a doua etapă pentru producerea de aburi. Aburul, astfel, produs este injectat într-o turbină unde se realizează conversia în energie mecanică, care în ultima etapă este convertită în energie electrică, cu ajutorul unui generator electric. Ca efect al arderii combustibililor fosili are loc eliminarea de CO₂, NO_x și respectiv SO_x în mediul înconjurător, ceea ce conduce la apariția unor grave dezechilibre în ecosistem, ceea ce în mod inevitabil afectează viața pe pământ.

În acest context, este necesar ca în paralel cu dezvoltarea dispozitivelor clasice, poluante de producere a energiei electrice, să fie întreprinse cercetări pentru dezvoltarea unor sisteme de producere a energiei electrice prietenoase cu mediul.

Dezvoltarea explozivă a dispozitivelor mobile (telefoane mobile, laptop-uri, mp3-uri, aparate foto) are ca efect o intensificare a eforturilor pentru dezvoltarea unor sisteme, care să permită producerea cu ușurință a energiei electrice, cu dimensiuni comparabile cu cele ale acumulatorilor clasici utilizați în momentul de față, dar care

să fie capabile să furnizeze o densitate mare de putere și care, în același timp, să fie și nepoluante.

De asemenea, existența unor comunități izolate, fără acces facil la rețelele de transport al energiei electrice, face necesară dezvoltarea și implementarea unor sisteme capabile să asigure furnizarea continuă de energie electrică.

În acest context, pilele de combustie care apar ca fiind dispozitive desprinse din literatura *science fiction*, reprezintă un posibil sistem curat de generare a energiei electrice. Totuși trebuie precizat că tehnologia pilelor de combustie nu este o tehnologie nouă, fiind descoperită accidental în 1839 de către W. Grove care a realizat așa numita „baterie de gaz”. Succesul obținut de către pilele de combustie H_2 / O_2 în cadrul misiunilor spațiale Apollo și Gemini au făcut din acestea candidatul ideal pentru rezolvarea problemelor energetice mai sus menționate.

Comparativ cu acumulatorii clasici, larg utilizați în momentul de față, pilele de combustie prezintă avantajul major că sunt capabile să convertească în mod continuu energia chimică direct în energie electrică, ceea ce permite alimentarea continuă a sistemului cu oxidant și respectiv combustibil.

Un alt avantaj al pilelor de combustie echipate cu electrolit polimer solid este reprezentat de faptul că acestea pot să utilizeze diverși combustibili (hidrogen, alcooli, etc.) fără a necesita modificarea pilelor de combustie. De asemenea, în cazul pilelor de combustie directă a hidrogenului, produsul de reacție este reprezentat de către apa pură, ceea ce poate constitui o rezervă de apă utilă.

Deoarece în cazul pilelor de combustie producerea de energie electrică se realizează direct, nefiind necesară conversia în energie termică, urmată de producerea de lucru mecanic. Se poate spune că aceste dispozitive nu sunt afectate de către limitările termodinamice întâlnite în cazul motoarelor cu combustie internă, limitări definite de către eficiența Carnot. Comparând sistemul de producere a energiei electrice într-o singură etapă cu sistemele clasice de producere a energiei electrice, este de așteptat ca eficiența pilelor de combustie să fie superioară celei a sistemelor clasice.

Pentru înțelegerea cadrului actual de dezvoltare al tehnologiei am prezentat principiul de funcționare al pilelor de combustie directă a hidrogenului, pentru care a fost stabilită relația de calcul a tensiunii la bornele acestora în condiții ideale.

Totodată, plecând de la această relație au fost evaluate pierderile care apar în interiorul sistemului în condiții reale de funcționare, explicându-se modul în care aceste pierderi pot să fie minimizate, în vederea creșterii randamentului energetic al sistemului considerat.

Plecând de la tehnologia clasică a pilelor de combustie, alături de dezideratul de realizare a unei epurări avansate a apelor reziduale, datorită descoperirii microorganismelor capabile să utilizeze un acceptor extern de electroni au fost realizate pilele de combustie microbiale. Acestea reprezintă dispozitive electrochimice derivate din pilele de combustie clasice în care straturile catalitice platinice au fost înlocuite cu straturi catalitice biologice și care permit conversia materiei organice din apele uzate în energie electrică concomitent cu epurarea acestora.

În cadrul cercetărilor experimentale întreprinse am plecat de la ideea reducerii prețului acestor sisteme prin înlocuirea straturilor catalitice platinice cu straturi catalitice construite pe baza materialelor carbonice, cât și prin înlocuirea membranelor schimbătoare de protoni cu membrane ceramice. Astfel am procedat la activarea chimică a diferitelor materiale carbonice, construirea de straturi catalitice care ulterior au fost testate în pile de combustie microbiale. Ulterior am construit pile de combustie microbiale în care am procedat la înlocuirea membranelor polimerice cu membrane ceramice.

Un alt domeniu de cercetare abordat este reprezentat de obținere de semiconductori cu utilizări în sistemele de generare termoelectrică a energiei electrice. Am considerat necesară abordarea acestui domeniu de cercetare deoarece cantități foarte mari de energie termică nu sunt valorificate, devenind astfel energie reziduală. În cadrul acestor cercetări experimentale am sintetizat și caracterizat semiconductorul Zn_4Sb_3 , cât și modul în care doparea cu Ag și respectiv Sn influențează proprietățile acestui material.

Partea a doua a tezei de abilitare prezintă planurile privind dezvoltarea și evoluția carierei didactice și de cercetare. Astfel, viitoarele direcții de cercetare sunt prezentate ca fiind o continuare firească a cercetărilor întreprinse până în momentul de față.

Teza de abilitare se încheie cu bibliografia, care este concretizată printr-un număr de 281 referințe bibliografice.

Abstract

The habilitation thesis is structured in 2 parts, using 10 articles indexed from Thomson Reuters along with 2 book chapters published by international publishing houses.

First part is shortly describing the main scientific, professional and academic achievements starting from the doctoral dissertation (March 2007) until today.

Approached research domains were aiming chemical engineering and because of the approached thematic I can also state that I also targeted environment protection domain.

Today's most important problem is the environment's incapacity of powering the growing global consumption – derived from industrial and household consumers.

During the development of last century's society – electrical energy production and transport issues were noticed and tracked.

There are more steps in electrical energy production using classical systems: first the fuels is burned – that's when the thermal energy is produced, and than this energy is used to produce steam. The resulted steam is injected into a turbine where the thermal energy is converted into mechanical energy, than using an electric generator it's transformed into electrical energy.

Burning fossil fuels releases CO₂, NO_x and SO_x in the environment – leading to serious ecosystem imbalances issues – inevitably affecting life on earth. This is why while still using and developing classical polluting energy producing devices – we should still work at developing environment friendly system that will produce electrical energy.

The IT explosion on the market (mobiles, laptops, mp3-players, cameras) is challenging producers to develop small sizes energy devices that will also be capable of supplying high density power and also be as environment friendly as possible. Developing and implementing mobile energy storage or production devices are also very important for isolated communities, where there is less or no access to electrical energy.

Therefore, although fuel cells have been regarded as taken from science-fiction literature, they stand as a possible clean electric energy prod gin system

In 1839 - W. Grove accidentally discovered the so called „gas battery” (Institution, 2004) – today known as fuel cells technology. The success that H₂/O₂ fuel cells gained during the Apollo and Gemini space missions – made them the ideal choice for solving above mentioned energy problems.

The advantage fuel cells offer compared with classical energy storage devices (that are now developed on global scale) is being able to continuously convert chemical into electrical energy, allowing the continuous system fueling with both oxidizing agent and fuel. Another advantage of fuel cells equipped with a solid polymer electrolyte is give by the fact that they can use an entire range of possible fuel types (hydrogen, alcohols, etc.) without the need to change the cells. Also, in the case of direct hydrogen fuel cells – the reaction product is represented by pure water – which can be a useful water resource.

In the case of fuel cells – the electric energy production is realized directly – without converting the thermal energy – followed by producing mechanical work. One can state that these devices are not affected by thermodynamic limitations we see in internal combustion engines, limitation defined by Carnot efficiency. By comparing the electric energy production in a single phase – with electric energy classical production systems – it is to be expected that the efficiency of fuel cells to be superior to classical systems.

For a better understanding of the actual development technology – I presented the direct hydrogen fuel cells functioning principle, for which it's been established a formula of calculating the tension at its terminals in ideal condition.

Also, based on this formula – the possible losses occurring in the real functioning system have been evaluated – while explaining the way these losses can be minimized, pursuing the increase of the energy efficaciousness of the considered system.

Starting from the classical technology of fuel cells as also from the goal of an advanced cleaning of residual waters and also due to the discovery of microorganisms capable of using an external electrons acceptor – the microbial fuel cells emerged.

These are electrochemical devices derived from classical fuel cells where platinum catalyst layers where replaced with biological catalyst layers and who allow

the organic matter conversion from used waters into electric energy while also cleaning them.

Starting point of the research was a cost reduction by replacing the platinum catalyst layers with catalyst layers builds with carbonic materials – as also by replacing the protons changing membranes with ceramic membranes.

This is how different carbonic materials were chemically activated and building catalyst layers which were afterwards tested in microbial fuel cells. Afterwards I build the microbial fuel cells where I replaced the polymeric membranes with ceramic membranes.

Another research domain is the obtaining of semiconductors applicable in thermoelectric production systems of electric energy. I considered this domain a priority because very big amounts of thermal energy are not used – therefore becoming residual energy.

During these experiments I synthesized and characterized the Zn_4Sb_3 conductor as also the way that Ag and Sn doping influence the properties of this material.

The second part of the habilitation thesis presents the planning and evolution of the teaching and research career. Thus, the future research directions are presented as a natural follow up of the research conducted so far.

The habilitation thesis is closing with 281 bibliographic references.

LISTA CELOR 10 LUCRĂRI REPREZENTATIVE CARE SUSȚIN CONȚINUTUL TEZEI DE ABILITARE

1. **Duțeanu, N.**, B. Erable, S.M.S. Kumar, M.M. Ghangrekar, and K. Scott, *Effect of chemically modified Vulcan XC-72R on the performance of air-breathing cathode in a single-chamber microbial fuel cell*. Bioresource Technology, 2010. **101**(14): p. 5250-5255.
2. **Duțeanu, N.**, M.M. Ghangrekar, B. Erable, and K. Scott, *Microbial fuel cells - an option for wastewater treatment*. Environmental Engineering and Management Journal, 2010. **9**(8): p. 1069-1087.
3. Erable, B., **Duțeanu N.**, S.M.S. Kumar, Y.J. Feng, M.M. Ghangrekar, and K. Scott, *Nitric acid activation of graphite granules to increase the performance of the non-catalyzed oxygen reduction reaction (ORR) for MFC applications*. Electrochemistry Communications, 2009. **11**(7): p. 1547-1549.
4. Erable, B., **Duțeanu N.**, M.M. Ghangrekar, C. Dumas, and K. Scott, *Application of electro-active biofilms*. Biofouling, 2010. **26**(1): p. 57-71.
5. Ghadge, A.N., M. Sreemannarayana, **Duțeanu N.**, and M. Ghangrekar, *Influence of ceramic separator's characteristics on microbial fuel cell performance*. Journal of Electrochemical Science and Engineering, 2014. **4**(4): p. 315-326.
6. Ghangrekar, M.M., S.S.R. Murthy, M. Behera, and **Duțeanu N.**, *Effect of sulfate concentration in the wastewater on microbial fuel cell performance*. Environmental Engineering and Management Journal, 2010. **9**(9): p. 1227-1234.
7. Ghangrekar, M.M., V.B. Shinde, and **Duțeanu N.**, *Effect of Wastewater Characteristics and Biomass Growth in Cathode Compartment on Performance of Membrane-less Microbial Fuel Cell*. Revista De Chimie, 2010. **61**(3): p. 272-280.
8. Vaida, M., **Duțeanu N.**, and I. Grozescu, *Thermal behavior regarding the thermoelectric Zn_4Sb_3 obtained by melting and quenching method*. Nonconventional Technologies Review, 2015. **19**(4): p. 11-15.
9. Vaida, M., **Duțeanu N.**, and I. Grozescu, *The effects of doping on the structural, optical and electric properties of Zn_4Sb_3 material*. Journal of the Serbian Chemical Society, 2016. **81**(3): p. 323-332.
10. Vaida, M., **Duțeanu N.**, and I. Grozescu, *Preparation and characterization of the thermoelectric material Zn_4Sb_3* . Journal of Optoelectronics and Advanced Materials, 2016. **17**(7-8): p. 1021-1025.

PARTEA I. PRINCIPALELE REALIZĂRI ȘTIINȚIFICE, PROFESIONALE ȘI ACADEMICE

I.1. Principalele realizări științifice, profesionale și academice

Subsemnatul **DUȚEANU Narcis Mihai** am absolvit studiile universitare de licență la Universitatea din Pitești, Facultatea de Științe, Specializarea Chimie – Fizică, forma lungă de învățământ (5 ani), în perioada 1992 – 1997. Începând cu anul 1999 și până în anul 2001, am urmat cursurile universitare de master, franco – român, cu durata de 3 semestre, având specializarea Fizico – Chimia Materialelor, din cadrul aceleiași universități. În vederea pregătirii lucrării de dizertație, în perioada ianuarie – aprilie 2001 am efectuat un stagiu de cercetare, finanțat din fonduri NATO, în cadrul Institutului de Știința Materialelor și a Proceselor – Centrul Național de Cercetare Științifică (IMP-CNRS) Odeillo, Franța, unde am studiat modalități de obținere a nano-pulberilor pe baza de ytriu, zirconiu și uraniu cu structura perovskitică, în vederea aplicării acestora pentru producerea de noi tipuri de sonde lambda cu temperatura de funcționare scăzută pentru industria auto.

În toamna anului 2001 am susținut și promovat colocviul de admitere la doctorat în domeniul fundamental “Inginerie Chimică”, devenind astfel doctorand cu frecvență sub conducerea domnului **prof.dr.ing. Ioan RĂDOI**. În primii doi ani de stagiu doctoral am susținut toate examenele și referatele prevăzute în planul de stagiu doctoral, obținând de fiecare dată calificativul “foarte bine”. Ca urmare a decesului conducătorului de doctorat am fost acceptat ca doctorand de către domnul **prof.dr.ing. Nicolae VASZILCSIN**.

Începând cu luna februarie 2002, am efectuat un nou stagiu de cercetare la l’Institut Universitaire de Technologie Le Creusot (**IUT Le Creusot**), **Franța** în cadrul programului european Leonardo. În cele 6 luni petrecute ca membru în cadrul colectivului IUT Le Creusot, am studiat procesele de coroziune și protecție anticorozivă a diferitelor aliaje metalice.

În anul 2006 am fost selectat de către prof. Keith Scott ca membru în echipa de cercetare dezvoltată de către domnia sa în cadrul Newcastle University, Marea Britanie. Acest nou stagiu a avut o durată de 5 luni, timp în care am studiat

ansamblurile electrod-membrană destinate echipării pilelor de combustie directă cu metanol, cât și a pilelor de combustie cu borohidruură de sodiu. Totodată, am utilizat datele experimentale obținute în cadrul acestui stagiu pentru finalizarea tezei de doctorat, cât și pentru publicarea a 4 articole științifice în reviste indexate de către Thomson Reuters (ISI) din domeniul surselor de energie, articole care se bucură de recunoaștere științifică (de exemplu: articolul cu titlul “Performance of a direct methanol alkaline membrane fuel cell”, autori: Scott K., Yu E., Vlachogiannopoulos G., Shivare M., Duțeanu N. publicat în anul 2008 în *Journal of Power Sources* a fost citat până în prezent de 82 ori în jurnale cu factor de impact semnificativ, ca de exemplu: - *Energy and environmental science* – factor de impact: 25.427 sau *Chemical reviews* – factor de impact - 46.568).

Doctoratul a fost încheiat prin susținerea publică a tezei intitulată “Studii asupra performanțelor pilelor de combustie metanol/aer (oxigen) și borohidruură/aer (oxigen) echipate cu electrolit polimer solid”, la data de 16.03.2007 și confirmată prin ordinul Ministerului Educației și Cercetării 1418 din 29.06.2007.

În anul 2006, am ocupat prin concurs postul de asistent universitar la Facultatea de Chimie Industrială și Ingineria Mediului, din cadrul Universității Politehnica Timișoara.

Ca asistent universitar, între 2006 și 2012, am contribuit la dezvoltarea domeniilor de studii de licență: Inginerie Chimică, Specializarea Ingineria Substanțelor Anorganice și Protecția Mediului, Ingineria Mediului, Specializările Ingineria și Protecția Mediului în Industrie și Ingineria Sistemelor Biotehnice și Ecologice și domeniul Ingineria Produselor Alimentare, cât și a domeniului studiilor de master, Ingineria și Managementul Mediului în Industrie, Tehnologii de Proces Nepoluante. Disciplinele dezvoltate în această perioadă sunt: Chimie generală, Surse nepoluante de energie, Surse alternative de energie, Pile de combustie, Managementul resurselor energetice, Procese de coroziune și protecție anticorozivă, fiind din cadrul Facultății de Chimie Industrială și Ingineria Mediului, cât și disciplina General Chemistry din cadrul specializării Construcții, în limba engleză, dezvoltată și implementată în cadrul Politehnica International și disciplina de Chimie generală pentru specializările din cadrul Facultății de Mecanică.

Începând cu anul universitar 2012 și până în prezent, am ocupat prin concurs, postul de șef de lucrări la aceeași facultate. M-am preocupat continuu de perfecționarea activității didactice și asigurarea desfășurării în bune condiții a procesului didactic, am participat la dezvoltarea celor două specializări din cadrul programului de studii de licență: *Ingineria Substanțelor Anorganice și Protecția Mediului* și *Ingineria și Protecția Mediului în Industrie*, respectiv a specializării *Ingineria și Managementul Mediului în Industrie* din cadrul programului de studii de master, cât și coordonarea proiectelor de diplomă ale studenților din anii terminali ai ciclului de licență, cât și master.

În toată această perioadă am participat activ la dezvoltarea bazei materiale a departamentului CAICAM. Astfel, în decursul anului universitar 2007 / 2008 am participat la realizarea proiectelor pentru dotarea laboratoarelor de licență, finanțate din fondurile UPT. În baza acestor proiecte a fost finanțată echiparea a două laboratoare și anume: Laboratorul de Chimie Generală, destinat desfășurării orelor din cadrul altor facultăți din UPT, cât și laboratorul de Electrochimie, destinat atât studenților Facultății de Chimie Industrială și Ingineria Mediului, cât și celor din alte facultăți din UPT.

Activitatea didactică a fost susținută prin publicarea unui număr de 3 capitole de carte, în edituri internaționale:

1. Capitolul – *Biological and Microbial Fuel Cells*, K. Scott, EH Yu, MM Ghangrekar, B Erable, N Duțeanu, publicat în *Comprehensive Renewable Energy*, apărută în 2012 în Elsevier Ltd.

2. Capitolul: *A basic overview of Fuel Cells: Thermodynamics and Cell Efficiency*, N Duțeanu, A Balasoiu, P Chatterjee, MM Ghangrekar, publicat în *Organic-Inorganic Composite Polymer Electrolyte Membranes*, în curs de publicare 2017, Springer International Publishing.

3. Microbial fuel cell: *An overview and recent progress towards scaling up*, D.A. Jadhav, M.M. Ghangrekar, N. Duțeanu, publicat în *Microbial fuel cell: A bioelectrochemical system that converts waste to watts*, în curs de publicare 2017, Capital Publishing Company, cât și de către Springer International Publishing.

În perioada 2010 -2013 am făcut parte din echipa de implementare a proiectului POSDRU / 87/1.3/S/61839 “*Privim catre viitor – Formarea profesională a*

cadrelor didactice pentru utilizare resurselor informatice moderne în predarea eficientă a chimiei – e-Chimie". În timpul implementării acestui proiect am desfășurat atât activități specifice de management, cât și activități specifice de formator, fiind expert pe termen lung. Activitățile specifice de management s-au datorat faptului că în toată perioada de implementare a proiectului am fost responsabilul zonal, pe zona de nord-vest a României, motiv pentru care m-am ocupat de organizarea grupelor de lucru, programarea sesiunilor de formare, atât pentru partea specifică de chimie, cât și pentru partea de tehnologia informației. În paralel, în timpul sesiunilor de formare am fost formator pentru un număr de 6 grupe de cursanți.

În perioada martie–noiembrie 2012, am participat ca membru în programul de formare *DIDATEC*, desfășurat în cadrul proiectului POSDRU „*Scoală universitară de formare inițială și continuă a personalului didactic și a trainerilor din domeniul specializărilor tehnice și ingineresti–DidaTec–POS DRU/87/1.3/S/60891*”. În cadrul acestui proiect am elaborat cursuri on–line, utilizând campusul virtual al Universității Politehnica Timișoara pentru specializările de master: Tehnologii de Proces Nepoluante (master complementar), Ingineria Substanțelor Anorganice și Protecția Mediului, cât Ingineria și Managementul Mediului în Industrie (master de aprofundare).

În perioada octombrie 2014 – martie 2015, am fost angrenat ca Expert pe Termen Scurt pentru ateliere tematice în echipa de implementare a proiectului POSDRU/159/1.5S/137070 “*Creșterea atractivității și performanței programelor de formare doctorală și postdoctorală pentru cercetători în științe ingineresti - ATTRACTING*”.

În anul 2013 am participat la cursurile programului PSDRU / 86 / 1.2 / S / 56872- Comunitatea Virtuală Inter-universitară pentru știință, tehnologie, inovare și valorificare a proprietății intelectuale cu tema “*Managementul antreprenorial al proiectelor de cercetare, dezvoltare, inovare*” dezvoltat în cadrul Universității de Vest din Timișoara.

O parte importantă a activității didactice pe care am desfășurat-o a fost coordonarea lucrărilor de diplomă ale studenților din anii terminali ai ciclului de licență, cât și master. Am coordonat în total 15 lucrări de licență și 15 disertații.

În această calitate am avut ca obiectiv permanent îmbunătățirea activității didactice prin implementarea tendințelor existente la nivel național și internațional, atât în domeniul ingineriei chimice, cât și al protecției mediului.

Începând cu anul 2015 am susținut anual câte un curs în cadrul modulului de cursuri “Energii Regenerabile”, organizat de domnul prof. Dr. Zeno Schlet, modul de cursuri furnizat de către Experimentarium TM.

În perioada 2012 – 2016 am fost membru în consiliul departamentului, iar începând cu anul 2016 sunt membru în Consiliul facultății. Totodată menționez că, încă de la angajarea mea în cadrul facultății, m-am ocupat de mentenanță și dezvoltarea rețelei IT existente la nivelul Facultății de Chimie Industrială și Ingineria Mediului.

Începând cu anul 2015 am făcut parte din comisii de concurs organizate pentru ocuparea posturilor didactice și nedidactice din cadrul facultății.

Domeniile de cercetare științifică vizează ingineria chimică și ingineria și protecția mediului.

Direcțiile de cercetare - dezvoltare abordate sunt:

- pile de combustie directă a metanolului;
- pile de combustie directă a borohidruului de sodiu;
- sinteza și caracterizarea perovskiților;
- depoluare apelor cu conținut de arsen, utilizând adsorbantți pe bază de nanoparticule de carbon.

Până în prezent, activitatea de cercetare științifică a fost în concordanță cu activitatea didactică.

Activitatea de cercetare a fost valorificată prin publicarea articolelor științifice, participarea la sesiuni de comunicări științifice și stabilirea de colaborări cu societăți comerciale finalizate prin contracte de cercetare-dezvoltare cu terți. Rezultatele cercetărilor au fost incluse în programele analitice.

Contribuțiile științifice prezintă preocuparea științifică principală legată de ingineria chimică, cât și ingineria și protecția mediului.

Astfel, activitatea științifică în perioada scursă de la admiterea mea ca doctorant cu frecvență până în prezent s-a materializat prin publicarea în reviste de

specialitate a unui număr de **53** lucrări științifice, din care **31** în reviste indexate în Thomson Reuters (ISI). În toată această perioadă, lucrările publicate, au fost citate de 350 de ori în articole publicate în reviste indexate în Thomson Reuters. Din numărul total de citări în articole publicate în reviste indexate în Thomson Reuters, numărul citărilor care nu includ autocitățile este de 337. Calitatea articolelor publicate poate fi evidențiată prin faptul că parte din aceste citări au fost în reviste cu factor de impact semnificativ, ca de exemplu: - **Chemical reviews** – factor de impact - **46.568**, **Chemical Society Reviews** – factor de impact **36.63**, **Energy and environmental science** – factor de impact **25.427**, **Nano Letters** – factor de impact **14.867**, **Critical Reviews in Microbiology** – factor de impact **8.192**, **Green Chemistry** – factor de impact **8.532**, **Nanoscale** – factor de impact **7.915**, **ACS Applied Materials and Interfaces** – factor de impact **7.332**.

De asemenea, cele 31 articole publicate și indexate de către Thomson Reuters au avut un număr de 325 citări indexate în baza de date Scopus, cât și un număr de 535 citări indexate de către Google Academic.

De asemenea, pe bază numărului de citări obținute, am realizat un indice Hirsch = 8 în Thomson Reuters, în timp ce în baza de date Scopus H-index = 7, iar în Google academic H-index = 10. Dintre lucrările științifice indexate de către Thomson Reuters, un număr de 5 lucrări au fost premiate de CNCSIS (Premierea rezultatelor cercetării PN-II-RU-PRECISI).

În această perioadă am prezentat în cadrul unor manifestări științifice naționale sau internaționale un număr de 15 lucrări științifice.

Am participat ca membru în **10** contracte de cercetare-dezvoltare câștigate prin competiție națională:

(i) **Romanian Research Grant PNCDI2 31-073 / 2007** – “*Management methods and innovative technologies for hazardous waste detoxification and treatment of wastewaters containing toxic elements, resulting in heavy metals metallurgy*”.

(ii) **Romanian Research Grant PNCDI2 71-017 / 2007** – Program 4: Partnerships, partner of INCEMC Timișoara - “*Complex and eco -efficient exploitation of the bauxite by gallium extraction*”.

(iii) **Romanian Research Grant CEEX Partener of UMF Timișoara, Contract no. 111/2006**, - “*Determination of glicosfingolipids expression into the central*

nervous system by embedded poly-functional microchips devices coupled with high performance mass spectrometry”.

(iv) **Romanian Research Grant No 2-CEX-06-11.57 / 2006** - *“Modern technology used for fabrication of pirazin 2,3 – dicarboxylic acid used as intermediate in drug synthesis”.*

(v) **Romanian Research Grant CEEX no. 23 / 2006** – *“Development of nano-structured photoelectrochemical cells based on TiO₂ and dyes”.*

(vi) **Romanian Research Grant CEEX 758 / 2006**– *“Technology and device used for chlorine production and its use in chlorination of drinking water by direct injection in the supply pipe”.*

(vii) **Romanian Research Grant PNCDI2 72-171 / 2008** – *“Senzori microporoși cu polianilină funcționalizată cu grupări pendante, material inovativ utilizabil în identificarea și controlul maladiei Parkinson”.*

(viii) **Romanian Research Grant A 58 GR / 2006, CNCSIS No. 337** - *“H₂ – O₂ (air) fuel cells equipped with anion exchange membrane and electrodes based on non-nobles metals”.*

(ix) **Romanian Research Grant No. 40535/2003** - *“Direct methanol fuel cells equipped with the skeleton nickel electrodes obtained by electrical arc thermal spraying technique”.*

(x) **Romanian Research Grant No. 35501/2002** - *“Electrochemical processes into un-divided reactors”.*

În plus, am făcut parte din echipa de implementare a 2 contracte de cercetare – dezvoltare câștigate prin competiție internațională desfășurate în cadrul UPT: (i) **FP7 Project 211517 – UNIQUE** – *“Integration of particulate abatement, removal of trace elements and tar reforming in one biomass steam gasification reactor yielding high purity syngas for efficient CHP and power plants”*, cât și în proiectul (ii) **BS ERA.NET ID 31, contract de finanțare numărul 13084/19.09.2011** – Hysulfcel – *“Producerea hidrogenului din apa Mării Negre cu ajutorul pilelor de combustie cu sulfura”*, proiect în care am fost membru în echipa de management stabilită la nivelul partenerului UPT; de asemenea am fost membru în echipa de cercetarea a unui proiect (iii) **FP6** – *“Biological and Microbial Fuel Cells”*, contract numărul MTKD -CT-2004-517215 - BMFC desfășurat în cadrul Newcastle University, Marea Britanie.

În anul 2016, am fost cooptat în echipa de implementare a unui proiect național **PN-II-PT-PCCA-2013-4-1708**, contract **50/2014** „*Instalație pilot mobilă pentru tratarea apelor reziduale cu ajutorul energiei solare (SOLWATCLEAN)*”, aprobat și aflat în curs de desfășurare în cadrul Institutului Național de Cercetare-Dezvoltare pentru Electrochimie și Materie Condensată.

Începând cu anul 2009 am fost cooptat în colectivul de redacție al Buletinului Științific, Seria Chimie, al Facultății de Chimie Industrială și Ingineria Mediului, publicat în cadrul Universității Politehnica Timișoara, iar în anul 2016 am fost cooptat de către editorii jurnalului “*Journal of Environmental Management*” în echipa editorială a jurnalului, ca Special Issue Guest Editor.

Totodată menționez că am făcut parte din comitetul de organizare al conferinței internaționale: «*Polymers and Organic Chemistry 2014 –POC2014*», organizată în Timișoara în perioada 10–13 Iunie 2014, sub egida IUPAC, iar în prezent fac parte din comitetul de organizare al conferinței CEUM 2017 – 19th Central and East European NMR Symposium & Bruker Users, Meeting, 5 – 8 September 2017, Timișoara.

În toată această perioadă am participat activ la organizarea Zilelor Academice Timișene, cât și a manifestării “*Politehnica un pas spre viitorul tău*”, a concursului Național de Chimie Coriolan Dragulescu. În anul 2007, împreună cu domnul prof.dr.ing. Petru Negrea am inițiat organizarea simpozionului internațional Environmental Protection and Ecological Education-EEPE, simpozion ajuns anul acesta la cea de a zecea ediție.

În ceea ce privește prestigiul academic, menționez că sunt membru al Societății de Chimie din România, care reprezintă o organizație profesională națională prestigioasă.

Ca urmare a experienței acumulate în decursul timpului am fost cooptat ca recenzor pentru jurnale internaționale indexate în Thompson Reuters cum ar fi: Bioelectrochemistry (2010 – prezent); Aquacultural Engineering (2012 – prezent); Bioresource Technology (2009 – prezent); International Journal of Hydrogen Energy (2009- prezent); Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers (2015 – prezent); Water Research (2010); Water Science and Technology (2011 – prezent);

Catalyst Science and Technology (2015); Biotechnology and Bioengineering (2009); Analytical Letters (2012).

În vederea creșterii vizibilității internaționale a Universității Politehnica Timișoara, am stabilit relații de colaborare cu cadre didactice și cercetători din străinătate și din țară. De exemplu: **la nivel internațional** cu Prof.dr.ing. Scott Keith, Prof.dr.ing. Thomas Curtis și Lecturer dr.ing. Adrian Oila- Universitatea Newcastle, UK; Prof.dr.ing. Ghangrekar Makarand - IIT Kharagpur, India; Prof.dr.ing. Kazak Canan - OMU Samsun, Turcia; Prof.dr.ing. Jean-Pierre Millet - INSA, Universitatea din Lyon, Franța; Prof.dr.ing. Hugh Burrows - Coimbra University, Portugalia; Prof.dr.ing. Santiago Garcia-Granada- University of Oviedo, Spania, **iar la nivel național**: Prof.dr.ing. Petru Ilea - Universitatea Babeș-Bolyai, Cluj Napoca; Prof.dr.ing. Teodor Vișan, Prof. Dr. Ing. Ana Maria Josceanu, Conf. Dr.ing. Ioana Maior și Conf. Dr.ing. Oana Pîrvulescu - Universitatea Politehnica București; Prof. Dr. Ec. Claudiu Herteliu - ASE București; Conf.dr. Alina Barbulescu - Universtitatea Ovidius din Constanța și Dr.ing. Loredana Preda - ICF „Ilie Murgulescu” București.

Aceste relații de colaborare s-au concretizat fie prin publicarea de articole în reviste indexate în Thomson Reuters, cu factor de impact reprezentativ, fie prin semnarea unor acorduri de colaborare inter-instituțională, cum ar fi:

- **Acord de cooperare inter-instituțională** nr. 12367 din 30.09.2017 între Indian Institute of Technology, Kharagpur, India și Universitatea Politehnica Timișoara.
- **Acord Erasmus** încheiat între Universitatea Politehnica Timișoara și Ondokuz Mayıs Universitesi, Samsun, Turcia.
- **Acord Erasmus** încheiat între Universitatea Politehnica Timișoara și Dokuz Eylul Universitz, Izmir, Turcia
- **Acord Erasmus +**, aflat în curs de semnare între Universitatea Politehnica Timișoara și Aligarh Muslim University, Aligarh, India.

Ca urmare a colaborărilor menționate am desfășurat cercetări în domeniul pilelor de combustie echipate cu electrolit polimer solid. Aceste cercetări s-au concentrat în domeniul pilelor de combustie directă a metanolului și respectiv a borohidruirii. Ca rezultat al studiilor de laborator desfășurate am publicat un număr de

4 articole în reviste indexate în Thomson Reuters. Ulterior, plecând de la domeniul pilelor de combustie directă a metanolului și respectiv a borohidruirii de sodiu, am studiat tehnologia derivată din acestea și anume pilele de combustie microbiale, care sunt pile de combustie clasice în care straturile catalitice anodice, pe bază de metale nobile sunt înlocuite cu straturi catalitice de natură organică (microbi, bacterii, enzime). Un alt domeniu de cercetare abordat a fost reprezentat de sinteza și caracterizarea materialelor semiconductoare. În ultima perioadă, în urma colaborării strânse cu colegii din departament, am abordat și domeniul epurării apelor prin procedee fizico-chimice avansate pentru îndepărtarea ionilor metalici, sau a arsenului și seleniului, prin electrocoagulare cu anozii solubili, sau adsorbție pe diferite tipuri de materiale noi, obținute în laborator.

I.2. Stadiul actual al cercetărilor privind dezvoltarea pilelor de combustie echipate cu electrolit polimer solid, pe plan național și internațional

Pilele de combustie sunt dispozitive desprinse, parcă, din literatura științifico - fantastică, dar în realitate sunt dispozitive de producere a energiei care au în spate o istorie deosebit de bogată, fiind descoperite accidental de către W.R. Grove în 1839 (Carrette et al., 2001, Institution, 2004, Oniciu, 1971, Bagotsky, 2012, Barbir, 2005, Mench, 2008b). Încercările de disociere a apei în elementele constituente au fost încununate de succes în anul 1800 când W. Nicholson și A. Carlisle au construit primul electrolizor utilizat în electroliza apei. Pe baza acestei realizări majore Grove afirma că cea mai importantă realizare a omenirii ar fi reprezentată de posibilitatea conversiei directe a hidrogenului și respectiv oxigenului în energie electrică (Institution, 2004, Grove, 1839, Morley, 1878). În urma cercetărilor întreprinse, Grove a constatat că gazele rezultate în urma electrolizei acidului sulfuric cu ajutorul electrozilor de platină prezentau activitate electrochimică, permițând furnizarea unei diferențe de potențial de circa 1 V între cei doi electrozi de platină care erau imersați cu unul dintre capete în soluția de acid sulfuric în timp ce celălalt capăt se găsea în contact cu hidrogenul sau oxigenul (Institution, 2004, Barbir, 2005, EG&G Technical Services, 2004).

Încercarea de explicare a modului de producere a energiei electrice cu ajutorul "Bateriei de Gaz" pusă la punct de către Grove are ca efect o împărțire a oamenilor de știință în două tabere (Institution, 2004, Kragh, 2000, Specchia et al., 2011). Astfel, prima dintre tabere apăra teoria lui Volta, conform căreia generarea de energie electrică se datorează contactului fizic dintre materiale, ceea ce se traduce prin apariția unei forțe de contact responsabilă de generarea energiei electrice (Kragh, 2000, Institution, 2004). Și a doua tabără, a lui Christian Schonbein care reprezenta un alt grup de cercetători care considerau că producerea de energie electrică este un proces de natură chimică (Institution, 2004, Specchia et al., 2011).

Grove însuși a acceptat că generarea energiei electrice cu ajutorul pilelor de combustie poate fi explicată cu ajutorul teoriei chimice. În mod ironic, explicarea procesului de generare a energiei electrice de către pilele de combustie se poate face admițând că fiecare dintre cele două teorii este parțial adevărată (Institution,

2004, Morley, 1878). Astfel, generarea energiei electrice cu ajutorul pilelor de combustie poate fi explicată admitând că procesele de natură chimică care au loc la nivelul electrozilor unei pile de combustie, se desfășoară în zona (la interfața) în care reactantul, electrolitul și respectiv catalizatorul vin în contact direct (Institution, 2004, Kragh, 2000, Lepiller, 2011, Specchia et al., 2011, Morley, 1878).

Schonbein considera că producerea electricității în bateria de gaz se datora reacției hidrogenului cu apa, oxigenul nefiind implicat în desfășurarea proceselor de electrod (History, 2004a). În Decembrie 1942, Grove publică în "The London, Edinburgh and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science" un răspuns la scrisoarea lui Schonbein, simultan cu schema primei pile de combustie (prezentată în figura 1), cât și rezultatele experimentale obținute (Grove, 2012). Datele experimentale au demonstrat că pilele de combustie sunt capabile să genereze electricitate numai în cazul în care, atât combustibilul, cât și oxidantul sunt prezenți în sistem (Grove, 2012, History, 2004a)

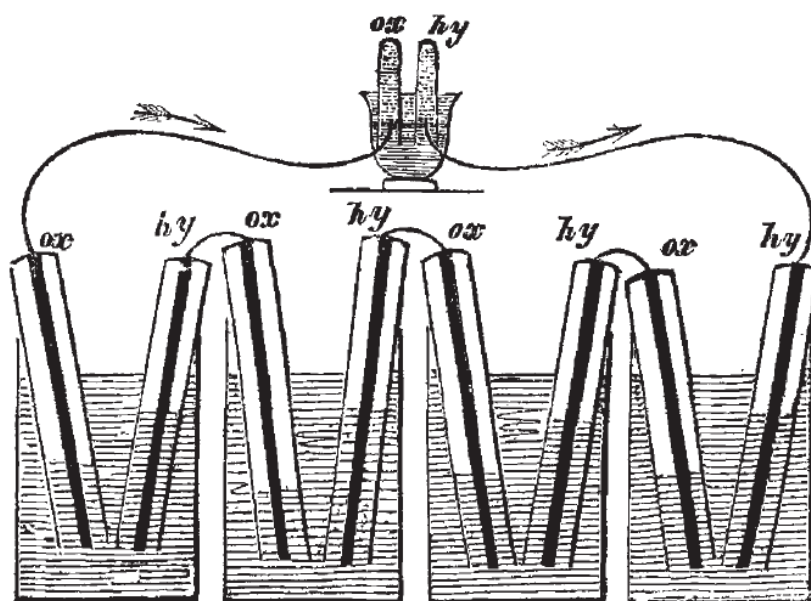


Figura 1 – Bateria de gaz (Grove, 2012)

Cercetările întreprinse nu s-au oprit aici, astfel L. Mond și C. Langer, plecând de la bateria de gaz a lui Grove, au realizat în anul 1889 prima pilă de combustie hidrogen – oxigen. Aceasta era echipată cu electrozi confecționați din foite de platină perforate, platinat, fiind capabilă să furnizeze o densitate de curent de 6 A pentru o

suprafață activă de circa 900 cm², pentru o valoare a tensiunii de 0.73 V (Ortiz-Rivera et al., 2007, Fuel-Cell-Today).

Aproximativ în aceeași perioadă Wright și Thompson au dezvoltat o pilă de combustie similară cu cea propusă de către Mond și Langer. Pe baza testelor de laborator întreprinse au fost descoperite limitările sistemului datorate în principal dezvoltării tehnice existente (History, 2004b, Ortiz-Rivera et al., 2007, Kragh, 2000), concluzionând că astfel de sisteme de producere a energiei nu sunt rentabile. În anul 1894, francezii Cailletton și Colardeau au dezvoltat un sistem similar, ajungând la aceleași concluzii ca și Thompson (History, 2004b).

Tot în această perioadă, F.W. Ostwald a reușit în urma cercetărilor întreprinse să înțeleagă rolul jucat de către diferitele componente ale pilelor de combustie, ceea ce a permis o mai bună înțelegere teoretică a principiului de funcționare a pilelor de combustie (Specchia et al., 2011), demonstrând în același timp că un astfel de sistem are o eficiență sporită. Pe baza datelor obținute el propune ca mașinile termice să fie abandonate și înlocuite cu pile de combustie, în care să se utilizeze drept combustibil carbonul care să fie oxidat la CO₂, proces care să se desfășoare simultan cu reducerea oxigenului atmosferic (Oniciu, 1971).

Un pas major în dezvoltarea pilelor de combustie a fost reprezentat de confecționarea electrozilor pilelor de combustie din platină depusă pe cărbune de către K. Siegel (1913), care astfel reușește pentru prima dată să reducă costul de fabricație (Oniciu, 1971, Sorensen, 2011, Kordesch and Simader, 2006c).

Datorită faptului că era dificilă separarea celor două gaze (difuzia ușoară a hidrogenului și respectiv oxigenului în interiorul electrolitului folosit), următorul pas în dezvoltarea pilelor de combustie a fost reprezentat de utilizarea electrolitului solid în construcția pilelor de combustie. Astfel, în 1930 E. Baur și H. Preis construiesc și testează prima pilă de combustie echipată cu electrolit solid (History, 2004b, Oniciu, 1971).

Plecând de la rezultatele obținute de către Baur și Preis, cât și de la cele obținute de către Mond și Langer, F.T. Bacon reușește să construiască o pilă de combustie alcalină, echipată cu electrozi gaz difuzivi pe bază de nichel, care funcționează la presiuni de circa 207 bar. În timpul celui de al doilea război mondial, cercetările lui Bacon au fost întrerupte (Oniciu, 1971, History, 2004b).

Interesul pentru pilele de combustie crește odată cu începutul cursei înarmării, când se produce o creștere a cererii de generatori electrici mobili, cu masă mică și densitate de putere cât mai mare, cu aplicații în special în construcția sateliților (Oniciu, 1971). Astfel, după terminarea celui de-al doilea război mondial, F.T. Bacon reia cercetările defășurate și în anul 1958 face prima demonstrație publică cu o pilă de combustie alcalină capabilă să furnizeze o putere de 5 kW (History, 2004b).

Competiția pentru cucerirea spațiului are ca efect o creștere a interesului pentru pilele de combustie, astfel pilele de combustie reprezintă o alternativă fiabilă pentru echiparea sateliților și rachetelor, întrucât celulele solare aveau o eficiență scăzută și erau încă foarte scumpe. Datorită eficienței ridicate, corelată cu densitatea de putere mare și cu obținerea ca produs de reacție a apei pure, pilele de combustie echipate cu electrolit alcalin au reprezentat alternativa viabilă pentru echiparea rachetelor spațiale (N.A.S.A.).

Prima utilizare a pilelor de combustie alcalină a fost în cadrul misiunii spațiale Apolo VI, când două ansambluri de pile de combustie au fost folosite ca surse auxiliare de energie pentru modulul de comandă și respectiv modul de serviciu, furnizând în același timp și o parte din apa potabilă pentru echipaj (N.A.S.A.).

Experiența acumulată în cadrul programului spațial Apolo, a permis dezvoltarea ulterioară a pilelor de combustie, care în cadrul programului spațial Gemini au înlocuit acumulatorii clasici și au fost folosite ca surse principale de energie în cadrul zborului. Pilele de combustie folosite în proiectul Gemini au reprezentat un nou punct de dezvoltare a sistemului, întrucât au fost primele echipate cu membrană schimbătoare de protoni (N.A.S.A., Fuel-Cell-Today).

Un nou pas înainte a fost făcut în anii 1970 când odată cu apariția crizei petroliere au crescut investițiile în cercetarea și dezvoltarea unor sisteme alternative de producere a energiei electrice. Astfel, în această perioadă au fost dezvoltate diferite prototipuri de automobile acționate de către sisteme de pile de combustie, demonstrând faptul că pe lângă aplicațiile militare, pilele de combustie își găsesc încet încet locul și în aplicațiile civile.

Ca o concluzie, se poate spune că tehnologia pilelor de combustie este în momentul de față o tehnologie matură, capabilă să furnizeze energie curată pentru diversele aplicații staționare sau mobile.

Clasificarea pilelor de combustie poate fi făcută ținând cont de două criterii principale, și anume funcție de electrolitul utilizat în construcția sistemelor, sau funcție de temperatura de operare a acestora (Bagotsky, 2012, Barbir, 2005, Duteanu et al., 2017, Duteanu et al., 2007, EG&G Technical Services, 2004, Fuel-Cell-Today, 2012, Kordesch and Simader, 2006b, Oniciu, 1971, Scott et al., 2012).

Practic, ținând cont de natura electrolitului utilizat distingem următoarele tipuri de pile de combustie (Bagotsky, 2012, Barbir, 2005, Duteanu et al., 2017, Duteanu et al., 2007, EG&G Technical Services, 2004, Fuel-Cell-Today, 2012, Kordesch and Simader, 2006b, Oniciu, 1971, Scott et al., 2012, Carrette et al., 2001, Duteanu et al., 2008, Energy, 2013, Leo and Michael, 1993, Lepiller, 2011, Logan, 2008, Lucia, 2014, Mench, 2008b, Mahapatra and Singh, 2014, Specchia et al., 2011):

- Pile de combustie echipate cu membrană schimbătoare de protoni – PEMFC, care includ:

- Pile de combustie directă H_2 / O_2 ;
- Pile de combustie directă a metanolului – DMFC,
- Pile de combustie directă a etanolului – DEFC,
- Pile de combustie directă a acidului formic – DFAFC,
- Pile de combustie directă a borohidruții de sodiu – DBFC,
- Pile de combustie microbiale.

- Pile de combustie alcaline – AFC, care includ:

- Pile de combustie cu membrană ceramică schimbătoare de protoni – PCFC,

- Pile de combustie directă a borohidruții de sodiu – DBFC,
- Pile de combustie directă a alcoolilor.

- Pile de combustie cu electrolit pe bază de acid fosforic – PAFC,
- Pile de combustie cu electrolit pe bază de carbonați topiți – MCFC.
- Pile de combustie cu electrolit pe bază de oxizi solizi – SOFC,
- Pile de combustie directă a carbonului – DCFC.

Ținând cont de temperatura la care pilele de combustie operează, se poate face o clasificare a lor după cum urmează:

- Pile de combustie de temperatură scăzută – PEMFC, AFC, PAFC, MFC, DBFC

- Pile de combustie de temperatură ridicată (650 – 1000 °C) – MCFC, SOFC, DCFC.

În cazul unei pile de combustie clasice, combustibilul este alimentat în mod continuu la nivelul anodului (electrodul negativ al sistemului), în timp ce la nivelul catodului este alimentat în mod continuu un oxidant (cel mai utilizat fiind oxigenul din aer). Reacțiile electrochimice care au loc la nivelul celor doi electrozi sunt responsabile de generarea curentului electric. Practic, pentru ca procesele de electrod să se desfășoare în mod continuu este necesar ca electronii produși la nivelul anodului să fie colectați și transportați în circuitul exterior, concomitant cu transportul protonilor prin membrană din zona anodică către zona catodică. Este foarte important ca electrolitul să permită numai transportul protonilor, pentru că în acest fel este împiedicat transferul direct al electronilor de la locul de producție către locul de consum, ceea ce ar echivala cu scurt-circuitarea sistemului, deci cu pierderea funcției de generator electrochimic. Schematic, o pila de combustie clasică $H_2 - O_2$ echipată cu electrolit polimer solid este prezentată în figura 2 (Scott et al., 2012).

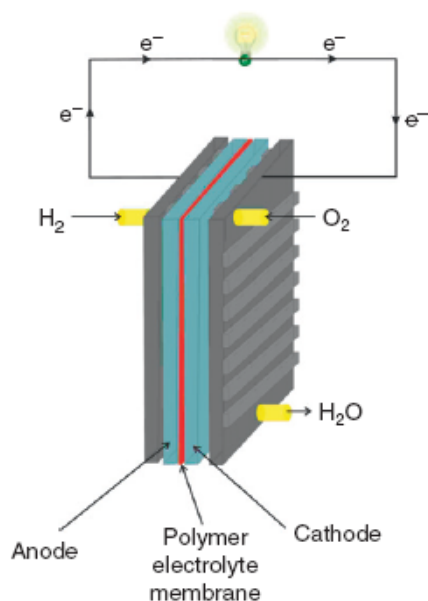


Figura 2 – Reprezentarea schematică a unei pile de combustie clasice (Scott et al., 2012)

Din punct de vedere practic, orice substanță capabilă să sufere un proces de oxidare și care poate să fie alimentată continuu, poate să fie utilizată ca și combustibil la nivelul anodului unei pile de combustie. În mod similar, oxidantul poate să fie orice fluid care poate să fie redus la nivelul catodului cu o viteză de reacție suficient de mare, cel mai comun oxidant folosit este oxigenul, fiind oxigenul din aer (Scott et al., 2012). Alegerea combustibilului utilizat în pilele de combustie trebuie să fie făcută ținând cont de limitările de natură cinetică ale catalizatorilor utilizați în procesul de oxidare electrochimică.

Dezvoltarea societății umane din ultimul secol nu a avut ca efect numai o creștere a consumului de energie, ca urmare a urbanizării, concomitent cu aceasta producându-se o creștere a gradului de exploatare a resurselor naturale neregenerabile, ceea ce s-a tradus printr-o escaladare accentuată a gradului de poluare. Tot ca o consecință a creșterii nivelului de trai a crescut și cantitatea de ape uzate care trebuiesc epurate înainte de eliminarea lor în natură.

Plecând de la observația că pilele de combustie pot teroretic să convertească în energie electrică aproape orice substanță care poate fi oxidată, oamenii de știință și-au pus întrebarea dacă nu ar fi posibilă recuperarea cantităților de energie chimică aflate în diferitele tipuri de ape uzate, care ajung în stațiile de epurare și convertirea lor în energie electrică. Practic, se dorea ca prin utilizarea unor pile de combustie să se realizeze obținerea de energie simultan cu epurarea apelor uzate. Acest deziderat al oamenilor de știință a fost posibil în momentul în care a fost testată posibilitatea utilizării microorganismelor drept catalizatori în pilele de combustie.

Utilizarea microorganismelor în vederea construirii straturilor catalitice ale pilelor de combustie a fost posibilă datorită punerii în evidență a mecanismului de transfer extracelular al electronilor de către Potter, în anul 1911 (Potter, 1911). Practic, astăzi este foarte bine știut că electronii sunt indispensabili în lanțul respirator al microorganismelor. Reușind să transferăm acești electroni către suprafața unui electrod, reușim practic să transformăm microorganismele în straturi catalitice. Posibilitățile de utilizare a acestor interacții dintre microorganisme și electrozi includ utilizarea acestora în vederea producerii de energie electrică, epurarea apelor uzate, bioremedierea diferitelor ape contaminate, cât și obținerea diferitelor substanțe de biosinteză cu valoare ridicată (Kracke et al., 2015).

Practic, în cazul utilizării microorganismelor ca și catalizatori, structura pilelor de combustie rămâne similară cu aceea a pilelor de combustie echipate cu membrană schimbătoare de protoni. În acest fel, putem spune că pilele de combustie microbiale reprezintă o tehnologie dezvoltată pe baza tehnologiei aproape mature a pilelor de combustie echipate cu polimer electrolit solid.

I.2.1. Principiul de bază pentru funcționarea pilelor de combustie

Pilele de combustie echipate cu membrană schimbătoare de protoni au fost construite pentru prima dată în vederea echipării navetelor misiunii spațiale Gemini. Începând cu anii 1990, aceste dispozitive de producere a energiei au fost revitalizate, fiind continuate investigațiile și dezvoltarea lor. În acest stadiu de dezvoltare, pilele de combustie apar ca fiind o potențială soluție pentru diferitele aplicații de alimentare cu energie electrică și în special pentru aplicații mobile, datorită simplității sistemelor corelată cu densitatea mare de putere, nivelului zero de poluanți emiși în timpul funcționării, nivelul zero al poluării fonice (întrucât în cazul acestor sisteme nu există parti in mișcare), temperaturii scăzute de operare, pornirii rapide a sistemului și de asemenea datorită posibilității de utilizare a combustibililor regenerabili (Mann et al., 2007, Thanasilp and Hunsom, 2010, Bron et al., 2001, Mench, 2008b, Mann et al., 2006, Cheng et al., 2007a, Bagotsky, 2012, Schmittinger and Vahidi, 2008, Cheng et al., 2007b, Mench, 2008d). Pentru ușurința în explicații consider ca element de lucru o pilă de combustie directă a hidrogenului echipată cu electrolit polimer solid.

În figura 3 este prezentată schematic o pilă de combustie individuală echipată cu electrolit polimer solid. Analizând pila de combustie prezentată în figură, se pot identifica elementele constitutive ale sistemului, elemente care sunt comune pentru toate tipurile de pile de combustie echipate cu electrolit polimer solid (membrană schimbătoare de protoni, garnituri, plăcile bipolare cu canale de curgere, straturi de catalizator).

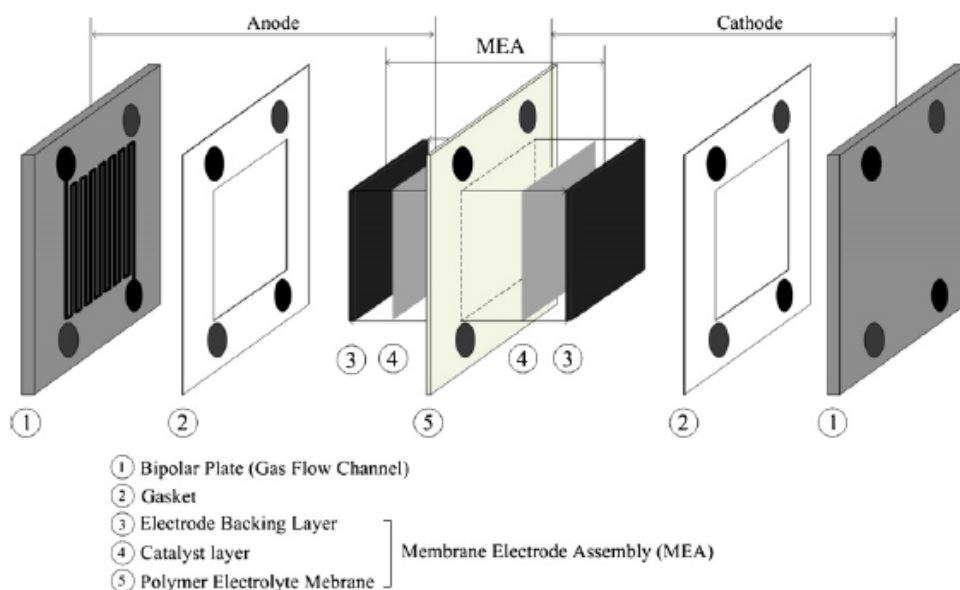


Figura 3 Reprezentarea schematică a unui ansamblu de celule de combustie electrolit polimer (Park and Li, 2007)

Așa cum am menționat, în vederea bunei funcționări a pilei de combustie este necesară separarea celor două fluxuri de reacție, analizând informațiile prezentate în figura anterioară se poate constata că fluxul de reacție anodic și respectiv cel catodic sunt separate prin intermediul electrolitului polimer solid (Duteanu et al., 2007, Scott et al., 2008). Hidrogenul este alimentat în compartimentul anodic prin intermediul câmpului de curgere corespunzător, în zona din spatele electrodului gaz difuziv anodic. Din zona de alimentare, combustibilul, este transportat până la nivelul stratului catalitic anodic prin difuzia în interiorul canalelor existente în interiorul electrodului gaz difuziv. Odată ajuns la nivelul stratului catalitic, hidrogenul participă la procesul de oxidare electrochimică, când este generat un electron și respectiv un proton. Electronul, astfel obținut, este preluat de către materialele carbonice utilizate în construcția electrodului gaz-difuziv și transportat în circuitul exterior, în timp ce protonul este preluat de către electrolit, traversează membrana și ajunge la nivelul stratului catalitic catodic unde împreună cu electronul care ajunge acolo prin intermediul circuitului exterior participă la desfășurarea reacției catodice. Oxigenul este alimentat în mod similar în zona catodică, în spatele electrodului gaz difuziv de

unde ajunge prin difuzie până la nivelul stratului catalitic catodic unde este supus procesului de reducere electrochimică.

Pentru buna funcționare a pilelor de combustie echipate cu electrolit polimer solid este necesar ca procesele electrochimice de oxidare și respectiv reducere să se producă la interfața celor trei faze, adică în punctul în care electrolitul polimer solid, stratul catalitic și combustibilul (respectiv oxidantul) sunt în contact în interiorul ansamblului electrod membrană (MEA) (Thanasilp and Hunsom, 2010, Cheng et al., 2007a, Bagotsky, 2012, Schmittinger and Vahidi, 2008, Cheng et al., 2007b, Mench, 2008d, Oniciu, 1971, Bazylak, 2009, Sorensen, 2011, Sorensen, 2010, Arico et al., 1997).

În vederea înțelegerii mecanismului de producere a energiei electrice în interiorul pilelor de combustie am luat iau în considerare aspectele termodinamice, pentru sistemul electrochimic considerat (Oniciu, 1974, Sorensen, 2011, Oniciu, 1971, Cheng et al., 2007b, Mann et al., 2006).

I.2.2. Termodinamica pilelor de combustie

Performanța ideală a unei pile de combustie poate fi definită în conformitate cu termodinamica chimică ca fiind cantitatea maximă de energie chimică ce poate să fie transformată în energie electrică în timpul funcționării sistemului. Având în vedere faptul că pila de combustie considerată se găsește în condiții izoterm – izobare, atunci cantitatea de energie electrică furnizată în circuitul exterior poate fi definită prin intermediul energiei libere Gibbs (Oniciu, 1971, Sorensen, 2011, Oniciu, 1974, Klotz and Rosenberg, 2008, Duteanu et al., 2017, Davidescu, 2002, Mench, 2008e, EG&G Technical Services, 2004):

$$G = U - T_{ref} S + P_{ref} V \quad 1$$

unde U - energia internă a sistemului, S – entropia sistemului, V - volumul și P_{ref} - presiunea, T_{ref} - temperatura.

Ținând cont de principiul întâi al termodinamicii putem spune că energia internă netă a unui sistem crește datorită energiei adăugate sistemului din exterior (Oniciu, 1974, Sorensen, 2011, Oniciu, 1971, Duteanu et al., 2017, Mench, 2008e):

$$\Delta U = \int dQ + \int dW + \int dX \quad 2$$

unde X - energia netă a combustibilului alimentat în pila de combustie, W – lucrul net produs de către pila de combustie și Q - cantitatea netă de energie termică primită de către pila de combustie din mediul înconjurător.

Pe baza tuturor informațiilor prezentate anterior, Sorensen reprezintă imaginea schematică a unui dispozitiv electrochimic, capabil să furnizeze energie electrică, luând în considerare schimbul de combustibil, energie termică și electrică cu mediul înconjurător (figura 4).

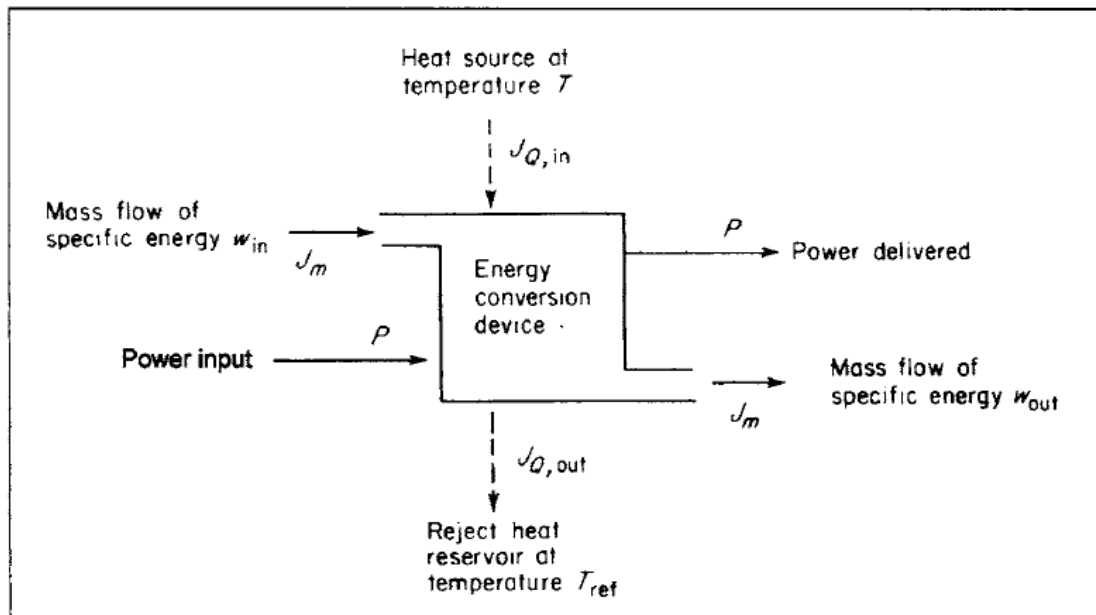


Figura 4 Reprezentarea schematică a unei pile de combustie luând în considerare totalitatea schimburilor cu mediul înconjurător (Sorensen, 2011)

Prin integrarea cantității de lucru efectuat de către dispozitivul electrochimic considerat pentru o perioadă de considerată de timp obținem:

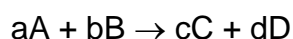
$$-\Delta W = -\Delta W_{el} + \int PdV \quad 3$$

Ținând cont de faptul că în cazul considerat, al unei pile de combustie volumul sistemului rămâne constant, rezultă că ultimul termen din ecuația anterioară devine zero. Întrucât sistemul considerat se găsește în condiții izoterm - izobare, se poate considera că și schimbul de căldură cu mediul înconjurător poate fi neglijat, acest lucru se poate traduce prin faptul că energia electrică produsă de către pila de combustie în condițiile considerate corespunde conversiei energiei libere Gibbs. Energia liberă Gibbs reprezintă cantitatea maximă de lucru produs de către sistemul considerat atunci când acesta schimbă cu mediul înconjurător numai lucrul considerat (Oniciu, 1971, Sorensen, 2011, Sorensen, 2010, Klotz and Rosenberg, 2008, Oniciu, 1974, EG&G Technical Services, 2004, Duteanu et al., 2017, Mench, 2008e).

$$W_{el} = \Delta G = -nFU \quad 4$$

unde: n - numărul de electroni schimbați, F – numărul lui Faraday, U - forța electromotoare a pilei de combustie, ΔG - variația energiei libere Gibbs (Mench, 2008e, Oniciu, 1971, Oniciu, 1974, Duteanu et al., 2017).

Ținând cont de faptul că a fost identificată cantitatea maximă de energie care poate să fie debitată de către sistemul electrochimic considerat, următorul pas logic este acela de a identifica modul în care factorii externi influențează forța electromotoare a pilelor de combustie. Pentru aceasta luăm în considerare următoarea reacție globală de celulă:



pentru care, pe baza teoriei electrochimice, variația energiei libere Gibbs se poate calcula cu ajutorul relației (Davidescu, 2002, Oniciu, 1971, Oniciu, 1974, Duteanu et al., 2017, Mench, 2008e, Barbir, 2005, Kordesch and Simader, 2006a):

$$\Delta G = c\mu_c + d\mu_d - a\mu_a - b\mu_b \quad 5$$

unde μ_a, μ_b – reprezintă potențialele chimice ale reactanților, iar μ_c, μ_d - reprezintă potențialele chimice ale produșilor de reacție.

Potențialele chimice pentru fiecare component implicat în reacția chimică pot să fie determinate utilizând relația:

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i \quad 6$$

unde μ_i^0 reprezintă potențialul chimic standard al componentului considerat.

Prin înlocuirea expresiei potențialului chimic în ecuația de definiție a variației energiei libere Gibbs se obține:

$$\Delta G = c(\mu_c^0 + RT \ln a_c) + d(\mu_d^0 + RT \ln a_d) - a(\mu_a^0 + RT \ln a_a) - b(\mu_b^0 + RT \ln a_b) \quad 7$$

Relație care poate să fie exprimată:

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln \frac{a_c^c a_d^d}{a_a^a a_b^b} \quad 8$$

Așa cum am spus, energia furnizată de un dispozitiv electrochimic în circuitul exterior, în condiții izoterm – izobare este reprezentată de variația energiei libere Gibbs:

$$E = -\frac{1}{nF} \Delta G \quad 9$$

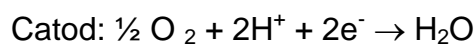
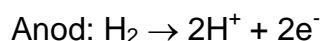
Prin înlocuirea expresiei 8 în ecuația 9 obținem o dependență de tip Nernst pentru forța electromotoare a pilei de combustie (Barbir, 2005, Oniciu, 1971, Duteanu et al., 2017, Kordesch and Simader, 2006a):

$$E = -\frac{1}{nF} \Delta G^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_c^c a_d^d}{a_a^a a_b^b} \quad 10$$

$$\rightarrow E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_a^a a_b^b}{a_c^c a_d^d}$$

Pe baza analizei ecuației 11 se poate observa că se produce o creștere a forței electromotoare a pilei de combustie atunci când activitățile reactanților cresc și, de asemenea atunci când activitățile produșilor de reacție scad. În cazul particular considerat al pilelor de combustie H_2 / O_2 activitățile sunt înlocuite cu presiuni parțiale.

În vederea unei mai bune înțelegeri a principiului de funcționare, cât și a limitărilor unui astfel de sistem electrochimic de generare a energiei electrice a fost determinat potențialul teroretic al unei pile de combustie H_2 / O_2 . În cazul sistemului considerat, cele două semi-reacții de electrod sunt:



În cazul particular considerat, variația energiei libere Gibbs se poate determina cu ajutorul relației:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad 12$$

unde: ΔH - reprezintă variația entalpiei în timpul desfășurării reacției, iar ΔS - reprezintă variația entropiei în timpul desfășurării reacției de celulă.

Variația entalpiei de reacție în cazul reacției de celulă considerată poate fi determinată, utilizând relația (Davidescu, 2002, Duteanu et al., 2017):

$$\Delta H = \int_{H_i}^{H_f} dH = H_f - H_i \quad 13$$

Admițând că reacția de celulă se desfășoară la temperatura de $25^\circ C$, la această temperatură, entalpia standard de formare a apei lichide este $-286,02 \text{ kJ}$

mol-1, în timp ce pentru H₂ și respectiv O₂ este zero (Davidescu, 2002, Duteanu et al., 2017):

$$\Delta H^0 = H_{H_2O}^0 - H_{H_2}^0 - H_{O_2}^0 = -286.02 - 0 - 0 = -286 \text{ kJ mol}^{-1} \quad 14$$

În mod similar poate să fie evaluată variația entropiei de formare a apei:

$$\Delta S^0 = S_{H_2O}^0 - S_{H_2}^0 - \frac{1}{2} S_{O_2}^0 = 0.06996 - 0.13066 - \frac{0.20517}{2} = -0.163285 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \quad 15$$

Pe baza valorilor astfel obținute poate fi evaluată variația energiei libere Gibbs pentru procesul de formare a apei (Davidescu, 2002, Duteanu et al., 2017, Oniciu, 1971):

$$\Delta G^0 = -286 - 298.15 \times (-0.163285) \quad 16$$

$$\rightarrow \Delta G = -237.32 \text{ kJ mol}^{-1} \quad 17$$

Astfel, poate fi determinată valoarea teroretică a forței electromotoare debitată de către pila de combustie în cazul în care apa este generată în formă lichidă (EG&G Technical Services, 2004, Mench, 2008e, Sorensen, 2011, Oniciu, 1971, Cheng et al., 2007b, Duteanu et al., 2017):

$$E = -\frac{\Delta G^0}{nF} = \frac{237.32 \times 10^3}{2 \times 96485} = 1.2298 \text{ V} \quad 18$$

Similar se poate determina valoarea forței electromotoare debitată de către pila de combustie, în cazul în care produsul de reacție este obținut în fază gazoasă. În acest caz, la temperatura de 25°C, entalpia standard de formare a apei are valoare de - 241.818 kJ mol⁻¹, iar entropia standar de formare are valoarea de 0.18882 kJ mol⁻¹ k⁻¹ (Duteanu et al., 2017, Oniciu, 1971). Pe baza acestor valori a fost determinată tensiunea maximă debitată de către pila de combustie în condițiile în

care apă este obținută sub formă de vapori (Davidescu, 2002, Duteanu et al., 2017, Oniciu, 1971):

$$E = -\frac{\Delta G}{nF} = \frac{228.57 \times 10^3}{2 \times 96485} = 1.1845V \quad 19$$

Comparând valorile teoretice ale forței electromotoare debitată de către pila de combustie în cele două cazuri, se observă că forța electromotoare obținută în cazul în care apa este în formă gazoasă este mai mică decât aceea obținută în cazul în care apa este în formă lichidă. Diferența dintre cele două valori este reprezentată variației energiei libere Gibbs asociată procesului de vaporizare a apei (Davidescu, 2002, Duteanu et al., 2017, Oniciu, 1971, Mahapatra and Singh, 2014).

I.2.3. Factorii care influențează performanța pilelor de combustie

Întrucât forța electromotoare a pilei de combustie este dependentă de variația energiei libere Gibbs, deci valoarea tensiunii furnizate de către pila de combustie este influențată de către presiunea, temperatura și concentrația reactantului (Duteanu et al., 2017, Oniciu, 1971).

I.2.3.1. Influența temperaturii

Așa cum se poate observa din relația de definiție a energiei libere Gibbs aceasta este determinată ca fiind diferența dintre ΔH și $T\Delta S$, deci aceasta este influențată în mod direct de către variația temperaturii. În același timp, din chimia fizică este cunoscut faptul că entalpia substanțelor este dependentă de temperatură, conform relației (Atkins and de Paula, 2005, Davidescu, 2002, Duteanu et al., 2017):

$$\Delta H = \int_{T_i}^{T_f} C_p dT \quad 20$$

Similiar variația entropiei poate să fie estimată cu ajutorul relației (Atkins and de Paula, 2005, Davidescu, 2002, Duteanu et al., 2017):

$$\Delta S = \int_{T_i}^{T_f} \frac{C_p}{T} dT \quad 21$$

De asemenea, tot din chimia fizică se știe că pentru un interval de temperatură considerat, căldura specifică nu are o valoare constantă fiind dependentă de temperatură. În urma numeroaselor determinări experimentale a fost dedusă dependența căldurii specifice molare funcție de temperatură (Atkins and de Paula, 2005, Davidescu, 2002, Duteanu et al., 2017):

$$C_p = a + bT + c \frac{1}{T^2} \quad 22$$

unde a, b, c reprezintă constante empirice care nu depind de temperatură. Introducând relația 22 în relațiile 20 și 21 se obțin dependențele de temperatură ale lui ΔH și respectiv ΔS . De asemenea, prin introducerea ecuațiilor 20 și respectiv 21 în relația 19 este obținută dependența entalpiei libere Gibbs de temperatură (Atkins and de Paula, 2005, Davidescu, 2002, Duteanu et al., 2017):

$$\Delta G = \int_{T_i}^{T_f} C_p dT - T \int_{T_i}^{T_f} \frac{C_p}{T} dT \quad 23$$

Pe baza parametrilor empirici determinați de către Atkins, au fost evaluate valorile variației entalpiei, entropiei și respectiv a energiei libere Gibbs pentru procesul considerat. Utilizând mai departe aceste valori au fost calculate valorile teoretice ale tensiunii maxime furnizată de către pila de combustie pentru aceste valori particulare ale temperaturii (Atkins and de Paula, 2005, Davidescu, 2002, Duteanu et al., 2017):

Temperatura [K]	E_{cell} [V]
298.15	1.229
333.15	1.200
353.15	1.184
373.15	1.167

Pe baza informațiilor prezentate se poate observa că există o dependență puternică între valoarea teoretică a potențialului pilei de combustie și temperatura la care aceasta funcționează. Practic simultan cu creșterea temperaturii se observă o scădere accentuată a potențialului pilei de combustie.

I.2.3.2. Influența presiunii

Pentru a putea evalua influența presiunii asupra performanțelor pilelor de combustie este necesar să se stabilească relația de dependență a energiei libere Gibbs funcție de presiunea sistemului. Pentru ușurință se consideră, că în timpul desfășurării experimentelor temperatura este menținută la o valoare constantă, și de asemenea considerăm că toate gazele implicate în desfășurarea procesului sunt gaze ideale (Duteanu et al., 2017).

Considerând că reacția globală de celulă este o reacție reversibilă a fost stabilită pe baza principiului al doilea al termodinamicii relația de legătură dintre entalpie și entropie (Atkins and de Paula, 2005, Duteanu et al., 2017):

$$TdS = dH - VdP \quad 24$$

Entalpia este o mărime dependentă de temperatură și respectiv presiune conform relației (Atkins and de Paula, 2005, Duteanu et al., 2017):

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T dP \quad 25$$

Prin înlocuirea relației 25 în relația 24 obținem:

$$TdS = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T dP - VdP \quad 26$$

Ținând cont de faptul că $C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P$ obținem:

$$dS = \frac{1}{T} C_p dT + \frac{1}{T} \left[\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T - V \right] dP \quad 27$$

Având în vedere faptul că în cazul gazelor perfecte entalpia este o funcție numai temperatură, adică $\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T = 0$, obținem relația de definiție a entropiei în cazul sistemului considerat (Atkins and de Paula, 2005, Duteanu et al., 2017):

$$dS = \frac{C_p}{T} dT - R \frac{dP}{P} \quad 28$$

$$\Delta S = C_p \ln \frac{T}{T_0} - R \ln \frac{P}{P_0} \quad 29$$

Procedând în mod similar se poate obține relația care exprimă variația entalpiei :

$$\Delta H = C_p (T - T_0) \quad 30$$

Pe baza relațiilor 29 și respectiv 30 poate să fie calculată variația energiei libere Gibbs (Atkins and de Paula, 2005, Duteanu et al., 2017):

$$\Delta G = (C_p - S^0)(T - T_0) - C_p T \ln \frac{T}{T_0} + RT \ln \frac{P}{P_0} \quad 31$$

Prin extrapolarea relației 31 pentru întreg numărul de reactanți și respectiv produși de reacție se obține relația care exprimă dependența energiei libere Gibbs funcție de presiunea gazelor:

$$\Delta G = \left[\sum_i n_i C_{p,i} - \sum_i n_i S_{i,0} \right] (T - T_0) - \left(\sum_i n_i C_{p,i} \right) T \ln \frac{T}{T_0} + RT \sum_i n_i \ln \frac{P_i}{P_{i,0}} \quad 32$$

unde: G – energia liberă Gibbs, Cp – căldura specifică molară la presiune constantă, S – entropia sistemului, P – presiunea gazelor, T – temperatura de lucru.

Cunoscând relația de definiție a energiei libere Gibbs, se poate evalua dependența tensiunii pilei de combustie funcție de presiunea gazelor; analizând relația de dependență se poate observa că este o dependență de tip Nernst:

$$\rightarrow E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{P_{H_2} P_{O_2}^{1/2}}{P_{H_2O}} \quad 33$$

În cazul în care apa rezultată în urma oxidării hidrogenului este în formă lichidă, presiunea parțială a apei care intervine în relația 33 se înlocuiește cu 1. Pe baza relației 33 se poate afirma că prin creșterea presiunii reactanților se produce o creștere a tensiunii furnizate de către pila de combustie considerată.

I.2.3.3. Influența concentrației reactantului

Un alt factor care influențează valoarea tensiunii furnizate de către pila de combustie. Luând ca exemplu cazul pilei de combustie H₂ / O₂, în cazul în care în locul oxigenului pur este utilizat aerul se constată că se produce o diminuare a performanțelor debitate de către sistemul considerat. Această scădere a performanțelor se poate explica ținând cont că presiunea parțială a unui gaz este

proporțională cu concentrația componentelor din amestecul de gaze. Deoarece, în cazul utilizării aerului ca oxidant în locul oxigenului pur, se poate spune că presiunea parțială a oxigenului este 0.21 din presiunea parțială a oxigenului pur, deci pe baza relației 33 se poate afirma că în acest caz se produce o scădere a performanțelor pilelor de combustie simultan cu scăderea concentrației reactanților.

I.2.4. Eficiența pilelor de combustie

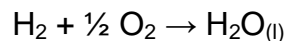
Eficiența termică a oricărui dispozitiv de conversie este definită ca fiind raportul dintre energia utilă produsă și cantitatea de energie intrată în sistem. Așa cum am spus, sistemele clasice de producere a energie electrice folosesc sisteme termo-mecanice de conversie a căror eficiență este limitată de temperaturile inițială și finală a sistemului (Atkins and de Paula, 2005, Duteanu et al., 2017, EG&G Technical Services, 2004, Oniciu, 1971).

Astfel, în cazul unei pile de combustie eficiența sa este definită ca fiind raportul dintre cantitatea totală de energie produsă și cantitatea totală de energie disponibilă în combustibilul utilizat. În vederea evaluării eficienței sistemelor reale trebuie ținut cont de faptul că simultan cu producerea de energie electrică se realizează și un schimb de căldură cu mediul înconjurător, deci putem spune că în acest caz energia totală disponibilă este diferită de ΔG (Sorensen, 2010, Sorensen, 2011, Duteanu et al., 2017).

Considerând cazul unui proces ideal, căldura adăugată sistemului poate să fie determinată cu ajutorul relației: $\Delta Q = T\Delta S = \Delta H - \Delta G$, deci în cazul sistemelor reale, când simultan cu producerea de energie electrică se produce și un schimb de căldură cu exteriorul, cantitatea totală de energie disponibilă în combustibilul utilizat este $\Delta H = -(\Delta G + \Delta Q)$. Sistemele electrochimice utilizate pentru conversia directă a energiei chimice în energie electrică, care funcționează în cazul ideal, sunt capabile să convertească întreaga cantitate de energie liberă Gibbs în energie electrică. Deci în acest caz eficiența procesului ideal devine (Sorensen, 2011, Oniciu, 1971, Oniciu, 1974, EG&G Technical Services, 2004, Duteanu et al., 2017):

$$\eta_{ideal} = \frac{-\Delta G}{-\Delta G - \Delta Q} = \frac{\Delta G}{\Delta H} \quad 34$$

Pentru a determina eficiența pilei de combustie H₂ / O₂, în prima etapă trebuie evaluată valoarea energiei libere Gibbs asociată desfășurării reacției globale de celulă:



Astfel, pentru reacția considerată, energia liberă Gibbs se poate calcula cu ajutorul relației (EG&G Technical Services, 2004, Atkins and de Paula, 2005, Davidescu, 2002):

$$\Delta G^0 = G_{\text{H}_2\text{O}(l)}^0 - G_{\text{H}_2}^0 - \frac{1}{2} G_{\text{O}_2}^0 \quad 35$$

În mod similar se poate evalua și variația entropiei pentru procesul global de celulă considerat. În condiții standard (la temperatura de 25°C și presiunea de 1 atm), pentru reacția considerată a fost obținută o valoare a entropiei ΔH de 285,8 kJ mol⁻¹ și respectiv o valoare a variației energiei libere Gibbs ΔG de 237,1 kJ mol⁻¹ (EG&G Technical Services, 2004, Haji, 2011, Sorensen, 2010, Sorensen, 2011, Atkins and de Paula, 2005, Davidescu, 2002, Duteanu et al., 2017). Prin înlocuirea acestor valori în ecuația 34 se obține valoarea eficienței maxime a pilei de combustie în condiții standard:

$$\eta_{max} [\%] = \frac{-237.32 \text{ kJ mol}^{-1}}{-286 \text{ kJ mol}^{-1}} \times 100 = 82.98\% \quad 36$$

Pentru conveniență eficiența electrică a unei pile de combustie este exprimată ca fiind raportul dintre tensiunea de operare a pilei de combustie și tensiunea ideală a acesteia, în termeni reali randamentul unei pile de combustie H₂ / O₂ poate fi exprimat (Sorensen, 2011, EG&G Technical Services, 2004, Oniciu, 1971):

$$\eta = \frac{UsefulPower}{\Delta H} = \frac{UsefulPower}{(\Delta G/0.83)} = \frac{volts_{actual} * current}{volts_{ideal} * current / 0.83} = 0.83 \frac{V_{actual}}{E_{ideal}} \quad 37$$

În condiții standard de funcționare tensiunea ideală a unei pile de combustie H₂ / O₂ are valoare de 1.229 V, deci prin înlocuirea acestei valori în relația 34 eficiența sistemului devine:

$$\eta = 0.83 \frac{V_{actual}}{1.229} = 0.675 * V_{cell} \quad 38$$

În cazul real, atunci când pilele de combustie sunt utilizate ca surse de energie pentru alimentarea diferiților consumatori, se constată că tensiunea debitată de către acestea are o valoare diferită față de valoarea tensiunii obținute în condiții ideale. Practic, atunci când generarea de curent electric se datorează desfășurării unei reacții de celulă reversibilă, tensiunea la bornele pilei de combustie scade mai mult sau mai puțin sub valoarea tensiunii ideale a acesteia. Această modificare poate fi explicată numai dacă se ține cont de apariția fenomenelor de polarizare la nivelul electrozilor unei pile de combustie, ceea ce se traduce prin apariția unor pierderi ireversibile care sunt reprezentate schematic în figura 5:

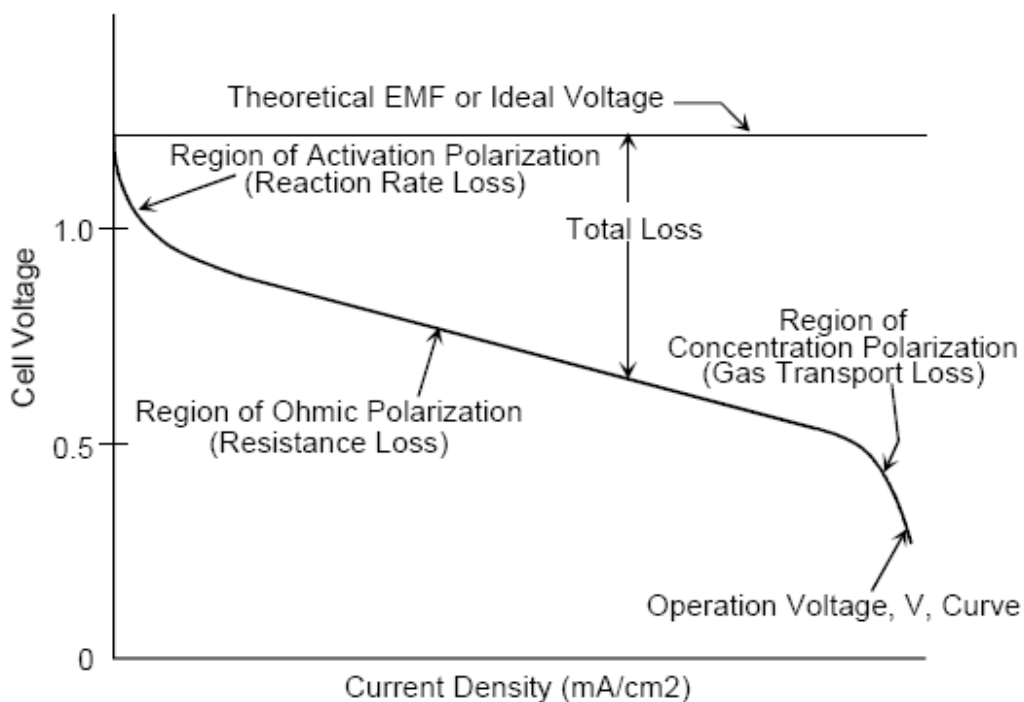


Figura 5. Reprezentarea grafică a variației tensiunii ideale și respectiv a celei reale a unei pile de combustie funcție de curent (EG&G Technical Services, 2004).

Aceste fenomene de polarizare care apar la nivelul electrozilor unei pile de combustie sunt cunoscute sub numele de suprapotențial (Duteanu et al., 2017, EG&G Technical Services, 2004, Oniciu, 1971), fiind dependente de cantitatea de electricitate furnizată de către pilele de combustie în circuitul exterior.

Practic, pierderile ireversibile de tensiune evidențiate în cazul pilelor de combustie sunt cauzate de apariția următoarelor fenomene în interiorul sistemului considerat:

- **polarizarea de activare** - aceste pierderi apar din cauza energiei de activare necesare pentru desfășurarea reacțiilor electrochimice la nivelul electrozilor pilelor de combustie. Dimensiunea acestor pierderi este influențată de o serie de factori, cum ar fi: natura straturilor catalitice folosite la construcția electrozilor, structura straturilor catalitice, activitățile reactanților, tipul reacției electrochimice desfășurate.

- **polarizarea ohmică** – pierderile ohmice apar ca un efect al rezistenței interne a sistemului, ca urmare a rezistenței interne a colectorilor de curent, a interconectorilor cât și ca urmare a existenței unei rezistențe de contact între diversele piese constructive ale pilelor de combustie.

- **polarizarea de concentrație** – pierderile datorate transportului de masă apar ca rezultat al vitezei finite pentru procesul de transport al reactanților și respectiv produșilor de reacție, aceste pierderi fiind dependente de structura electrodului, de gradul de hidrofobicitate al electrodului, de densitatea de curent și de asemenea de activitățile reactanților (EG&G Technical Services, 2004, Haji, 2011, Boulon et al., 2012, Leo et al., 2010, Oniciu, 1971, Oniciu, 1974, Sorensen, 2011, Cheng et al., 2007b, Mann et al., 2006, Duteanu et al., 2017).

Polarizarea de activare se datorează apariției proceselor de activare la densități mici ale curentului furnizat de către sistem, aceste pierderi fiind un efect direct al cineticii lente de desfășurare a proceselor de electrod, atunci când procesul electrochimic este controlat de către transferul de sarcină (Oniciu, 1971, EG&G Technical Services, 2004, Haji, 2011, Boulon et al., 2012, Duteanu et al., 2017). În același timp suprapotențialul de activare poate să fie influențat și de natura electrozilor, adsorpția reactanților pe suprafața electrozilor, cât și de desfășurarea lentă a reacției între intermediarii adsorbiți pe suprafața electrozilor. Suprapotențialul de activare poate fi descris cu ajutorul ecuației Butler - Volmer. În cazul particular în care cinetica procesului de electrod este lentă, ecuația Butler - Volmer se simplifică la o dependență de tip Tafel (Boulon et al., 2012, Haji, 2011, Oniciu, 1971, Duteanu et al., 2017):

- pentru procesul anodic:

$$\eta_{act}^a = \frac{RT}{\alpha z F} \ln \frac{i}{i_0} \quad 39$$

- pentru procesul catodic:

$$\eta_{act}^c = \frac{RT}{(1-\alpha) z F} \ln \frac{i}{i_0} \quad 40$$

unde: α - coeficientul de transfer în sens anodic, $1-\alpha$ - coeficient de transfer în sens catodic, i_0 – densitatea curentului de schimb.

Polarizarea ohmică așa cum îi spune și numele apare ca o consecință a rezistenței sistemului la transportul sarcinilor electrice, pierderi care pot să fie evaluate cu ajutorul legii lui Ohm. Practic, aceste pierderi apar ca urmare a rezistenței întâmpinate de către fluxul de ioni la traversarea electrolitului, cât și rezistenței întâmpinate de către electroni la trecerea lor prin electrozii pilei de combustie. Cea mai mare parte a acestor pierderi este datorată rezistenței interne mari a electrolitului polimer solid folosit, acestea putând să fie reduse prin creșterea conductanței ionice a membranei polimerice folosite, cât și prin reducerea distanței dintre electrozii pilelor de combustie. O mică parte a pierderilor ohmice este datorată rezistenței interne a electrozilor folosiți în construcția pilelor de combustie. Numeroasele date experimentale confirmă faptul că pierderile ohmice observate pot să fie evaluate cu ajutorul legii lui Ohm (Duteanu et al., 2017).

$$\eta_{ohmic} = i \times R_{ohmic} = i \times (R_{ionic} + R_{electronic}) \quad 41$$

Suprapotențialul de concentrație se datorează existenței unui gradient de concentrație dintre concentrația reactanților din câmpul de curgere și zona de intersecție a celor trei faze (zona în care catalizatorul, electrolitul polimer solid și reactanții sunt în contact), zonă la nivelul căreia se desfășoară procesul electrochimic de oxidare și respectiv de reducere. Acest gradient de concentrație poate fi asociat cu următoarele procese:

- difuzia lentă a gazelor în interiorul electrozilor poroși;
- difuzia lentă a reactanților și a produșilor de reacție din masa sistemului în regiunea tri-fazică;
- diminuarea concentrației reactanților datorită prezenței produșilor de reacție;
- dizolvarea reactanților și respectiv a produșilor de reacție în electrolit (Oniciu, 1971, Mench, 2008e, Duteanu et al., 2017).

În cazul considerat al pilelor de combustie directă a hidrogenului, evacuarea produșilor de reacție din interiorul stratului catalitic este de cele mai multe ori procesul responsabil de apariția unor procese limitative, comparativ cu procesul de

alimentare cu combustibil și respectiv oxidant, datorită diferenței mari dintre coeficientul de difuzie pentru hidrogen și respectiv apă (EG&G Technical Services, 2004). În condițiile practice de funcționare (densități de curent ridicate, concentrație mică de combustibil), când cele două gaze sunt transportate la electrod numai prin difuzie, suprapotențialul de concentrație poate fi calculat pornind de la legea lui Fick, obținându-se:

$$\eta_{dif} = \frac{RT}{zF} \ln \left(1 - \frac{j}{j_{lim}} \right) \quad 3.18$$

Polarizarea totală observată la electrozii unei pile de combustie poate fi evaluată ca fiind suma dintre suprapotențialul de activare și respectiv supraotențialul de concentrație:

$$\eta_{anode} = \eta_{act,anod} + \eta_{conc,anod} \quad 42$$

$$\eta_{cathode} = \eta_{act,cathode} + \eta_{conc,cathode} \quad 43$$

Efectul de polarizare este reprezentat de deplasarea potențialului electrozilor și implicit a tensiunii pilei de combustie la o valoare diferită, atunci când aceasta furnizează curent electric în circuitul exterior.

$$E_{anod} = E_{anod} + \eta_{anod} \quad 44$$

$$E_{catod} = E_{catod} - |\eta_{catod}| \quad 45$$

Ceea ce permite determinarea valorii tensiunii debitate de către pila de combustie în circuitul exterior:

$$E_{cel} = E_{catod} - |\eta_{catod}| - (E_{anod} + \eta_{anod}) - iR \quad 46$$

$$E_{cel, I \neq 0} = E_{rev} - \sum |\eta| - iR \quad 47$$

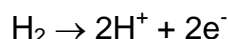
Ecuția 47 demonstrează faptul că în cazul sistemelor reale, atunci când acestea furnizează energie electrică în circuitul exterior, prin creșterea densității de curent se produce o scădere a tensiunii furnizate de către pila de combustie ca urmare a intensificării proceselor asociate cu pierderea de energie: polarizarea de activare, polarizarea de concentrație și respectiv polarizarea ohmică.

Pe baza acestei concluzii reiese că este necesar ca cercetările ulterioare să se concentreze pe minimizarea tuturor pierderilor interne ale sistemului, astfel încât, tensiunea furnizată de către pilele de combustie în condiții reale de funcționare să se apropie cât mai mult de valoarea reversibilă a sistemului.

I.2.5. Mecanismul procesului de oxidare a hidrogenului pe electrozi de platină

Pentru o mai bună înțelegere a problemelor care apar în timpul funcționării pilelor de combustie, și care sunt în principal responsabile de diminuarea eficienței acestor dispozitive în condiții reale de funcționare este important să înțelegem modul în care electronii sunt generați în pila de combustie.

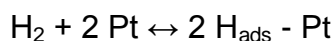
În cazul pilelor de combustie directă H_2 / O_2 , echipate cu electrolit polimer solid, straturile catalitice anodice și respectiv catodice sunt confecționate din catalizatori platinici. În astfel de dispozitive electrochimice este folosit drept combustibil hidrogenul pur. Atunci când hidrogenul gazos este alimentat la nivelul anodului, reacția de oxidare a hidrogenului în mediu acid poate fi scrisă astfel (Obradovic et al., 2012, Shao, 2011, Bao and Macdonald, 2007, Innocente and Angelo, 2006):



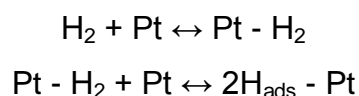
În vederea înțelegerii procesului de oxidare electrochimică a hidrogenului pe catalizatori de platină, acesta a fost intens studiat în ultimele decenii, când au fost propuse diferite mecanisme de desfășurare. Astăzi, mecanismul general acceptat pentru oxidarea hidrogenului în prezența catalizatorilor pe bază de Pt este mecanismul Tafel - Heyrovsky – Volmer (Innocente and Angelo, 2006, Obradovic et al., 2012, Shao, 2011), când oxidarea hidrogenului se produce conform următoarelor etape:

Etapa I (cunoscută ca fiind reacția Tafel - procesul reprezintă adsorbția atomilor de hidrogen pe suprafața catalizatorului platinic:

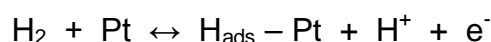
Reacția generală corespunzătoare etapei Tafel a mecanismului de oxidare electrochimică a hidrogenului este (Innocente and Angelo, 2006, Obradovic et al., 2012, Shao, 2011):



Datele experimentale obținute au confirmat faptul că reacția Tafel este un proces care decurge în două etape distincte. Astfel, în prima etapă a procesului o moleculă de hidrogen este adsorbită pe un atom de platină, urmată de desfășurarea celei de a doua etape, când molecula astfel adsorbită disociază, cu adsorbția fiecărui atom de hidrogen astfel obținut, pe câte un atom de platină (Mann and Thurgood, 2011), conform reacțiilor:



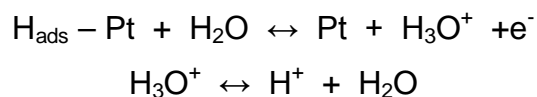
Etapa II (cunoscuta drept reacția Hyerovsky) (Innocente and Angelo, 2006, Obradovic et al., 2012). În această etapă, simultan cu adsorbția unui atom de hidrogen pe suprafața catalizatorului se produce și un proces electrochimic de oxidare a celui de al doilea atom din molecula de hidrogen, conform reacției:



Etapa III (reacția Volmer) (Innocente and Angelo, 2006, Obradovic et al., 2012, Shao, 2011, Mann and Thurgood, 2011) - proces în urma căruia se produce procesul electrochimic de oxidare a atomului de hidrogen adsorbit pe suprafața catalizatorului de platină simultan cu desorbția protonului astfel obținut. Reacția generală pentru etapa Volmer este (Innocente and Angelo, 2006, Obradovic et al., 2012, Shao, 2011):



În realitate, această reacție simplă se poate desfășura în două etape, în prima etapă atomul de hidrogen adsorbit pierde un electron simultan cu formarea unui ion hidroniu, iar în cea de a doua etapă, ionul hidroniu format disociază cu eliminarea unui proton (Mann and Thurgood, 2011):



În cazul mecanismului Tafel – Volmer, adsorbția disociativă a moleculei de hidrogen este urmată de oxidarea separată a fiecăruia dintre atomii de hidrogen adsorbiți, cu producerea a câte unui electron pentru fiecare dintre atomii de hidrogen. În cazul mecanismului Heyrovsky - Volmer, oxidarea electrochimică se produce simultan cu procesul de chemosorbție, care este urmat de o oxidare ulterioară a atomului de hidrogen adsorbit cu generarea unui electron (Innocente and Angelo, 2006, Obradovic et al., 2012).

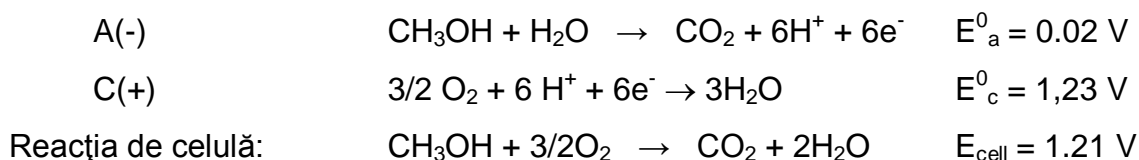
I.3. Pile de combustie directă a metanolului

Pilele de combustie directă a metanolului reprezintă un tip particular de pile de combustie echipate cu polimer electrolit solid, care utilizează drept combustibil metanolul. Principalul avantaj al acestor pile de combustie este reprezentat de faptul ca metanolul este ușor de transportat și utilizat, practic pentru furnizarea metanolului se poate utiliza infrastructura existentă, utilizată în prezent pentru distribuția produselor petroliere. Utilizarea metanolului în pilele de combustie elimină procesul intermediar de reformare a acestuia, utilizat pentru obținerea de hidrogen ce poate fi folosit ulterior pentru obținere de energie. Totuși, comparând DMFC cu H₂ / O₂ PEMFC, se poate spune ca DMFC are o eficiență mai mică, fiind capabilă să furnizeze densități de putere mai mici. Acest lucru se poate explica doar dacă se ține cont de cinetica diferită a reacției de electrod, ceea ce se traduce printr-o viteză de reacție scăzută, cât și prin faptul că în timpul furnizării de electricitate are loc și traversarea membranei de către metanol (Aricò et al., 2009, Aricò et al., 2001, Duteanu et al., 2017, Scott et al., 2008).

Prezența metanolului în compartimentul catodic produce o diminuare a performanțelor acestuia, datorită desfășurării simultane la nivelul catodului a două reacții concurențiale: reducerea oxigenului și reacția de oxidare a metanolului. Datele experimentale au permis determinarea faptului că procesul de traversare a membrane de către methanol devine un factor limitativ în cazul în care concentrația metanolului este mai mare de 2 M (Yu and Pickup, 2008, Duteanu et al., 2017, Scott

et al., 2008). O altă problemă majoră a acestei tehnologii este reprezentată de toxicitatea ridicată a vaporilor metanolului, ceea ce uneori poate să facă dificilă manipularea acestuia (Demirci, 2007, Yu and Pickup, 2008, Duteanu et al., 2017, Scott et al., 2008).

În timpul generării de energie electrică, la nivelul pilei de combustie se desfășoară următoarele reacții (Duteanu et al., 2017, Scott et al., 2008):



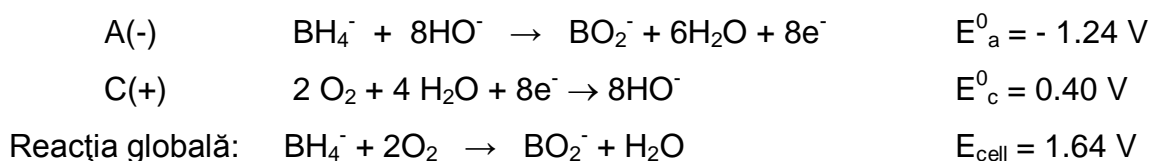
I.4. Pile de combustie directă a borohidruirii de sodiu

Pilele ce combustie directă a borohidruirii de sodiu fac parte ca și DMFC din aceeași categorie a PEMFC-urilor. Ele au fost dezvoltate pentru prima dată de către Indig și Snyder în anii 1960 (Duteanu et al., 2017, Indig and Snyder, 1962). Acest lucru a fost posibil întrucât borohidruira de sodiu are o densitate energetică mare, ceea ce face ca aceasta să reprezinte un potențial combustibil pentru electro-oxidare directă în DBFC (Boyaci San et al., 2014, Duteanu et al., 2017, Duteanu et al., 2008, Duteanu et al., 2007). Principalul avantaj al acestor sisteme este reprezentat de faptul că produșii obținuți în urma oxidării anodice a borohidruirii de sodiu nu sunt toxici și nu afectează mediul înconjurător (Bayatsarmadi et al., 2016, Indig and Snyder, 1962, Duteanu et al., 2017, Duteanu et al., 2008, Duteanu et al., 2007) În același timp, un avantaj major al acestei noi clase de pile de combustie este reprezentată de posibilitatea utilizării unui combustibil solid, stabil, ușor de depozitat și respectiv de transportat (Yi et al., 2015, Duteanu et al., 2017, Duteanu et al., 2008, Duteanu et al., 2007).

De asemenea, în urma oxidării anodice a borohidruirii de sodiu nu se produce CO_2 , și nici activitatea catalitică a stratului catalitic anodic nu este afectată de prezență intermediarilor de tip CO rezultați în cazul oxidării catalitice a altor molecule organice (Bayatsarmadi et al., 2016, Yi et al., 2015, Duteanu et al., 2017, Duteanu et al., 2008, Duteanu et al., 2007).

O posibilă limitare a DBFC este reprezentată de faptul că acestea necesită utilizarea unor soluții puternic alcaline, $\text{pH} > 12$, deoarece borohidrua de sodiu nu este stabilă în mediu acid, deoarece hidrolizează (Bayatsarmadi et al., 2016, Boyaci San et al., 2014, Yi et al., 2015, Duteanu et al., 2017, Duteanu et al., 2008, Duteanu et al., 2007) ceea ce echivalează cu pierderea unei părți din combustibil.

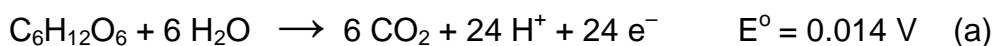
În cazul în care oxigenul este folosit drept oxidant, reacțiile de electrod și respectiv reacția globală de celulă se pot scrie (Duteanu et al., 2017, Duteanu et al., 2008, Duteanu et al., 2007):



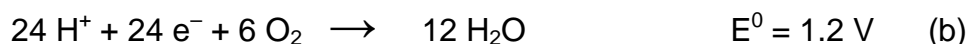
Comparând tensiunea de circuit deschis a acestor pile de combustie se poate constata că DBFC prezintă cea mai ridicată valoare, deci este de așteptat ca acest tip de pile de combustie să aibă un grad ridicat de utilizare.

I.5. Pile de combustie microbiale

O categorie aparte de PEMFC este reprezentată de către pilele de combustie biologice care utilizează catalizatori de natură biologică în vederea conversiei energiei chimice în energie electrică. Pilele de combustie echipate cu catalizatori biologici funcționează după același principiu ca și pilele de combustie clasice, și în acest caz combustibilul este alimentat în mod continuu la nivelul anodului, în timp ce oxidantul este alimentat continuu la nivelul catodului. Deosebirea față de sistemele clasice este datorată faptului că în BFC se folosesc drept combustibil molecule organice cu masă moleculară mare. Spre exemplu la nivelul anodului este oxidată glucoza:



În timp ce la nivelul catodului poate să fie redus oxigenul:



Ca rezultat al desfășurării semi-reacției anodice este produs un flux de electroni care sunt preluați de la locul producerii și conduși în circuitul exterior, concomitent cu obținerea unui flux de protoni, care sunt preluați și transportați în interiorul pilei de combustie. Fluxul de electroni ca și fluxul de protoni, sunt conduse la nivelul catodului unde participă în continuare la desfășurarea reacției catodice de reducere a oxigenului.

Potențialele electrochimice teoretice asociate desfășurării celor două semi-reacții de electrod sunt similare celor asociate semi-reacțiilor desfășurate în sistemele clasice (Zhang et al., 2010, Fischer, 1986, Scott et al., 2012). Putem spune că singura deosebire între pilele de combustie clasice și cele microbiale este reprezentată de utilizarea biocatalizatorilor.

Pe baza biocatalizatorului utilizat se disting două tipuri diferite de pile de combustie biologice: pile de combustie microbiale și respectiv pile de combustie enzimatică. Deosebirea între aceste două categorii este dată de faptul ca pilele de combustie microbiale folosesc microorganisme existente în natură, în timp ce pilele de combustie enzimatică folosesc enzime izolate și purificate ca și catalizator specific (Cracknell et al., 2008, Liu and Dong, 2007, Potter, 1911, Ramanavicius et al., 2005, Scott et al., 2012, DelDuca et al., 1963, Rohrback et al., 1962, Yao et al., 1969).

Din punct de vedere al modului de funcționare, pilele de combustie biologice pot să fie împărțite în două clase distincte:

1.- Biocatalizatorul este responsabil de producerea combustibilului pentru pila de combustie, ca urmare a desfășurării unui proces metabolic. Deci, în acest tip de pilă de combustie, biocatalizatorul nu este implicat direct în generarea energiei electrice, care este produsă de către o pila de combustie convențională.

De exemplu, biocatalizatorul realizează conversia substratului organic în hidrogen ca urmare a desfășurării unui proces fermentativ, prin utilizarea unui sistem multienzimă și respectiv a unor bacterii producătoare de hidrogen. Hidrogenul, astfel produs, este ulterior alimentat într-o pila de combustie clasică, echipată cu electrozi confecționați din metale platinice (Scott et al., 2012).

În aceste pile de combustie, biocatalizatorii sunt reprezentați de enzime care nu sunt implicate direct în desfășurarea proceselor de oxido – reducere responsabile de producerea energiei electrice, ele participând la desfășurarea unor transformări biocatalitice sau a unor procese metabolice. A fost realizat un număr mare de studii care au pus în evidență posibilitatea utilizării hidrogenazei pentru obținerea de hidrogen din glucoză, hidrogen care ulterior poate fi folosit drept combustibil într-o pilă de combustie clasică (Mertens and Liese, 2004, Scott et al., 2012, Woodward et al., 1996).

2.- Biocatalizatorul participă în mod direct la desfășurarea procesului anodic de oxidare a combustibilului, fiind responsabil de transferul de electroni dintre combustibil și anod.

În aceste sisteme biocatalizatorul utilizat pentru construcția stratului catalitic anodic, participă în mod direct la procesul de oxidare anodică, realizând oxidarea materiei organice cu producerea de electroni, care sunt transferați din lanțul respirator al microorganismelor către materialul anodului. La nivelul catodului, un alt tip de microorganisme, microbi sau enzime, este folosit pentru construcția stratului catalitic responsabil de desfășurarea procesului de reducere acceptând electronii, similar straturilor catalitice utilizate în construcția pililor de combustie clasice. Performanța acestor bio-sisteme utilizate pentru conversia directă a energiei chimice în energie electrică este determinată în principal de activitatea bio-catalizatorilor utilizați pentru construcția sistemelor (Scott et al., 2012).

Comparând pilele de combustie biologice cu sistemele clasice, putem spune ca sistemele biologice sunt mult mai ecologice. Spre deosebire de pilele clasice, care în cele mai multe cazuri folosesc drept combustibil hidrogenul, și care de obicei necesită condiții specifice de pH sau temperatură pentru obținerea performanțelor maxime, pilele de combustie microbiene utilizează materie organică rezultată în urma desfășurării proceselor metabolice, sau utilizează donori organici de electroni folosiți în procesele de creștere ca și combustibil pentru generarea de electricitate.

Un alt avantaj al pililor de combustie biologice este reprezentat de faptul că acestea funcționează la temperatura ambiantă, cât și la o valoare neutră a pH-ului. Microbii prezintă un avantaj major comparativ cu enzimele, întrucât ei sunt capabili să oxideze un număr foarte mare de substraturi organice diferite și în același timp nu

sunt așa de sensibili la otrăvire sau la pierderea activității catalitice în condiții normale de utilizare (Erable et al., 2010, Ghadge et al., 2014, Ghangrekar et al., 2010b, Scott et al., 2012).

Enzimele sunt recunoscute pentru activitatea catalitică cu specificitate ridicată în timpul desfășurării proceselor biologice. În decursul ultimelor decenii, interesul în vederea dezvoltării dispozitivelor bio-electronice, ca de exemplu pile de combustie sau senzori, a apărut ca urmare a creșterii numărului de dispozitive medicale implantabile utilizate în monitorizarea stării de sănătate. Majoritatea aplicațiilor practice au drept scop dezvoltarea de biosenzori utilizați în monitorizarea modificărilor diferitelor substanțe cu activitate specifică în organismele umane, cum ar fi de exemplu senzori pentru glucoză în cazul pacienților bolnavi de diabet (Heller, 1999, Rigla et al., 2008, Scott et al., 2012), sau ca *in vivo*, bio-pile de combustie utilizate ca surse de energie pentru diferite dispozitive implantabile (Barton et al., 2004, Heller, 2004, Itamar, 2009, Scott et al., 2012).

Tehnologia cu cel mai mare succes comercial este reprezentată de către senzorii electrochimici utilizați pentru determinarea cantității de glucoză din sânge, biosenzori care sunt utilizați datorită simplității, flexibilității și costului scăzut al transductorilor electrochimici. De asemenea, enzimele au fost utilizate în construcția unor senzori folosiți pentru monitorizarea diferiților poluanți existenți în mediul înconjurător (Cai and Zheng, 2013, Liu et al., 2008b, Scott et al., 2012, Suwansa-Ard et al., 2005, Tizzard and Lloyd-Jones, 2007, Varanasi et al., 2015, Waller et al., 2014, Zhang et al., 2013). Dispozitivele mobile, ca de exemplu laptop-urile, telefoanele mobile, mp3 player-ele reprezintă noi domenii în care se pot utiliza ca surse de energie pilele de combustie enzimatică (Duteanu et al., 2010b, Scott et al., 2012), spre exemplu Sony a dezvoltat o biopilă de combustie enzimatică care utilizează zahărul drept combustibil pentru alimentarea cu energie electrică a unui walkman (Sony, 2007).

În figura 6 este reprezentată schematic o bio-pilă de combustie care funcționează în interiorul unui vas de sânge și care utilizează drept combustibil glucoza, iar ca reducător oxigenul dizolvat din sânge (Scott et al., 2012):

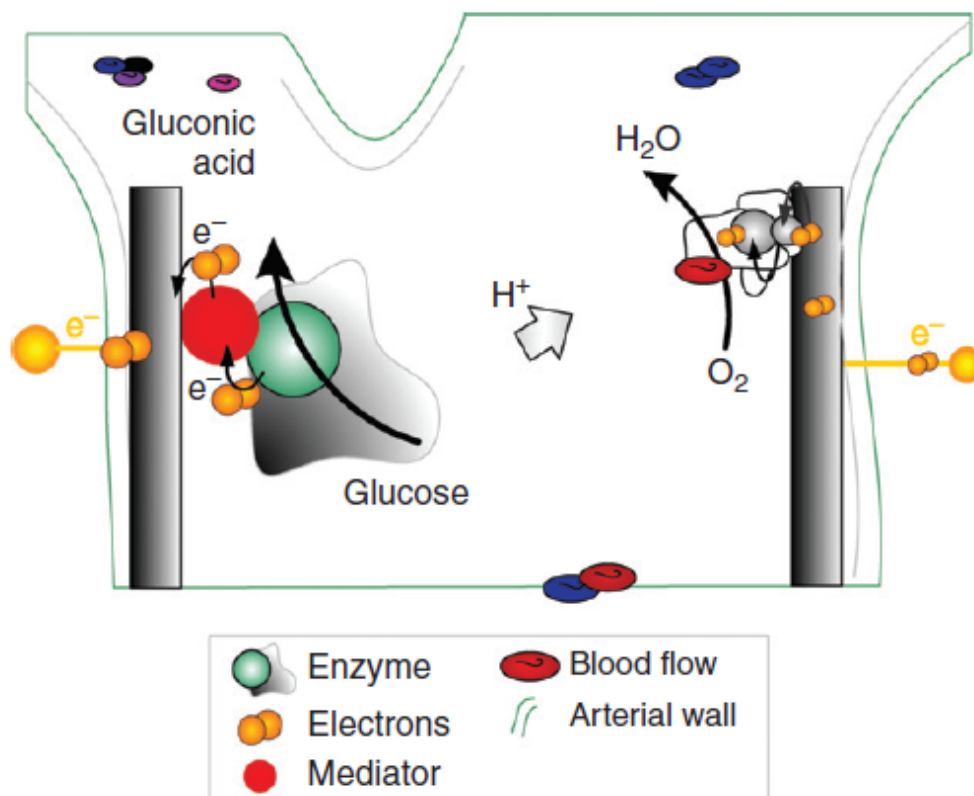


Figura 6 – Reprezentarea schematică a unei bio-pile de combustie care funcționează în interiorul unui vas de sânge.

I.5.1. Pile de combustie enzimatică

Pilele de combustie enzimatică au fost dezvoltate pentru prima dată în anii 1960 (Scott et al., 2012, Yahiro et al., 1964), dar din punct de vedere practic dezvoltarea pilelor de combustie enzimatică este doar la începuturi, comparativ cu pilele de combustie convenționale, datorită stabilității cât și a performanțelor scăzute a acestor dispozitive. Cheia dezvoltării ulterioare a acestora este reprezentată de realizarea unor electrozi cu activitate biocatalitică, modificați cu enzime.

În ultimii ani au fost întreprinse numeroase cercetări în vederea dezvoltării de electrozi enzimatici pentru utilizare în bio-pile de combustie și respectiv în biosenzori; astfel au fost întreprinse cercetări în vederea înțelegerii mecanismelor enzimatică de reacție (Gallaway and Calabrese Barton, 2008, Rusling and Ito, 1991,

Scott et al., 2012), dezvoltarea de noi biomateriale (Ishikawa et al., 2006, Katz et al., 2004, Konno et al., 2004, Nishizawa et al., 2008, Scott et al., 2012), enzime modificate (Chen et al., 1997, Degani and Heller, 1988, Scott et al., 2012, Willner et al., 1996, Xiao et al., 2003, Yu and Sundmacher, 2007, Zhu et al., 2006), metode de imobilizare a enzimelor (GOODING J. Justin 2001, Kudo et al., 2008, Moehlenbrock and Minteer, 2008, Raitman et al., 2002, Scott et al., 2012, Zhang et al., 2004), structura electrozilor enzimatici (Cooney et al., 1996, Scott et al., 2012), ale căror rezultate au fost raportate în literatura de specialitate.

Tipuri de enzime capabile să transfere electroni într-un circuit exterior.

Enzimele redox pot să fie împărțite în trei grupuri diferite funcție de poziția centrului activ al enzimei, cât și de metoda prin care se realizează transferul electronului între aceasta și electrod (figura 7) (Bullen et al., 2006, Heller, 1992, Scott et al., 2012)

- a) Enzime cu centrul redox pe bază de nicotinamide adenine dinucleotide (NADH / NAD⁺) sau nicotinamide adenine dinucleotide fosfat (NADPH / NADP⁺), care în marea majoritate a cazurilor sunt slab legate de partea proteică a enzimei. Două dintre enzimele care aparțin acestui grup sunt glucoz-dehidrogenaza și respectiv alcool-dehidrogenaza.
- b) Enzime în cazul cărora centrul redox este localizat convenabil la sau aproape de periferia părții proteice a enzimei. Din această categorie fac parte peroxidazele, laccazele. Peroxidazele, ca de exemplu peroxidaza obținută din rădăcină de hrean sau cytochrome c peroxidaza sunt utilizate frecvent în reacțiile enzimatiche sau în analizele imunologice.
- c) Enzime cu un centru redox puternic legat situat în centrul părții proteice a enzimei. Din această categorie cea mai studiată este glucoz-oxidaza, care printre aplicațiile particulare are și utilizarea ei în senzorii pentru glucoză sau în bio-pile de combustie (Scott et al., 2012)

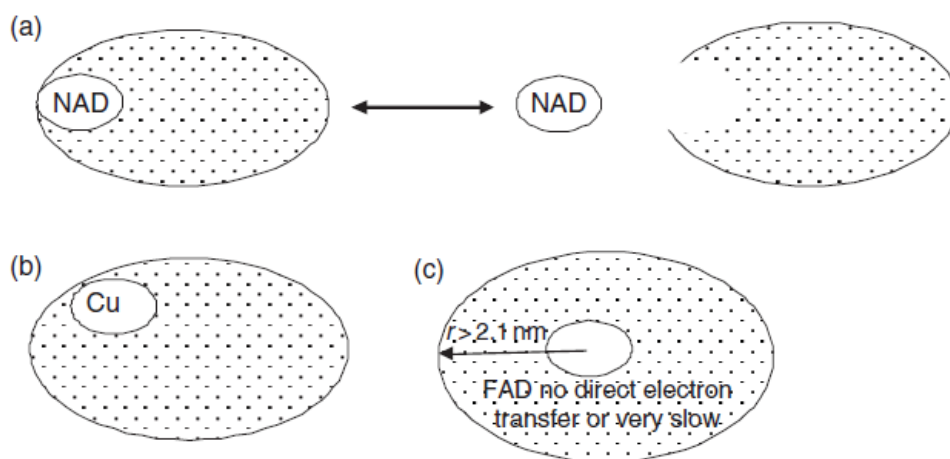


Figura 7 – Tipuri de enzime grupate pe baza localizării centrului activ. a) centru activ difuziv, b) centru activ localizat la periferia enzimei, c) centru activ puternic legat situat în centrul enzimei (Scott et al., 2012)

Enzimele din primul grup (a) sunt capabile să transfere electronii direct între centrul redox activ al enzimei și suprafața electrozudului. În cazul celui de al doilea grup (b) factorul cheie în vederea transferului direct al electronilor este reprezentat de orientarea enzimelor pe suprafața electrozudului, ceea ce poate să afecteze activitatea enzimatică. În cazul celui de al treilea grup de enzime (c), se poate spune că acestea nu sunt capabile să transfere direct electronul între centrul activ al enzimei și suprafața electrozudului datorită distanței mari între centrul activ și suprafața electrozudului (Scott et al., 2012). În acest din urmă caz al enzimelor care au centrul activ situat adânc în interiorul proteinei enzimatică, comunicarea directă cu suprafața electrozudului poate să fie stabilită prin utilizarea unui mediator. Aceste molecule donoare sau acceptoare de electroni artificiale pot să fie acceptate de multe dintre enzimele redox în locul substanțelor oxidante sau reducătoare naturale. Aceste tipuri de enzime prezintă o varietate ridicată de structuri și respectiv proprietăți, ceea ce se traduce printr-o varietate de potențiale redox. În figura 8 este reprezentat schematic principiul de funcționare al transferului de electroni mediat în bio-pilele de combustie enzimatică. Este clar că în cazul unor astfel de pile de combustie performanța este dependentă atât de proprietățile și activitatea enzimei cât și de proprietățile și respectiv activitatea moleculelor de mediator folosite (Scott et al., 2012, Heller, 1992)

Moleculele de mediator acționează ca un schimbător de electroni bazat pe un mecanism de difuzie. Penetrarea difuzională a moleculei de mediator oxidată sau redusă în interiorul moleculei proteice a enzimei poate să reducă distanța de transfer dintre centrul activ al moleculei și suprafața electrodului (Heller, 1992, Katz, 2003, Logan, 2008, Scott et al., 2012). Spre exemplu în cazul glocoz-oxidazei unii dintre cei mai des utilizați mediatori sunt derivații ferocenului. Enzimele cu fir prezintă o moleculă de mediator legată covalent de molecula enzimei care este capabilă să asigure un transfer al electronilor au fost dezvoltate de Degani și Heller (Degani and Heller, 1987). De asemenea ca și mediatori pentru glucoz-oxidază au mai fost folosite moleculele de benzo-quinonă (Bohmhammel et al., 1993a, Bohmhammel et al., 1993b), hydroquinonă (Tamaki et al., 2007), piroloquinolin-quinonă (Scott et al., 2012).

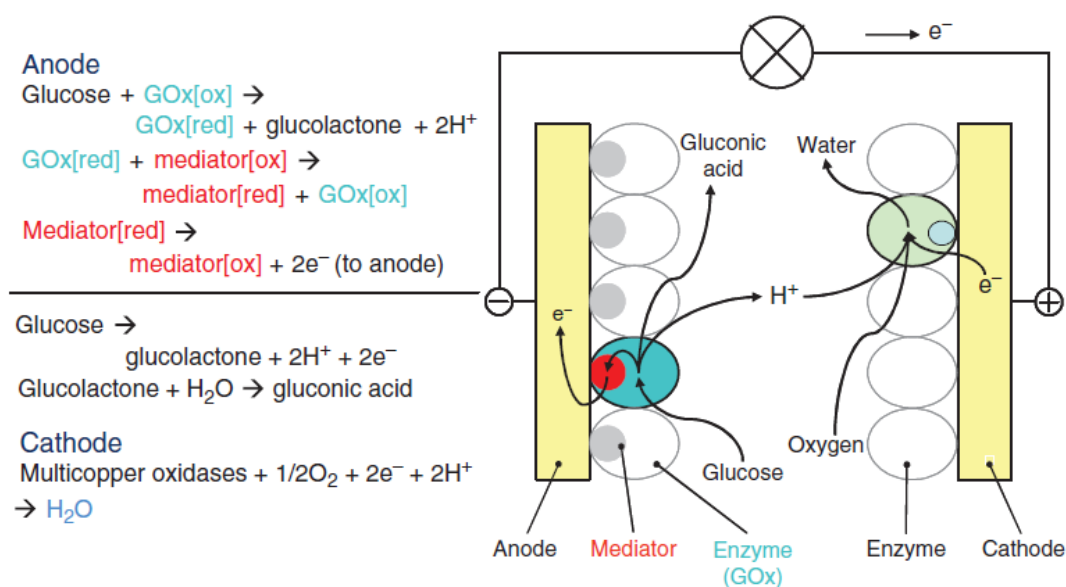


Figura 8 – Reprezentarea schematică a principiului de funcționare a transferului mediat de electroni în bio-pile de combustie enzimatică.

a. Electrozi pe bază de enzime

Buna funcționare a electrozilor cu straturi catalitice construite pe bază de enzime se datorează, atât proprietăților chimice, cât și fizice ale enzimelor

imobilizate în stratul catalitic. Metodele de imobilizare a enzimelor pot fi de natură fizică sau de natură chimică. Astfel, metodele fizice de imobilizare a enzimelor sunt:

a.- includere în gel – în această metodă enzimele sunt prinse într-o matrice din gel, ca de exemplu într-o matrice de tipul gelatinei, a poliacrilamidei, sau chiar în sisteme de tipul tuburilor pentru dializă (Schumacher et al., 1994).

b.- adsorbția – adsorbția enzimei pe suprafața electrodului este o metodă relativ simplă care nu implică utilizarea unor reactivi suplimentari și se bazează pe existența unei legături slabe între enzimă și suprafața electrodului. Electrozii enzimatici care utilizează Ni-Fe hidrogenază, cât și lacază, utilizați în construcția pilelor de combustie biologice au fost preparați prin adsorbția enzimelor pe suprafața grafitului de către Vincent și colab. (Scott et al., 2012, Vincent et al., 2005). Prin utilizarea acestor electrozi a fost obținută o oxidare rapidă a hidrogenului de către hidrogenază care a fost complet neafectată de prezența monoxidului de carbon. De asemenea a fost observat faptul că această reacție de oxidare a fost parțial inhibată de prezența oxigenului.

Metodele chimice de imobilizare a enzimelor reprezintă principalele soluții utilizate pentru fabricarea electrozilor enzimatici utilizați în construcția pilelor de combustie enzimatică. Aceste metode includ imobilizarea covalentă a enzimelor, respectiv imobilizarea enzimelor în matrici polimerice.

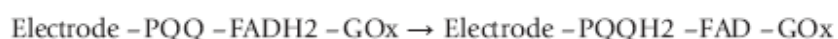
Electrozii enzimatici cu structură stratificată sunt obținuți prin imobilizare covalentă a enzimelor. Această tehnică conduce la imobilizarea ireversibilă, când se obține un produs stabil. Cele mai utilizate materiale sunt reprezentate de metalele nobile și respectiv de către materialele carbonice. Electrozii enzimatici astfel obținuți au în majoritatea cazurilor structură stratificată datorită existenței legăturilor covalente, cu enzimele imobilizate pe suprafața electrodului sub formă de monostraturi autoasamblate sau sub formă de structuri 3D de tip strat cu strat, structuri care conțin legați și mediatorii responsabili de transferul electronilor din centru responsabil cu oxidarea materiei organice situat la nivelul enzimei către suprafața electrodului.

Katz și Willner au dezvoltat o metodă prin care se poate desfășura procesul de transfer al electronilor între centrul activ al enzimei și suprafața electrodului, utilizând o variantă care implică reconstrucția enzimei cu nitro-spiropiran modificat și flavin-

adenim dinucleotidă modificată cu 2-aminoetil (FAD) (Scott et al., 2012). Utilizând această tehnică au fost obținute pile de combustie echipate cu ambii electrozi de natură enzimatică în care substratul utilizat a fost confecționat din aur. Reacția anodică a fost reprezentată de oxidarea glucozei, utilizând glucozoxidaza reconstituită conectată cu un mono strat de pirochinoloin chinonă (PQQ) care acționează ca și mediator, în timp ce procesul catodic a fost reprezentat de reducerea peroxidului de hidrogen cu ajutorul microperoxidazei. Sistemul astfel construit a fost capabil să furnizeze o tensiune de echilibru de 310 mV și o densitate de putere de aproximativ $160 \mu\text{W}\cdot\text{cm}^{-2}$ (Scott et al., 2012).

Pe suprafața anodului, glucoza a fost întâi supusă procesului de oxidare de către glucoz-oxidaza reconstituită când este produs acid gluconic simultan cu generarea a doi electroni. Co-factorul FAD existent la nivelul stratului enzimatic preia cei doi electroni fiind redus simultan la FADH_2

În etapa următoare FADH_2 este oxidat de către PQQ, eliberând atât cei doi electroni cât și atomii de hidrogen sub formă de protoni, ceea ce conduce la regenerarea activității glucozoxidazei. PQQ acceptă atât cei doi electroni cât și protonii, trecând în forma redusă PQQH_2 . Ulterior se produce oxidarea PQQH_2 pe suprafața electrodului cu eliberarea celor doi electroni, cât și a celor doi protoni. Practic, acest proces poate să fie descris, utilizând ecuațiile următoare:



Electrozii enzimatici de tip SAM (monostraturi auto asamblate) (Felgenhauer et al., 2003, Kawaguchi et al., 2003, Li et al., 2003, Scott et al., 2012) au fost fabricați, utilizând grupe tiolice atașate de suprafațe unor electrozi din aur. Acești electrozi se caracterizează prin activitate biospecifică pentru lactate dehidrogenază utilizată în procesul de oxidare electro-enzimatică a lactatului (Schlereth and Kooyman, 1997, Scott et al., 2012). Gooding și colab., Sato și colab., Dong și colab. au reușit imobilizarea covalentă a proteinelor redox, enzimelor, fosfolipidelor pe suprafața electrozilor de tip SAM obținuți prin atașarea acidului 3-mercapto propionic pe suprafața unui substrat confecționat din aur (Scott et al., 2012).

Electrozii enzimatici cu structură multi strat au fost confecționați prin folosirea de mono și respectiv bi-enzime utilizate pentru recunoaștere moleculară, cât și pentru generarea de semnale electrice. Calvo și colab. au confecționat electrozi multistrat, utilizând suprastructuri moleculare compuse din straturi alternative de enzime încărcate negativ și respectiv straturi cationice confecționate dintr-un polielectrolit cationic. În aceste suprastructuri moleculare glucoz-oxidaza, lactat-oxidaza, și peroxidaza de soia au fost conectat electric cu substratul metalic, prin intermediul poli-alilaminei cu $\text{Os}(\text{bpy})_2\text{ClPyCOH}^+$ atașate covalent în structuri spațiale organizate. Zang și colab. au confecționat electrozi enzimatici multi strat prin depunerea glucoz-oxidazei și respectiv a poli-alilaminei. Obținerea electrozilor enzimatici a fost confirmată prin teste de spectrometrie de impedanță electrochimică. Electrozii astfel obținuți au prezentat o activitate catalitică foarte bună pentru procesul de oxidare a glucozei, utilizând un mediator pentru transferul electronilor. Pe baza semnalelor voltametrice obținute s-a ajuns la concluzia că gradul de acoperire a suprafeței electrodului cu enzimă prezintă o dependență liniară cu numărul de straturi Gox/PAA (glucoz oxidază / poli alilamină), ceea ce sugerează faptul că performanța electrodului poate să fie controlată printr-un control strict al numărului de bi-straturi atașate pe suprafața electrodului metalic (Scott et al., 2012).

Electrozi enzimatici cu matrice polimerică

Cu toate că electrozii enzimatici cu structură stratificată au prezentat un transfer electronic eficient în diverse aplicații, aceștia prezintă totuși anumite limitări și anume:

- în primul rând cantitatea de enzimă immobilizată pe suprafața electrodului este limitată datorită existenței unui singur strat de enzimă legat covalent pe suprafața electrodului.

- în cel de al doilea rând, simultan cu creșterea numărului de straturi enzimatică immobilizate pe suprafața electrodului se produce o creștere a rezistenței interne a sistemului, creștere care afectează transferul de electroni.

- de asemenea, activitatea catalitică a electrodului este puternic influențată de orientarea enzimelor și a moleculelor de mediator pe suprafața electrodului.

O soluție care poate să ajute la eliminarea parțială, sau chiar totală a acestor limitări este reprezentată de către polimerii conductori. În momentul de față polimerii conductori de tipul polipirolului și respectiv polianilinei sunt utilizați în mod curent pentru producerea de electrozi enzimatici. Polipirolul este utilizat în construcția senzorilor bioanalitici, întrucât prezintă proprietăți care facilitează transferul de electroni săi în același timp previne apariția unor interacții electrochimice nedorite. Electrozii enzimatici pe bază de polipirol sunt confecționați prin polimerizarea electrochimică a pirolului, când enzimele sunt prinse în structura polimerului ca și dopanți, simultan putându-se realiza funcționalizarea polipirolului prin adăugarea de grupe pendante cationice, ca de exemplu complexul tris – bipiridil rutheniu, care ușurează transferul de electroni.

Procesul are loc în două etape, astfel, în prima etapă se realizează adsorpția amestecului enzimă monomer pirolic pe suprafața electrodului, urmată de electropolimerizare. Diferite tipuri de electrozi pe bază de enzime încapsulate în straturi polipirolice au fost obținute în decursul timpului, astfel în figura 9 este prezentată micrografia și respectiv microscopia de forță atomică a unui electrod confecționat cu ajutorul unui film de polipirol, conținând imobilizate molecule de glucoz-oxidază modificate cu ferocen (Scott et al., 2012).

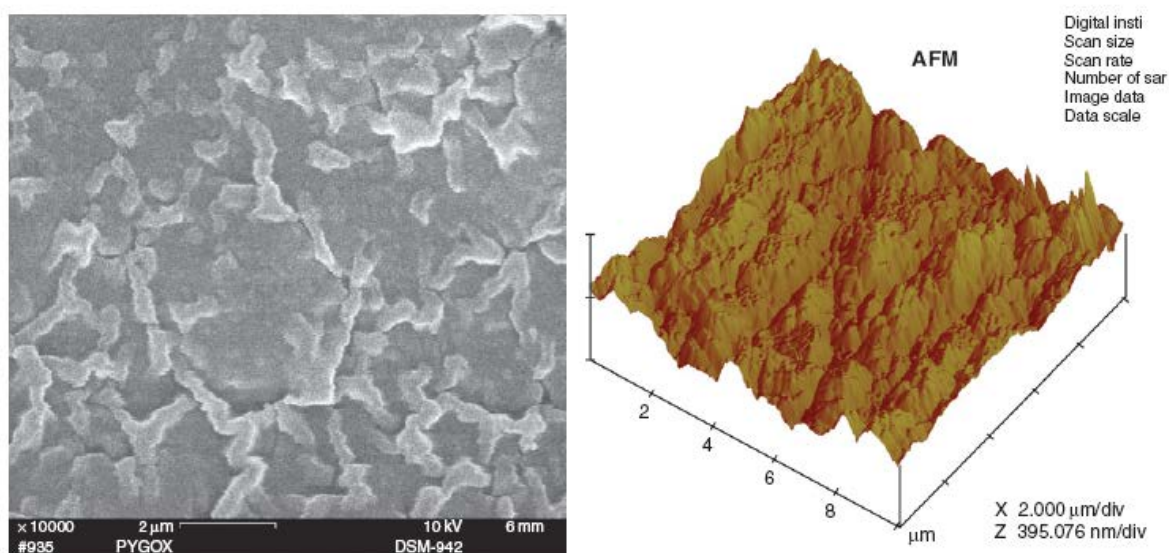


Figura 9 – Micrografia SEM și microscopia de forță atomică a electrozilor conținând straturi de polipirol

Un alt polimer conductor utilizat în construcția electrozilor enzimatici este reprezentat de către polianilină. Astfel Cooper și Hall au realizat un model de electrod conținând enzimă – mediator – polimer conductor, utilizând un sistem bazat pe benzoquinonă – polianilina (Sato and Mizutani, 1997, Scott et al., 2012), care sunt capabile să genereze densități de curent ridicate (Cooper and Hall, 1993). Oxidarea glucozei și respectiv a lactatului procese catalizate de către catalizatori biologici a fost studiată de către Raitman și colab. (Raitman, 2002) pe electrozi enzimatici, conținând enzime reducătoare immobilizate cu ajutorul unor filme de PANI / poli acid acrilic. Selectivitatea crescută și respectiv stabilitatea ridicată a senzorilor pentru glucoză a fost obținută prin polimerizarea electrochimică in-situ a unor filme compozite de PANI – poliacrilonitril (Shi et al., 2004).

În vederea stabilirii unui bun transfer între centrul activ al enzimei și suprafața electrodului, concomitent cu obținerea unor structuri capabile să realizeze imobilizarea enzimelor au fost dezvoltate noi clase de mediatori polimerici cu aplicabilitate în confecționarea electrozilor enzimatici. În momentul de față cel mai utilizat și în același timp cel mai studiat mediator este reprezentat de către polimerii pe baza de osmiu. Senzorii comerciali utilizați pentru monitorizarea glucozei sunt în marea majoritate senzori care conțin drept mediatori polimeri pe bază de osmiu pentru fabricarea electrozilor enzimatici. Principalul avantaj al acestor polimeri este reprezentat de faptul că aceștia prezintă ferestre de potențial largi pentru diferite tipuri de derivați obținuți în urma desfășurării diferitelor reacții redox, rată de transfer a electronilor ridicată, corelată cu o foarte bună stabilitate chimică a sistemului (Heller, 1992, Heller, 2004, Barton et al., 2001b, Barton et al., 2001a, Kang et al., 2006, Kim et al., 2004, Mano et al., 2003a, Mano et al., 2002, Mano et al., 2004, Mano et al., 2003b, Scott et al., 2012).

În cazul dispozitivelor implantabile există anumite îngrijorări în ceea ce privește posibila difuzie a compușilor pe bază de osmiu în celulele înconjurătoare, datorită toxicității crescute a osmiului. O altă problemă majoră a acestor dispozitive este reprezentată de biocompatibilitatea lor. Acest lucru se poate obține prin utilizarea unor biopolimeri care să simuleze existența membranei celulare, în acest fel fiind limitată adeziunea celulelor din sânge pe suprafața dispozitivului, ceea ce

echivalează cu minimizarea coagulării sângelui, ceea ce s-ar traduce prin blocarea dispozitivului aflat în contact cu sângele uman (Nakabayashi and Williams, 2003). A fost demonstrată posibilitatea introducerii de proprietăți redox polimerilor fosfolipidici în vederea obținerii de electrozi enzimatici pentru dispozitivele implantabile (Scott et al., 2012, Yu et al., 2010).

b. Performanța pilelor de combustie enzimaticice

Una dintre primele pile de combustie enzimaticice a fost construită de către Willner și Katz care au utilizat drept anod un electrod de Au funcționalizat cu un mono strat de PQQ, iar ca și catod un electrod de Au modificat cu microperoxidază 11 (Willner et al., 1998, Scott et al., 2012). În această pilă de combustie drept combustibil a fost folosit 1,4 dihidronicotin amidă adenin dinucleotidă, în timp ce drept oxidant a fost folosită apa oxigenată. Sistemul astfel obținut a permis obținerea unui potențial reversibil cu valoarea de 320 mV și o densitate de curent de scurt circuit cu valoare de $30 \mu\text{A cm}^{-2}$. Puterea maximă furnizată de către această pilă de combustie a fost de $8 \mu\text{W}$, în cazul în care la bornele acesteia a fost legată o rezistență cu valoarea de $3 \text{k}\Omega$.

O altă pilă de combustie dezvoltată de către Willner și Kratz utiliza glucoza drept combustibil și oxigenul pur drept oxidant, fără a avea o separare netă între compartimentul anodic și cel catodic. Catalizatorul anodic era constituit dintr-un monostrat de glucoz-oxidază reconstituită, în timp ce catalizatorul catodic a fost confecționat dintr-un cuplu citocrom c / citocrom oxidază reconstituit. Sistemul astfel construit a permis obținerea unui potențial de circuit deschis cu valoarea de 110 mV și a unei puteri maxime de $4 \mu\text{W}$ (Scott et al., 2012).

Mano și colab. au dezvoltat o bio pila de combustie glucoză oxigen mininaturală, utilizând polimeri pe bază de osmiu în construcția anodului și respectiv bilirubin-oxidază pentru construirea stratului catalitic catodic. Mini-pila astfel obținută a debitat o tensiune de 600 mV, și respectiv o putere maximă de $4.8 \mu\text{W}\cdot\text{mm}^{-2}$ în cazul în care utiliza drept electrolit o soluție tampon cu $\text{pH} = 7$ la o temperatură de $37,5^\circ\text{C}$ (Mano et al., 2004).

În același timp s-a încercat utilizarea sucruilor de fructe, cum ar fi sucurile de portocale, struguri și banane, drept potențiali combustibil pentru bio-pile de combustie fără membrană. Astfel de sisteme au fost confecționate, utilizând glucoz-oxidaza drept strat catalitic anodic și respectiv lactaza drept strat catalitic catodic, în timp ce pe post de mediator pentru ambele procese a fost utilizat 1,1'-dicarboxiferocenu. În cazul în care în locul glucozei a fost folosit drept combustibil sucul de struguri, pila a permis obținerea unei tensiuni de echilibru cu valoarea de 191 mV, și a unei densități de curent de $146,3 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$; utilizarea sucului de banană a permis obținerea unei tensiuni cu valoarea de 202 mV, și a unei densități de curent cu valoare de $175,6 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$, valori care sunt similare valorilor obținute în cazul utilizării glucozei drept combustibil. Utilizarea sucului de portocale a permis însă obținerea unor valori duble ale tensiunii și respectiv densității de curent, o astfel de pilă de combustie putând genera o densitate de putere maximă de $28,4 \mu\text{W}\cdot\text{cm}^{-2}$ (Scott et al., 2012).

În cazul dispozitivelor medicale implantabile este necesară dezvoltarea de mediatori netoxici. Astfel, în cadrul universității din Kzoto a fost dezvoltată o pilă de combustie care utiliza un mediator pe bază de poli-L-lisină modificată cu vitamina K3 – PLL-VK3 - pentru procesul catalitic de oxidare a NADH de către diaphorase - Dp. Sistemul astfel obținut a permis furnizarea unui curent de aproximativ $2 \text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ în cazul în care celula electrochimică conținea o soluție cu concentrația de 30 mM glucoză, 1 mM NAD(+) într-un buffer fosfatic cu pH = 7.

În cazul unei bio-pile de combustie al cărui catod a fost construit din platină acoperită cu poli-dimetil-siloxan a fost obținută o densitate maximă de putere de $32 \mu\text{W}\cdot\text{cm}^{-2}$, corespunzătoare unei tensiuni a pilei de combustie de 290 mV, în cazul în care pila era alimentată cu o soluție cu pH = 7, conținând 5 mM glucoză și 1 mM NAD(+), cu o viteză de curgere de $1 \text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ (Scott et al., 2012).

În afară de glucoză, bio-pilele de combustie enzimatică sunt capabile să utilizeze drept combustibil alcoolii, cum ar fi etanolul sau glicerolul.

Nanomaterialele pe bază de carbon, ca de exemplu fibrele de carbon sau nanotuburile de carbon, au fost utilizate în dezvoltarea pilelor de combustie enzimatică, în principal datorită bunelor proprietăți conductoare ale acestor materiale. Spre exemplu, o astfel de pilă de combustie, cu un volum de circa 80cm^3 , a permis

obținerea unei puteri de aproximativ 100 mW, corespunzătoare unei puteri maxime de $1.45 \pm 0.24 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$. Prin conectarea sub formă de stack a unor astfel de sisteme este posibilă alimentarea unor dispozitive mobile ca de exemplu a unor jucării radiocomandate, radio portabil etc.

I.5.2. Pile de combustie microbiale

Îmbunătățirea nivelului de trai al oamenilor a echivalat cu eliminarea sub formă de deșeuri a unor cantități însemnate de energie chimică în mediul înconjurător, energie care este degradată de către microorganisme. Totuși s-a constatat apariția a numeroase probleme datorate epurării insuficiente a acestor ape uzate înainte de eliminarea lor. Tehnologiile actuale de epurare a apelor uzate necesită cantități ridicate de energie, ceea ce face necesară dezvoltarea unor noi tehnologii de tratare a apelor reziduale. Noile tehnologii trebuie să fie simple și în același timp ieftine, să nu necesite cantități ridicate de energie pentru operare eficientă, și în același timp să permită recuperarea unei cantități din energia chimică pe care să o convertească direct în energie electrică, ceea ce ar echivala cu un anumit grad de independență și respectiv de autosusținere a sistemului (Duteanu et al., 2010b, Ghangrekar et al., 2010a, Ghangrekar et al., 2010b, Scott et al., 2012). Plecând de la aceste deziderate putem să considerăm materia organică existentă în apele uzate ca fiind un compus valoros care poate să reprezinte o posibilă sursă regenerabilă de energie (Duteanu et al., 2010b, Ghangrekar et al., 2010b).

Acest lucru este posibil datorită cercetărilor desfășurate de către diverși cercetători începând cu începutul secolului al nouăsprezecelea, când Potter a avut ideea de a utiliza microorganismele în vederea obținerii de energie electrică. Astfel, el a încercat să obțină energie electrică, utilizând bacteria *E. Coli* ca și strat catalitic (Potter, 1911, Scott et al., 2012). Câțiva ani mai târziu, Cohen a reușit producerea unui stack de pile de combustie microbiale prin conectarea în serie a unor pile individuale (Cohen, 1931, Scott et al., 2012). DelDuca și colab. au construit și testat o pilă de combustie hidrogen / aer, care utiliza drept combustibil hidrogenul produs în urma procesului de fermentație a glucozei de către *Clostridium butyricum* la nivelul anodului sistemului considerat (DelDuca et al., 1963). În aceeași perioadă, Rohrback

și colab. (Rohrback et al., 1962) au dezvoltat și testat o pilă de combustie care utiliza *Clostridium butyricum* pentru generarea fermentativă a hidrogenului din glucoză, la nivelul anodului sistemului. Yao și colab. (Yao et al., 1969) au demonstrat în anul 1969 posibilitatea utilizării glucozei drept combustibil în cazul folosirii unor anozii confecționați din patina platinată. În anii 1980, Bennetto și colab. au studiat în detaliu pilele de combustie microbiale, dezvoltând un astfel de sistem capabil să producă electricitate din apele uzate, care reprezintă o sursă viabilă de energie pentru țările mai puțin dezvoltate (Bennetto Delaney and Mason, 1985, Bennetto et al., 1983). Ca urmare a rezultatelor experimentale astfel obținute Bennetto a demonstrat faptul că utilizarea mediatorilor în construcția pilelor de combustie poate avea ca efect o îmbunătățire vitezei de desfășurare a reacției, datorită îmbunătățirii ratei de transfer a electronilor. Plecând din acest punct un număr foarte mare de cercetători s-au aplecat asupra problemelor întâlnite în dezvoltarea pilelor de combustie microbiale, studiind de la aspecte legate de tipurile de materiale necesare pentru construcția acestor sisteme, bioelectrochimia proceselor implicate în generarea de electricitate și până la microorganismele cele mai potrivite pentru construcția straturilor catalitice (Scott et al., 2012).

Tanisho și colab. (Tanisho et al., 1989) au dezvoltat și studiat pile de combustie microbiale care utilizau *Enterobacter aerogenes* și grătare din oțel inoxidabil placat cu negru de platină ca și anozii. Principalul combustibil implicat în procesul de oxidare anodică (de generare a electricității) era reprezentat de către hidrogen, care era produs in-situ de către bacteriile ce utilizau drept substrat glucoza. În același timp a fost abordată și o strategie alternativă care implica conversia directă a zahărului în energie electrică. Pilele de combustie echipate cu straturi catalitice pe bază de metale tranziționale nu permit generarea de electricitate direct din carbohidrați (Ramanavicius et al., 2005, Scott et al., 2012), lucru care devine posibil datorită dezvoltării de pile de combustie biologice, ale căror straturi catalitice permit oxidare directă a zahărului cu generarea concomitentă de energie electrică (Sony, 2007, Yahiro et al., 1964, Ishihara et al., 1998, Ishihara et al., 1992, Katz et al., 2004, Konno et al., 2004, Rusling and Ito, 1991).

Deci se poate spune că prin utilizarea bio-catalizatorilor se produce conversia materiei organice direct în energie electrică concomitent cu biodegradarea materiei

organice până la CO₂ ca produs final al degradării (Allen, 1993, Bond et al., 2002, Kim et al., 2007, Duteanu et al., 2010b, Ghadge et al., 2014, Ghangrekar et al., 2010a). Ca urmare, faptul că simultan cu epurarea apelor uzate este posibilă și generarea de energie electrică face posibilă utilizare pilelor de combustie ca surse de energie pentru sisteme izolate (Duteanu et al., 2010b, Ghadge et al., 2014, Ghangrekar et al., 2010a).

Utilizarea pilelor de combustie microbiale pentru epurarea 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 oricăror produși toxici. În același timp s-a constatat că un foarte mare număr de substanțe organice prezente în apele uzate se pot folosi ca și surse primare de energie chimică pentru producerea de energie electrică, ceea ce compensează parțial sau chiar total costul asociat procesului de epurare a apelor uzate (Duteanu et al., 2010b, Ghadge et al., 2014, Ghangrekar et al., 2010a, Scott et al., 2012).

Ținând cont de cele prezentate până acum, putem spune că pilele de combustie pot să fie utilizate în următoarele domenii:

- Epurarea apelor uzate concomitent cu recuperarea energiei chimice prezente în acestea (Duteanu et al., 2010b, Erable et al., 2010, Ghadge et al., 2014, Liu et al., 2004);
- Producerea de energie regenerabilă prin utilizarea biomasei (Duteanu et al., 2010b, Scott et al., 2012, Rittmann, 2008, Strik et al., 2008, Venkata Mohan et al., 2010b);
- Producerea de energie electrică direct la locul de consum prin utilizarea compușilor organici biodegradabili, în vederea alimentării senzorilor (Duteanu et al., 2010b, Fan et al., 2007);
- Biosenzori pentru detecția diferiților compuși oxidabili (Duteanu et al., 2010b, Karube, 1985b, Karube, 1985a);
- Biosenzori pentru estimarea rapidă a contaminării biologice a alimentelor (Duteanu et al., 2010b, Patchett et al., 1988);
- Determinarea rapidă a populației microbiale în cursurile de apă poluate (Duteanu et al., 2010b, Maoyu and Zhang, 1989);

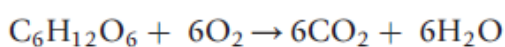
- Producerea de bio-hidrogen (Duteanu et al., 2010b, Ghangrekar et al., 2010a, Scott et al., 2012);
- Bioremedierea apelor subterane contaminate cu produși petrolieri (Morris and Jin, 2008);
- Bioremedierea apelor contaminate cu materiale radioactive (Anderson et al., 2003, Finneran et al., 2002, Gregory and Lovley, 2005, Lovley et al., 1991, Tsuruta, 2007).

I.5.2.1. Mecanismul producerii energiei electrice cu ajutorul pilelor de combustie microbiale

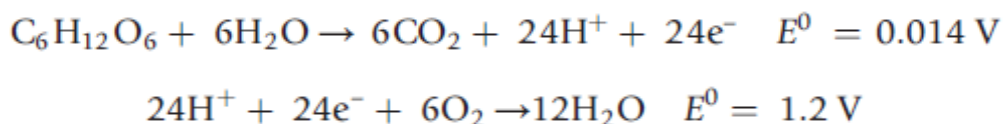
Până în momentul de față încă nu este complet elucidat mecanismul prin care energia electrică este produsă direct din degradarea materiei organice cu ajutorul unei pile de combustie microbiale. Cercetările experimentale au evidențiat faptul că bacteriile heterofile sunt capabile să elibereze energia rezultată în urma oxidării materiei organice, proces care poartă numele de catabolism.

Pilele de combustie microbiale fac posibilă utilizarea acitivității catabolice a celulelor vii (bacterii, microorganisme), convertind în acest fel energia chimică direct în energie electrică. În timpul procesului de oxidare a diferitelor substanțe chimice, bacteriile captează electronii și îi transferă unei serii de enzime respiratorii care sunt folosite pentru stocarea energiei sub forma de adenzin trifosfat (ATP) în interiorul celulei. Ulterior electronii sunt transferați unui acceptor de electroni care poate să fie reprezentat de ioni de fier, nitrat, sulfat sau chiar de către atomi de oxigen. Cercetările experimentale au evidențiat faptul că bacteriile al căror proces respirator implică utilizarea fierului sunt capabile să transefere electronii direct unui anod (McKinlay and Zeikus, 2004, Scott et al., 2012).

Atunci când microorganismele utilizează un substrat de natură organică (de exemplu glucoză) în prezența oxigenului, ele produc apă și dioxid de carbon prin intermediul unui metabolism oxidativ, care poate să fie reprezentat schematic conform reacției:

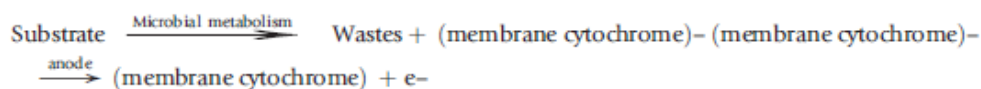


În cazul în care oxigenul nu este prezent, microorganismele utilizate drept catalizatori într-o pilă de combustie produc dioxid de carbon, protoni și respectiv electroni, electronii și protonii participând la desfășurarea procesului catodic.

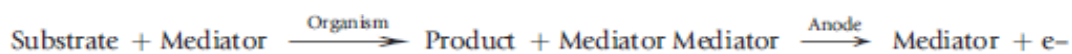


Pentru explicarea modului în care se realizează transferul de electroni între stratul catalitic bacterial și suprafața anodului unei pile de combustie microbiale au fost propuse numeroase mecanisme, care sunt prezentate schematic în figura 10.

Unul dintre mecanismele propuse pentru descrierea transferului de electroni ia în considerare faptul că anumite părți ale membranei proteice, cum ar fi de exemplu citocromul, joacă un rol esențial în transferul sarcinilor electrice suprafeței electrodului.



Un alt mecanism ia în considerare utilizarea unor mediatori externi, sau chiar a unor mediatori produși in-situ.



De asemenea a fost sugerat faptul că microorganismele sunt capabile să formeze nanofire, cu ajutorul cărora se fixează pe suprafața electrozilor și care joacă simultan un rol esențial în transferul electronilor către anodul pilelor de combustie microbiale (Reguera, 2005).

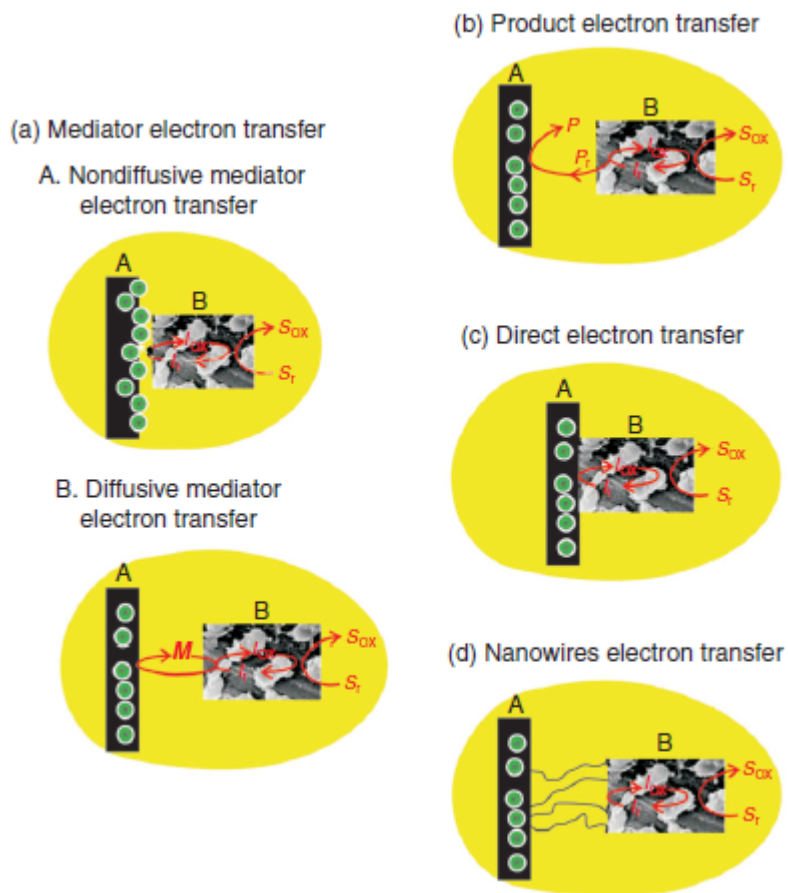


Figura 10 – Mecanisme de transfer al electronilor într-o pilă de combustie microbială. M – mediator, A- anod, B – bacterii, C – citocrom, D – nanofire, S_{ox} – substrat oxidat, S_{red} – substrat redus, I_{ox} – produs intermediar oxidat, I_{red} – produs intermediar redus, P_{ox} – produs oxidat, P_{red} – produs redus, e^- - electron.

Unele bacterii din clasa bacteriilor non-fermentative prezintă abilitatea de a folosi electrozii drept acceptori de electroni, dar pentru a realiza acest lucru au nevoie de prezența unor mediatori. Mediatorii electrochimici sunt molecule care pot să fie supuse unui număr repetat de cicluri de oxido – reducere.

Bacterii precum *Pseudomonas spp.*, *Shewanella putrefaciens*, *Geothrix fermentans* sunt capabile să-și producă proprii mediatori în vederea îmbunătățirii ratei de transfer a electronilor în exteriorul celulei bacteriale (Erable et al., 2010). De exemplu, *Pseudomonas aeruginosa* prezintă abilitatea de a genera molecule de fenazină care sunt responsabile de transferul extracelular al electronilor rezultați din procesele oxidative. Din punct de vedere al dezvoltării pilelor de combustie microbiale *Shewanella oneidensis* reprezintă unul dintre cele mai interesante

microorganismele datorită versatilității ridicate a acestora. Practic, această bacterie se poate dezvoltă, atât în condiții aerobe, cât și în condiții anaerobe, fiind capabilă să folosească o varietate mare de acceptori de electroni, cât și să producă mediatori electrochimici.

În figura 11 este redat schematic procesul de transfer indirect al electronilor prin intermediul unui mediator, care joacă rolul de acceptor final de electroni pentru bacterii și care mai departe cedează electronii la suprafața anodului (Erable et al., 2010).

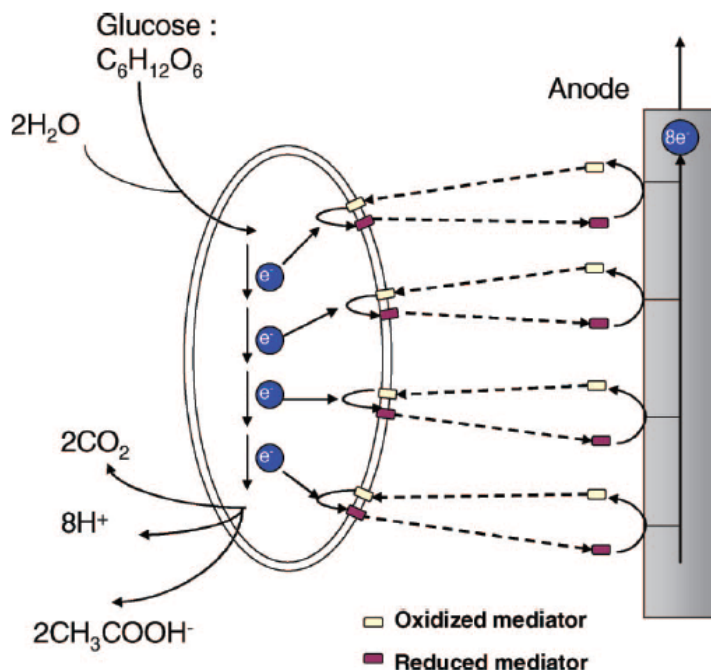


Figura 11 – Transferul indirect al electronilor (Erable et al., 2010)

Transferul direct al electronilor este posibil datorită capacității bacteriilor de a-și adapta metabolismul, astfel încât să utilizeze în locul unor donori (hidrogenul, glucoza, acetatul de sodiu) sau acceptori de electroni (oxigenul, ionii azotat, fumarat) solubili, donori sau acceptori solizi existenți pe suprafața electrozilor conductori. Schematic procesul de transfer direct al electronilor este prezentat în figura 12.

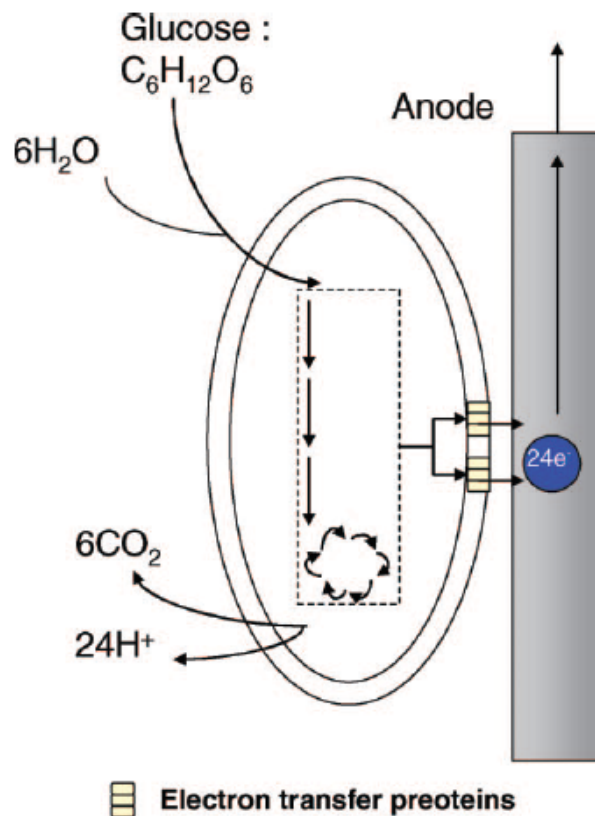


Figura 12 – Transferul direct al electronilor realizat la suprafața electrozului (Erable et al., 2010)

a. Principiul de funcționare al pilelor de combustie microbiale

Reprezentarea schematică a unei pile de combustie bicamerale este redată în figura 13. Ca și în cazul pilelor de combustie clasice, un anod și un catod sunt plasate fiecare în soluțiile apoase din cele două camere ale pilei, separate prin intermediul unei membrane schimbătoare de protoni. Generarea de energie electrică este posibilă datorită naturii microorganismelor, care sunt capabile să transfere electronii de la un donor de electroni către un acceptor de electroni la potențiale electrochimice ridicate.

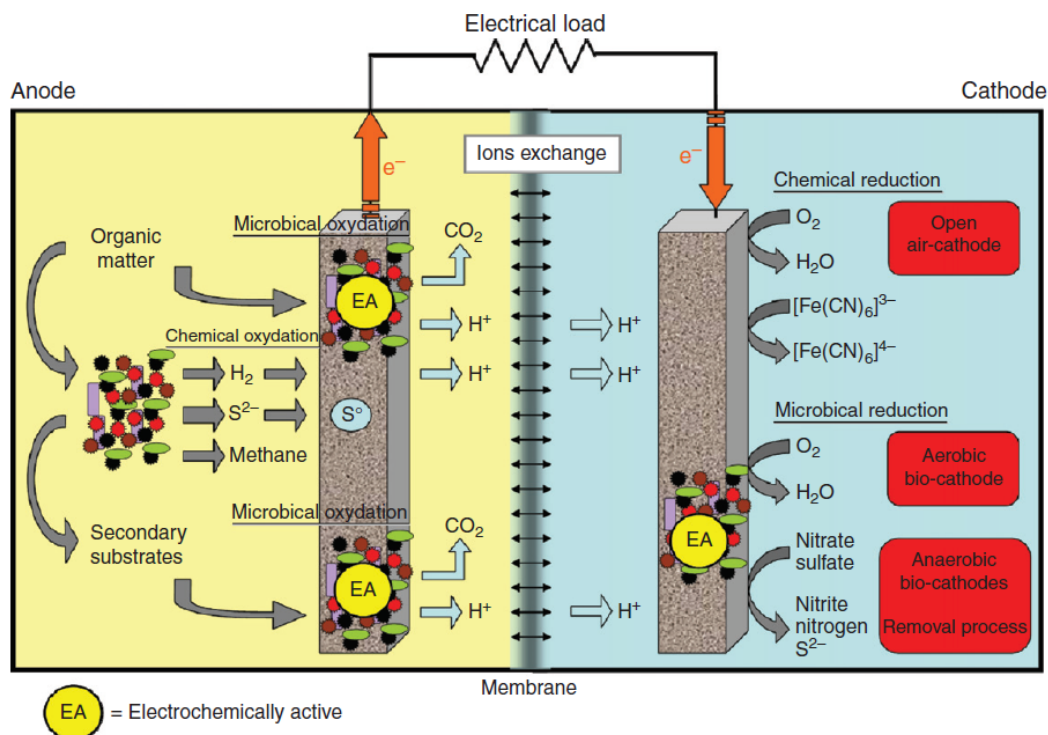


Figura 13 – Principiului de funcționare a unei pile de combustie microbiale.

Biofilmul anodic, format din bacterii fixate pe anod în al căror proces respirator intervin electronii, este responsabil de oxidarea materiei organice, proces în urma căruia se produc electroni și protoni – un electron pentru fiecare proton obținut - și funcție de tipul de combustibil utilizat se poate obține ca produs al procesului de oxidare dioxidul de carbon. Electronii produși în compartimentul anodic sunt preluați de către materialul din care este construit anodul și transportați la nivelul catodului prin intermediul circuitului exterior, ceea ce face posibilă alimentarea cu electricitate a diferitelor sisteme. Simultan se produce și transferul protonilor din compartimentul anodic în cel catodic prin intermediul membranei schimbătoare de protoni care separă cele două compartimente ale pilei de combustie. Electronii și protonii care ajung în compartimentul catodic reacționează acolo, producând reducerea oxidantului, care în general este reprezentat de către oxigen, cu formare de apă, generându-se astfel energie electrică.

Cu excepția cazului în care bacteriile care formează stratul catalitic anodic sunt anodofile, bacterii capabile să reducă acceptorii inerți de electroni, microbii sunt incapabili să transfere electronii direct suprafeței anodului. Din acest motiv s-a constatat că pentru îmbunătățirea performanțelor pilelor de combustie este posibilă

utilizarea unor mediatori capabili să accelereze transferul de electroni între locul de producție și suprafața anodului. Dintre mediatorii utilizați amintim: neutral red (roșu neutru) (Park, 2000), methylen blue (albastru de metilen) (Wilkinson et al., 2006), Fe (III) EDTA (etilen-diamino tetra-acetat de fier (III)) (Davis and Higson, 2007). Utilizarea mediatorilor în scopul accelerării transferului de electroni poate fi explicată dacă ținem cont de faptul că mediatorii aflați în starea oxidată sunt reduși prin acceptarea electronilor proveniți din lanțul respirator al bacteriilor, ulterior acești mediatori cedează electronii anodului, acest ciclul repetându-se, atât timp cât este produsă energie electrică (Scott et al., 2012). Totuși, utilizarea mediatorilor este responsabilă de apariția unor probleme în exploatarea practică a pilelor de combustie, ceea ce a constrâns cercetătorii să dezvolte pile de combustie microbiale în care nu este necesară utilizarea mediatorilor externi.

b. Pile de combustie microbiale fără mediatori externi

Numeroase studii experimentale au demonstrat faptul că utilizarea unor comunități microbiale complexe în construcția pilelor de combustie microbiale utilizate pentru epurarea apelor uzate are ca efect producerea in-situ de mediatori redox, ca de exemplu piocianina (pigment albastru produs alături de pioverdină de către bacilul piodanic – *Pseudomonas aeruginos*) (Rabaey et al., 2004, Duteanu et al., 2010b, Ghangrekar et al., 2010a, Ghangrekar et al., 2010b, Scott et al., 2012).

Datele experimentale, astfel obținute au demonstrat faptul că bacteriile reducătoare de ioni metalici, care în principal aparțin familiei *Geobacteraceae* sunt capabile să transfere direct electronii suprafeței electrozudului, utilizând pentru aceasta enzimele redox active, ca de exemplu citocromul, prezente la nivelul membranei celulare (Kaufmann, 2001, Duteanu et al., 2010b, Scott et al., 2012). În afară de aceasta este bine cunoscut faptul că bacteriile din clasa *Geobacter sulfurreducens* pot să realizeze transferul electronilor în exteriorul celulei, utilizând un mecanism care implică proteinele membranare (Duteanu et al., 2010b, Scott et al., 2012, Bond and Lovley, 2003, Chaudhuri, 2003), nano-firele (Reguera, 2005, Reguera et al., 2006).

În cazul în care bio-catalizatorul folosit este reprezentat de bacterii din clasa *E. Coli*, s-a demonstrat faptul că aceste bacterii reușesc să transfere electronii în exteriorul celulei prin utilizarea unor compuși solubili prezenți în cultura bacterială (Zhang et al., 2008b). Bacteriile de tipul *E. Coli*, care au fost crescute prin aplicarea unei tensiuni electrice la bornele unei pile de combustie prezintă comportament electrochimic direct datorită producției și eliminării derivaților hidrochinonei prin pereții permeabili ai membranei celulare (Qiao et al., 2008).

Prin utilizarea unor culturi mixte care conțin și microorganisme din clasa *Pseudomonas sp.* s-a constatat faptul că metaboliții produși de către *Pseudomonas* au efect pozitiv, permițând bacteriilor gram pozitive să transfere electronii în exteriorul celulei bacteriale (Pham et al., 2008). Utilizarea unor culturi de *Shewanella oneidensis* în construcția straturilor catalitice anodice s-a dovedit a fi o idee bună deoarece bacteriile din această clasă sunt capabile să metabolizeze soluțiile de lactat de sodiu cu obținerea unor densități ridicate de putere (Ringeisen et al., 2006, Duteanu et al., 2010b, Scott et al., 2008).

De asemenea, testele efectuate în decursul ultimului deceniu au evidențiat faptul că există și alte bacterii anodofile capabile să transfere electronii direct către suprafața anodului. Pilele de combustie microbiale, conținând astfel de bacterii active electrochimic nu necesită prezența unor mediatori care să realizeze transferul electronilor din locul de obținere pe suprafața anodului, poartă numele generic de pile de combustie fără mediatori. Aceste pile de combustie microbiale prezintă un potențial comercial considerabil deoarece mediatorii implicați în transferul electronilor sun în general foarte scumpi și de cele mai multe ori prezintă toxicitate ridicată pentru microorganisme alături de un risc crescut de a afecta mediul înconjurător (Duteanu et al., 2010b, Scott et al., 2008, Bond and Lovley, 2003).

c. Pile de combustie microbiale fără membrană schimbătoare de protoni

Utilizarea membranelor schimbătoare de protoni în construcția pilelor de combustie reprezintă unul dintre principalii factori care limitează utilizarea comercială a acestor sisteme, întrucât membranele au în general prețuri de cost mari. Procesul de transfer al protonilor printr-o membrană poate să reprezinte unul dintre factorii

care limitează performanțele furnizate de către pilele de combustie microbiale, mai ales în condițiile în care în sistemele folosite pentru epurarea apelor uzate se regăsesc substanțe solide în suspensie, alături de diverși contaminați solizi care pot să conducă la colmatarea membranelor. În vederea creșterii competitivității pilelor de combustie microbiale este imperios necesar să se dezvolte noi tipuri de membrane cu prețuri de cost mici și proprietăți superioare, sau să se modifice design-ul pilelor de combustie, astfel încât să fie posibilă eliminarea membranelor schimbătoare de protoni (Duteanu et al., 2010a, Duteanu et al., 2010b, Ghadge et al., 2014, Ghangrekar et al., 2010a, Scott et al., 2012).

În principal pentru reducerea prețului de cost al pilelor de combustie microbiale se poate adopta un design care să permită funcționarea sistemului și în absența membranelor schimbătoare de protoni. Posibilitatea construirii de pile de combustie microbiale fără membrane schimbătoare de protoni capabilă să convertească poluanții organici din apele uzate a fost demonstrată de Jang și colab. (Jang et al., 2004, Duteanu et al., 2010b) și respectiv Ghangrekar și colab. (Ghangrekar and Shinde, 2007).

Principala problemă care apare în cazul construcției unor pile de combustie microbială fără membrană schimbătoare de protoni este reprezentată de o mult mai mare cantitate de oxigen care ajunge prin difuzie din zona catodică în zona anodică, ceea ce se traduce printr-o scădere accentuată a eficienței coulombice a sistemului (Duteanu et al., 2010b).

Astfel, Zhan și colab. (Zhan et al., 2008) au construit o pilă de combustie microbială fără membrană schimbătoare de protoni în care au înlocuit membrana polimerică cu site din plastic, obținând pentru aceasta o densitate de putere de $346 \text{ mW}\cdot\text{m}^{-2}$. You și colab. (You et al., 2008) au construit o astfel de pilă de combustie pentru care au obținut o densitate de putere de $49 \text{ W}\cdot\text{m}^{-3}$, ceea ce corespundea unei densități de curent de $215 \text{ A}\cdot\text{m}^{-3}$. Hu și colab. (Hu, 2008) au dezvoltat o pilă de combustie fără membrană schimbătoare de protoni prin utilizarea de nămol anaerobic îngroșat în apropierea suprafeței catodului. Testele au demonstrat că în cazul în care această pilă de combustie utilizează drept substrat glucoza se produce o creștere a puterii debitate de aproximativ 30 %.

În același timp a fost evaluată posibilitatea înlocuirii membranei cu J-cloth, o țesătură comercială din microfibră, utilizată inițial ca material pentru curățenie. Utilizarea acestei țesături din microfibră ca separator interpolar între cele două compartimente ale pilei de combustie microbiale are ca efect o reducere semnificativă a cantității de oxigen care ajunge prin difuzie în compartimentul anodic. Această reducere conduce la o dublare a eficienței coulombice comparativ cu aceea a pilelor de combustie fără membrană schimbătoare de protoni (Fan et al., 2007, Duteanu et al., 2010b). Următorul pas a fost reprezentat de îmbunătățirea configurației sistemului prin reducerea rezistenței interne a acestuia, astfel similar cu pilele de combustie clasice a fost realizat un ansamblu electrod membrană, numit "cloth electrode assembly" prin obținerea unui sandwich format din cei doi electrozi și țesătura de microfibră utilizată. Testele au demonstrat faptul că prin micșorarea distanței dintre electrozi a crescut eficiența sistemului, care în timpul funcționării continue a furnizat o putere de $1010 \text{ W}\cdot\text{m}^{-3}$ (Fan et al., 2007), una dintre cele mai mari puteri raportate pentru o astfel de configurație a pilelor de combustie microbiale.

În anul 2010, Behera și colab. (Behera et al., 2010a) au demonstrat posibilitatea construirii unui nou tip de pile de combustie microbiale în care membranele polimerice comerciale scumpe au fost înlocuite cu membrane foarte ieftine confecționate din materiale ceramice. În cazul utilizării unor ape uzate sintetice, un astfel de sistem a permis obținerea unei puteri maxime de $16.8 \text{ W}\cdot\text{m}^{-3}$. trebuie precizat faptul că membrana ceramică utilizată în construcția pilelor de combustie testate a avut un preț de cost de circa 1.0 US \$. Rezultatele astfel obținute au demonstrat posibilitate înlocuirii membranelor polimerice scumpe cu membrane ceramice mult mai ieftine, ceea ce are ca efect, fie o reducere de preț, fie permite utilizarea unor catalizatori catodici cu performanțe bune, dar care au și costuri mult mai mari. Totuși, o problemă principală a acestor sisteme se datorează stabilității materialelor ceramice în cazul utilizării acestor în reactoare industriale de capacitate mare (Behera et al., 2010a, Duteanu et al., 2010b).

I.5.2. Epurarea apelor uzate cu ajutorul pilelor de combustie microbiale

Comparativ cu alte tipuri de pile de combustie, incluzând aici și pilele de combustie enzimatică, pilele de combustie microbiale prezintă o foarte mare versatilitate, întrucât sunt capabile să utilizeze o gamă foarte largă de combustibili (ca de exemplu materia organică cu structură complexă care se regăsește în apele uzate), chiar dacă pentru moment densitățile de putere furnizate de către acestea nu sunt foarte mari (Scott et al., 2012). Cea mai mare densitate de putere obținută cu ajutorul unei pile de combustie care utilizează *G. Sulfurreducens* ca strat catalitic catodic a fost de $2.15 \text{ kW}\cdot\text{m}^{-3}$ (Nevin et al., 2008).

Diferențele observate în ceea ce privește densitatea de putere și respectiv în ceea ce privește compoziția consorțiului bacterial dezvoltat la nivelul anodului sugerează faptul că dezvoltarea unei anumite linii de bacterii pe suprafața anodului este influențată de compoziția substratului utilizat în perioada de creștere a stratului catalitic bacterial (Duteanu et al., 2010b, Scott et al., 2012), ceea ce se traduce prin diferențe între performanțele furnizate de către pilele de combustie microbiale.

Cercetările întreprinse în vederea dezvoltării pilelor de combustie microbiale s-au axat în principal pe determinarea substraturilor organice și respectiv anorganice care pot să fie utilizate ca surse de energie. Datele astfel obținute au demonstrat faptul că obținerea energiei electrice se poate face utilizând orice material biodegradabil, plecând de la compuși puri (acetat de sodiu sau glucoza) până la complex de compuși organici prezenți în apele uzate (glucoză, acetat de sodiu, butirat de sodiu (Liu et al., 2005), cisteină (Logan et al., 2005), proteine (Heilmann and Logan, 2006), lignocelulază (Rismani-Yazdi et al., 2007).

I.5.2.1. Tratarea materiei organice ușor biodegradabile

Pilele de combustie au permis obținerea de energie electrică prin utilizarea directă a unui complex de deșuri de natură organică rezultate din industria de procesare a alimentelor, fabricile de bere (Oh and Logan, 2005, Wang et al., 2008b), ape uzate menajere (Gil-Carrera et al., 2013, Hays et al., 2011, Min et al., 2005,

Waller et al., 2014, Lee and Oa, 2014, Liu et al., 2011, You et al., 2006a), industria chimică (Venkata Mohan et al., 2008), amidon (Lu et al., 2009, Behera et al., 2010b, Herrero-Hernandez et al., 2013, Koutinas et al., 2014), ape uzate rezultate de la creșterea porcilor (Pant et al., 2010, Scott et al., 2012), ape uzate rezultate din industria de prelucrare a cărnii (Heilmann and Logan, 2006, Lee and Oa, 2016, Duteanu et al., 2010b, Ghangrekar et al., 2010a, Scott et al., 2012).

Principalul avantaj al utilizării pilelor de combustie microbiale pentru tratarea diferitelor ape uzate provenite din industrie a fost sesizat de către numeroși cercetători în ultimul deceniu. Astfel, pilele de combustie microbiale au fost utilizate pentru epurarea apelor uzate provenind din: fabricile prelucrătoare de orez (Behera et al., 2010b), distilarea alcoolului (Mohanakrishna et al., 2010, Feng et al., 2008, Mohanakrishna et al., 2012), fabricarea uleiului de palmier (Cheng et al., 2010, Latif et al., 2011, Venkata Mohan et al., 2010a), fabricarea produselor lactate (Cercado-Quezada et al., 2010a, Cercado-Quezada et al., 2010b, Elakkiya and Matheswaran, 2013, Mahdi Mardanpour et al., 2012, Zhang et al., 2012), producerea brânzeturilor (Antonopoulou et al., 2010, Brito et al., 2008), reziduuri vegetale compozite rezultate din agricultură (Venkata Mohan et al., 2010b).

Min și colab. (Min et al., 2005) au demonstrat că este posibilă tratarea unor ape uzate complexe, cum ar fi cele rezultate de la creșterea procinelor. Utilizând astfel de ape ca sursă de energie chimică într-o pilă de combustie microbială (dual chamber MFC) a fost posibilă eliminarea a 86 % din consumul chimic de oxigen simultan cu eliminarea a 83 % din cantitatea totală de azot cu obținerea unei densități de putere de $45 \text{ mW}\cdot\text{m}^{-2}$. Într-un alt studiu Jung și colab. (Jung et al., 2008) au utilizat pentru tratarea acestor ape uzate o pilă de combustie microbială, mono-camerală, ceea ce a permis eliminarea a 84 % din COD concomitent cu generarea unei densități de putere de $228 \text{ mW}\cdot\text{m}^{-2}$.

Wang și colab. (Wang et al., 2008b) au tratat apele uzate rezultate din producerea berii, care au conținut de COD de $2.239 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, utilizând o pilă de combustie microbială monocamerală. În cazul în care sistemul funcționa la temperatura de 30°C este posibilă obținerea unei densități de putere de $483 \text{ mW}\cdot\text{m}^{-3}$, în timp ce la temperatura de 20°C densitatea de putere a fost de $435 \text{ mW}\cdot\text{m}^{-3}$.

Epurarea apelor uzate domestice utilizând o pilă de combustie microbială monocamerală a permis eliminarea a 80 % din COD cu obținerea unei densități de putere de $26 \text{ mW}\cdot\text{m}^{-2}$, conform datelor obținute de Liu și colab. (Liu and Logan, 2004). Într-un alt studiu, Lee și colab. (Lee and Oa, 2014) au demonstrat că este posibilă tratarea rapidă a apelor reziduale municipale utilizând o pilă de combustie bicamerală. Astfel, a fost determinată cantitatea optimă de încărcare organică necesară pentru obținerea performanțelor maxime de către sistemul considerat, cât și timpul de retenție hidraulică. Pentru încărcarea organică optimă de $6.25 \text{ kg COD}\cdot\text{m}^{-3}$ și un timp de retenție hidraulică optim de 1.9 h, sistemul a permis generarea unei tensiuni de 0.13 V și a unei densități de putere de $91 \text{ mW}\cdot\text{m}^{-3}$, concomitent cu eliminarea a 87% din COD inițial.

Tratarea apelor uzate provenite din industria chimică a permis eliminarea a 63% din COD-ul inițial, atunci când încărcarea organică a acestor ape uzate era de $1.4 \text{ kg COD m}^{-3}\text{zi}^{-3}$, concomitent cu obținerea unei densități de curent de $863 \text{ mA}\cdot\text{m}^{-2}$ și a unei densități de putere de $198 \text{ mW}\cdot\text{kg}^{-1} \text{ COD}$ eliminat (Venkata Mohan et al., 2008). Tratarea apelor uzate provenite din industria cărnii cu ajutorul pilelor de combustie microbiale a permis eliminarea a 86% din consumul biologic de oxigen concomitent cu obținerea unei densități de putere de $80 \text{ mW}\cdot\text{m}^{-2}$. Prin adăugarea a $300 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1} \text{ NaCl}$ a fost obținută o creștere cu 33% a densității de putere (Heilmann and Logan, 2006).

O altă categorie de ape uzate care pot să fie tratate cu ajutorul pilelor de combustie microbiale este cea a apelor provenite din grajdurile pentru creșterea animalelor. Practic, o pilă de combustie microbială, utilizând țesătură din fibră de carbon, pentru construcția electrozilor a permis utilizarea acestor ape ca sursă de energie chimică cu obținerea unei densități de putere de $5 \text{ mW}\cdot\text{m}^{-2}$ (Scott and Murano, 2007b, Scott and Murano, 2007a). Prin utilizarea unei pile de combustie microbiale cu anod tubular a obținută o densitate de putere de $30 \text{ mW}\cdot\text{m}^{-2}$ (Scott et al., 2007).

O categorie aparte de ape uzate este cea a apelor provenite din depozitele de deșeuri. Aceste ape pot să fie epurate relativ ușor prin utilizarea unor pile de combustie microbiale. Astfel, utilizând o pilă de combustie microbială monocamerală a fost obținută o densitate de putere de $2.06 \text{ W}\cdot\text{m}^{-3}$, în timp ce prin utilizarea unui

sistem bicameral densitatea de putere a fost de $6.82 \text{ W}\cdot\text{m}^{-3}$. Diferența observată poate fi explicată dacă se ține cont de scăderea rezistenței interne a sistemului în cazul utilizării unei pile de combustie microbiale bicamerale (You et al., 2006b). Zhang și colab. (Zhang et al., 2008a) au pus în evidență faptul că simultan cu eliminarea materiei organice existente în aceste ape uzate se produce și eliminarea compușilor cu azot simultan cu generarea de energie electrică.

Pe baza cercetărilor întreprinse până în momentul de față se poate afirma că majoritatea pilelor de combustie microbiale dezvoltate au permis eliminarea COD în proporții de 80 până la 95%, concomitent cu generarea unor anumite cantități de energie electrică. De asemenea, trebuie precizat faptul că apele uzate sintetice permit obținerea unor rezultate mult mai bune, întrucât apele uzate reale au o compoziție mult mai complexă (Duteanu et al., 2010b, Ghangrekar et al., 2010b, Scott et al., 2012).

I.5.2..2. Epurarea apelor uzate care conțin celuloză

Pe lângă posibilitatea de utilizare a materiei organice solubile ca sursă primară de energie, pilele de combustie microbiale pot fi utilizate pentru tratarea apelor uzate care conțin celuloză. Comparativ cu substraturile solubile utilizate ca donori de electroni, celuloza necesită prezența unui consorțiu microbial capabil să metabolizeze un donator de electroni insolubil și apoi să transfere electronii unui acceptor de electroni insolubil. Renși colab. (Ren et al., 2007) au reușit să obțină energie electrică cu ajutorul unei pile de combustie care utiliza o cultură microbială mixtă formată din *Clostridium cellulolyticum* și *Geobacter sulfurreducens*. Atunci când pila de combustie microbială a fost alimentată cu o apă uzată cu un conținut de $1 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ carboxi-metil-celuloză a fost obținută o densitate de putere de $143 \text{ mW}\cdot\text{m}^{-2}$.

Tratarea apelor uzate care conțin celuloză provenite din fabricile de hârtie a demonstrat faptul că performanțele pilelor de combustie microbiale sunt limitate de conductivitatea scăzută a acestor ape uzate. Astfel, Huang și Logan au obținut în cazul tratării unor astfel de ape, care prezentau o conductanță de cca $0.8 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$, o densitate de putere de $144 \text{ mW}\cdot\text{m}^{-2}$, corespunzătoare eliminării a 16% din cantitatea totală de celuloză, pentru un timp de retenție de 350 h. Prin adăugarea unui buffer

fosfatic, care prezintă o conductivitate de $5.9 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$, denistatea de putere a fost de $501 \text{ mW}\cdot\text{m}^{-2}$, concomitent cu eliminarea a 96% din cantitatea totală de celuloză pentru un timp de retenție de 500 h (Huang and Logan, 2008a)

Lignoceluloza reprezintă una dintre cele mai abundente componente ale biosferei și în același timp unul dintre cele mai des întâlnite deșeuri produse de către societatea umană. Acest tip de biomasă reprezintă în fapt un derivat al unor monozaharide ceea ce-l transformă într-un posibil combustibil pentru generarea de electricitate cu ajutorul pilelor de combustie microbiale.

Conversia directă a celulozei în energie electrică a fost demonstrată de către Catal și colab. care au obținut o densitate de putere cuprinsă între 1.24 și $2.77 \text{ W}\cdot\text{m}^{-2}$, corespunzătoare unei densități de curent de 0.76 până la $1.18 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$. Eficiența coulombică a pilelor de combustie astfel testate a fost cuprinsă între 21 și 37%, în timp ce eficiența eliminării COD a fost de 80% (Catal et al., 2008)

I.5.2.3. Tratarea xilozei

Xiloza este de asemenea un compus organic care poate să fie utilizat ca și combustibil pentru generarea de electricitate în pilele de combustie microbiale. Prin tratarea unor ape uzate care conțin xiloză, într-o pilă de combustie microbială, Huang și Logan au obținut o densitate de putere de $13 \text{ W}\cdot\text{m}^{-3}$ concomitent cu eliminarea a 83.5% din cantitatea inițială de xiloză prezentă în sistem (Huang and Logan, 2008b). În cazul utilizării unor pile de combustie care sunt alimentate în mod continuu, a fost constatată o creștere a gradului de eliminare a xilozei concomitent cu creșterea densității de putere furnizată prin creșterea timpului de retenție hidraulică a soluției în sistem la 20 h.

I.5.2.4. Eliminarea cromului din apele uzate

În afară de conversia directă a materiei organice în electricitate, pilele de combustie microbiale pot să fie folosite și pentru tratarea soluțiilor care conțin și alți compuși care sunt capabili să participe la desfășurarea unor procese redox. Una dintre problemele de poluare foarte grave se datorează epurării insuficiente a apelor

uzate provenite din industria galvanotehnică, ape care conțin ioni de crom. Ionii de crom hexavalent apar sub formă de compuși cu solubilitate foarte mare, ei fiind considerați ca agenți mutageni și carcinogeni (Duteanu et al., 2010b, Ghangrekar et al., 2010b, Scott et al., 2012).

Li și colab. au demonstrat că este posibilă epurarea apelor uzate cu conținut de Cr^{6+} prin utilizarea unor pile de combustie microbiale (Li et al., 2008b). Prin alimentarea apelor uzate provenite din industria galvanotehnică, cu un conținut de $200 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1} \text{ Cr}^{6+}$ în compartimentul catodic al unei pile de combustie microbiale a fost obținută o densitate de putere de $150 \text{ mW}\cdot\text{m}^{-2}$ și o tensiune de echilibru a pilei de combustie de 0.91 V (Wang et al., 2008a).

I.5.2.5. Nitrificarea și denitrificarea

Pilele de combustie microbiale au demonstrat capacitatea de a realiza epurarea apelor uzate cu încărcare organică, simultan cu realizarea nitrificării – denitrificării, ceea ce permite eliminarea nutrienților din apele uzate (Clauwaert et al., 2007). Utilizarea pilelor de combustie microbiale pentru realizarea nitrificării este posibilă deoarece prin introducerea apelor uzate cu conținut de nitriți în catodul pilei de combustie, nitriții joacă rolul acceptorilor de electroni, realizându-se astfel, denitrificarea.

Prin utilizarea unei astfel de pile de combustie Viridis și colab. au realizat epurarea anodică a unor ape uzate cu încărcare organică simultan cu eliminarea nitraților în compartimentul catodic al pilei de combustie. Practic a fost posibilă eliminarea unei încărcări organice de până la 2 kg COD m^{-3} și a unei cantități de $0.41 \text{ kg NO}_3 - \text{N m}^{-3}\cdot\text{zi}^{-3}$. Procesul de denitrificare este limitat în principal de către microorganismele catodice care participă în mod activ la realizarea procesului (Duteanu et al., 2010b, Viridis et al., 2010).

Tabel 1 – Performanțele pilelor de combustie utilizate pentru tratarea diferitelor ape uzate

Sl. No.	Configurația MFC, volumul	Substratul	COD	HRT h	OLR (kg COD/m ³ .d)	pH	Eficiența eliminării COD (%)	Densitatea de curent	Densitatea de putere	Puterea / unit vol.	Reference
1	Single chamber, air cathode, 425 mL	Starch processing wastewater	4852 mg/L	--	--	7.0 ± 0.1	98.0	893.3 mA/m ²	2239 mW/m ²	--	(Lu et al., 2009)
2	Dual chamber MFC, 0.75 L	Wastewater from bulk drugs, chemical intermediates, dye and dye intermediates, pesticides	12.1 g/L	--	--	7.82	-62	415.68 mA/m ²	65.82 mW/m ²	--	(Raghavulu et al., 2009)
3	Air cathode single chamber, 0.9 L	Confectionery wastewater	1000 mg/L	--	--	7.0	>92	0.552 A/m ²	373 mW/m ²	1495 mW/m ³	(Sun et al., 2009)
4	Tubular MFC with air cathode, 200 mL	Acetate (40 mM)	--	--	--	7.0	--	--	--	6100 mW/m ³	(Kim et al., 2009)
5	Double cell design, anode volume – 450 mL	Diesel contaminated wastewater, range organics -C8 to C25	300 mg diesel/L	--	--	3.0 (Cathode)	82	--	32 mW/m ²	--	(Morris et al., 2009)
6	Double cell design, anode volume 300 mL	Synthetic wastewater	0.812 g/L of glucose	96	--	--	85 % (TOC)	0.76 mA	143 mW/m ²	--	(Zhu and Ni, 2009)
7	Dual chamber fuel cell with total volume of 600 mL	Filtrated wastewater plus acetate (glucose or xylose)	1.13 g/L	--	--	7.6	--	550 ± 50 mA/m ² (for acetate)	130 ± 5 mW/m ² (for acetate)	--	(Thygesen et al., 2009)
8	An overflow-type wetted-wall MFC (30 mL anode)	Acetate	1 g/L	--	--	--	--	42.08 A/m ²	--	18.82 W/m ³	(Li et al., 2009)
9	Dual chamber mediator-less MFC (0.24 L anode and 0.24 L cathode)	Domestic wastewater and glucose	500 – 600 mg/L	--	--	7.0	--	0.6 A/m ²	--	9300 mW/m ³	(Wang et al., 2009)
10	Dual chamber MFC, 1310 mL	Synthetic wastewater	470 – 510 mg/L	48	--	7.2 – 7.6	90	71.17 mA/m ²	--	--	(Jadhav and Ghangrekar, 2009)
11	Single chamber air cathode, 1 L	Synthetic: starch, peptone, and fish extract	289 g/l	--	2.9 – 5.8	7 - 8	95 - 93	--	797 – 899 mW/m ²	117 -129 W/m ³	(Shimoyama et al., 2008)
12	Dual chamber, 200 ml anode and cathode	Sodium acetate in anode and Electroplating waste in cathode	204 mg/L of Cr ⁶⁺	25	--	2.0 in cathode	99.5 and 66.2% for Cr ⁶⁺ and total chromium	--	1600 mW/m ²	--	(Li et al., 2008c)
13	Single chamber, down-flow, 0.9 L	Landfill Leachate	468-630 mg/L (BOD)	4.7	2.9 kg BOD/m ³ .d	anode 7.0, cathode 7.5	57% (BOD)	3.24 mA/m ²	0.19 mW/m ²	--	(Greenman et al., 2009)

14	Graphite-granule anode, tubular air-cathode MFC (GTMFC) (95 mL)	Glucose	1000 mg/L	2.3	--	-	-	216 A/m ³	-	50.2 W/m ³	(You et al., 2007)
15	Single chamber membrane free MFC with carbon cloth anode and cathode	Acetate	800 mg/L	4.1 11.3 16.0	--	-	52 -	--	--	17 W/m ³ 22 W/m ³ 20 W/m ³	(Liu et al., 2008a)
16	Up flow air cathode MFC (95 mL)	glucose	1000 mg/L	3.96	--	-	-	215 A/m ³	--	49 W/m ³	(You et al., 2008)
17	Single Chamber MFC (SCMFC, 388 mL)	Domestic wastewater	220 mg/L	3.0 6.0 12.0 33.0		7.3-7.6	40 - 50-70 80	-- 125mA/m ² -- --	-- 26 mW/m ² 12 mW/m ² --	-	(Liu et al., 2004)
18	Membrane-less MFC (MLMFC)	Glucose and glutamate	300 mg/L	24.0	--	7.0	90	--	1.3 mW/m ²	-	(Jang et al., 2004)
19	Dual-chambered MFC (310 mL)	Diluted Cereal wastewater	595 mg/L	-	--	6.0	95	--	81±7 mW/m ²	-	(Oh and Logan, 2005)
20	single-chambered air cathode MFC	Swine wastewater (i) non-diluted (ii)diluted (1:10)	8320 mg/L 832 mg/L	44.0 72.0		- -	27 92	-- --	261 mW/m ² 110 mW/m ²	- -	(Min et al., 2005)
21	Flat plate MFC (FPMFC) with carbon paper anode and carbon cloth cathode (22 mL)	Domestic wastewater	1000 mg/L	1.1 4.0	--	7.0	42 79	--	72 mW/m ² 43 mW/m ²	- -	(Min and Logan, 2004)
22	Air-cathode single chamber MFC using PEM (28 mL)	Domestic wastewater Glucose	200-300 mg/L 600 mg/L	-	--	7.3-7.6 -	-- --	-- --	28 mW/m ² 262 mW/m ²	-	(Liu and Logan, 2004)
23	Dual-chambered MFC (400 mL anode and 400 mL cathode)	cellulose	-	300	--	6.8	--	--	55 mW/m ²	--	(Rismani-Yazdi et al., 2007)
24	Single chamber air-cathode MFC (26 mL) Graphite brush anode	Acetate	1000 mg/L	330	--	--	--	8.2 A/m ²	2400 mW/m ² (of cathode area)	73 W/m ³	(Logan et al., 2007)
25	Air cathode MFC	Settled sewage	70-200 mg/L	1	-	-	33	--	2 mW/m ²	--	(Andresen and Hu, 2007)

I.5.3. Condițiile de operare

Performanțele furnizate de către pilele de combustie microbiale sunt afectate de numeroși factori, ca de exemplu: natura materialului folosit pentru inocularea pilei de combustie, natura și concentrația substratului folosit pentru producerea de energie electrică, pH-ul și conductivitatea soluțiilor de electrolit, temperatura și respectiv condițiile de operare, gradul de încărcare hidraulică, design-ul sistemului, materialele folosite pentru construcția anodului, catodului, separatorului interpolar (Scott et al., 2012).

Temperatura de operare

Unul dintre cei mai importanți parametri care afectează desfășurarea proceselor anaerobe și în mod implicit și producția de metan este temperatura. Majoritatea digestoarelor anaerobe lucrează în condiții mezofile, datele experimentale punând în evidență faptul că scăderea temperaturii se traduce printr-o scădere a producției de metan, cu obținerea unui randament optim pentru cazul când temperatura este 35-40°C (Bohn et al., 2007, Duteanu et al., 2010b, Erable et al., 2010, Gavala et al., 2003, Scott et al., 2012). Atunci când temperatura bioreactoarelor este scăzută, bacteriile trec printr-un lung proces de adaptare, în urma căruia activitatea acestora scade accentuat, ceea ce conduce la dezvoltarea unui nou grup de bacterii care preferă temperaturi scăzute (Scott et al., 2012).

Și în cazul pilelor de combustie microbiale, performanța bio-electrozilor este puternic afectată de variația temperaturii. Comparând aceste sisteme cu pilele de combustie clasice în care prin creșterea temperaturii de operare se produce o îmbunătățire a cineticii proceselor de electrod, concomitent cu scăderea rezistenței interne a sistemului, ceea ce se traduce printr-o îmbunătățire a densităților de curent și respectiv de putere (adică o îmbunătățire a eficienței coulombice a sistemului), în cazul pilelor biologice, prin creșterea temperaturii de operare de la 22°C la 30°C, eficiența sistemului crește de la 8% la 43% (Min et al., 2008, Scott et al., 2012).

În cazul sistemelor biologice, prin creșterea temperaturii se produce o creștere a vitezei de desfășurare a reacțiilor biochimice ceea ce se traduce printr-o creștere

a gradului de dezvoltare a biomasei. Acest lucru echivalează cu o dezvoltare și respectiv o atașare mult mai rapidă a populației microbiale pe suprafața electrodului de lucru.

Datele experimentale obținute au evidențiat faptul că temperatura optimă de lucru este dependentă de familia de microorganisme utilizate, aceasta având valoarea de 35°C (Scott et al., 2012, Zhan et al., 2008). De exemplu prin scăderea temperaturii de operarea de la 30 la 20°C s-a constatat că se produce o scădere a densității de putere de la 70 la 43 mW·m⁻² concomitent cu scăderea eficienței coulombice și respectiv a gradului de îndepărtare a COD-ului. În schimb prin operarea unei pile microbiale la o temperatură de 55°C pentru o perioadă de 100 zile a fost obținută o densitate de putere de 37 mW·m⁻² și o eficiență coulombică de 89% (Feng et al., 2008, Scott et al., 2012). În cazul pililor de combustie microbiale care generează energie electrică, utilizând sedimentele marine s-a constatat că prin operarea sistemului la temperatura de 60°C se obținere o creștere de zece ori a puterii furnizate în circuitul exterior comparativ cu situația în care pila funcționează la temperatura de 22°C (Scott et al., 2012).

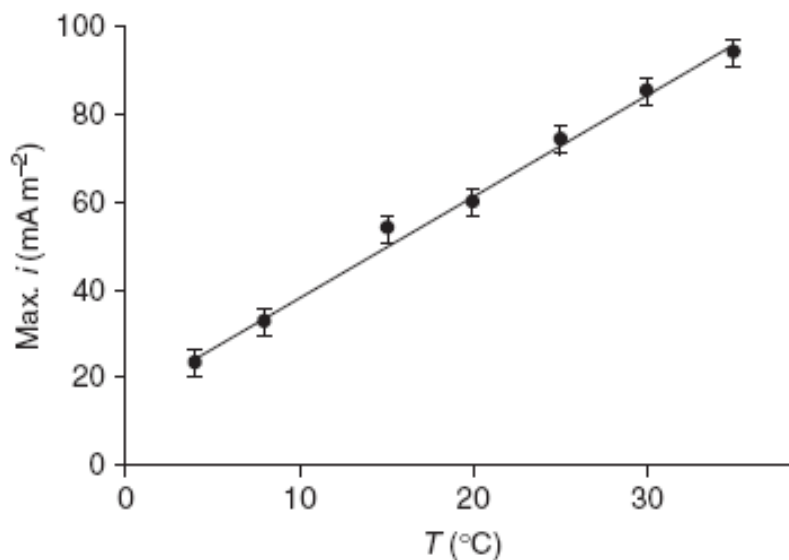


Figura 14 – Variația densității de curent furnizată de o pilă de combustie monocamerală echipată cu țesătură de carbon, funcționând la temperaturi cuprinse între 4°C și 35°C (Scott et al., 2012)

Analizând date prezentate în figura anterioară se poate observa că la temperatura de 4°C se obține o densitate de putere de 15.1 mW·m⁻³ corespunzător unui grad de îndepărtare a COD de 58 %. Prin creșterea temperaturii de operare la 35°C se produce o creștere a densității de putere la 174.0 mW·m⁻³ concomitent cu obținerea unui grad de îndepărtare a COD de 94%.

De asemenea, s-a constatat că prin creșterea temperaturii de operare are ca efect o scădere a rezistenței interne a sistemului. Astfel, Min și colab. au raportat o scădere a rezistenței interne de la 1000 Ω la 430 Ω prin creșterea temperaturii de la 22° la 30°C (Min et al., 2008, Duteanu et al., 2010b).

pH-ul soluției de electrolit

Îmbogățirea culturii bacteriale în microorganisme electrochimic active, capabile să realizeze transferul de electroni, depinde foarte mult de pH soluțiilor de electrolit utilizate în pilele de combustie. În mod uzual, pilele de combustie microbiale, funcționează optim atunci când pH – ul soluțiilor de electrolit utilizate în compartimentul anodic au valoarea cuprinsă între 6 și 8, în timp ce pH-ul soluțiilor de electrolit catodice are o valoarea apropiată de valoarea 7 (figura 15).

Acest lucru se datorează faptului că procesele electrochimice catalizate de microorganisme prezintă randamente maxime atunci când pH-ul este apropiat de valoarea neutră. Creșterea sau scăderea pH-ului sub această valoare are ca efect o scădere a activității microbiale, ceea ce se traduce printr-o scădere a eficienței sistemului. Datele experimentale obținute au demonstrat faptul că pH-ul optim pentru desfășurarea proceselor biocatalitice anodice are valoarea cuprinsă între 7 și 8, când este obținută o eficiență coulombică maximă (Duteanu et al., 2010b, Scott et al., 2012, Gil et al., 2003).

Acidifierea electrolitului are o influență puternică atât asupra metabolismului bacterial cât și asupra desfășurării procesului catodic de reducere a oxigenului. Biffinger și colab. au demonstrat că prin creșterea gradului de acidifiere a electrolitului anodic se produce o intensificare a vitezei de desfășurare a procesului catodic cu 59 mV per unitatea de pH atât timp cât activitatea catalitică rămâne

ridicată (Biffinger et al., 2008, Duteanu et al., 2010b, Ghangrekar et al., 2010a, Scott et al., 2012).

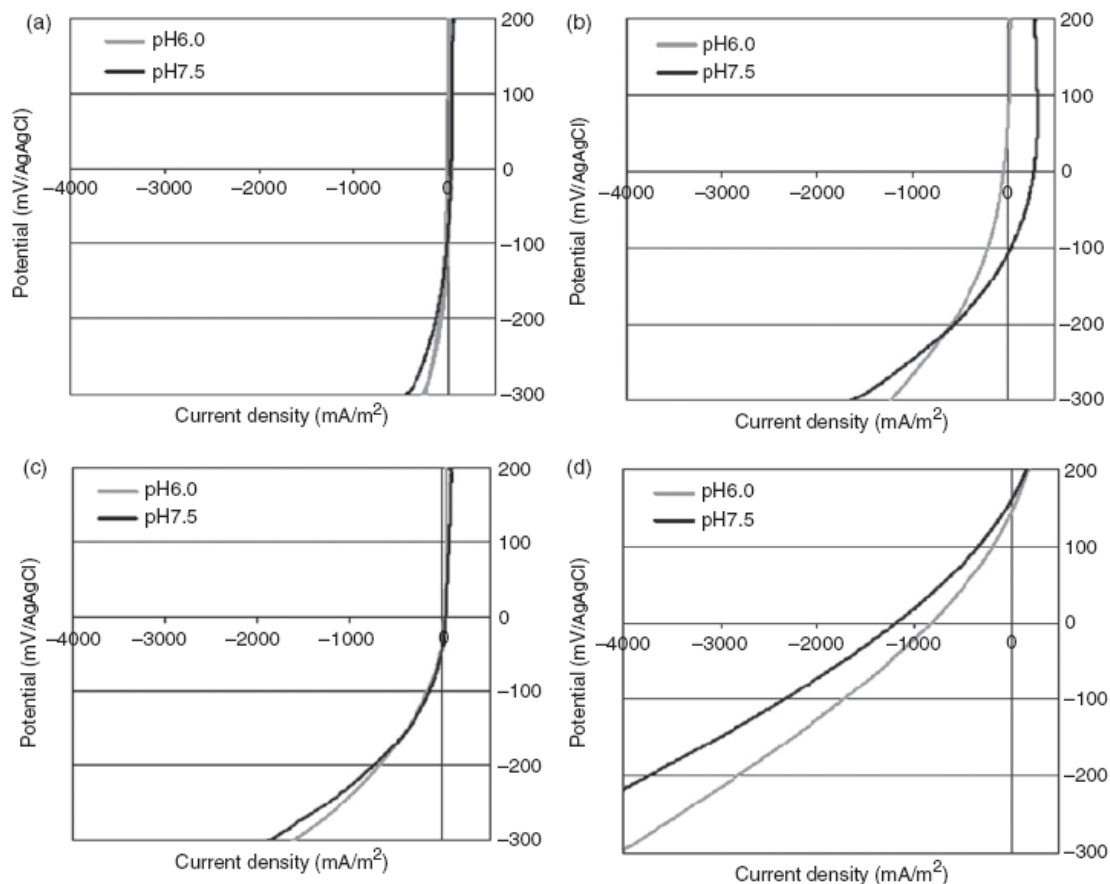


Figura 15 – Efectul pH-ului asupra procesului de reducere electrochimică a oxigenului. Voltamograme liniare înregistrate pe catodii obținuți din: a) pulbere de carbon Vulcan XC-72 R netratată, b) pulbere de carbon Vulcan XC-72 R tratată cu H_2O_2 , c) pulbere de carbon Vulcan XC-72 R tratată cu HNO_3 , d) catalizator de platină suportat pe pulbere de carbon Vulcan XC-72 R (Duteanu et al., 2010a, Scott et al., 2012).

Rezultatele experimentale obținute până acum au evidențiat faptul că pH-ul operațional optim pentru ca pilele de combustie microbiale să furnizeze cantitatea maximă de energie electrică este situat între 6 și 7. De asemenea a fost demonstrat faptul că este posibilă funcționarea acestor sisteme bioelectrochimice și la valori ale pH-ului de 10. Creșterea valorii pH-ului soluției de electrolit anodice are ca efect o

creșterea a gradului de eliminare a COD-ului în detrimentul puterii furnizate. Diferența mare între pH-ul soluțiilor de electrolit din cele două compartimente are ca efect o creștere a puterii furnizate de către pila de combustie. Diferența de pH optimă pentru funcționarea pilelor de combustie microbiale este dependentă de natura speciilor microbiale utilizate, natura substratului utilizat ca donator de electroni, fluxul de protoni care străbate membrana și respectiv electrolitul catodic folosit (Duteanu et al., 2010b, Ghangrekar et al., 2010a, Scott et al., 2012).

Efectul timpului de retenție și a încărcării organice

Timpul de retenție și gradul de încărcare organică sunt doi parametri care influențează performanța pilelor de combustie microbiale, care în mod particular este dependentă de tipul de substrat utilizat ca și combustibil. Astfel, substraturile nefermentabile (acetatul de sodiu) permit obținerea unor performanțe superioare (densități de putere și respectiv grade de conversie mai mari) comparativ cu substraturile care pot să fie degradate și prin procese fermentative (glucoza) (Lee et al., 2008, Scott et al., 2012). De exemplu, în cazul în care acidul humic acționează ca mediator într-o pilă de combustie bicamerală s-a constatat că acetatul de sodiu permite obținerea unor densități de putere mai mari decât glucoza datorită unui mecanism de oxidare mult mai simplu (Scott et al., 2012).

În general pentru obținerea unei eficiențe maxime pentru eliminarea COD-ului există o valoare optimă a gradului de încărcare organică a apelor uzate tratate, în timp ce densitatea maximă de putere este dependentă și de design-ul pilelor de combustie microbiale și respectiv de tipul apelor uzate care sunt supuse tratamentului. Gradul de încărcare organică al apelor utilizate în pilele de combustie microbiale este comparabil cu acela al apelor uzate supuse tratamentelor clasice (Duteanu et al., 2010b, Ghadge et al., 2014, Ghangrekar et al., 2010a, Ghangrekar et al., 2010b, Scott et al., 2012).

Gradul de încărcare organică a apelor uzate utilizate în pilele de combustie microbiale influențează puternic atât cantitate de energie care este recuperată, cât și eficiența degradării materiei organice în pilele de combustie microbiale. Rezultatele experimentale obținute până în momentul de față au evidențiat faptul că pilele de

combustie au debitat un maxim de putere atunci când apele uzate tratate aveau o încărcătură organică cuprinsă între 0.05 și 2.0 kg COD m⁻³·zi⁻³. De exemplu, Venkata Mohan și colab. au obținut o densitate de putere de 274 mW·g⁻¹ COD atunci când au tratat ape uzate cu o încărcare organică de 0.574 kg COD m⁻³·zi⁻³ (Scott et al., 2012, Venkata Mohan et al., 2007).

S-a constatat că atunci când pilele de combustie microbiale utilizează ape uzate cu încărcare organică ridicată, se produce o scădere a eficienței coulombice. Spre exemplu Zhang și colab. au constat că prin creșterea încărcăturii organice a apelor reziduale tratate de la 0.65 la 5.2 kg COD m⁻³ zi⁻¹ se produce o scădere a eficienței coulombice totale de la 14.4% la 1.2% (Zhang et al., 2008a). Pe baza celor prezentate până acum putem concluziona că în funcție de design-ul pilei de combustie microbiale și respectiv de tipul apei uzate care este folosită drept combustibil există o anumită valoare optimă a încărcării organice care permite un grad maxim de eliminare a COD concomitent cu recuperarea unei cantități maxime de energie (Duteanu et al., 2010b, Erable et al., 2010, Scott et al., 2012).

Unul dintre factorii cheie pentru design-ul stațiilor de epurare a apelor uzate este reprezentat de timpul de retenție hidraulică care este în strânsă legătură cu gradul de încărcare organică a apelor supuse epurării. Un timp mic de retenție poate să limiteze contactul dintre substratul organic și microorganismele, deci se poate spune că un timp ridicat de retenție al apelor uzate în compartimentul anodic este favorabil atât pentru obținerea unor eficiențe ridicate ale procesului de epurare, cât și pentru obținerea unor densități de putere mari. Datele experimentale au demonstrat faptul că timpul optim de retenție pentru pilele de combustie microbiale este un pic mai mare decât cel adoptat în general pentru sistemele clasice de epurare a apelor uzate.

De exemplu în cazul în care o pilă de combustie microbial monocamerală, care utilizează un anod cu suprafață ridicată constituit din granule neregulate de grafit, s-a constatat că eficiența coulombică a sistemului variază între 30 și 4% în funcție de cantitatea de materie organică alimentată în compartimentul anodic (tabelul 2) (Scott et al., 2012).

Tabelul 2 a – Efectul cantității de COD asupra performanțelor pilei de combustie microbiale în regim de funcționare continuă, utilizând apă uzată sintetică.

COD inițial (ppm)	Curentul maxim (mA)	Densitatea de putere volumetrică ($W \cdot m^{-3}$)	Densitatea de putere maximă ($mW \cdot m^{-2}$)	Eficiența eliminării COD (%)	Eficiența coulombică (%)
1000	0.450 ±0.009	8.1	81	69±1	30±2
500	0.354±0.007	4.9	49	62±3	57±5
200	0.331±0.005	4.4	44	60±5	76±2
100	0.312±0.00	3.8	38	68±4	74±1

Tabelul 2 b – Efectul timpului de retenție hidraulică (HRT) asupra performanțelor pilelor de comustie microbiale

Viteza de curgere ($cm^3 \cdot min^{-1}$)	HRT (min)	Densitatea de curent (mA)	Densitatea de putere (mW)	Eficiența coulombică (%)	Eliminarea COD (%)
0.028	446	0.413	0.085	63.0	69.0
0.1	125	0.48	0.114	44.3	31.3
1	12.5	0.55	0.151	7.4	1.

Compartimentul anodic al pilei de combustie considerate a avut un volum net de 12.5 mL. În regim de funcționare continuă a pilei de combustie considerată, pentru tratarea unei ape uzate cu un conținut inițial de COD de 1000 ppm a fost obținută o eficiență a eliminării de 89% și o eficiență coulombică de 68% atunci când viteza de alimentare cu apa uzată a fost de $0.0028 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$. Sistemul a permis furnizarea unei densități de putere volumetrică de $1.3 \text{ W} \cdot \text{m}^{-3}$ (figura 16) (Scott et al., 2012).

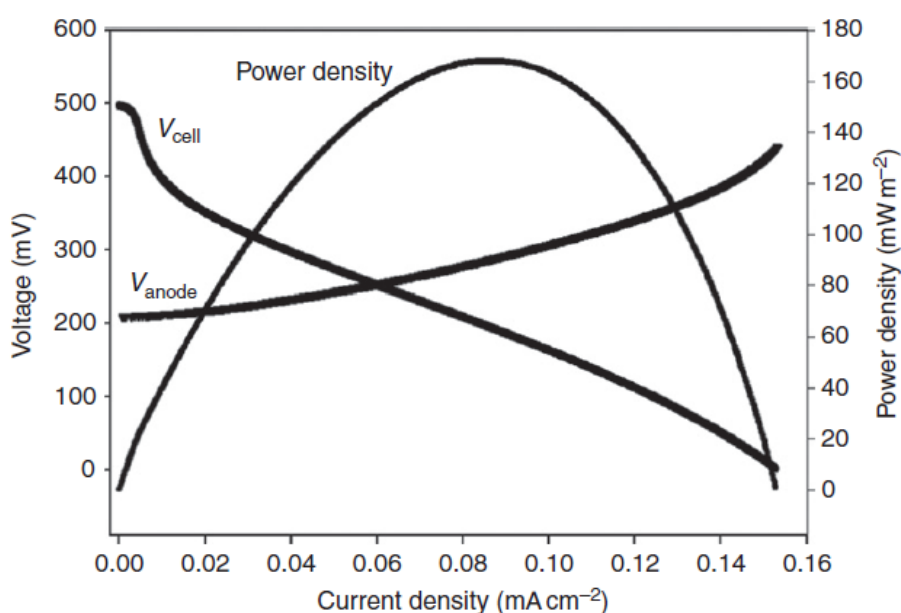


Figura 16 – Curbele de polarizare și densitatea de putere obținute pentru o pilă de combustie (Scott et al., 2012)

Datele experimentale prezentate în literatura de specialitate au evidențiat apariția unei limitări a creșterii densității de putere sau a voltajului furnizat de către pila de combustie (Min et al., 2005). Li și colab. au studiat modul în care creșterea cantității de COD de la valoarea de 129 la 1124 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ influențează densitatea maximă de putere debitată de către o pilă de combustie microbială. Astfel, ei au ajuns la concluzia că pila studiată a furnizat o densitate maximă de putere de $164\text{mW}\cdot\text{m}^{-2}$, observând apariția unui fenomen de saturare a creșterii tensiunii pilei de combustie de la o valoare a COD-ului de 259 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ (Li et al., 2008a). La valori mici ale concentrației COD-ului, generarea de electricitate este limitată datorită limitărilor de ordin cinetic care apar la nivelul anodului. În același timp a fost studiat și modul în care timpul de retenție influențează performanțele pilei de combustie. În acest scop pila de combustie a fost operată în flux continuu, fiind alimentată cu apă uzată cu un conținut de 300 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ COD, impunând valori diferite ale timpilor de retenție. Astfel, a fost observată o creștere a eficienței sistemului cu creșterea timpului de retenție, până la atingerea valorii optime a timpului de retenție (în cazul de față aceasta este 15,5 h) urmată de o scădere a performanțelor pilei de combustie la o creștere ulterioară a timpului de retenție (Li et al., 2008a).

Un alt factor care influențează performanțele pilelor de combustie microbiale este necesarul de nutrienți. În timpul dezvoltării stratului catalitic microbial este necesar un anumit raport optim între cantitatea de carbon furnizată ca substrat și cantitățile de azot și fosfor necesare creșterii microorganismelor. Cercetările desfășurate au evidențiat faptul ca raportul COD / N necesar unei dezvoltări optime a microorganismelor este mai mic decât cel din cazul sistemelor de epurare clasice. Azotul poate fi introdus în sistem sub formă de uree, azotat de amoniu sau sulfat de amoniu. În ceea ce privește necesarul de fosfor se pare că o concentrație similară cu aceea din procesele clasice de epurare a apelor uzate este suficientă pentru creșterea și dezvoltarea bacteriilor electrogene (Duteanu et al., 2010b, Ghangrekar et al., 2010a, Ghangrekar et al., 2010b, Jadhav and Ghangrekar, 2008, Scott et al., 2012, Tiwari et al., 2008).

Influența concentrației SO_4^{2-} prezent în apele uzate asupra performanțelor pilelor de combustie microbiale

În vederea utilizării practice a pilelor de combustie microbiale pentru epurarea apelor uzate, am studiat modul în care performanța acestora este influențată de prezența altor compuși în apele tratate. Unul dintre acești produși este reprezentat de către SO_4^{2-} prezent în apele uzate alături de materia organică.

Concentrații ridicate ale SO_4^{2-} se regăsesc în apele uzate provenite din procesul de creștere a animalelor, industria procesatoare de alimente, industria farmaceutică și respectiv industria de prelucrare a celulozei și hârtiei. De asemenea, cantități considerabile de ioni sulfat se regăsesc chiar și în apele uzate menajere, ale căror concentrații sunt variabile, fiind în stânsă corelație cu prezența micilor ateliere meștersugărești din fiecare oraș. Eliminarea directă a unor astfel de ape nu este recomandată datorită agresivității și toxicității acestora, ceea ce afectează viața acvatică, alături de problemele legate de miros.

Eliminarea SO_4^{2-} din astfel de ape poate fi realizată prin procese biologice, când în prima etapă se produce reducerea SO_4^{2-} la sulfură, urmată de oxidarea sulfurii la sulf elementar.

În vederea investigării modului în care prezența SO_4^{2-} influențează performanțele unei pile de combustie microbale am utilizat un sistem a cărei reprezentare schematică este redată în figura 17.

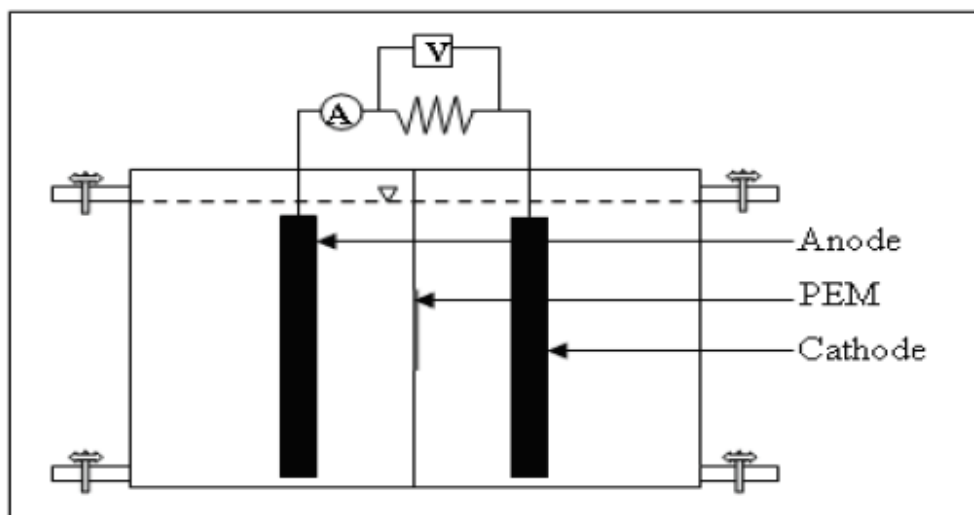


Figura 17 – Reprezentarea schematică a pilei de combustie utilizate pentru studiul influenței SO_4^{2-} asupra performanțelor pilelor de combustie microbale (Ghangrekar et al., 2010a)

Determinările experimentale au fost efectuate în duplicat, utilizând o apă uzată sintetică a cărei compoziție este redată în tabelul 3.

Tabelul 3 –Compoziția apei uzate sintetice

Component	Concentrația ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)
Zaharoză	445
NaHCO_3	750
NH_4Cl	159
K_2HPO_4	13.5
KH_2PO_4	4.5
$\text{CaCl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$	125
$\text{MgSO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$	0 - 4280

Încărcarea organică a apei uzate intrate în pila de combustie microbială a fost menținută în intervalul 450 – 538 mg·L⁻¹, pH a fost menținut la valoarea de 7,4, în timp ce concentrația SO₄²⁻ a fost modificată între 1 și 1670 mg·L⁻¹ prin adăugarea cantității necesare de sulfat de magneziu. Pila de combustie a fost inoculată cu nămol provenit de pe fundul unei fose septice, nămol care în prealabil a fost tratat în vederea suprimării dezvoltării bacteriilor metanogene (Ghangrekar et al., 2010a).

Pentru evaluarea efectului concentrației sulfatului asupra performanțelor pililor de combustie microbiale încărcarea organică a apei uzate tratate a fost menținută la o valoare de circa 500 mg·L⁻¹, concomitent cu modificarea concentrației SO₄²⁻ astfel încât să se obțină un raport COD / sulfat de 500, 20, 1, 0.8, 0.5 și respectiv 0.3. Rezultatele experimentale obținute sunt prezentate în figura 18.

Pe baza datelor prezentate în figură se poate observa că micșorarea raportului COD / SO₄²⁻ are ca efect o creștere a gradului de îndepărtare a încărcării organice în ambele sisteme testate.

O valoare maximă de 79% a eficienței de îndepărtare a COD a fost obținută pentru un raport COD / SO₄²⁻ egal cu 0.8. Acest lucru poate fi explicat dacă se admite că prezența ionilor SO₄²⁻ favorizează dezvoltarea bacteriilor sulfo-reducătoare, care sunt capabile să cupleze procesele de oxidare a materiei organice cu reducerea sulfatului la sulfură. Astfel de bacterii utilizează ionii sulfatți sursă de carbon pentru a produce CO₂ și respectiv H₂S. Scăderea ulterioară a raportului COD / SO₄²⁻ echivalează cu o scădere a eficienței procesului de eliminare a COD, astfel pentru un raport de 0.3 eficiența procesului de eliminare este de circa 60%.

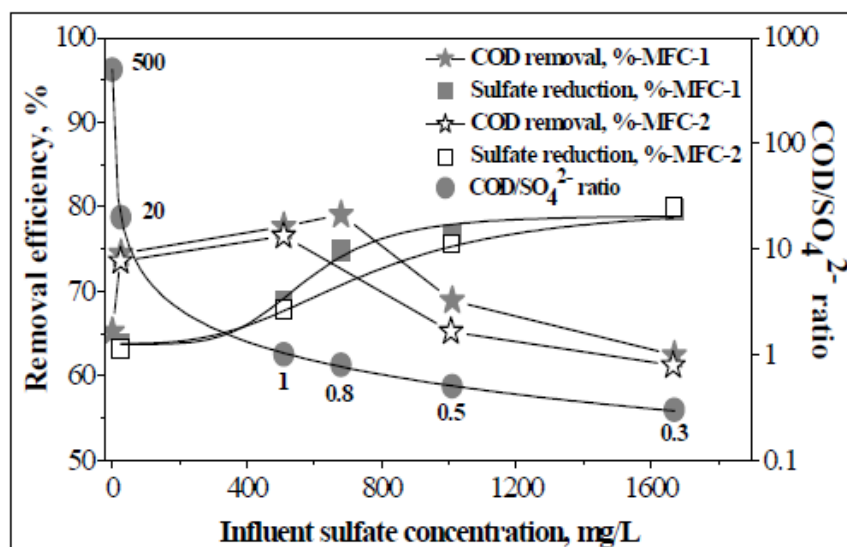


Figura 18 – Influența concentrației SO_4^{2-} și a raportului $\text{COD}/\text{SO}_4^{2-}$ asupra eficienței eliminării COD și respectiv SO_4^{2-} (Ghangrekar et al., 2010a)

Atunci când materia organică este oxidată via reducerea SO_4^{2-} este nevoie de 64 g COD pentru a reduce 6 g de SO_4^{2-} . Cantitatea de oxigen echivalentă este de 0.67 g O_2 / g de SO_4^{2-} . Astfel, putem spune că apele uzate cu un raport $\text{COD}/\text{SO}_4^{2-}$ de 0.67 conțin o cantitate suficientă de materie organică pentru a permite eliminarea SO_4^{2-} cu ajutorul bacteriilor sulfo-reducătoare (Ghangrekar et al., 2010a).

A fost raportată existența unei competiții intense între bacteriile metanogene și cele sulfo-reducătoare atunci când raportul $\text{COD}/\text{SO}_4^{2-}$ este redus de la 5 la 2, reducerea ulterioară a raportului la valoare de 0.7 conduce la formarea unor granule sulfidogenice, ceea ce este în deplină concordanță cu rezultatele obținute în prezentul experiment, când maximul eficienței de îndepărtare a COD a fost obținut pentru un raport $\text{COD}/\text{SO}_4^{2-}$ de 0.8.

Eliminând contribuția COD – ului în procesul de reducere a sulfurii, se obține o eficiență maximă pentru procesul singular de eliminare a materiei organice de 86 % (rezultate prezentate în figura 19) (Ghangrekar et al., 2010a).

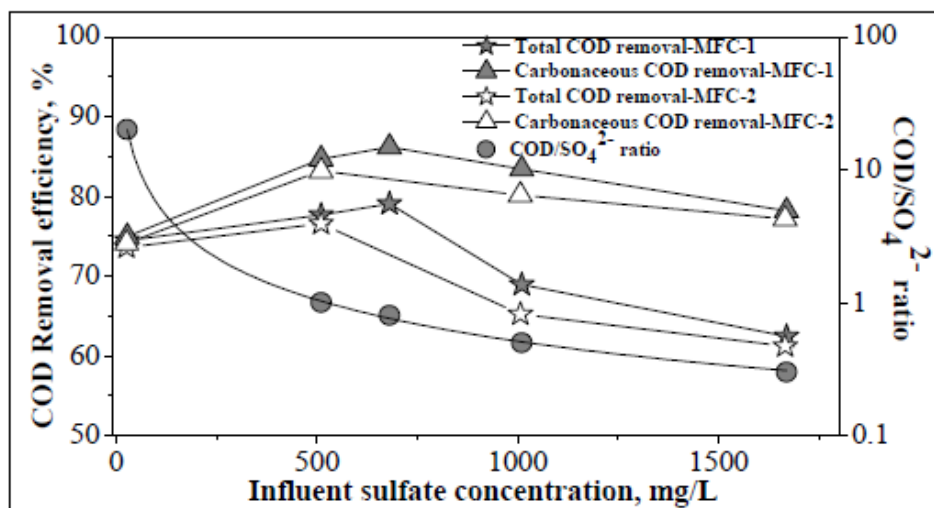


Figura 19 – Efectul concentrației inițiale a SO_4^{2-} și respectiv a raportului $\text{COD}/\text{SO}_4^{2-}$ asupra eficienței eliminării COD-ului

În ceea ce privește cantitatea de energie produsă în timpul procesului de tratare a apelor uzate s-a observat că se produce o creștere a potențialului de echilibru al pilei de combustie odată cu scăderea raportului $\text{COD}/\text{SO}_4^{2-}$ până la valoare de 0.8. Micșorarea ulterioară a acestui raport conduce la o micșorare a tensiunii de echilibru generată de către sistemul studiat. Astfel, pentru raportul optim $\text{COD}/\text{SO}_4^{2-}$ a fost obținută o tensiune de echilibru de 0.801 V și un curent maxim de scurt-circuit de 0.799 mA (tabelul 4). Creșterea denității de curent se poate datora desfășurării următoarele procese:

- îmbunătățirea transferului electronilor către suprafața electrodului datorită prezenței cuplului $\text{SO}_4^{2-} / \text{S}^{2-}$ care acționează ca un mediator natural, solubil;
- producerea de H_2S ca urmare a reducerii S^{2-} , ceea ce are ca efect o inhibare a procesului de dezvoltare a bacteriilor metanogene;
- existența unei competiții directe între bacteriile sulfo-reducătoare și cele metanogene.

Cele mai mici valori ale tensiunii de echilibru au fost obținute pentru un raport $\text{COD}/\text{SO}_4^{2-}$ de 0.3 (Ghangrekar et al., 2010a).

Tabelul 4 – Cantitatea de electricitate generată de către MFC pentru diferite rapoarte
 COD / SO₄²⁻

Nr.	COD / SO ₄ ²⁻	OCV (V)	Curentul maxim	Puterea maximă (mW)	Densitatea de putere maximă (mW·m ⁻²)	Densitatea de putere maxima per unitatea de volum (mW·m ⁻³)	Densitatea de putere maximă (mA·m ⁻²)
MFC - 1	500	0.599	0.384	0.215	32.60	381.27	58.32
	20	0.657	0.589	0.387	58.78	687.34	89.46
	1	0.743	0.671	0.499	75.72	885.53	101.91
	0.8	0.801	0.799	0.640	97.21	1136.77	121.36
	0.5	0.586	0.403	0.236	35.87	419.46	61.21
	0.3	0.532	0.379	0.202	30.62	358.13	57.56
MFC - 2	20	0.645	0.561	0.362	54.96	642.71	85.21
	1	0.701	0.719	0.510	77.54	906.73	109.20
	0.5	0.550	0.463	0.255	36.68	452.31	70.32
	0.3	0.527	0.418	0.220	33.46	391.27	63.49

În figura 20 este reprezentată grafic variația densității de putere funcție de raportul COD/SO₄²⁻. Analizând datele prezentate în figură se constată că se produce o creștere a densității de putere de la valoarea de 32.60 mW·m⁻² până la valoarea de 97.21 mW·m⁻² atunci când concentrația ionilor SO₄²⁻ în influent crește de la 1 mg·L⁻¹ până la valoarea de 680.8 mg·L⁻¹, concomitent cu scăderea raportului COD/SO₄²⁻ de la 500 la 0.8.

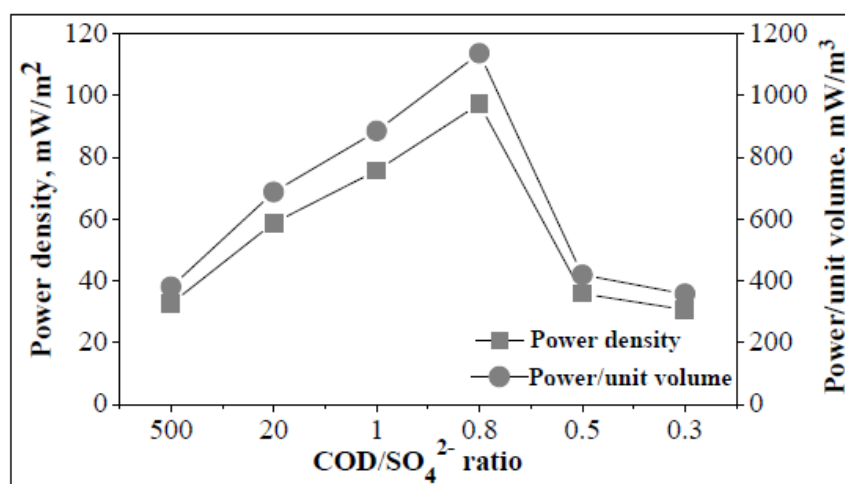


Figura 20 – Efectul raportului COD/SO₄²⁻ asupra densității de putere.

Simultan a fost evaluată și influența concentrației SO_4^{2-} asupra eficienței coulombice a pilei de combustie microbiale studiate. Pe baza datelor experimentale prezentate în figura 21 se observă ca se produce o creștere a eficienței coulombice a pilei de combustie studiate cu scăderea raportului $\text{COD}/\text{SO}_4^{2-}$ de la 500 la 0.8, în timp ce scăderea ulterioară a acestui raport se traduce printr-o scădere a eficienței coulombice și respectiv a eficienței energetice a sistemului (Ghangrekar et al., 2010a).

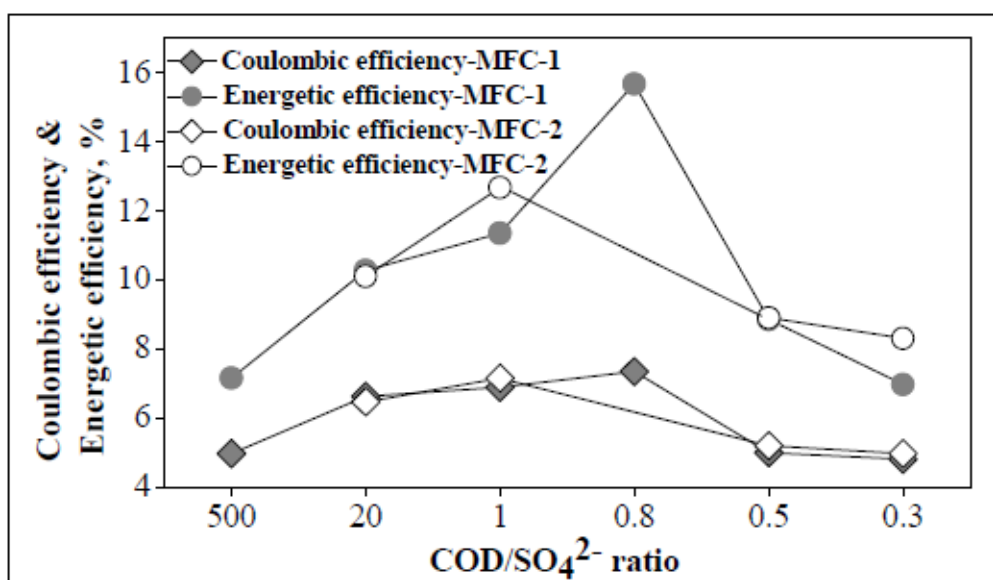


Figura 21 – Efectul raportului $\text{COD}/\text{SO}_4^{2-}$ asupra eficienței coulombice și respectiv asupra eficienței energetice a pilei de combustie microbiale.

Pe baza datelor experimentale prezentate se poate concluziona că performanțele pilelor de combustie microbiale, exprimate în termeni de eficiența eliminării COD și respectiv a cantității de energie produsă sunt afectate de modificarea raportului $\text{COD}/\text{SO}_4^{2-}$ în apele tratate. Performanțele pilelor studiate cresc simultan cu scăderea acestui raport de la 500 la 0.8, scăderea ulterioară a acestui raport, echivalând cu o micșorare a performanțelor pilelor de combustie studiate (Ghangrekar et al., 2010a).

I.5.4.Design-ul pilelor de combustie microbiale

Un rol important în performanța pilelor de combustie microbiale este jucat de design-ul geometric al acestor sisteme, dimensiunea lor, poziția și respectiv distanța electrozilor pilei de combustie față de membrana schimbătoare de protoni. În același timp pozițiile sistemelor de alimentare și respectiv evacuare a apelor uzate joacă un rol important în ceea ce privește distribuția uniformă a substratului în interiorul camerei anodice și implicit la nivelul stratului catalitic anodic (Duteanu et al., 2010a, Duteanu et al., 2010b, Ghangrekar et al., 2010a, Ghangrekar et al., 2010b, Jadhav and Ghangrekar, 2008, Scott et al., 2012).

Ca și în cazul pilelor de combustie clasice oxidantul ideal este reprezentat de oxigenul din aer. În afară de acesta, se pot folosi și alți oxidanți chimici cum ar fi apa oxigenată, ionii hexacianoferrat și respectiv ionii permanganat, ceea ce permite obținerea unor performanțe sporite ale sistemului. Utilizarea acestor chimicale ca și acceptori de electroni în pilele de combustie microbiale este limitată, întrucât este necesară înlocuirea periodică a acestora ceea ce face ca sistemul să nu fie sustenabil. O alternativă poate fi reprezentată de posibilitatea reducerii ionilor Fe^{3+} la Fe^{2+} la nivelul catodului pilei de combustie urmată de oxidarea biologică a ionilor Fe^{2+} în interiorul electrolitului catodic. Datele experimentale au evidențiat faptul că utilizarea *Acidithiobacillus ferrooxidans* în compartimentul catodic al unei pile de combustie microbiale permite oxidarea Fe^{2+} cu o viteză suficient de mare pentru a putea fi obținută o densitate de putere de $1.2 \text{ W}\cdot\text{m}^{-2}$ corespunzătoare unei densități de curent de $4.4 \text{ A}\cdot\text{m}^{-2}$ (Duteanu et al., 2010b, Scott et al., 2012).

În general utilizarea aerului ca oxidant în pilele de combustie microbiale este posibilă cu precizarea că este necesară folosirea unui strat catalitic adecvat. Utilizarea unei soluții cu o valoare a pH-ului apropiată de valoarea neutră nu este recomandată întrucât în această situație apar limitări de ordin cinetic. În același timp utilizare oxigenului dizolvat în electrolitul catodic are ca efect limitarea performanțelor furnizate de către pila de combustie, ceea ce face ca utilizarea catozilor utilizați pentru construcția pilelor de combustie clasice să reprezinte o opțiune viabilă pentru îmbunătățirea performanțelor pilelor de combustie microbiale (Duteanu et al., 2010a, Duteanu et al., 2010b, Erable et al., 2009, Ghadge et al., 2014, Ghangrekar et al.,

2010a, Scott et al., 2012). Un alt avantaj al catozilor clasici este reprezentat de faptul că nu este necesară aerarea activă a soluției de electrolit catodice și nici adăugarea de mediatori chimici care să crească rata de desfășurare a proceselor catodice. În figura 22 sunt prezentate cele două tipuri de pile de combustie descrise.

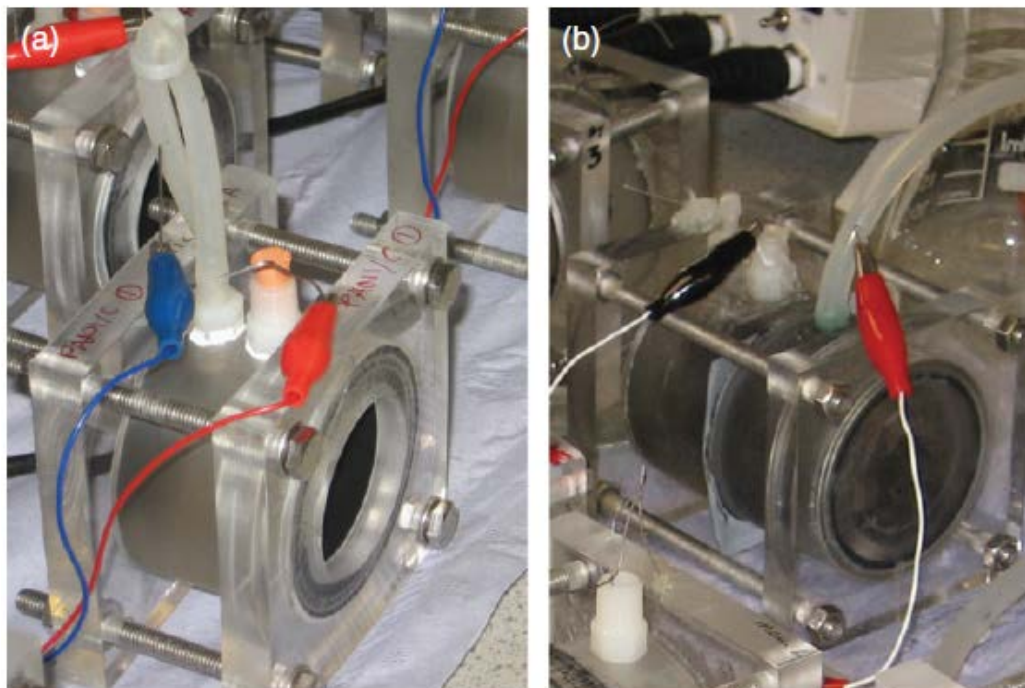


Figura 22 – a) Pilă de combustie cu catod clasic, b) Pilă de combustie cu catod lichid (Duteanu et al., 2010a, Scott et al., 2012).

O alternativă pentru procesul clasic de reducere a oxigenului poate să fie reprezentată de utilizarea protonilor care ajung la nivelul catodului pentru a genera hidrogen gazos, care ulterior poate fi utilizat pentru obținerea de energie cu ajutorul unei pile de combustie clasice (Duteanu et al., 2010a, Scott et al., 2012).

O importanță deosebită o are materialul utilizat pentru construcția electrozilor pilei de combustie microbiene întrucât acesta trebuie să aibă suprafață specifică, cât mai mare în vederea maximizării posibilității ca microorganismele să se atașeze și să crească direct pe suprafața electrozilor. Ca o alternativă pentru materialele electrode clasice se pot folosi granulele de grafit, țesătura de carbon, fibrele de carbon și respectiv perii de carbon. În realitate folosirea unor materiale cu suprafață specifică mare și cu pori foarte fini nu este întotdeauna cea mai bună opțiune,

întrucât porii superficiali se pot bloca, ceea ce echivalează cu existența unor zone neutilizate pentru atașarea catalizatorului, ceea ce se traduce printr-o micșorare a performanțelor pilelor de combustie (Aelterman et al., 2008, Duteanu et al., 2010a, Logan et al., 2007, Scott et al., 2012).

Comparativ cu toate celelalte forme de materiale carbonice prezentate s-a constatat că periile din fibre de carbon permit obținerea celor mai mari densități de putere ($1430 \text{ mW}\cdot\text{m}^{-2}$, respectiv $2.3 \text{ W}\cdot\text{m}^{-3}$) datorită faptului că prezintă suprafață specifică mare corelată cu o structură poroasă (Logan et al., 2007, Scott et al., 2012). De asemenea este necesară explorarea posibilității de utilizarea a unor catalizatori pe bază de metale nenobile în vederea maximizării performanțelor pilelor de combustie cu menținerea unui cost scăzut.

O alternativă pentru straturile catalitice bazate pe metale platinice, al căror cost este mare, poate fi reprezentată de utilizarea granulelor de grafit, care prezintă activitate catalitică pentru procesul de reducere electrochimică a oxigenului.

O problemă majoră a utilizării acestor materiale catalitice este reprezentată de valoarea mare a suprapotențialului catodic asociat procesului de reducere a oxigenului pe materiale carbonice. Performanța catodului poate fi îmbunătățită în două moduri, fie prin utilizarea unor straturi catalitice pentru care suprapotențialul de reducere a oxigenului este scăzut, fie prin creșterea suprafeței specifice a stratului catalitic (Erable et al., 2009). Ținând cont de faptul că în aplicațiile industriale sunt des utilizate materialele carbonice activate ca suport catalitic, în diferitele procese industriale, următorul pas logic a fost reprezentat de utilizarea unor granule de carbon activat, ca strat catalitic pentru procesul de reducere electrochimică a oxigenului (ORR).

Granulele de grafit utilizate în experimente au fost activate prin fierbere într-o soluție de acid azotic cu concentrația de 5 % timp de 12 ore, urmată de spălarea acestora și apoi uscarea timp de 24 de ore la o temperatură de $110 \text{ }^\circ\text{C}$ (Erable et al., 2009).

ORR a fost investigată la temperatura camerei ($20 \text{ }^\circ\text{C}$) prin înregistrarea voltamogramelor liniare pentru un volum de 50 mL granule de grafit activate, cu o viteză de scanare de $1.0 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$. Toate experimentele au fost efectuate, utilizând o soluție de tampon fosfatic cu pH-ul 7, utilizând o celulă electrochimică cu trei

electrozi. Electrocul de lucru a fost reprezentat de granulele de carbon activate, contra-electrocul a fost confecționat dintr-o plasă de platină, în timp ce electrocul de referință a fost un electrod de Ag/AgCl. Pentru a putea evalua modul în care procesul de activare a granulelor de grafic afectează desfășurarea procesului catodic de reducere a oxigenului, au fost înregistrate curbele de polarizare pentru același volum de granule activate, cât și neactivate. Voltamogramele liniare, cât și curbele amperometrice înregistrate la o valoare a potențialului de +200 mV față de electrocul de referință sunt prezentate în figura 23 (Erable et al., 2009).

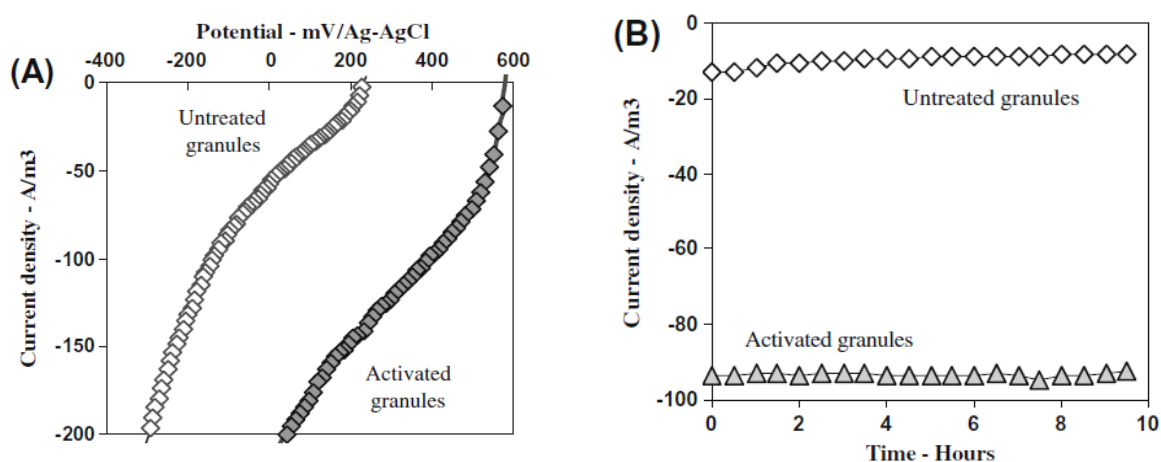


Figura 23 – Voltamogramele liniare (A) și curbele amperometrice înregistrate pentru granule de grafit activate și respectiv neactivate înmersate într-o soluție tampon fosfatic cu pH – ul 7, la temperatura de 20 °C, la o viteză de scanare de 1 mV·s⁻¹.

Pe baza datelor prezentate în figura 23 se poate observa că se produce o îmbunătățire semnificativă a desfășurării ORR în cazul utilizării granulelor de carbon activate comparativ cu cazul în care se utilizează granulele neactivate. Astfel se poate observa că potențialul reversibil asociat desfășurării ORR crește de la valoarea de 200 mV vs Ag/AgCl, în cazul utilizării granulelor de carbon neactivate la 600 mV vs Ag/AgCl, în cazul utilizării granulelor de carbon activate cu acid azotic (figura 23 A). De asemenea, s-a observat faptul că desfășurarea ORR a prezentat o stabilitate ridicată (10 zile), ceea ce se observă în figura 23 B unde sunt prezentate curbele amperometrice înregistrate pentru primele 10 ore, permițând obținerea unei densități de curent medie de 96 A·m⁻³ în cazul utilizării granulelor de carbon activate și

respectiv de $16 \text{ A}\cdot\text{m}^{-3}$ pentru cazul în care sunt utilizate granulele de carbon neactivate (Erable et al., 2009).

Îmbunătățirea performanțelor granulelor de carbon activate se poate explica fie prin creșterea suprafeței specifice a materialului în timpul procesului de activare, fie prin creșterea numărului de grupări funcționale prezente pe suprafață. Astfel, pentru determinarea modului în care tratamentul cu HNO_3 a afectat granulele de grafit au fost determinate atât suprafața specifică, cât și faptul că s-au înregistrat spectrele XPS pentru materialul carbonic activat, cât și pentru materialul carbonic neactivat. S-a constatat că, în urma desfășurării procesului de activare se produce o creștere a suprafeței specifice de 2.5 ori. De asemenea, a fost evaluată existența grupelor active prezente pe suprafața granulelor de grafit înainte cât și după activare (tabelul 5) (Erable et al., 2009).

Tabelul 5 – Concentrația atomică relativă pe suprafața granulelor de carbon

Porba	C1s (%)	O1s (%)	S2p (%)	Si2p (%)	N1s (%)
Granule de grafit neactivate	66.60	25.62	0.29	4.71	0
Granule de grafit activate	69.58	21.60	0.32	5.58	2.37

Așa cum era de așteptat elementul majoritar din cele două probe este carbonul. Se poate vedea că tratamentul efectuat are ca efect o ușoară creștere a cantității de carbon și respectiv de azot din proba analizată. Scăderea cantității de oxigen din proba activată se datorează înlocuirii acestuia cu azot în decursul activării. Cantitatea relativ ridicată de azot de pe suprafața granulelor activate poate fi explicată prin prezența grupelor piridinice superficiale, cât și a unor grupe de tipul CN_x . Deci putem spune că îmbunătățirea proprietăților catalitice ale granulelor de grafit în urma activării este rezultatul creșterii suprafeței specifice odată cu creșterea numărului de grupe funcționale care conțin grupe de azot pe suprafața granulelor de grafit (Erable et al., 2009).

Pentru a evalua posibilitatea utilizării granulelor de grafit activate ca și strat catalitic catodic în pilele de combustie microbiale am efectuat teste, utilizând două pile de combustie microbiale bicamerale. Într-una dintre pile, catodul a fost confecționat din granule de carbon activate, în timp ce în cea de a doua pilă am

utilizat granule de carbon neactivate chimic. În ambele pile testate am utilizat anod confecționat din granule de grafit neactivat. Astfel, anozii au fost obținuți prin utilizarea ca suport pentru creșterea microorganismelor a 50 mL granule de grafit neactivat, utilizând drept electrolit apă uzată sintetică, iar ca sursă de inoculare, nămolul activat provenit dintr-o uzină de tratare a apelor uzate. Biocatalizatorul a fost obținut prin aplicarea unui potențial de -200 mV vs Ag/AgCl, în vederea suprimării dezvoltării bacteriilor fermentative, concomitent cu dezvoltarea bacteriilor electrogene.

După aproximativ trei săptămâni anodul astfel obținut a prezentat un potențial reversibil de -540 mV vs Ag/AgCl, fiind capabil să furnizeze un curent de $7.0 \text{ A}\cdot\text{m}^{-3}$, rezultate prezentate în figura 24. Ulterior am folosit bioanozii obținuți astfel în cele două pile de combustie descrise anterior (Erable et al., 2009).

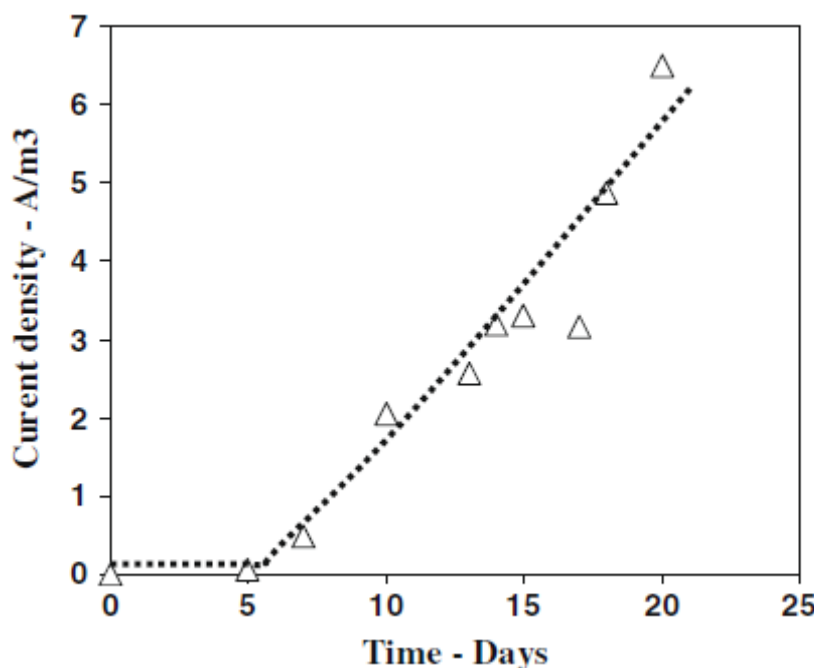
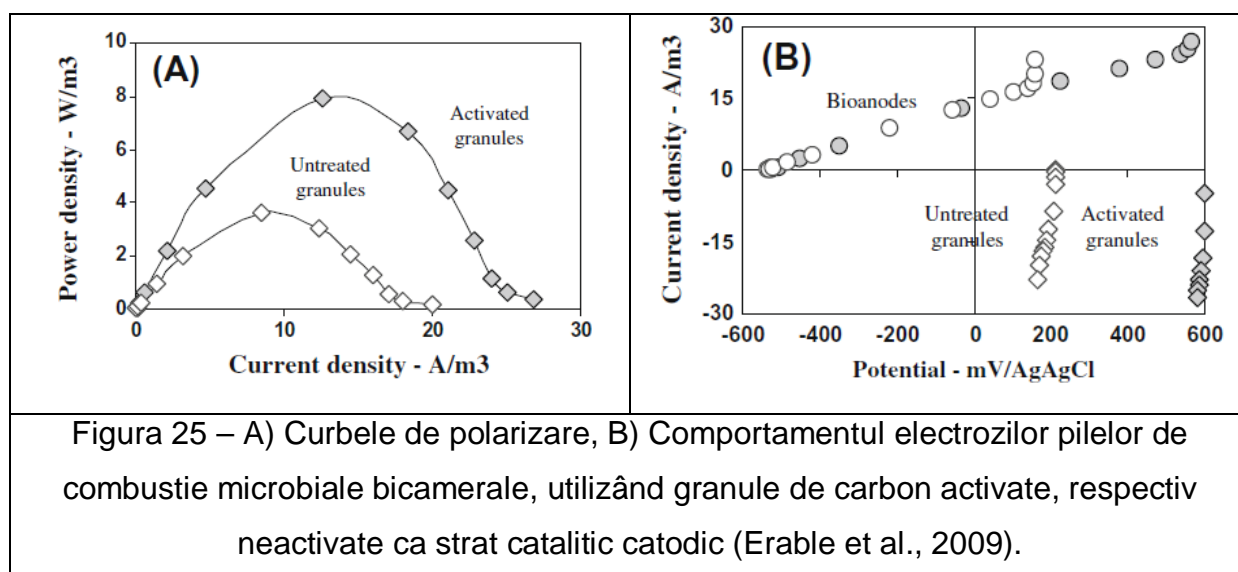


Figura 24 – Densitatea de curent obținută pentru un electrod microbial suportat pe granule de grafit polarizat la -200 mV vs Ag/AgCl, inoculat cu nămol activat (Erable et al., 2009)

Pila de combustie microbială în care stratul catalitic catodic a fost constituit din granule de carbon neactivat, a permis obținerea unei densități de putere maxime de $3.9 \text{ W}\cdot\text{m}^{-3}$, cât și o densitate de curent de $1.8 \text{ A}\cdot\text{m}^{-2}$ (figura 25 A), valoare care a fost

limitată de suprapotențialul bioanodului (figura 25 B), spre exemplu în timpul generării de curent se constată că se produce o creștere a potențialului anodului de la valoarea de echilibru (-540 mV vs Ag/AgCl), până la valoarea de scurt-circuit (+178mV vs Ag/AgCl), ceea ce poate fi asociat cu pierderile datorate cinetici lente ale proceselor microbiale.

În schimb, atunci când am utilizat granulele de grafit activate chimic a fost observată o creștere a tensiunii reversibile a pilei de combustie de la valoarea de 660 mV până la valoarea de 1050 mV, creștere pe care am asociat-o cu creșterea activității catalitice datorită activării granulelor de grafit. Această modificare a tensiunii reversibile a pilei de combustie microbiale studiate a fost însoțită și de o creștere a densității de putere generată de către sistem până la valoarea de 8.1 W m^{-3} , alături de valoarea maximă a densității de curent de 28 A m^{-3} (Erable et al., 2009).



Pentru a pune în evidență faptul că la nivelul catodului pilei de combustie studiate se produce într-adevăr procesul de reducere a oxigenului am efectuat un test în timpul căruia oxigenul dizolvat în electrolitul catodic a fost înlocuit cu azot. Așa cum era de așteptat, prin eliminarea oxigenului dizolvat s-a produs o scădere bruscă a performanțelor pilei de combustie microbiale studiate, ceea ce a confirmat faptul că la nivelul catodului se desfășoară ORR.

Datele experimentale pe care le-am prezentat au demonstrat faptul că prin activarea granulelor de grafit am reușit îmbunătățirea performanțelor catalitice ale acestora pentru reacția de reducere catodică a oxigenului.

Ținând cont de faptul că în cazul utilizării unor pile de combustie bicamerale este necesară barbotarea continuă a oxigenului în interiorul electrolitului catodic, în vederea minimizării costului operațional al pilelor de combustie microbiale fiind recomandată utilizarea unor pile de combustie microbiale monocamerale echipate cu catodi gaz difuzivi de tipul celor utilizați în pilele de combustie clasice. Așa cum știm din datele experimentale obținute în cazul pilelor de combustie clasice, cel mai bun catalizator pentru reacția de reducere a oxigenului este platina. Totuși utilizarea acesteia în cazul pilelor de combustie microbiale este limitată datorită pH – ului neutru, la care acestea funcționează, cât și datorită temperaturii scăzute, concomitent cu posibila otrăvire a catalizatorilor platinici datorită prezenței sulfurilor (Duteanu et al., 2010a).

În aceste condiții devine evidentă necesitatea dezvoltării unor noi tipuri de straturi catalitice catodice necesare pentru echiparea pilelor de combustie microbiale. O alternativă viabilă pentru catalizatorii platinici este reprezentată nanopudra de carbon activată sau neactivată. Deși carbonul este considerat de majoritatea cercetătorilor ca fiind un material inert, datele experimentale prezentate anterior au demonstrat faptul că aceste materiale prezintă activitate catalitică pentru reacția de reducere catodică a oxigenului. Așa cum am spus, activitatea catalitică a materialelor carbonice poate să fie explicată, dacă ținem cont de prezența diferiților heteroatomi pe suprafață, deci este posibil să îmbunătățim activitatea catalitică prin modificarea cantităților de heteroatomi superficial legați (Duteanu et al., 2010a).

În acest scop am activat chimic nanopulbere de carbon Vulcan XC72R, utilizând soluție 5% HNO_3 , 0.2 N H_3PO_4 , 0.2 N KOH și respectiv soluție 10 % H_2O_2 . Pulberile de carbon, astfel activate, au fost inițial caracterizate prin microscopie SEM cuplat cu EDX, după care le-am utilizat în construcția catozilor gaz-difuzivi testați în pilele de combustie microbiale.

În tabelul 6 sunt prezentate compozițiile elementale obținute pentru pulberea de carbon neactivată, cât și pentru pulberile de carbon activate (Duteanu et al., 2010a).

Tabelul 6 – Compoziția elementală a pulberilor de carbon

Proba	C (%)	S (%)
Vulcan XC 72R netratat	99.70	0.30
Tratat cu 5 % HNO ₃	99.82	0.18
Tratat cu 0.2 N H ₃ PO ₄	99.71	0.2
Tratat cu 0.2 N KOH	99.67	0.33
Tratat cu 10 % H ₂ O ₂	99.77	0.23

Pe baza acestor date se poate constata că prin activarea materialelor carbonice cu ajutorul acizilor minerali tari se produce o scădere a cantității de sulf superficial legat, concomitent cu creșterea cantității de oxigen. Această creștere a cantității de oxigen superficial este corelată cu creșterea activității catalitice a materialului pentru reacția de reducere catodică a oxigenului (Duteanu et al., 2010a).

Pentru evaluarea proprietăților catalitice ale pulberii de carbon activate au fost înregistrate voltamogramele liniare corespunzătoare procesului de reducere a oxigenului (figura 26). Pentru comparație a fost înregistrată și voltamograma liniară corespunzătoare ORR pe un strat catalitic platinic.

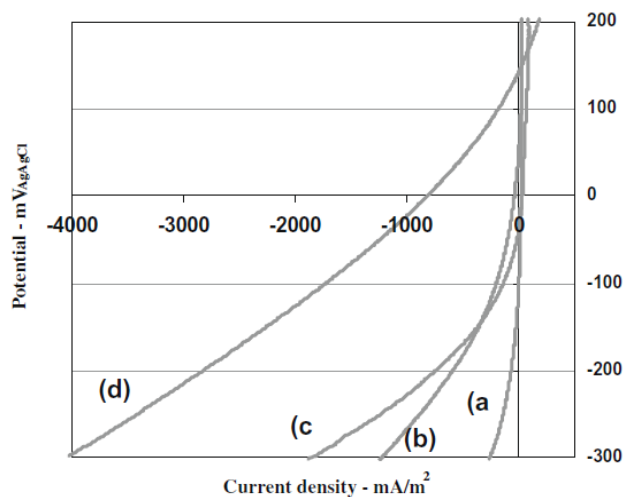


Figura 26 – Curbele de voltametrie liniară înregistrate pentru un catod gaz-difuziv echipat cu strat catalitic: a) pulbere grafit Vulcan XC 72R netratat, b) pulbere grafit Vulcan XC 72R activată cu H₂O₂, c) pulbere grafit Vulcan XC 72R activată cu HNO₃, d) catalizator platinic suportat pe Vulcan XC 72 R (Duteanu et al., 2010a).

Analizând datele prezentate în figura 26, că cea mai bună performanță a straturilor catalitice nenobile a fost furnizată de către stratul de pulbere de carbon activată cu HNO₃. Îmbunătățirea activității catalitice comparativ cu aceea a pulberii neactivate poate fi explicată prin includerea unor grupări oxigenate în structura pulberii de carbon concomitent cu creșterea numărului de grupe electrochimic active de pe suprafața pulberii activate, cât și a suprafeței active. Performanța relativ scăzută a pulberii de carbon activată cu H₂O₂ este explicată prin reducerea suprafeței active a acesteia, concomitent cu blocarea porilor de către grupările oxigenate fixate pe suprafața particulelor de carbon (Duteanu et al., 2010a).

Pe baza datele obținute din voltamogramele liniare am decis să testăm în pile de combustie microbiale straturile catalitice catodice confecționate din pudră de carbon activată cu HNO₃. Astfel, am construit trei pile de combustie microbiale echipate cu același tip de anod, dar care utilizau drept catalizator catodic pulbere de carbon neactivată (A), pulbere de carbon activată (B) și respectiv catalizator platinic suportat pe particule de carbon (C) cu distribuția uniformă a 0.5 mg catalizator per cm⁻².

După o săptămână de la construcția pilelor de combustie acestea aveau valorile tensiunilor reversibile de 340, 370 și respectiv 520 mV. După 6 săptămâni tensiunea reversibilă a devenit stabilă pentru toate cele 3 pile de combustie microbiale studiate, performanțele obținute de către pilele de combustie studiate sunt prezentate sintetic în tabelul 7 (Duteanu et al., 2010a).

Tabelul 7 – Performanțele pilelor de combustie

Pila de combustie	Tratamentul aplicat	OCV (mV)	Densitatea de curent (mA·m ⁻²)	Densitatea de putere (mW·m ⁻²)	CE (%)
A	-	507	352	51	25.5
B	HNO ₃	481	1115	170	61.8
C	+ Pt	640	849	217	61.2

În același timp am înregistrat și curbele de polarizare pentru pilele de combustie studiate după prima săptămână de funcționare și respectiv după șase săptămâni de funcționare, date prezentate în figura 27.

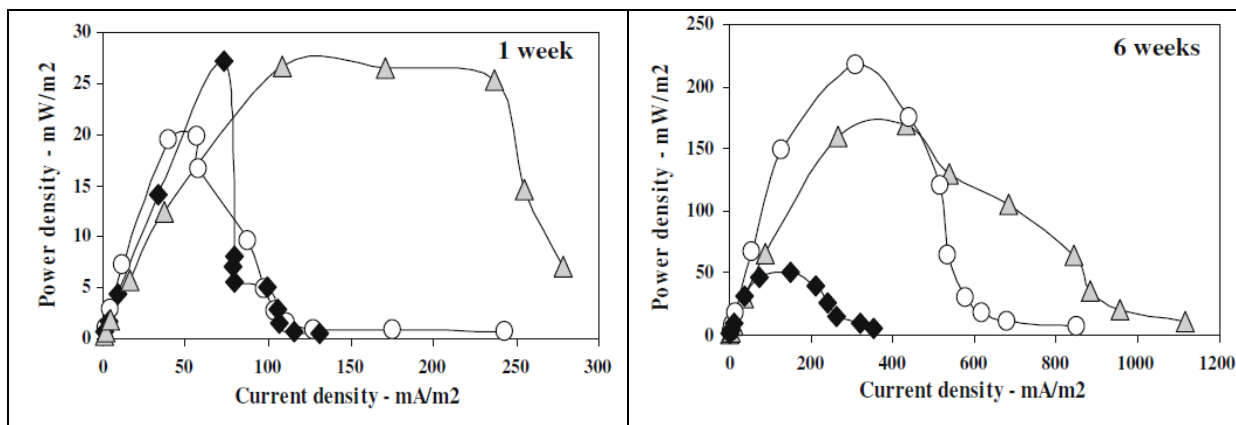


Figura 27 – Curbele de polarizare obținute pentru pilele de combustie microbiale (♦) – Vulcan XC72R netratat, (▲) Vulcan XC 72R tratat cu HNO₃, (○) Pt suportată pe Vulcan XC 72R (Duteanu et al., 2010a)

În cazul pilei de combustie echipată cu catod pe bază de pulbere de grafit netratată se observă o scădere rapidă a potențialului de la valoarea potențialului reversibil la valoarea de scurt-circuit, ceea ce indică o cinetică limitativă a procesului (figura 28), care este în corelație cu energia mare de activare asociată ORR desfășurată pe grafit, ceea ce se traduce printr-un suprapotențial ridicat asociat procesului. Activarea pulberii de grafit cu HNO₃ are ca efect o scădere a suprapotențialului ORR, ceea ce demonstrează că se produce o scădere a energiei de activare asociată procesului studiat.

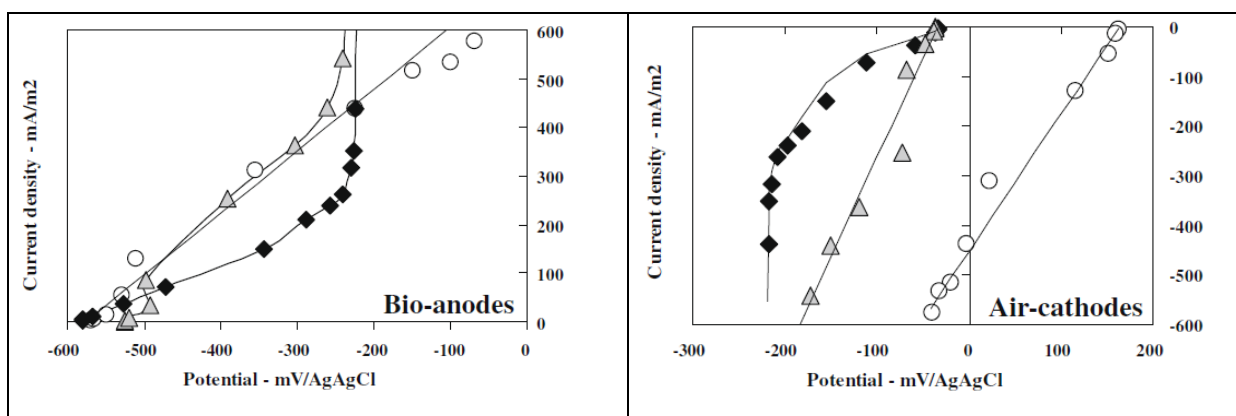


Figura 28 – Dependența curent potențial pentru bioanozii și respectiv catozii pilelor de combustie microbiale, (♦) – Vulcan XC72R netratat, (▲) Vulcan XC 72R tratat cu HNO₃, (○) Pt suportată pe Vulcan XC 72R (Duteanu et al., 2010a).

Datele experimentale prezentate demonstrează faptul că tratarea chimică a pulberii de grafit cu HNO_3 joacă un rol semnificativ în modificarea suprafeței specifice concomitent cu îmbunătățirea activității catalitice a Vulcan XC 72 R. Astfel, de materiale carbonice modificate chimic pot să reprezinte o alternativă ieftină pentru înlocuirea catalizatorilor platinici utilizați în construcția catodilor pilelor de combustie (Duteanu et al., 2010a). O altă problemă care limitează utilizarea pilelor de combustie microbiale în procesele de epurare a apelor reziduale este reprezentată de colmatarea membranelor schimbătoare de protoni, ceea ce limitează transportul protonilor prin interiorul membranei. În afară de aceste probleme trebuie precizat că prețul membranelor este prohibitiv pentru aplicațiile industriale de epurare a apelor uzate. Pentru a transforma această tehnologie într-o tehnologie competitivă este necesară înlocuirea membranelor polimerice scumpe cu alte tipuri de membrane (de exemplu cu membrane ceramice) sau modificarea design-ului astfel încât să fie posibilă eliminarea membranelor schimbătoare de protoni (Duteanu et al., 2010a, Duteanu et al., 2010b, Erable et al., 2010, Ghangrekar et al., 2010a, Ghangrekar et al., 2010b).

Eliminarea membranelor impune modificarea design-ului pilelor de combustie, astfel încât, să fie limitată cantitatea de oxigen care difuzează din zona catodică în zona anodică. Testele efectuate au demonstrat că este posibilă eliminarea membranelor schimbătoare de protoni și înlocuirea acestora cu grătare din material plastic (Duteanu et al., 2010b, Scott et al., 2012, Zhang et al., 2008a). Un alt material care a fost testat ca un posibil înlocuitor al membranelor este reprezentat de țesătura comercială de microfibră, care a permis obținerea unei densități maxime de putere de $49 \text{ W}\cdot\text{m}^{-3}$ corespunzătoare unei densități de curent de $215 \text{ A}\cdot\text{m}^{-3}$ (Duteanu et al., 2010b, Scott et al., 2012, You et al., 2008, Fan et al., 2007). Behera și colab. au demonstrat posibilitatea echipării pilelor de combustie microbiale cu membrane ceramice care au permis obținerea unei densități maxime de putere de $16.8 \text{ W}\cdot\text{m}^{-3}$ (Behera et al., 2010a, Duteanu et al., 2010b, Ghadge et al., 2014, Scott et al., 2012).

Ținând cont de necesitate înlocuirii membranelor polimerice scumpe cu materiale, care să prezinte proprietăți asemănătoare dar cu preț de cost mult mai mic am desfășurat cercetări în vederea evaluării posibilității utilizării membranelor ceramice în pilele de combustie microbiale. Astfel, au fost evaluate performanțele a

două pile de combustie microbiale echipate cu membrane ceramice, una dintre acestea fiind construită din argilă bogată în aluminiu și siliciu (A1 – CMFC1), iar cea de a doua din argilă bogată în calciu, fier și magenziu (A2 – CMFC2). Pilele de combustie, astfel, construite au fost operate în mod discontinuu utilizând apă uzată sintetică (Ghadge et al., 2014).

Proprietățile fizico – chimice și respectiv electrice ale materialelor utilizate pentru producerea membranelor ceramice sunt prezentate în tabelul 8.

Tabelul 8 – Proprietățile fizico – chimice și electrice ale argilelor folosite

	Proprietatea argilei	A1	A2
1	pH	7.4	8.5
2	Porozitatea %	11.6	17.6
3	Conductivitatea electrică $\text{mS}\cdot\text{cm}^{-1}$	2.403	0.045
4	Capacitatea de schimb cationic $\text{mmol}(\text{kg argila})^{-1}$	125	20

Așa cum era de așteptat, porozitatea membranei ceramice obținută din A2 a fost mai mare decât aceea a membranei obținute din A1. O porozitate mare a membranei poate să permită trecerea electrolitului anodic în compartimentul catodic, ceea ce se traduce prin pierderea de substrat organic, permițând în același timp și transferul oxigenului din compartimentul catodic în cel anodic. Prezența oxigenului în compartimentul anodic conduce la o scădere a eficienței coulombice a sistemului datorită oxidării directe a substratului organic (Ghadge et al., 2014).

Ulterior am evaluat performanțele pilelor de combustie microbiale construite. Astfel, pila CMFC1 a generat o tensiune maximă de 286 mV, în timp ce CMFC2 a generat o tensiune maximă de 280 mV. De asemenea, așa cum ne așteptam, puterea furnizată de către cele două pile de combustie a crescut gradual cu creșterea timpului de funcționare (figura 29).

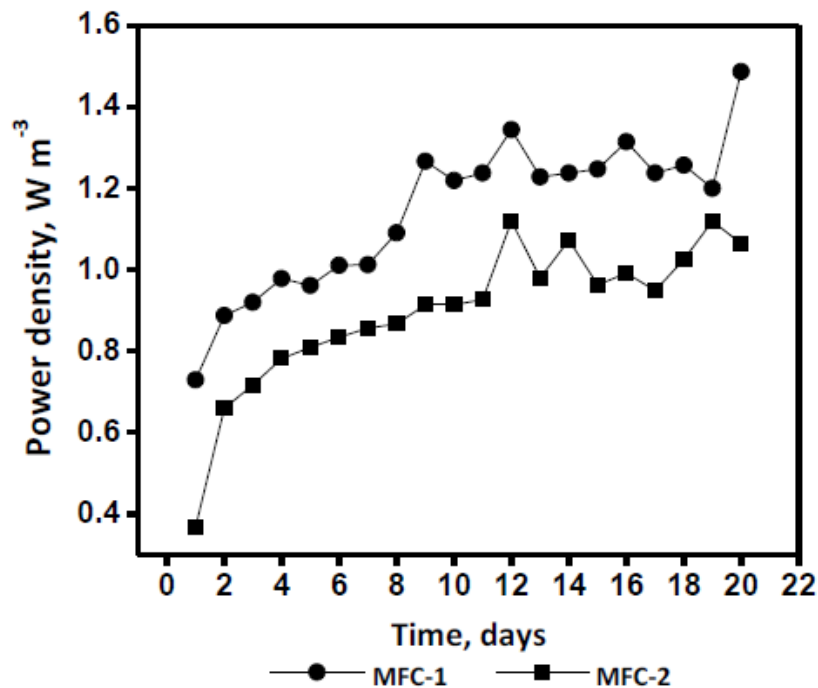


Figura 29 – Densitatea de putere volumetrică pentru CMFC1 și CMFC2 (Ghadge et al., 2014)

De asemenea, am determinat și eficiența coulombică a celor două pile de combustie echipate cu membrane schimbătoare de protoni. Astfel, CMFC1 a prezentat o eficiență coulombică de 7.69 % în timp ce CMFC2 a avut o eficiență coulombică de 6.39 %. Eficiența coulombică mai ridicată a CMFC1 se datorează atât capacității de schimb cationic mai mari a argilei A1, cât și porozității mai ridicate a argilei A2, ceea ce favorizează difuzia oxigenului din compartimentul catodic în cel anodic.

Știind că cele două pile de combustie microbiale sunt stabile, am înregistrat curbele de polarizare prezentate în figura 30 (Ghadge et al., 2014).

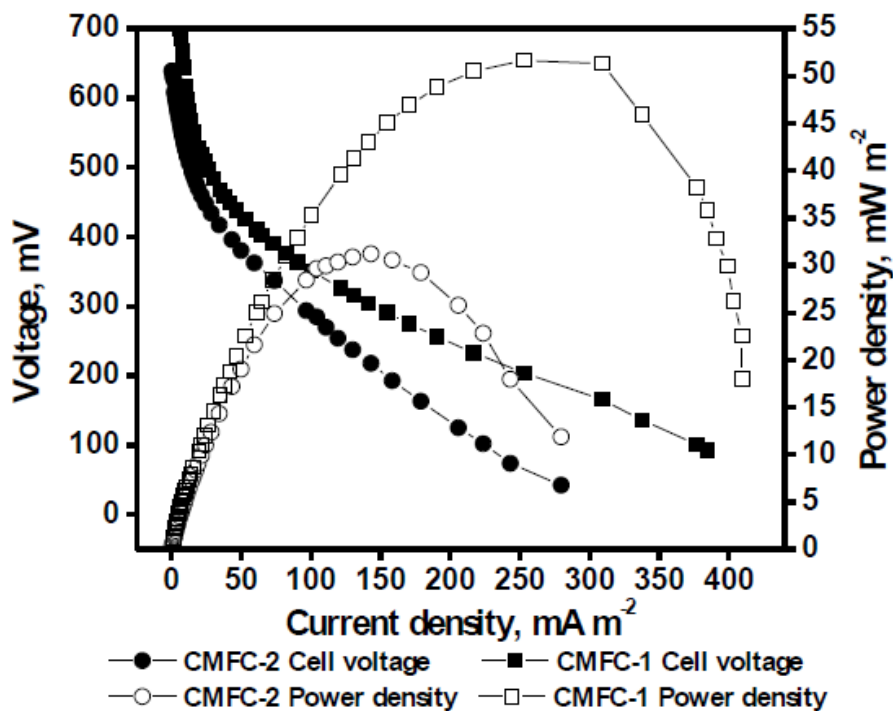


Figura 30 – Curbele de polarizare pentru CMFC1 și CMFC2 (Ghadge et al., 2014).

Pe baza datelor prezentate în figura XXX, putem observa că CMFC1 a furnizat o densitate maximă de putere de $51.65 \text{ mW}\cdot\text{m}^{-2}$, în timp ce CMFC2 a permis obținerea unei densități maxime de putere de $31.20 \text{ mW}\cdot\text{m}^{-2}$. Ținând cont de proprietățile electrice ale separatorilor ceramici putem spune că densitatea mai mică de putere înregistrată în cazul CMFC2 se datorează capacității de schimb protonic mai mici a A2. Totodată, din pantele curbelor tensiune – curent înregistrate pentru cele două pile de combustie au fost determinate rezistențele interne. Astfel, CMFC1 are o rezistență internă de 36Ω în timp ce CMFC2 are o rezistență internă de 56.5Ω .

De asemenea, am evaluat cinetica proceselor de electrod. Acest lucru a fost posibil prin trasarea dreptelor Tafel pe baza cărora au fost determinate densitatea curentului de schimb (i_0), coeficientul de transfer de sarcina și respectiv rezistența de transfer de sarcină (R_{ct}). Dreptele Tafel obținute pentru anozii și respectiv catodii celor două pile de combustie sunt reprezentate în figura 31 (Ghadge et al., 2014).

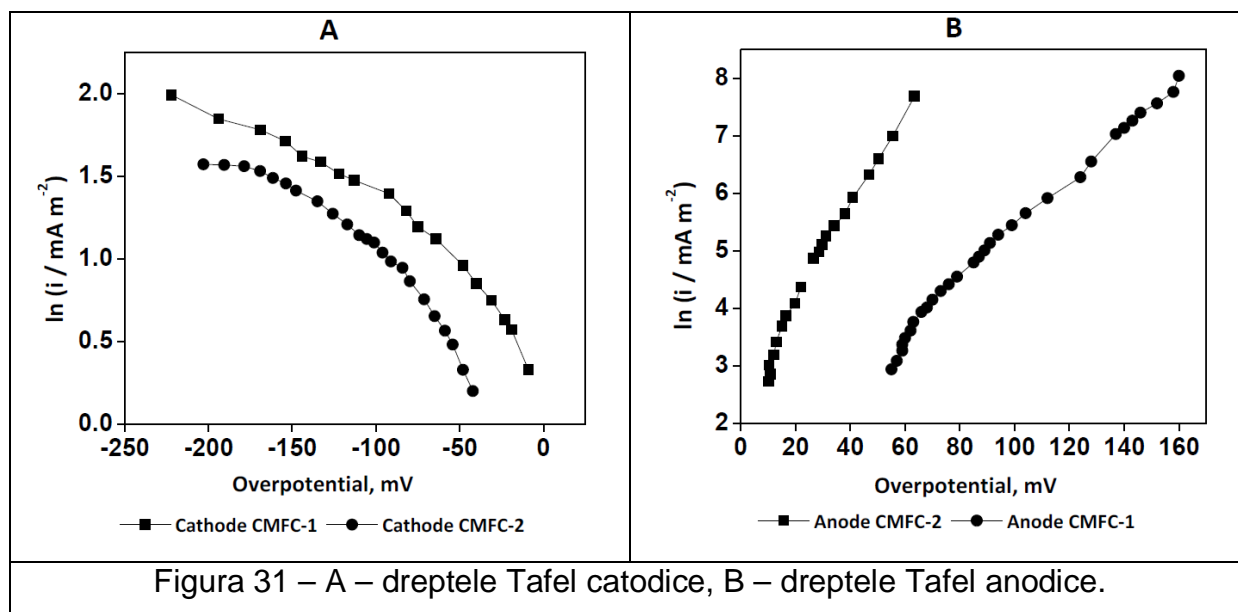


Figura 31 – A – dreptele Tafel catodice, B – dreptele Tafel anodice.

Pe baza datelor prezentate în figura anterioară au fost evaluați parametri Tafel prezentați în tabelul 9.

Tabelul 9 – Parametri Tafel obținuți pentru CMFC1 și CMFC2 (Ghadge et al., 2014)

Parametrul	CMFC1		CMFC2	
	Anod	Catod	Anod	Catod
Densitatea curentului de schimb (i_0), mA m^{-2}	0.60	2.03	0.74	1.52
Coeficientul de transfer de sarcină (α)	0.30	0.032	0.45	0.038
Rezistența de transfer de sarcină (R_{ct}), $\Omega \text{ m}^2$	10.70	3.16	8.67	4.22

Pe baza datelor prezentate în tabelul anterior se poate observa că procesele catodice se desfășoară cu viteză mai mare comparativ cu cele anodice (curentul de schimb catodic are valoare mai ridicată față de cel anodic). Comparând densitățile de curent catodic pentru cele două pile de combustie studiate, se poate observa că cinetica celor două procese de electrod este diferită.

Astfel, viteza mai mare a reacției catodice în cazul CMFC1 se poate datora unei rate de transfer a protonilor mai mare în cazul membranei ceramice obținută din argila A1. De asemenea, viteza mai mică observată pentru reacția catodică în cazul pilei de combustie CMFC2 se poate datora și porozității mai mare a membranei

ceramice ceea ce permite pătrunderea oxigenului în compartimentul anodic concomitent cu transferul substratului în compartimentul catodic.

Se poate observa că densitățile curentului de schimb catodic în cazul CMFC1 și respectiv CMFC2 sunt 3.38 și respectiv 2.05 ori mai mari decât cele asociate proceselor anodice, ceea ce indică clar că procesele catodice sunt mult mai rapide comparativ cu cele anodice.

Pe baza datelor experimentale obținute se poate concluziona că este posibilă înlocuirea membranelor polimerice cu membrane ceramice în construcția pilelor de combustie microbiale (Ghadge et al., 2014).

O altă posibilitate prin care se poate reduce costul de producție a pilelor de combustie microbiale este reprezentată de eliminarea membranelor schimbătoare de ioni prin modificarea design-ului pilelor de combustie microbiale.

Plecând de la acest deziderat am studiat performanța unei pile de combustie microbiale construită fără a utiliza o membrană schimbătoare de protoni (ML-MFC). De asemenea, în cursul determinărilor experimentale nu au fost utilizați mediatori cu scopul de a îmbunătăți transferul electronilor. Pentru pila de combustie prezentată schematic în figura 32 a fost evaluat modul în care diferitele surse de carbon, alcalinitatea și respectiv concentrația TDS afectează performanțele (Ghangrekar et al., 2010b).

Pila de combustie astfel construită a fost inoculată cu bacterii obținute din nămolul existent pe fundul unei fose septice și a fost operată pentru o perioadă de 192 zile pentru tratarea apei uzate a cărei compoziție este prezentată în tabelul 10.

Apa uzată a fost alimentată în partea inferioară a anodului ML-MFC, a străbătut compartimentul anodic, ajungând în zona catodică și părăsind sistemul prin partea superioară a compartimentului catodic. Viteza de curgere a apei uzate a fost de $5.011 \text{ L}\cdot\text{zi}^{-1}$ ceea ce corespunde unui timp de retenție de 50.78 ore. În vederea asigurării oxigenului necesar desfășurării ORR compartimentul anodic a fost aerat prin barbotarea de aer cu debitul de $60 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$.

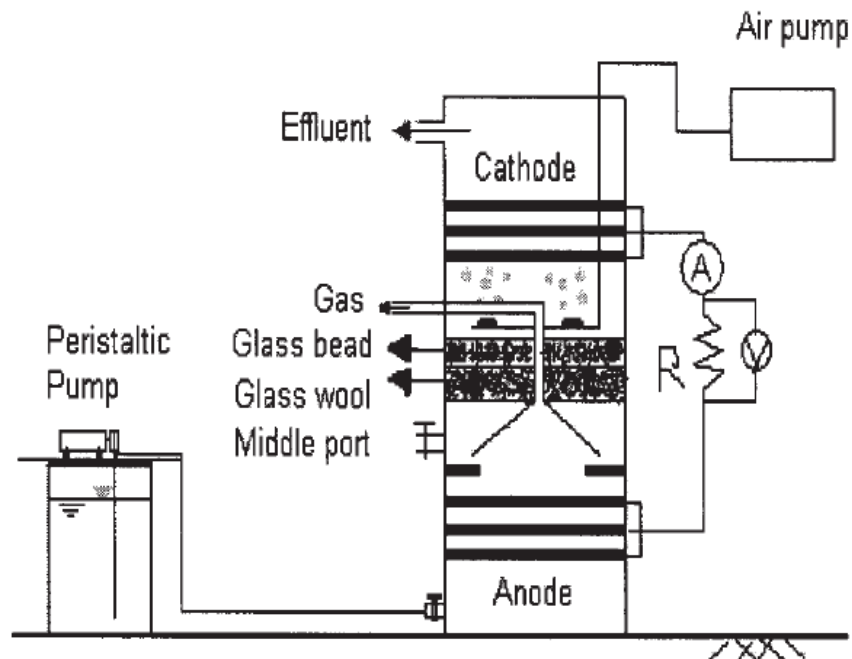


Figura 32 – Reprezentarea schematică a pilei de comustie ML-MFC (Ghangrekar et al., 2010b)

Tabelul 10 – Compoziția apei uzate

Componentul	Zaharoză	NaHCO ₃	NH ₄ Cl	K ₂ HPO ₄	KH ₂ PO ₄	CaCl ₂ ·2H ₂ O	MgSO ₄ ·7H ₂ O
mg·L ⁻¹	312	440-1200	95.5	10.5	5.25	63.1	19.2

De asemenea, au fost adăugate și cantități mici din alte metale care sunt necesare dezvoltării microorganismelor: FeSO₄·H₂O – 10 mg·L⁻¹, NiSO₄·6H₂O – 0.526 mg·L⁻¹, MnSO₄·H₂O – 0.526 mg·L⁻¹, ZnSO₄·H₂O – 0.106 mg·L⁻¹, CoCl₂·6H₂O – 52.6 μg·L⁻¹, CuSO₄·5H₂O – 4.5 μg·L⁻¹, (NH₄)₆Mo₇O₂₄·4H₂O – 52.6 μg·L⁻¹,

Rezultatele obținute în timpul funcționării ML-MFC sunt prezentate succint în tabelul 11.

Tabelul 11. Rezultatele obținute în timpul funcționării ML-MFC

Ziua	COD inițial – mg·L ⁻¹	COD la middle port mg·L ⁻¹ ₁	COD în efluent mg·L ⁻¹	Eficiența eliminării COD - %	BOD inițial – mg·L ⁻¹	BOD în efluent – mg·L ⁻¹	DO în efluent – mg·L ⁻¹
0 - 17	314.66	196.28	107.82	65.40	ND	ND	4.88
18 - 71	324.19	174.06	38.03	88.24	225.92	29.6	4.84

După o perioadă de 17 zile pila ML-MFC a devenit stabilă, moment în care eficiența procesului de eliminare a COD a fost de 88.24 %, similar eficiența eliminării BOD a fost de 86.9 %, în cazul tratării de ape uzate cu o încărcare organică de 0.305 kg COD m⁻³·zi⁻¹. Variația zilnică a gradului de eliminare a COD concomitent cu variația densității de curent sunt prezentate în figura 33 (Ghangrekar et al., 2010b).

În ziua 17 a fost folosită lactoză (COD – 305 mg·L⁻¹), în ziua 20 a fost folosită dextroză (COD – 319 mg·L⁻¹) în locul zaharozei în apa uzată. În zilele 35 și 36 a fost folosită apă uzată domestică (COD – 152 mg·L⁻¹) în locul apei uzate sintetice

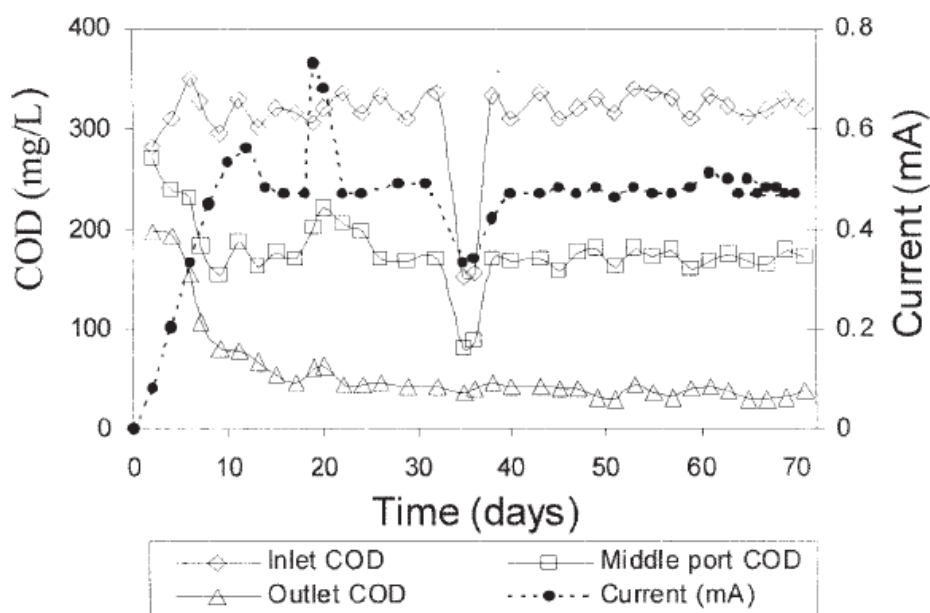


Figura 33 – Variația gradului de eliminare a COD și cantitatea de curent produsă. (Ghangrekar et al., 2010b).

Pe baza datelor prezentate în figura anterioară se poate observa că în primele 18 zile curentul produs de către ML-MFC, s-a stabilizat la o valoare de circa 0.5 mA. Prin înlocuirea substratului utilizat cu lactoză și respectiv dextroză a fost observată o scădere a eficienței de eliminare a COD până la valoarea de 80 % pentru concentrații inițiale similare. Însă a fost observată o creștere a cantității de curent produsă până la 0.71 mA și respectiv 0.67 mA pentru lactoză și respectiv glucoză. În cazul utilizării unei ape uzate menajere reale eficiența procesului de epurare a scăzut până la

valoarea de 75.7 % în timp ce curentul produs a fost de 0.33 mA. Variația cantității de curent produsă poate fi explicată dacă ținem cont că în timpul desfășurării semireacțiilor anodice pentru fiecare dintre substraturile considerate sunt produse diferite cantități de protoni și respectiv electroni.

Ulterior am evaluat modul în care alcalinitatea și cantitatea totală de solide dizolvate influențează performanța ML-MFC, datele astfel obținute fiind prezentate în tabelul 12 (Ghangrekar et al., 2010b). Astfel ML-MFC au fost testate utilizând cantități similare de COD în apa uzată supusă epurării, dar având cantități diferite de TDS cât și respectiv alcalinități diferite.

Tabelul 12. Performanța ML-MFC

Nr. Exp	Ziua	OLR – kg COD m ⁻³ .zi ⁻¹	Alcalinitatea	TDS mg·L ⁻¹	COD – mg·L ⁻¹			Eficiența %	BOD – mg·L ⁻¹		
					Intrare	Mijloc	Ieșire		Intrare	Mijloc	Ieșire
1	18 - 71	0,305	417,23	829,87	323,10	175,69	38,03	88,24	225,00	117,68	29,69
2	72 - 114	0,283	910,46	1109,00	299,71	174,28	42,28	85,81	211,83	105,69	27,45
3	115 – 161	0,293	327,04	661,57	314,28	166,88	42,21	86,56	225,07	139,86	19,88
4	162 - 192	0,310	430,60	1020,65	328,12	221,79	33,13	89,90	227,06	140,06	27,22

Atunci când raportul alcalinitate:COD a fost de 1,3 – experimentele 1 și 4 – eficiența epurării apelor uzate a prezentat valorile cele mai mare, și anume de 88,24 și 89,90 %, comparativ cu cazul în care raportul a fost de 3,04 (experimentul nr. 2) sau pentru un raport de 1,04 (experimentul nr. 3). Se poate observa că în cazul unor valori scăzute ale TDS contribuția compartimentului anodic la eliminarea COD a avut cea mai mare valoare. Astfel, în cazul experimentului nr. 3 (cea mai mică valoare a TDS) eficiența eliminării COD în compartimentul anodic a fost de 46,90 %. Adăugarea de Na₂SO₄ în apa uzată are ca efect o scădere a eficienței eliminării COD în compartimentul anodic până la valoarea de 32,40 %.

De asemenea, în cursul acestor experimente am monitorizat și cantitatea de energie produsă, datele experimentale sunt prezentate în tabelul 13.

Tabelul 13. Cantitatea de energie produsă

Nr. Exp	Ziua	OLR (kg COD m ⁻³ ·zi ⁻¹)	Alcalinitatea (mg·L ⁻¹)	TDS (mg L ⁻¹)	Curentul (mA)	U (mV)	R (Ω)	Densitatea de putere (mW·m ⁻²)	Densitatea de curent (mA·m ⁻²)
1	18 - 71	0,305	417,23	829,87	0,49	49,2	100	1,12	23,26
2	72 - 114	0,283	910,46	1109,00	0,36	38,13	100	0,67	17,09
3	115 - 161	0,293	327,04	661,57	0,52	53,91	100	1,38	24,69
4	162 - 192	0,310	430,60	1020,65	0,36	39,30	100	0,705	17,09

În decursul experimentelor 1,2 și 3 concentrația TDS a fost alterată prin adăugarea de bicarbonat de sodiu, în timp ce în experimentul 4 clorura de sodiu și respectiv sulfatul de sodiu au fost adăugate în exces față de cantitățile existente în mod normal în apa uzată. Analizând datele prezentate în tabelul xxx se poate constata că prin creșterea concentrației TDS se produce o scădere a cantității de curent furnizat de către ML-MFC. Cea mai mică valoare a densității de curent a fost observată în cazul în care concentrația TDS a fost superioară valorii de 1000 mg·L⁻¹ (experimentul nr. 2).

De asemenea, se poate observa că prin creșterea cantității TDS din influent se produce o scădere a densității de putere generată de ML-MFC. Astfel, atunci când cantitatea de TDS crește de la valoarea de 661,57 la 1109,00 mg·L⁻¹ se produce o scădere a densității de putere de la valoarea de 1,38 la 0,67 MW·m⁻².

Comparând acum producția de energie electrică în cazul unor alcalinități similare, dar cu valori diferite ale TDS, datorită adăugării de SO₄²⁻ și respectiv NaCl (experimentele 1 și 4), se poate constata că prin creșterea cantității de TDS se produce o scădere a performanței electrice a ML-MFC.

Ținând cont de faptul că în pila de combustie utilizată a fost eliminată membrana schimbătoare de protoni și de faptul că eficiența eliminării COD în compartimentul anodic este de circa 50 % este de așteptat ca o cantitate considerabilă de COD să ajungă în regiunea catodică. Chiar dacă în perioada de pornire a sistemului catodul nu a fost inoculat, a fost observată dezvoltarea microorganismelor aerobe pe suprafața catodului. Astfel, după o scurtă perioadă de timp, necesară creșterii unui număr suficient de microorganisme pe suprafața

catodului, am observat o scădere considerabilă a COD în compartimentul catodic. Datorită desfășurării proceselor de biodegradare a fost observată o creștere a concentrației substanțelor solide suspendate existente în electrolit (MLSS) în regiunea catodică. Influența concentrației MLSS asupra cantității de curent și respectiv asupra tensiunii ML-MFC este prezentată în figura 34.

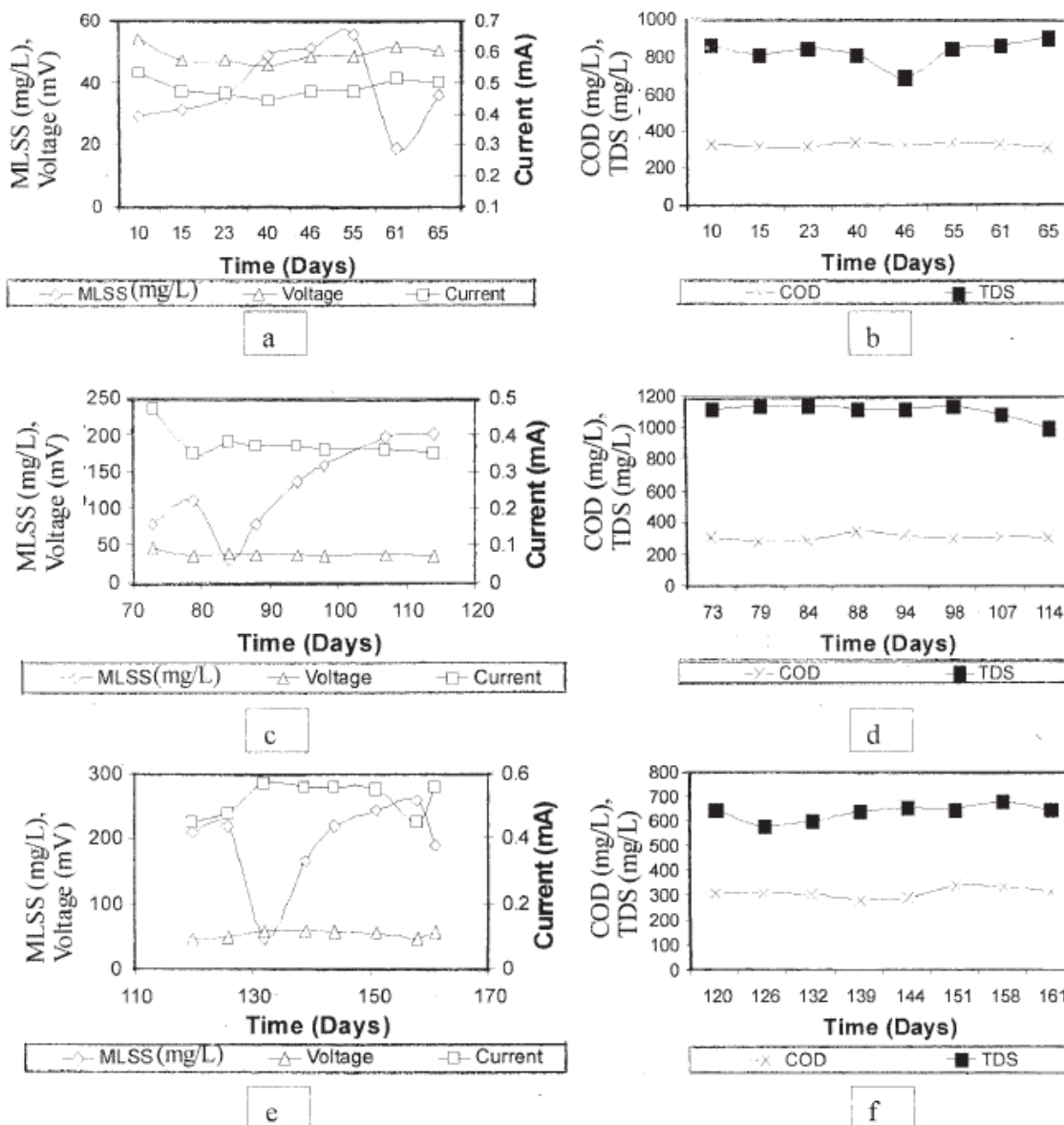


Figura 34 – Influența concentrației MLSS în compartimentul catodic asupra performanțelor ML-MFC (a, b – experimentul nr. 1, c, d – experimentul nr. 2, e, f – experimentul nr 3).

Pe baza acestui experiment a fost evaluată valoarea optimă a MLSS în compartimentul catodic, concentrație necesară pentru a favoriza obținerea unei performanțe catodice maxime. Astfel, am observat faptul că o concentrație a MLSS de $190 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ permite obținerea celei mai mari valori a tensiunii ML-MFC – 56 mV.

Un alt factor care limitează performanțele pilelor de combustie microbiale este reprezentat de distanța dintre electrozi. Astfel, am evaluat modul în care distanța dintre electrozi influențează cantitatea de electricitate produsă de către ML-MFC. Aceste experimente au fost realizate înainte și după golirea compartimentului catodic, ceea ce echivalează cu existența unor valori diferite ale concentrației MLSS. Rezultatele astfel obținute sunt prezentate în figura 35.

Pe baza datelor prezentate în figura 35 se observă faptul că după golirea catodului se produce o creștere a cantității de electricitate generată de către ML-MFC. Astfel, pentru valori identice ale COD cât și ale vitezei de curgere, la valori ridicate ale MLSS se obține un curent maxim de 0,33 mA, în timp ce la valori scăzute ale MLSS valoarea curentului a fost 0,75 mA. Am observat o variație similară în cazul tensiunii maxime, astfel la valori mari ale MLSS acesta a fost 214 mV, în timp ce prin scăderea MLSS valoarea tensiunii fost 280 mV.

Scăderea concentrației MLSS produce o creștere semnificativă a densității de putere de la $2,9 \text{ mW}\cdot\text{m}^{-2}$ până la $8,75 \text{ mW}\cdot\text{m}^{-2}$. Este evident faptul că suprafața anodului, ca și distanța dintre electrozi au un efect mult mai pronunțat atunci când concentrația MLSS este ridicată.

Din curbele de polarizare obținute pentru concentrații diferite ale MLSS, în compartimentul catodic, este evident faptul că densitatea maximă de curent se obține pentru concentrații mici ale MLSS. Un factor limitativ poate să fie reprezentat de cantitatea de oxigen dizolvată în compartimentul catodic, deoarece la valori mari ale MLSS desfășurarea proceselor biochimice necesită cantități mari de oxigen, ceea ce poate să limiteze cantitatea de oxigen disponibilă pentru consumul protonilor.

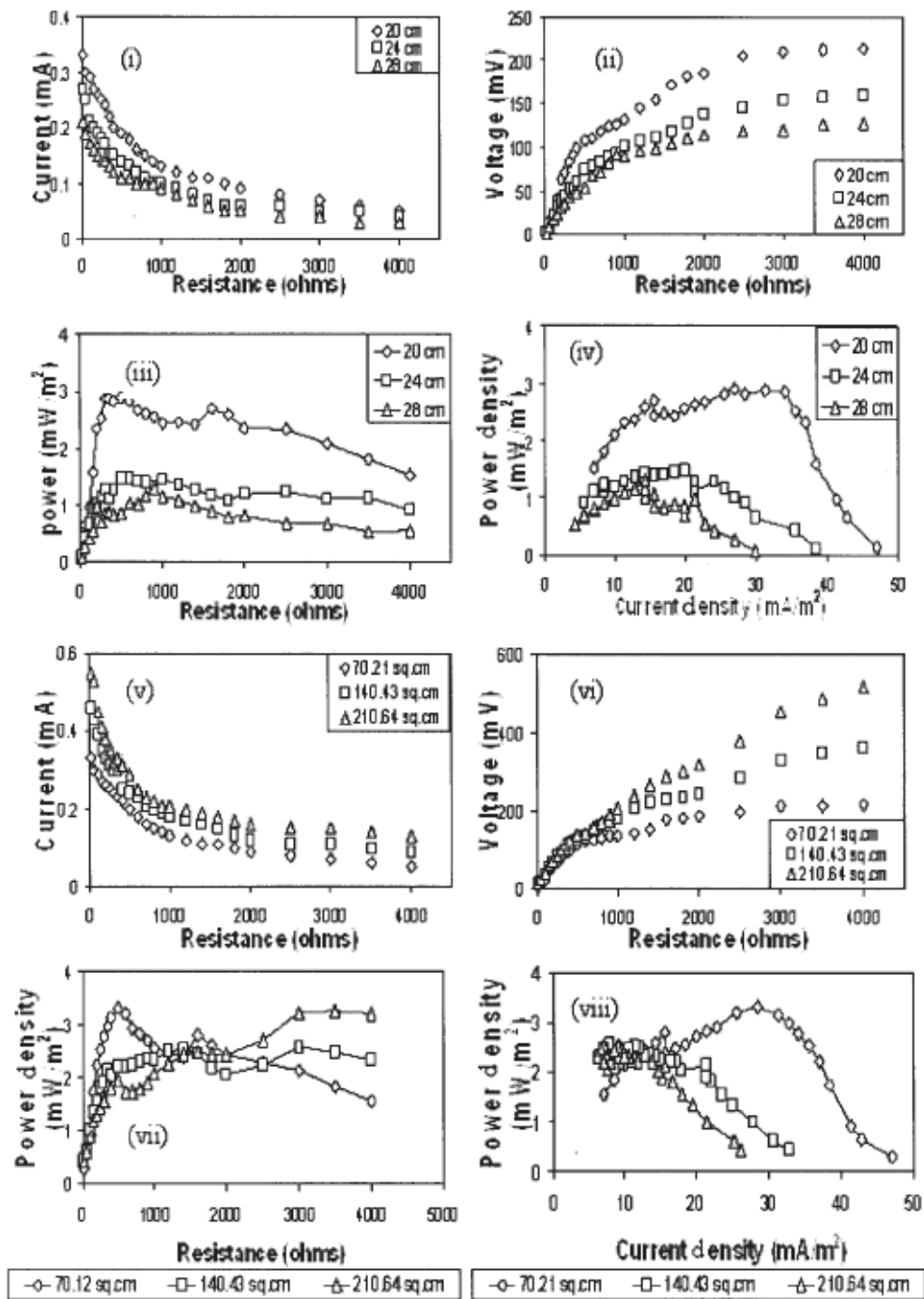


Figura 35 (a) – Generarea de electricitate înainte de golirea compartimentului catodic (MLSS – 258,79 mg·L-1, TDS – 659 mg·L-1, COD 287 mg·L-1), (i) până la (iii) curentul, tensiunea, densitatea de putere înregistrate pentru diferite distanțe între electrozi, (iv) curbele de polarizare obținute pentru diferite distanțe între electrozi, (v) până la (vii) curentul, tensiunea, densitatea de putere observată pentru diferite suprafețe ale anodului, (viii) curbele de polarizare obținute pentru diferite suprafețe ale anodului

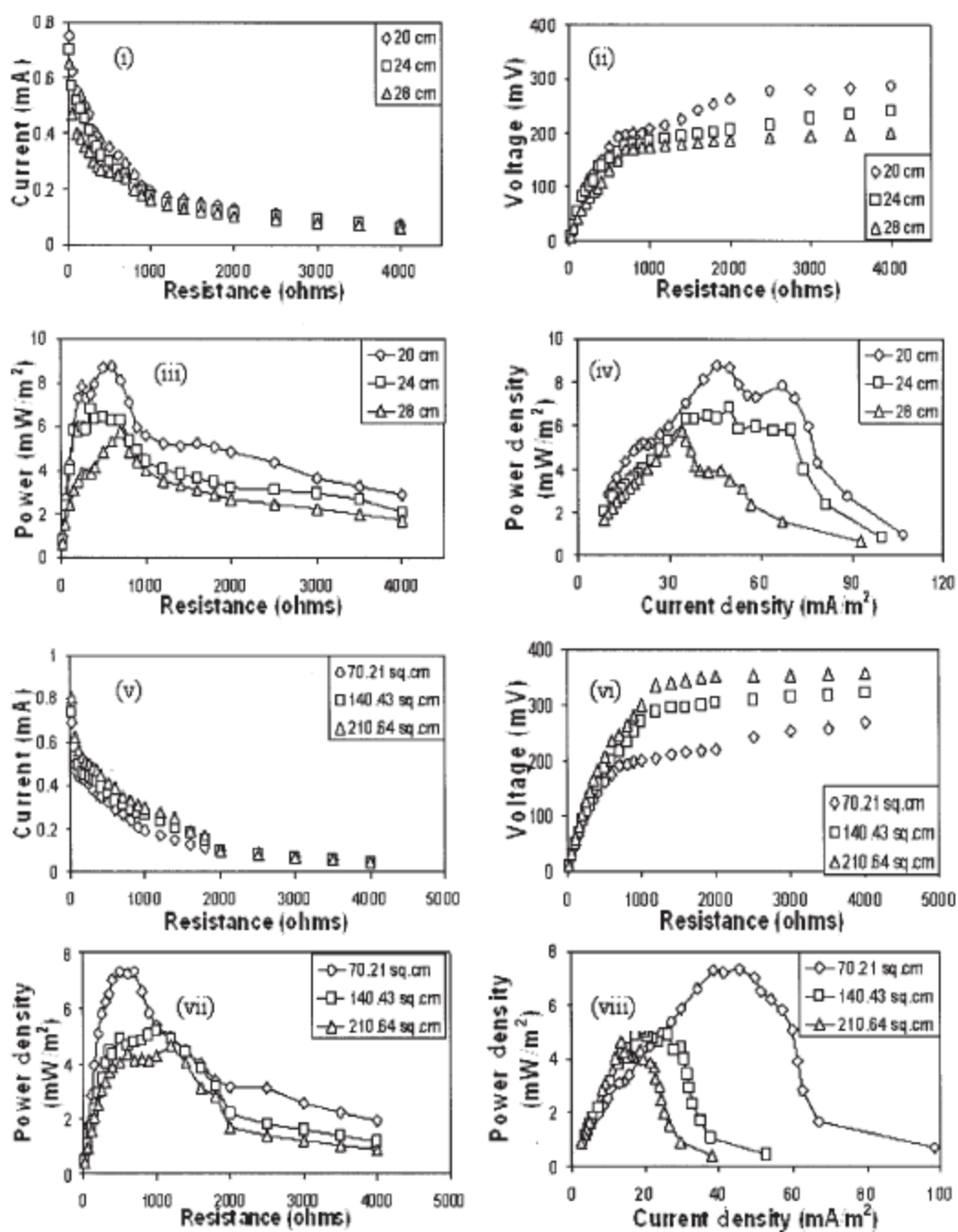


Figura 35 (b) – Generarea de electricitate după golirea compartimentului catodic (MLSS – 190 mg·L-1, TDS – 634 mg·L-1, COD 310,3 mg·L-1), (i) până la (iii) curentul, tensiunea, densitatea de putere înregistrate pentru diferite distanțe între electrozi, (iv) curbele de polarizare obținute pentru diferite distanțe între electrozi, (v) până la (vii) curentul, tensiunea, densitatea de putere observată pentru diferite suprafețe ale anodului, (viii) curbele de polarizare obținute pentru diferite suprafețe ale anodului

Datele experimentale obținute ne-au permis să demonstrăm faptul că nămolul colectat de pe fundul unei fose septice poate să fie folosit cu succes pentru inocularea unei pile de combustie microbiale. Operarea ML-MFC în cazul utilizării unor rapoarte alcalinitate – COD cuprinse între 1,04 și 3,04 a permis obținerea unor eficiențe de eliminare a COD cuprinse între 85,8 și 89,9 %. Raportul scăzut echivalează cu o creștere a contribuției nete a anodului în procesul global de eliminare a COD-ului. Obținerea unei densități de putere maxime în ML-MFC este favorizată de o valoare scăzută a concentrației MLSS în compartimentul catodic. De asemenea am evidențiat faptul că performanțele ML-MFC mai bune în cazul în care distanța dintre anod și catod este de 20 cm. Totuși în pila de combustie studiată contribuția anodului în procesul global de eliminare a COD-ului rămâne relativ scăzută, ea reprezentând maximum 50 %.

I.6. Stack de pile de combustie

În vederea utilizării pe scară industrială a pilelor de combustie directă cu hidrogen este necesar să se realizeze sisteme capabile să permită obținerea unor tensiuni de ordinul zecilor de volți și a unor puteri de ordinul zecilor de kW, întrucât voltajul unei pile de combustie individuale este mai mic de 1 V (Liu and Li, 2013). Pentru producerea unei tensiuni necesare în cazul diferitelor aplicații practice este necesară legarea pilelor de combustie individuale în „baterii” de pile de combustie.

Astfel, în cazul utilizării acestor sisteme pentru aplicații portabile este necesar ca puterea acestora să fie de ordinul a 100 W, în timp ce pentru aplicațiile rezidențiale puterea acestora să varieze între 1 și 10 kW, iar pentru sistemele de transport puterea trebuie să fie cuprinsă între 20 și 75 kW, în timp ce pentru aplicațiile staționare puterea trebuie să fie cuprinsă între 200 și 250 kW (Wen et al., 2011). Principiul de construcție al unui stack de pile de combustie este prezentat în figura 36.

Din imaginea 36, se poate observa că în vederea legării în serie a unui număr mare de pile de combustie, este necesară construcția unor câmpuri de curgere care să permită distribuția uniformă a hidrogenului pe una dintre fețe și respectiv a

oxigenului pe cealaltă față. De asemenea, un rol important îl joacă sistemele ce permit colectarea curentului și respectiv disiparea căldurii produse în timpul funcționării stack-ului.

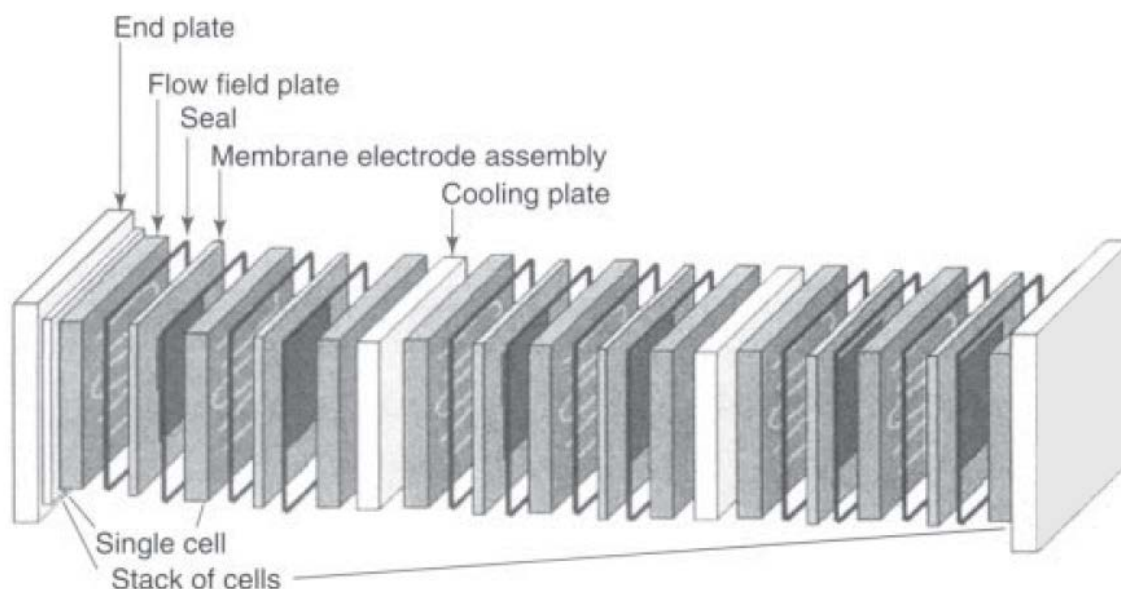


Figura 36 Construcția unui stack de pile de combustie (imagine preluată din (Bagotsky, 2012)).

Câmpurile de curgere utilizate în tehnologia actuală sunt confecționate din grafit, ele jucând în același timp și rolul colectorilor de curent, practic aceste sisteme sunt plăci bipolare care asigură legătura electrică dintre două pile de combustie individuale, succesive.

În cazul stack-urilor principale probleme care apar sunt: transportul reactanților la nivelul straturilor catalitice, eliminarea produșilor de reacție de la nivelul straturilor catalitice, transferul căldurii produse în timpul furnizării energiei electrice. Toate aceste lucruri se pot rezolva prin optimizarea placilor bipolare. Numeroasele studii întreprinse în ultimii ani au propus utilizarea diverselor tipuri de câmpuri de curgere / plăci bipolare. Principalele tipuri folosite până în prezent sunt prezentate în figura 37.

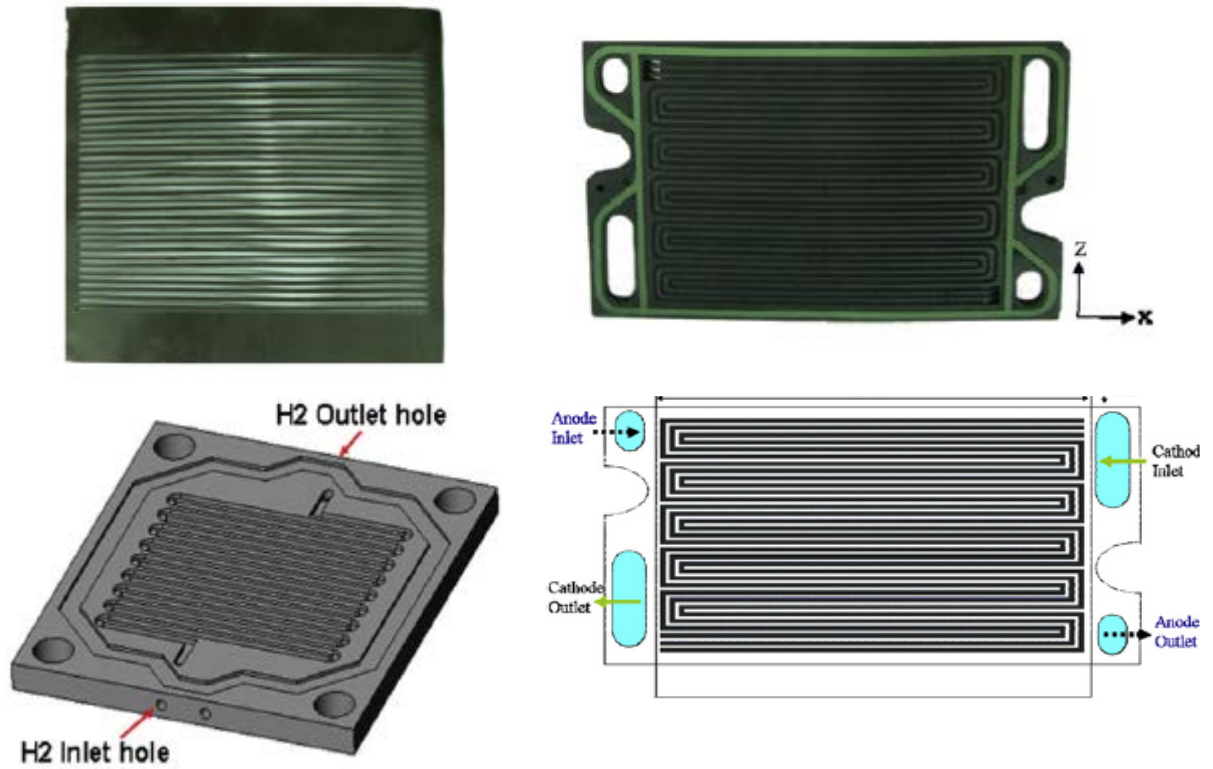


Figura 37 Principalele tipuri de câmpuri de curgere (imagini preluate din (Mench, 2008a, Mench, 2008c)).

I.7 – Sinteza și caracterizarea materialelor termoelectrice

Diminuarea progresivă a resurselor energetice naturale a adus în prim plan necesitatea exploatării raționale a acestor resurse energetice, cât și necesitatea reciclării și dezvoltării de noi sisteme de producere a energiei. O posibilă sursă de energie este reprezentată de recuperarea energiei termice reziduale și convertirea acestora direct în energie electrică (Bellucci et al., 2017).

Materialele termoelectrice reprezintă sisteme inovative capabile să realizeze conversia directă a energiei termice în energie electrică sau transformarea inversă a energiei electrice în energie termică (Butt et al., 2017, Das et al., 2017). Utilizarea acestor materiale inovative permite minimizarea pierderilor de energie termică. Prin integrarea materialelor termoelectrice în diferitele aplicații practice se realizează o îmbunătățire considerabilă a modului în care sunt utilizate resursele energetice, ceea ce permite economisirea resurselor energetice primare existente în natură (Butt et al., 2017).

Pe lângă posibilitatea de a fi utilizate ca sisteme de generare a energiei electrice, materialele termoelectrice pot să fie utilizate ca sisteme schimbătoare de căldură, senzori de căldură etc. Dispozitivele construite pe baza materialelor termoelectrice prezintă numeroase avantaje, de exemplu acestea nu conțin părți în mișcare ceea ce echivalează cu un cost scăzut al mentenanței, cât și cu funcționare silențioasă. Cea mai des întâlnită utilizare a materialelor termoelectrice este reprezentată de recuperarea energiei termice reziduale prezente în gazele de ardere rezultate din motoarele cu ardere internă cât și din diverse alte industrii.

Pe lângă aceste avantaje aplicabilitatea materialelor termoelectrice este limitată în principal datorită eficienței scăzute a acestora, ceea ce face necesară desfășurarea de noi cercetări în vederea îmbunătățirii eficienței unor astfel de dispozitive (Das et al., 2017).

În același timp cererea crescută pentru dispozitive electronice, care să fie integrate în diferite piese vestimentare crează noi provocări pentru producători care investesc în dezvoltarea de noi materiale și noi tehnici de producție care să permită integrarea de noi senzori cu consum foarte scăzut, actuatoare și circuite electrice complexe în materiale textile smart utilizate pentru confecționarea de haine

funcționale. Ca o posibilă soluție au fost testate diferite sisteme de încapsulare care permit creșterea duratei de viață a dispozitivelor portabile, totuși materialele nu pot să fie îndoite sau răsucite fără a-și pierde funcționalitatea (Fujiwara et al., in press).

În aceste condiții o posibilă sursă de energie este reprezentată de către căldura corpului uman care poate să fie transformată direct în energie electrică cu ajutorul unui generator termoelectric (Fujiwara et al., in press).

Generatoarele termoelectrice sunt constituite dintr-un set de module termoelectrice plasate între două surse de căldură aflate la temperaturi diferite, fiecare modul termoelectric fiind constituit la rândul lui dintr-un număr mare de cuple termoelectrice conectate în serie din punct de vedere electric și respectiv în paralel din punct de vedere termic. Un astfel de sistem permite conversia unei părți din energia termică care-l traversează direct în energie electrică. Principalele avantaje ale generatoarelor termoelectrice sunt:

- conversia directă a energiei termice în energie electrică, eliminându-se astfel etapale intermediare reprezentate de conversia energiei termice în energie mecanică, urmată apoi de conversia acesteia din urmă în energie electrică;

- lipsa părților în mișcare, cât și a unor fluide de lucru, deci costuri zero cu mentenanța;

- timp de viață îndelungat atunci când sistemele funcționează cu surse de căldură constante;

- scalabilitate deosebită, aceste sisteme putând fi utilizate de la microgenerare până la producerea de kW;

- funcționare independentă de poziția sistemului (Champier, 2017).

Principalele dezavantaje care au limitat și limitează în continuare utilizarea pe scară largă a acestor sisteme de producere a energiei electrice sunt reprezentate de eficiența scăzută corelată cu prețul de producție ridicat (Champier, 2017).

Obținerea energiei electrice pe cale termoelectrică are la bază efectul Seebeck descoperit în anul 1821 de către fizicianul T.J. Seebeck, care a observat că acul unei busole este deviat din poziția normală de către o buclă închisă formată din două metale diferite, sudate în două puncte, având aplicată o diferență de temperatură între cele două puncte de sudură. Acest lucru este posibil deoarece nivelele energetice ale electronilor din cele două metale au valori diferite, ceea ce

echivalează cu existența unei diferențe de potențial între cele două puncte de joncțiune, deci cu existența unui curent electric, ceea ce induce un câmp magnetic (Bell, 2008, Zeier, 2017).

Plecând de la descoperirea lui Seebeck, dispozitivele termoelectrice actuale sunt confecționate dintr-un semiconductor de tip p și un semiconductor de tip n, conectate prin intermediul unui material cu conductibilitate ridicată astfel încât, să formeze un circuit electric. În figura 38 este redată reprezentarea schematică a unui astfel de element termoelectric (Bell, 2008).

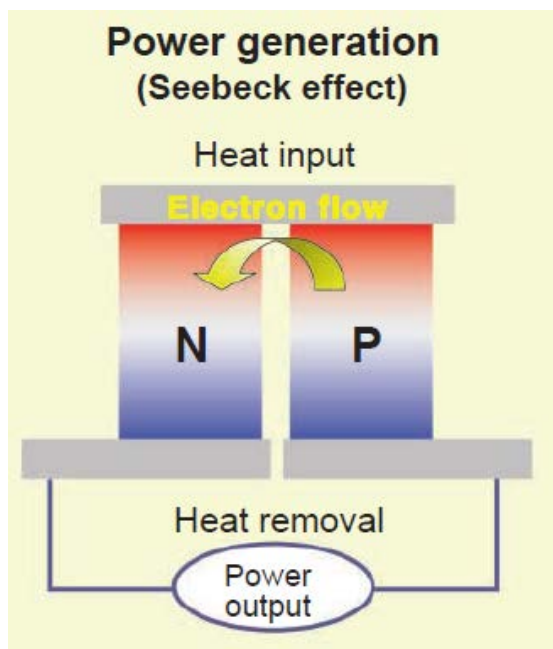


Figura 38 – Reprezentarea schematică a unui element termoelectric (Bell, 2008).

Sistemele termoelectrice folosite pentru generarea de electricitate sunt constituite dintr-un număr mare de astfel de elemente termoelectrice conectate între ele. Reprezentarea schematică a unui generator termoelectric este prezentată în figura 39.

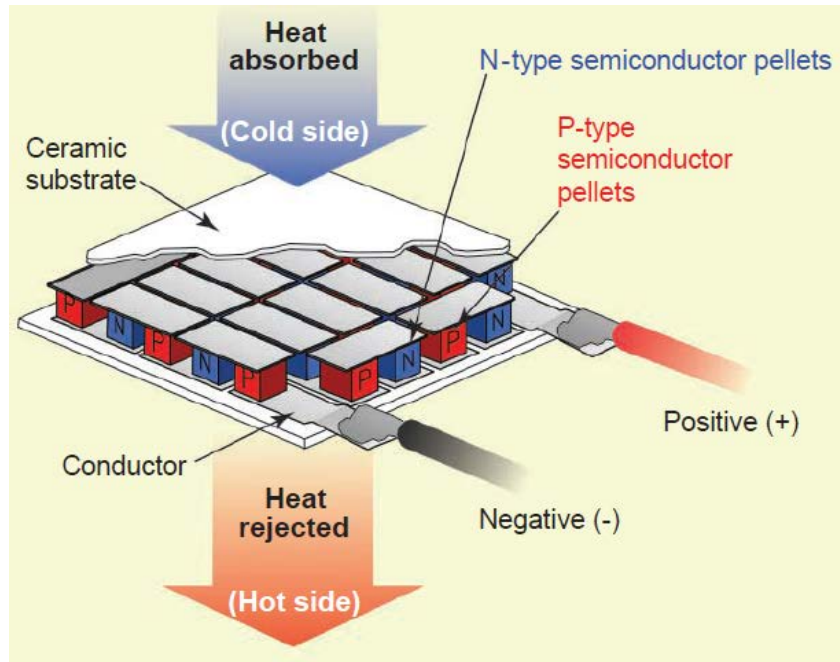


Figura 39. Reprezentarea schematică a unui generator termoelectric (Bell, 2008).

În cazul sistemelor utilizate pentru generarea termoelectrică a energiei electrice eficiența procesului de conversie sau eficiența termoelectrică poate fi exprimată ținând cont de temperatura sursei calde, sursei reci cât și de temperatura medie a acestor două surse (Yin et al., 2017):

$$\eta = \frac{T_h - T_c}{T_h} \left[\frac{\sqrt{1 + ZT_m} - 1}{\sqrt{1 + ZT_m} + \frac{T_c}{T_h}} \right]$$

unde T_h – temperatura sursei calde, T_c – temperatura sursei reci, ZT –parametru adimensional care poartă numele de “figure of merit”. Parametrul adimensional ZT este legat de coeficientul Seebeck (S), conductivitatea electric (σ) și respectiv conductibilitatea termică (κ) (Yin et al., 2017):

$$ZT = \frac{S^2 \sigma T}{\kappa} = \frac{S^2 \sigma T}{\kappa_e + \kappa_l}$$

unde T – temperatura absolută, κ_e – contribuția conductivității termice datorată electronilor și respectiv gurilor, κ_l – contribuția datorată deplasării fononilor prin sistem. Termenul $S^2\sigma$ reprezintă factorul de putere care furnizează informații asupra cantității de energie care poate să fie generată la o anumită temperatură (Yin et al., 2017).

Materialele termoelectrice existente în momentul de față prezintă o eficiență a procesului de conversie cuprinsă între 5 și 20 % (figura 40), eficiență care poate să fie îmbunătățită prin diferite metode, ca de exemplu: dopare, aliere și respectiv prin dezvoltarea de materiale nanostructurate (Gayner and Kar, 2016).

Această valoare scăzută a eficienței de conversie reprezintă principalul obstacol în calea dezvoltării generatorilor termoelectrice, motiv pentru care cercetările desfășurate în momentul de față au ca scop creșterea parametrului adimensional ZT , creșterea domeniului de operare, astfel încât, aceste materiale să funcționeze cu diferențe de temperatură mai mari și nu în ultimul rând obținerea de material cu prețuri mici (Champier, 2017).

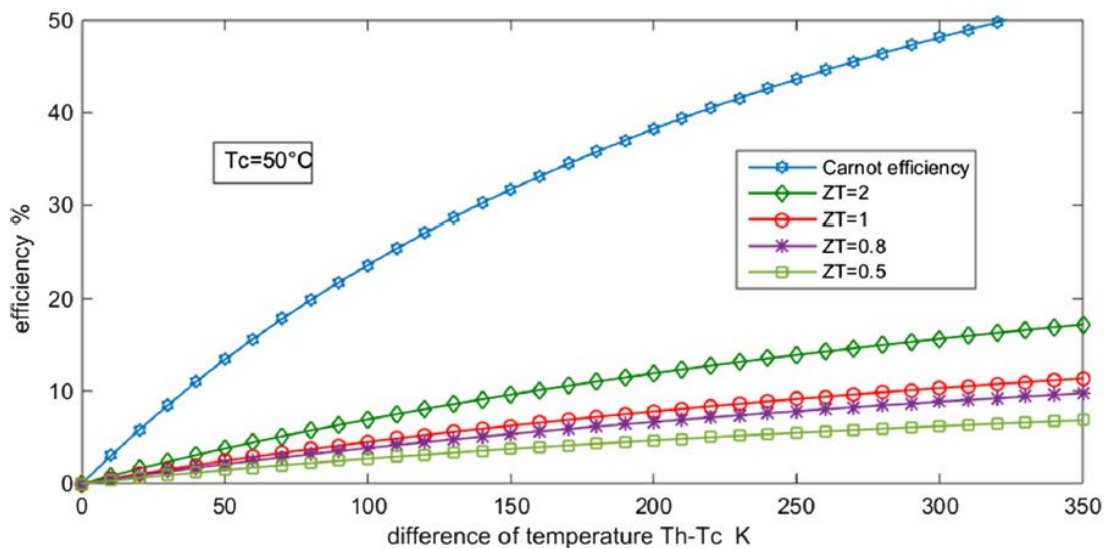


Figura 40. Eficiența materialelor termoelectrice funcție de valoarea parametrului adimensional ZT (Champier, 2017).

În principala sistemele termoelectrice de generare a energiei electrice sunt construite din materiale anorganice. Dintre materialele folosite pentru construcția de sisteme termoelectrice amintim: PbTe , Bi_2Te_3 , $\text{La}_{3-x}\text{Te}_4$, Cu_2Se , aliaje Si-Ge. Pe lângă aceste materiale clasice în ultimii ani au fost desfășurate cercetări în vederea utilizării unor noi clase de materiale, ca de exemplu nanomateriale pe bază de carbon, polimeri conductori, sau materiale compozite nanomateriale de carbon / polimeri conductori (Gayner and Kar, 2016).

Un material care prezintă proprietăți termoelectrice foarte bune la temperaturi intermediare (450 – 670 K) este Zn_4Sb_3 . Pe lângă proprietățile termoelectrice foarte bune acest material are un preț de producție mic și în același timp este un material prietenos cu mediul înconjurător (Vaida et al., 2015a).

Astfel, plecând de la pulberile metalice ultrapure am obținut stibiura de zinc. Practic cele două pulberi metalice au fost amestecate în raport stoechiometric 4:3, la care am adăugat un mic exces de zinc. Amestecul astfel obținut, a fost introdus într-o fiolă vidată de cuarț, care a fost introdusă într-un cuptor. După atingerea temperaturii de sinteză (1173 K) fiola de cuarț a fost supusă unui tratament izoterm la această temperatură pentru o perioadă de minim 24 h, urmată apoi de o răcire lentă până la temperatura de 873 K și apoi de răcirea bruscă până la temperatura ambientală prin imersare în apă. Pentru obținerea unei pulberi fine, micile lingouri de stibiură de zinc au fost mojarate (Vaida et al., 2015a).

După obținerea pulberii, aceasta a fost caracterizată utilizând difracția de raze X, microscopia electronică de scanning, cât și microscopia de forță atomică.

În figura 41 am reprezentat difractograma de raze X înregistrată pentru pulberea sintetizată anterior (Vaida et al., 2015a).

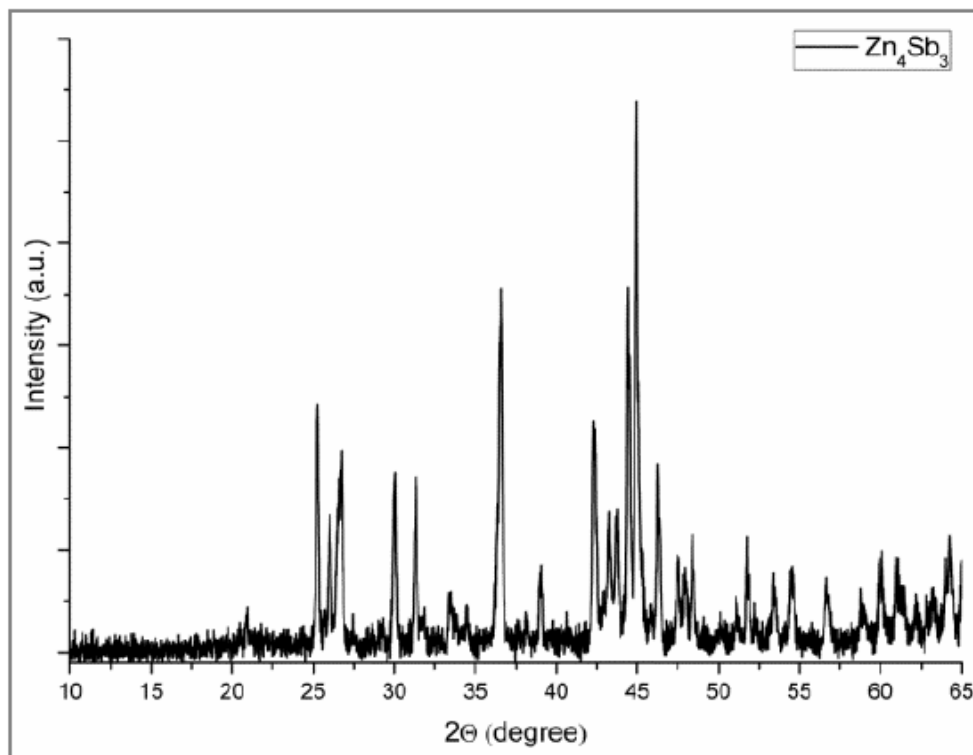


Figura 41 – Difractograma de raze X (Vaida et al., 2015a)

Comparând spectrul de raze X pe care l-am obținut experimental am constat că cele două metale au format un aliaj uniform. Pe baza identificării picurilor se poate spune că în urma sintezei am obținut faza β a stibiurii de zinc. Compusul obținut prezintă o structură romboedrică, aparținând grupului spațial R-3c. Întrucât picurile prezente în difractograma din figura 41 sunt foarte ascuțite putem spune că stibiura de zinc sintetizată prezintă un grad ridicat de cristalinitate.

Ulterior, în vederea analizei geometriei particulelor au fost înregistrate micrografiile SEM prezentate în figura 42 (Vaida et al., 2015a).

Pe baza micrografiilor prezentate în figura 42 a și b am putut observa faptul că particulele obținute sunt aglomerate, asimetrice și sunt orientate în direcții diferite. Pe baza imaginilor din figura 42 c și d se poate observa că în afară de zonele dense materialul sintetizat prezintă și zone cu o anumită porozitate. De asemenea, a fost măsurată și dimensiunea particulelor obținute, acestea având dimensiuni cuprinse între 2,1 și 3,2 μm (Vaida et al., 2015a).

Ulterior am înregistrat imaginile de microscopie de forță atomică, care au fost folosite pentru determinarea rugozității suprafeței probei analizate, rugozitatea medie având valoarea de 39 nm (Vaida et al., 2015a).

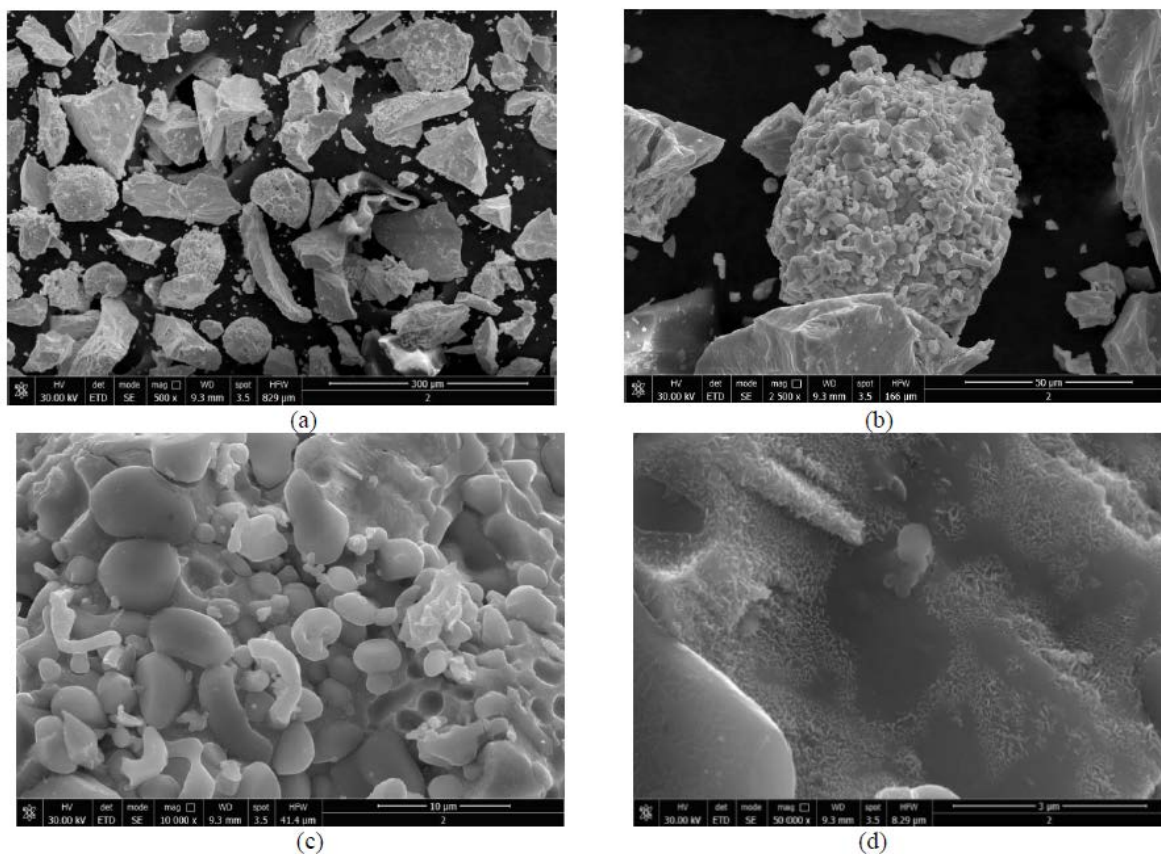


Figura 42- Micrografiile SEM înregistrate pentru compusul sintetizat (Vaida et al., 2015a)

Pe baza datelor experimentale obținute putem spune că am reușit să obținem cu succes stibiura de zinc, plecând de la pulberi metalice ultrapure. Difractograma de raze X a confirmat faptul că a fost obținut compusul dorit, cât și faptul că am obținut faza β . Microscopia electronică de scanning a evidențiat faptul că particulele obținute sunt aglomerate și asimetrice, formând zone dense care alternează cu zone poroase. De asemenea, a fost evaluată și rugozitatea suprafeței care prezintă o valoare medie de 3 nm (Vaida et al., 2015a).

În etapa următoare am studiat comportamentul termic al stibiurii de zinc preparate. În acest scop o cantitate de 6 mg Zn_4Sb_3 a fost introdusă într-un creuzet

de alumina, urmată de înregistrarea curbei de analiză termică diferențială între temperatura ambiantă și 1073 K (figura 43) (Vaida et al., 2015b).

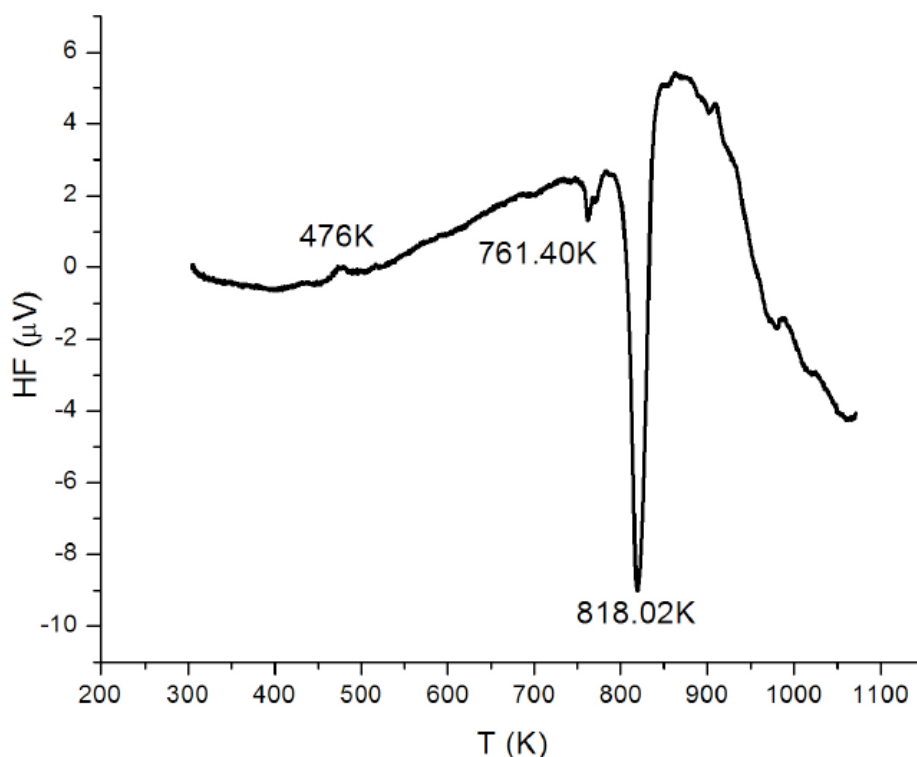


Figura 43 – Curba DTA (Vaida et al., 2015b)

Pe baza datelor prezentate în figura anterioară se poate observa apariția unor picuri endoterme la 476, 761.40 și respectiv 818.02 K. Picul care apare la temperatura de 476 K corespunde procesului de topire a eutecticului Zn – Sb, următorul pic a fost asociat cu transformarea fazei β în faza γ , iar picul care apare la temperatura de 818.02 K este asociat cu desfășurarea procesului de topire a Zn_4Sb_3 (Vaida et al., 2015b).

Mărimea benzii interzise optice a materialului semiconductor a fost determinată prin înregistrarea spectrului UV-VIS în domeniul de lungimi de undă cuprins între 240 și 400 nm (figura 44).

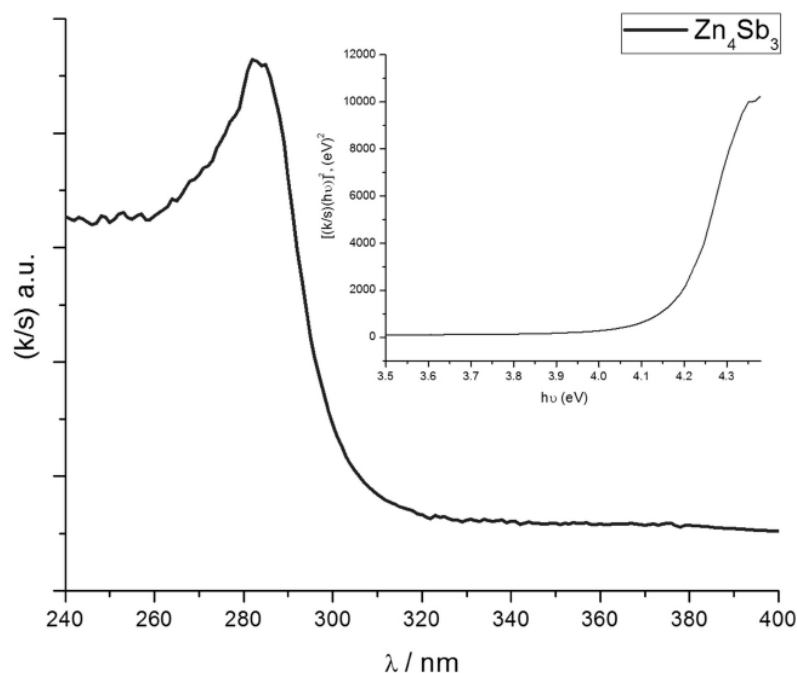


Figura 44 – Spectrul Uv-VIS (Vaida et al., 2015b)

Din spectrul prezentat în figura anterioară se observă apariția unui maxim de absorbție la lungimea de undă de 283 nm. Utilizând ecuația Kubelka – Munk am estimat energia benzii interzise optice, $E_G = 3.99$ eV (Vaida et al., 2015b).

De asemenea, am determinat și variația rezistenței electrice a compusului studiat funcție de temperatură. Măsurătorile rezistenței electrice au fost efectuate utilizând un sistem de măsură în patru puncte.

În figura 45 este prezentată variația rezistivității electrice funcție de temperatură. Analizând datele prezentate în figură se poate observa că rezistivitatea scade cu creșterea temperaturii, scădere accentuată în intervalul de temperatură cuprins între 460 și 540 K.

Pe baza fitării liniare a datelor prezentate în figura 45 a fost obținută valoarea energiei benzii interzise electrice, care pentru materialele policristaline este diferită de cea a benzii interzise optice. Pe baza fitării liniare am obținut pentru banda interzisă electrică o valoare de 0.97 eV (Vaida et al., 2015b).

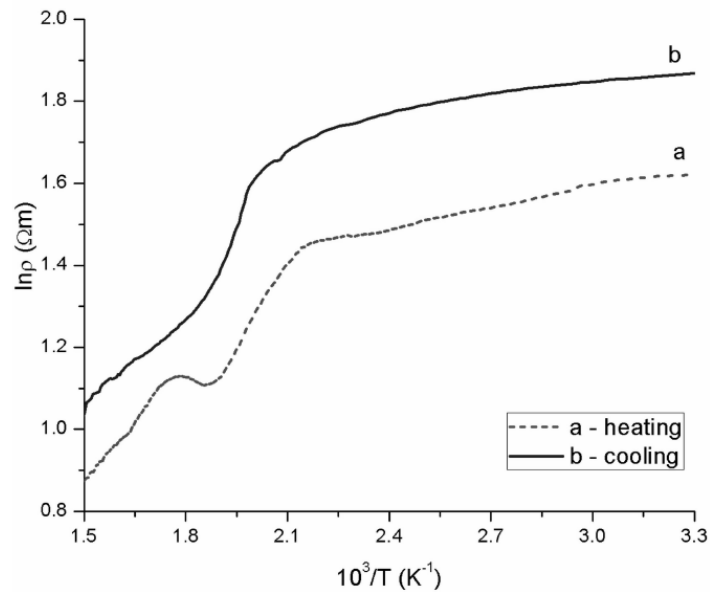


Figura 45 – Variația rezistivității electrice funcție de temperatură (Vaida et al., 2015b)

Pentru a determina modul în care testele efectuate au afectat structura și compoziția materialului studiat, după efectuarea tuturor testelor am înregistrat difractograma de raze X prezentată în figura 46.

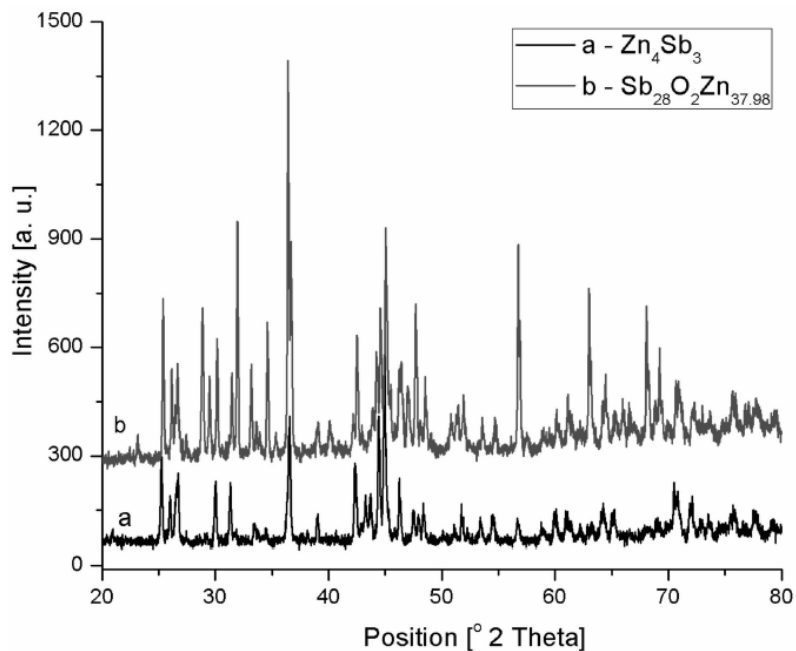


Figura 46 – Difractograma de raze X înregistrată după efectuarea măsurătorilor electrice (Vaida et al., 2015b)

Pe baza datelor prezentate în imaginea anterioară am observat faptul că se produce o schimbare a compoziției materialului ca urmare a expunerii acestuia la temperaturi ridicate. Practic, se observă că datorită faptului că testele au fost efectuate în aer are loc includerea unor atomi de oxigen în structura materialului, obținându-se astfel faza $Sb_{28}O_2Zn_{37.98}$ (Vaida et al., 2015b).

În următoarea etapă am studiat modul în care procesul de dopare afectează structura, cât și proprietățile optice și respectiv electrice ale Zn_4Sb_3 . Astfel, a fost realizată doparea Zn_4Sb_3 cu Ag și respectiv Sn, când am obținut compuși de tipul $(Zn_{1-x}M_x)_4Sb_3$. Sinteza acestor materiale termoelectrice a fost realizată prin metoda descrisă anterior (Vaida et al., 2016).

În cursul determinărilor experimentale am preparat un număr de 4 tipuri de materiale termoelectrice a căror compoziție este prezentată succint în tabelul 14 (Vaida et al., 2016):

Tabelul 14. Compoziția materialelor termoelectrice

Proba	x		Formula chimică
	Ag	Sn	
S1	0	0	Zn_4Sb_3
S2	0.005	0	$Zn_{3.98}Ag_{0.02}Sb_3$
S3	0	0.005	$Zn_{3.98}Sn_{0.02}Sb_3$
S4	0.0025	0.0025	$Zn_{3.98}Ag_{0.01}Sn_{0.01}Sb_3$

După sinteză am înregistrat difractogramele de raze X pentru cele patru materiale produse în vederea caracterizării structurale și morfologice a acestora. Difractogramele astfel înregistrate sunt prezentate în figura 47. Pe baza identificării picurilor din difractogramele prezentate în figura am putut confirma faptul că am sintetizat compușii doriți (Vaida et al., 2016).

Analizând imaginile de microscopie electronică prezentate în figura 48, se poate constata că particulele au formă poligonală, neregulată și o tendință ridicată de a se aglomera.

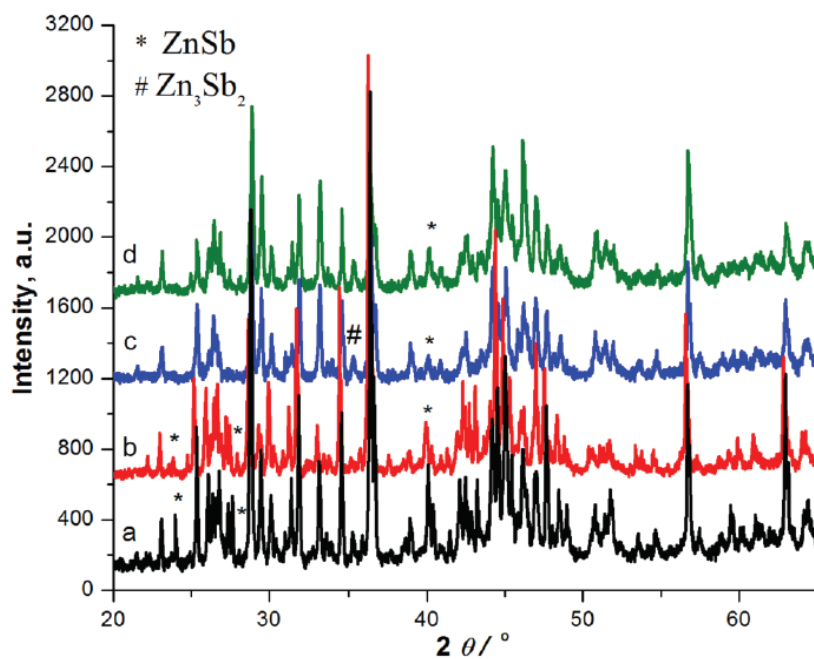


Figura 47 – Difractograma de raze X: a) Zn_4Sb_3 , b) $\text{Zn}_{3.98}\text{Ag}_{0.02}\text{Sb}_3$, c) $\text{Zn}_{3.98}\text{Sn}_{0.02}\text{Sb}_3$, d) $\text{Zn}_{3.98}\text{Ag}_{0.01}\text{Sn}_{0.01}\text{Sb}_3$ (Vaida et al., 2016)

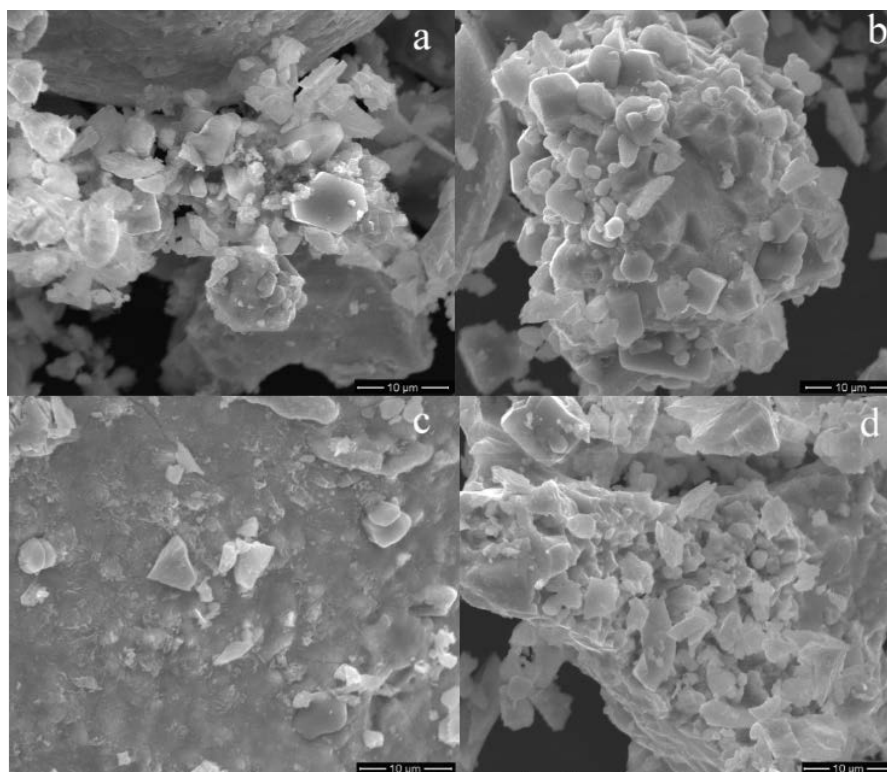


Figura 48 – Micrografiile SEM: a) Zn_4Sb_3 , b) $\text{Zn}_{3.98}\text{Ag}_{0.02}\text{Sb}_3$, c) $\text{Zn}_{3.98}\text{Sn}_{0.02}\text{Sb}_3$, d) $\text{Zn}_{3.98}\text{Ag}_{0.01}\text{Sn}_{0.01}\text{Sb}_3$ (Vaida et al., 2016)

Ulterior am înregistrat spectrele de absorbție UV-VIS utilizate pentru a putea determina energia benzii interzise optice (figura 49) (Vaida et al., 2016).

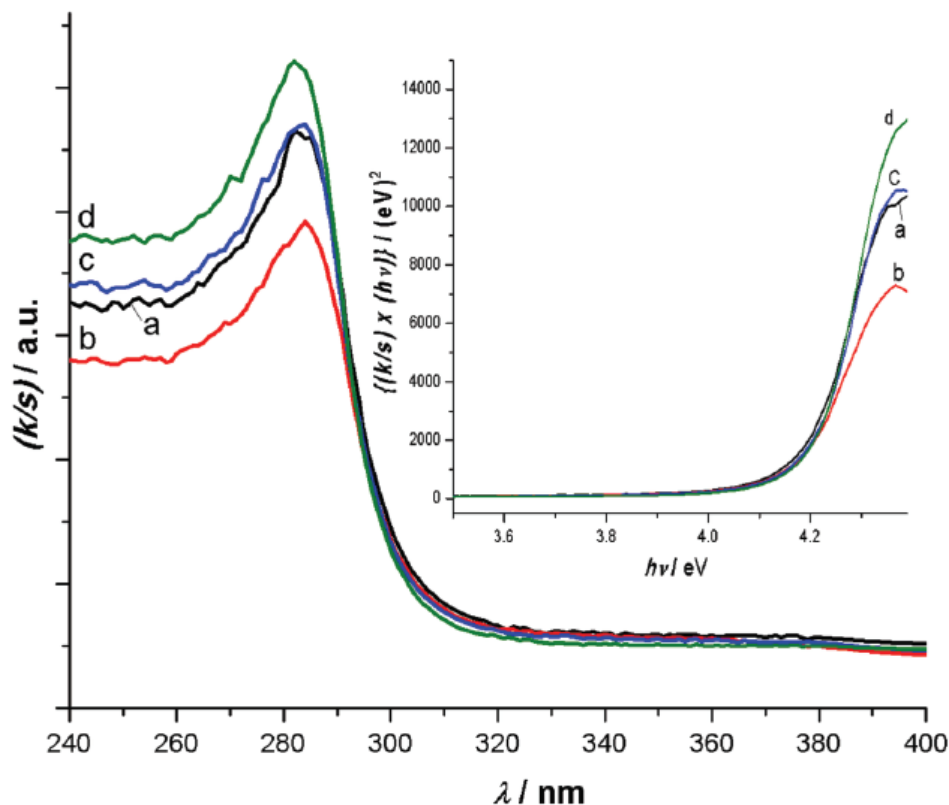


Figura 49 – Spectrele de adsorbție: a) Zn_4Sb_3 , b) $Zn_{3.98}Ag_{0.02}Sb_3$, c) $Zn_{3.98}Sn_{0.02}Sb_3$, d) $Zn_{3.98}Ag_{0.01}Sn_{0.01}Sb_3$ (Vaida et al., 2016)

Din spectrele prezentate în figura 49 poate fi observată apariția unor maxime de absorbție la lungimile de undă 283, 284, 285 și respectiv 282 nm, corespunzătoare compușilor S1, S2, S3 și respectiv S4. Pe baza acestor spectre am obținut lățimile benzilor interzise optice corespunzătoare celor patru materiale termoelectrice preparate: $E_G(S1) - 4.00$ eV, $E_G(S2) - 3.98$ eV, $E_G(S3) - 4.03$, $E_G(S4) - 4.06$ eV (Vaida et al., 2016).

Ca și în cazul anterior am realizat caracterizarea materialelor termoelectrice obținute din punct de vedere al proprietăților electrice. În figura 50 sunt prezentate dependențele rezistivităților electrice funcție de temperatură.

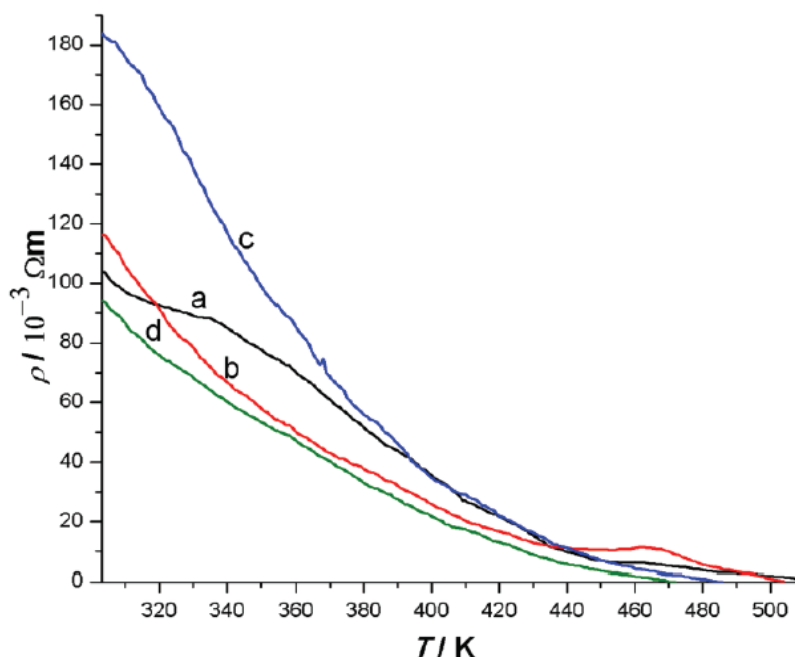


Figura 50 – Dependența rezistivităților electrice funcție de temperatură:

- a) Zn_4Sb_3 , b) $Zn_{3.98}Ag_{0.02}Sb_3$, c) $Zn_{3.98}Sn_{0.02}Sb_3$,
d) $Zn_{3.98}Ag_{0.01}Sn_{0.01}Sb_3$ (Vaida et al., 2016)

Pe baza datelor prezentate în figura 50 se poate observa că rezistivitățile electrice corespunzătoare materialelor studiate scad odată cu creșterea temperaturii. Pe baza acestor dependențe au fost determinate lățimile benzilor interzise electrice: $E_G(S1) - 0.85$ eV, $E_G(S2) - 0.96$ eV, $E_G(S3) - 0.94$ eV, $E_G(S4) - 0.90$ eV. Se poate observa că prin doparea cu un singur metal se produce o creștere a valorii benzii interzise, în timp ce dubla dopare produce doar o ușoară creștere a valorii benzii interzise (Vaida et al., 2016).

Ca o concluzie se poate spune că am reușit doparea Zn_4Sb_3 cu două metale: Ag și Sn. Pe baza determinărilor experimentale am reușit să estimăm lățimea benzii interzise optice. Astfel, se poate constata că doparea cu Ag are ca efect o micșorare a lățimii benzii interzise, în timp ce prin dopare cu Sn sau dopare dublă cu Ag și Sn se produce o creștere a lățimii acestei benzi, comparativ cu lățimea benzii interzise a Zn_4Sb_3 . Scăderea rezistivității electrice cu creșterea temperaturii pune în evidență caracterul semiconductor al materialelor obținute, cea mai rapidă scădere a rezistivității a fost obținută în cazul materialului dublu dopat.

PARTEA A II-A. PROPUNERE DE EVOLUȚIE ȘI DEZVOLTARE A PROPRIEI CARIERE PROFESIONALE, ȘTIINȚIFICE ȘI ACADEMICE

II.1. Propunere de evoluție și dezvoltare a propriei cariere profesionale

Convins fiind de faptul că studenții activi încă din primii ani de studii se integrează mult mai ușor pe piața forței de muncă, am încercat să îi implic pe fiecare în activitatea de cercetare. Competențele unui absolvent de facultate sunt elementele necesare oricărui individ pentru formare și dezvoltare personală, muncă și incluziune socială (un „profil de formare european” care vizează competențe considerate în mod egal ca importante și aflate în interconexiune).

Competențele absolvenților ar trebui să fie: abilitatea de a exprima și interpreta concepte, fapte și opinii, dar și de a interacționa într-un mod adecvat și creativ într-o varietate de contexte sociale și culturale, în educație și formare, la muncă, acasă, cât și în timpul liber.

În acest context îmi propun să realizez:

1.- Transferul, în mod eficient, al cunoștințelor acumulate în decursul anilor de studii către studenții Universității Politehnica din Timișoara, cât și către studenții din alte universități care se află în stadii de cercetare în UPT.

2.- Îmbunătățirea continuă a procesului instructiv – educativ prin aplicarea în mod eficient a metodelor pedagogice moderne (integrarea activă a tehnologiilor moderne în cadrul cursurilor și laboratoarelor, utilizarea de cursuri și seminarii interactive cu scopul dezvoltării capacităților de înțelegere logică a fenomenelor fizico-chimice).

3.- Menținerea permanentă a contactului cu industria în scopul pregătirii și elaborării de noi lucrări de laborator centrate pe problemele actuale ale societății umane, cât și în scopul pregătirii studenților pentru piața muncii.

4.- Intreținerea echipamentelor din laboratoarele în care activez, includerea lor în lucrările de laborator desfășurate, îmbunătățirea dotării tehnice a laboratoarelor disciplinelor la care îmi desfășor activitatea.

5.- Indrumarea anuală a studenților în procesul de elaborare a lucrărilor de licență, respectiv de dizertație din domeniul ingineriei chimice, ingineriei mediului în special în domeniul electrochimiei și a surselor de energie regenerabile.

6.- Menținerea actualelor relații de colaborare cu cadrele didactice din țară și străinătate, crearea de noi relații de colaborare în scopul promovării unui schimb eficient de idei și de experiență didactică.

7.- Pregătirea și publicarea unor cursuri și cărți în domeniu cu scopul diseminării cunoștințelor actuale, cât și a realizărilor obținute în procesul de cercetare științifică.

8.- Manifestarea de deschidere față de diversele probleme ale studenților, concretizată prin ajutarea acestora de fiecare dată, când este posibil.

II.2. Propunere de evoluție și dezvoltare a propriei cariere științifice

Ca și până acum, activitatea de cercetare științifică desfășurată în continuare o să fie în strânsă legătură și în deplină concordanță cu activitatea didactică desfășurată.

În ceea ce privește evoluția și dezvoltarea ulterioară a carierei științifice imi propun următoarele obiective:

1.- Continuarea și valorificarea cercetărilor întreprinse în decursul ultimilor ani și anume continuarea experimentelor în domeniul perovkiților (sinteza acestor compuși, caracterizarea fizico-chimica a lor, urmată de studiul comportării electrochimice în vederea determinării posibilității de echipare a pilelor de combustie de tipul Solid Oxide Fuel Cells cu acești compuși) și publicarea rezultatelor obținute. Un al doilea domeniu de studiu este reprezentat de utilizarea medicamentelor expirate ca inhibitori de coroziune, în acest caz studiile au demarat cu evaluarea comportării electrochimice a diferitelor medicamente expirate în mediu puternic coroziv (NaCl 3,5%). Un alt domeniu de studiu este obținerea și caracterizarea unor noi tipuri de aliaje folosite cu aplicații în protetica dentară, cercetări desfășurate în colaborare cu colegii din cadrul facultății de Stomatologie. De asemenea, intenționez să aprofundez cercetările începute în domeniul pilelor de combustie microbiale, în

vederea obținerii de noi materiale folosite în dezvoltarea acestor dispozitive. Al patrulea domeniu în care intenționez să-mi continui cercetările este cel reprezentat de senzorii electrochimici, domeniu în care am început să lucrez în anul 2001. În acest scop, în cadrul colectivului în care lucrez, desfășor cercetări în vederea obținerii unor senzori pentru detectarea unor metale grele. Un alt obiectiv a fost deschiderea de noi direcții de cercetare în domeniul ingineriei chimice și protecției mediului și anume obținerea unui grup nou de materiale compozite, pornind de la precursori prietenoși cu mediul, aplicând metode originale. De exemplu un set de material, pe bază de carbon cu structură grafitică, precursori fiind polizaharidele, în special cele naturale, având grefate particule de dimensiuni nanometrice de hidroxizi/oxizi de fier și/sau fier metalic, precursori fiind săruri de fier, utilizate ca senzori pentru arsen și seleniu.

2.- Publicarea pe baza cercetărilor întreprinse în domeniile mai sus menționate, de noi lucrări științifice în reviste naționale / internaționale indexate în baze de date internaționale sau în Thomson Reuters (ISI).

3.- Participarea la manifestări științifice naționale și internaționale în domeniul de activitate cu scopul de a strânge / încheia legături de colaborare cu cercetători din domeniul de activitate în care activez, cât și pentru diseminarea rezultatelor cercetărilor, atât din domeniul surselor regenerabile de energie, cât și din domeniul protecției anticorozive, utilizând medicamente expirate.

4.- Aplicarea pentru obținerea de proiecte de cercetare-dezvoltare la nivel național și internațional cu scopul de a finanța cercetările în domeniile de expertiză mai sus meționate.

5.- Menținerea calității de recenzor pentru reviste indexate în Thomson Reuters, urmată de obținerea calității de membru în colective redacționale ale unor reviste indexate în Thomson Reuters.

6.- Consolidarea relațiilor de colaborare naționale / internaționale deja existente, dar și crearea de noi relații.

Obiectivele în ceea ce privește cercetările viitoare și planurile de dezvoltare, se încadrează în direcțiile de cercetare care preocupă comunitatea științifică europeană, precum și cea națională.

Pe plan academic îmi doresc să mă remarc prin atingerea celui mai înalt grad academic, cel mai apropiat fiind titlul de conferențiar universitar și implicarea mai atentă și mai prodigioasă în activitatea unor asociații și societăți academice și profesionale.

Menținându-mi entuziasmul și eficiența de care am dat dovadă până în prezent, voi dezvolta într-un mod încă și mai eficient domeniul ingineriei chimice și al ingineriei și protecției mediului – un domeniu de interes pregnant în zilele noastre și în permanentă dezvoltare. Menținerea și crearea unor relații trainice cu toți colegii din comunitate academică, promovarea ideilor de comunitate, transparență și feedback, dezvoltarea de conținut didactic modern și competitiv sunt doar câteva direcții pe care voi insista în perioada următoare.

Consolidarea carierei academice și menținerea unei reputații profesionale excelente îmi vor aduce împlinire și succes atât în plan personal, cât și profesional, crescând astfel gradul de vizibilitate al departamentului și implicit al facultății și universității.

Bibliografie

- AELTERMAN, P., VERSICHELE, M., MARZORATI, M., BOON, N. & VERSTRAETE, W. 2008. Loading rate and external resistance control the electricity generation of microbial fuel cells with different three-dimensional anodes. *Bioresource Technology*, 99, 8895-902.
- ALLEN, R. M., BENNETTO, H.P. 1993. Microbial fuel cells: electricity production from carbohydrates. *Applied Biochemistry & Biotechnology*, 39-40, 27-40.
- ANDERSON, R. T., VRIONIS, H. A., ORTIZ-BERNAD, I., RESCH, C. T., LONG, P. E., DAYVAULT, R., KARP, K., MARUTZKY, S., METZLER, D. R., PEACOCK, A., WHITE, D. C., LOWE, M. & LOVLEY, D. R. 2003. Stimulating the In Situ Activity of Geobacter Species to Remove Uranium from the Groundwater of a Uranium-Contaminated Aquifer. *Applied and Environmental Microbiology*, 69, 5884-5891.
- ANDRESEN, J. M. & HU, H. Continuous flow microbial fuel cells for sustainable energy from wastewater. ACS National Meeting Book of Abstracts, 2007 Boston, MA.
- ANTONOPOULOU, G., STAMATELATOU, K., BEBELIS, S. & LYBERATOS, G. 2010. Electricity generation from synthetic substrates and cheese whey using a two chamber microbial fuel cell. *Biochemical Engineering Journal*, 50, 10-15.
- ARICÒ, A. S., BAGLIO, V. & ANTONUCCI, V. 2009. Direct Methanol Fuel Cells: History, Status and Perspectives. *Electrocatalysis of Direct Methanol Fuel Cells*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.
- ARICO, A. S., MODICA, E., PASSALACQUA, E., ANTONUCCI, V. & ANTONUCCI, P. L. 1997. Carbon monoxide electrooxidation on porous Pt-Ru electrodes in sulphuric acid. *Journal of Applied Electrochemistry*, 27, 1275-1282.
- ARICÒ, A. S., SRINIVASAN, S. & ANTONUCCI, V. 2001. DMFCs: From Fundamental Aspects to Technology Development. *Fuel Cells*, 1, 133-161.
- ATKINS, P. & DE PAULA, J. 2005. *Atkins' Physical Chemistry*, Oxford University Press.
- BAGOTSKY, V. S. 2012. *Fuel cells: problems and solutions*, Hoboken, New Jersey, Joh Wiley & Sons, Inc.
- BAO, J. & MACDONALD, D. D. 2007. Oxidation of hydrogen on oxidized platinum: Part I: The tunneling current. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 600, 205-216.
- BARBIR, F. 2005. *PEM Fuel Cells: Theory and Practice*, Elsevier Academic Press.
- BARTON, S. C., GALLAWAY, J. & ATANASSOV, P. 2004. Enzymatic biofuel cells for implantable and microscale devices. *Chemical Reviews*, 104, 4867-4886.
- BARTON, S. C., KIM, H. H., BINYAMIN, G., ZHANG, Y. C. & HELLER, A. 2001a. Electroreduction of O₂ to water on the "Wired" laccase cathode. *Journal of Physical Chemistry B*, 105, 11917-11921.
- BARTON, S. C., KIM, H. H., BINYAMIN, G., ZHANG, Y. C. & HELLER, A. 2001b. The "wired" laccase cathode: High current density electroreduction of O₂ to water at +0.7 V (NHE) at pH 5. *Journal of the American Chemical Society*, 123, 5802-5803.

- BAYATSARMADI, B., PETERS, A. & TALEMI, P. 2016. Catalytic polymeric electrodes for direct borohydride fuel cells. *Journal of Power Sources*, 322, 26-30.
- BAZYLAK, A. 2009. Liquid water visualization in PEM fuel cells: A review. *International Journal of Hydrogen Energy*, 34, 3845-3857.
- BEHERA, M., JANA, P. S. & GHANGREKAR, M. M. 2010a. Performance evaluation of low cost microbial fuel cell fabricated using earthen pot with biotic and abiotic cathode. *Bioresource Technology*, 101, 1183-1189.
- BEHERA, M., JANA, P. S., MORE, T. T. & GHANGREKAR, M. M. 2010b. Rice mill wastewater treatment in microbial fuel cells fabricated using proton exchange membrane and earthen pot at different pH. *Bioelectrochemistry*, 79, 228-233.
- BELL, L. E. 2008. Cooling, Heating, Generating Power, and Recovering Waste Heat with Thermoelectric Systems. *Science*, 321, 1457-1461.
- BELLUCCI, A., MASTELLONE, M., GIROLAMI, M., ORLANDO, S., MEDICI, L., MEZZI, A., KACIULIS, S., POLINI, R. & TRUCCHI, D. M. 2017. ZnSb-based thin films prepared by ns-PLD for thermoelectric applications. *Applied Surface Science*, 418, 589-593.
- BENNETTO DELANEY, H. P. G. M. & MASON, J. R. 1985. The sucrose fuel cell: Efficient biomass conversion using a microbial catalyst. *Biotechnology Letters*, 7, 699-704.
- BENNETTO, H. P., STIRLING, J. L., TANAKA, K. & VEGA, C. A. 1983. Anodic reactions in microbial fuel cells. *Biotechnology and Bioengineering*, 25, 559-568.
- BIFFINGER, J. C., PIETRON, J., BRETSCHGER, O., NADEAU, L. J., JOHNSON, G. R., WILLIAMS, C. C., NEALSON, K. H. & RINGEISEN, B. R. 2008. The influence of acidity on microbial fuel cells containing *Shewanella oneidensis*. *Biosensors and Bioelectronics*, 24, 900-905.
- BOHMHAMMEL, K., HÜTTL, R., PRITZKAT, K. & WOLF, G. 1993a. Calorimetric investigations into enzyme catalysed glucose oxidation. *Thermochimica Acta*, 217, 1-7.
- BOHMHAMMEL, K., HÜTTL, R., PRITZKAT, K. & WOLF, G. 1993b. Thermokinetic investigations into enzyme catalysed glucose oxidation. *Thermochimica Acta*, 217, 9-18.
- BOHN, I., BJORNSSON, L. & MATTIASSON, B. 2007. Effect of temperature decrease on the microbial population and process performance of a mesophilic anaerobic bioreactor. *Environmental Technology*, 28, 943-952.
- BOND, D. R., HOLMES, D. E., TENDER, L. M. & LOVLEY, D. R. 2002. Electrode-reducing microorganisms that harvest energy from marine sediments. *Science*, 295, 483-485.
- BOND, D. R. & LOVLEY, D. R. 2003. Electricity production by *Geobacter sulfurreducens* attached to electrodes. *Applied and Environmental Microbiology*, 69, 1548-1555.
- BOULON, L., AGBOSSOU, K., HISSEL, D., SICARD, P., BOUSCAYROL, A. & PERA, M. C. 2012. A macroscopic PEM fuel cell model including water phenomena for vehicle simulation. *Renewable Energy*, 46, 81-91.
- BOYACI SAN, F. G., OKUR, O., IYIGUNN KARADAG, C., ISIK-GULSAC, I. & OKUMUS, E. 2014. Evaluation of operating conditions on DBFC (direct

- borohydride fuel cell) performance with PtRu anode catalyst by response surface method. *Energy*, 71, 160-169.
- BRITO, J. R. F., SANTOS, E. M. P., ARCURI, E. F., LANGE, C. C., BRITO, M. A. V. P., SOUZA, G. N., CERQUEIRA, M. M. P. O., BEITRAN, J. M. S., CALL, J. E., LIU, Y., PORTO-FETT, A. C. S. & LUCHANSKY, J. B. 2008. Retail survey of Brazilian milk and Minas frescal cheese and a contaminated dairy plant to establish prevalence, relatedness, and sources of *Listeria monocytogenes* isolates. *Applied and Environmental Microbiology*, 74, 4954-4961.
- BRON, M., BOGDANOFF, P., FIECHTER, S., HILGENDORFF, M., RADNIK, J., DORBANDT, I., SCHULENBURG, H. & TRIBUTSCH, H. 2001. Carbon supported catalysts for oxygen reduction in acidic media prepared by thermolysis of Ru₃(CO)₁₂. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 517, 85-94.
- BULLEN, R. A., ARNOT, T. C., LAKEMAN, J. B. & WALSH, F. C. 2006. Biofuel cells and their development. *Biosensors and Bioelectronics*, 21, 2015-2045.
- BUTT, F. K., UL HAQ, B., UR REHMAN, S., AHMED, R., CAO, C. & ALFAIFI, S. 2017. Investigation of thermoelectric properties of novel cubic phase SnSe: A promising material for thermoelectric applications. *Journal of Alloys and Compounds*, 715, 438-444.
- CAI, J. & ZHENG, P. 2013. Simultaneous anaerobic sulfide and nitrate removal in microbial fuel cell. *Bioresource Technology*, 128, 760-764.
- CARRETTE, L., FRIEDRICH, K. A. & STIMMING, U. 2001. Fuel Cells – Fundamentals and Applications. *Fuel Cells*, 1, 5-39.
- CATAL, T., LI, K., BERMEK, H. & LIU, H. 2008. Electricity production from twelve monosaccharides using microbial fuel cells. *Journal of Power Sources*, 175, 196-200.
- CERCADO-QUEZADA, B., DELIA, M. L. & BERGEL, A. 2010a. Testing various food-industry wastes for electricity production in microbial fuel cell. *Bioresource Technology*, 101, 2748-2754.
- CERCADO-QUEZADA, B., DELIA, M. L. & BERGEL, A. 2010b. Treatment of dairy wastes with a microbial anode formed from garden compost. *Journal of Applied Electrochemistry*, 40, 225-232.
- CHAMPIER, D. 2017. Thermoelectric generators: A review of applications. *Energy Conversion and Management*, 140, 167-181.
- CHAUDHURI, S. K., LOVELY, D.R. 2003. Electricity generation by direct oxidation of glucose in mediator-less microbial fuel cells. *Nature Biotechnology*, 21, 1129-1232.
- CHEN, Q., DE LUMLEYWOODYEAR, T., KENAUSSIS, G., SCHMIDTKE, D. & HELLER, A. 1997. Developments in "wired" enzyme sensors. *Abstracts of Papers of the American Chemical Society*, 213, 183-ANYL.
- CHENG, J., ZHU, X., NI, J. & BORTHWICH, A. 2010. Palm oil mill effluent treatment using a two-stage microbial fuel cells system integrated with immobilized biological aerated filters. *Bioresource Technology*, 101, 2729-2734.
- CHENG, X., SHI, Z., GLASS, N., ZHANG, L., ZHANG, J., SONG, D., LIU, Z.-S., WANG, H. & SHEN, J. 2007a. A review of PEM hydrogen fuel cell contamination: Impacts, mechanisms, and mitigation. *Journal of Power Sources*, 165, 739-756.

- CHENG, X., ZHANG, J., TANG, Y., SONG, C., SHEN, J., SONG, D. & ZHANG, J. 2007b. Hydrogen crossover in high-temperature PEM fuel cells. *Journal of Power Sources*, 167, 25-31.
- CLAUWAERT, P., RABAEY, K., AELTERMAN, P., DE SCHAMPHELAIRE, L., PHAM, T. H., BOECKX, P., BOON, N. & VERSTRAETE, W. 2007. Biological denitrification in microbial fuel cells. *Environmental Science and Technology*, 41, 3354-3360.
- COHEN, B. 1931. The bacterial culture as an electrical half-cell. *Journal of Bacteriology*, 21, 18 - 19.
- COONEY, M. J., ROSCHI, E., MARISON, I. W., COMNINELLIS, C. & VON STOCKAR, U. 1996. Physiologic studies with the sulfate-reducing bacterium *Desulfovibrio desulfuricans*: Evaluation for use in a biofuel cell. *Enzyme and Microbial Technology*, 18, 358-365.
- COOPER, J. C. & HALL, E. A. H. 1993. Catalytic Reduction of Benzoquinone at Polyaniline and Polyaniline Enzyme Films. *Electroanalysis*, 5, 385-397.
- CRACKNELL, J. A., VINCENT, K. A. & ARMSTRONG, F. A. 2008. Enzymes as working or inspirational electrocatalysts for fuel cells and electrolysis. *Chemical Reviews*, 108, 2439-2461.
- DAS, S., CHETTY, R., WOJCIECHOWSKI, K., SUWAS, S. & MALLIK, R. C. 2017. Thermoelectric properties of Sn doped BiCuSeO. *Applied Surface Science*, 418, 238-245.
- DAVIDESCU, C. M. 2002. *Introducere in termodinamica chimica*, Timisoara, Editura Politehnica.
- DAVIS, F. & HIGSON, S. P. J. 2007. Biofuel cells-Recent advances and applications. *Biosensors and Bioelectronics*, 22, 1224-1235.
- DEGANI, Y. & HELLER, A. 1987. Direct Electrical Communication between Chemically Modified Enzymes and Metal-Electrodes .1. Electron-Transfer from Glucose-Oxidase to Metal-Electrodes Via Electron Relays, Bound Covalently to the Enzyme. *Journal of Physical Chemistry*, 91, 1285-1289.
- DEGANI, Y. & HELLER, A. 1988. Direct Electrical Communication between Chemically Modified Enzymes and Metal-Electrodes .2. Methods for Bonding Electron-Transfer Relays to Glucose-Oxidase and D-Amino-Acid Oxidase. *Journal of the American Chemical Society*, 110, 2615-2620.
- DELDUCA, M. G., FRISCOE, J. M. & ZURILLA, R. W. 1963. Developments in industrial microbiology. *American Institute of Biological Science*, 4, 81 - 84.
- DEMIRCI, U. B. 2007. Direct liquid-feed fuel cells: Thermodynamic and environmental concerns. *Journal of Power Sources*, 169, 239-246.
- DUTEANU, N., BALASOIU, A., CHATTERJEE, P. & GHANGREKAR, M. M. 2017. A Basic Overview of Fuel Cells: Thermodynamics and Cell Efficiency. In: INAMUDDIN, D., MOHAMMAD, A. & ASIRI, A. M. (eds.) *Organic-Inorganic Composite Polymer Electrolyte Membranes: Preparation, Properties, and Fuel Cell Applications*. Cham: Springer International Publishing.
- DUTEANU, N., ERABLE, B., SENTHIL KUMAR, S. M., GHANGREKAR, M. M. & SCOTT, K. 2010a. Effect of chemically modified Vulcan XC-72R on the performance of air-breathing cathode in a single-chamber microbial fuel cell. *Bioresource Technology*, 101, 5250-5255.
- DUTEANU, N., KELLENBERGER, A., VASZILCSIN, N. & SCOTT, K. 2008. Studies on Sodium Borohydride Fuel Cells. *Revista De Chimie*, 59, 1361-1365.

- DUTEANU, N., VLACHOGIANNPOULOS, G., SHIVHARE, M. R., YU, E. H. & SCOTT, K. 2007. A parametric study of a platinum ruthenium anode in a direct borohydride fuel cell. *Journal of Applied Electrochemistry*, 37, 1085-1091.
- DUTEANU, N. M., GHANGREKAR, M. M., ERABLE, B. & SCOTT, K. 2010b. MICROBIAL FUEL CELLS - AN OPTION FOR WASTEWATER TREATMENT. *Environmental Engineering and Management Journal*, 9, 1069-1087.
- EG&G TECHNICAL SERVICES, I. (ed.) 2004. *Fuel cell handbook (Seventh edition)*, Morgantown, West Virginia: U.S. Department of Energy.
- ELAKKIYA, E. & MATHESWARAN, M. 2013. Comparison of anodic metabolisms in bioelectricity production during treatment of dairy wastewater in Microbial Fuel Cell. *Bioresource Technology*, 136, 407-412.
- ENERGY, U. S. D. O. 2013. *Fuel Cell Technologies Overview* [Online]. [eere.energy.gov](http://www.eere.energy.gov). [Accessed March, 10 2016].
- ERABLE, B., DUTEANU, N., KUMAR, S. M. S., FENG, Y. J., GHANGREKAR, M. M. & SCOTT, K. 2009. Nitric acid activation of graphite granules to increase the performance of the non-catalyzed oxygen reduction reaction (ORR) for MFC applications. *Electrochemistry Communications*, 11, 1547-1549.
- ERABLE, B., DUTEANU, N. M., GHANGREKAR, M. M., DUMAS, C. & SCOTT, K. 2010. Application of electro-active biofilms. *Biofouling*, 26, 57-71.
- FAN, Y., HU, H. & LIU, H. 2007. Enhanced Coulombic efficiency and power density of air-cathode microbial fuel cells with an improved cell configuration. *Journal of Power Sources*, 171, 348-354.
- FELGENHAUER, T., RONG, H.-T. & BUCK, M. 2003. Electrochemical and exchange studies of self-assembled monolayers of biphenyl based thiols on gold. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 550-551, 309-319.
- FENG, Y., WANG, X., LOGAN, B. E. & LEE, H. 2008. Brewery wastewater treatment using air-cathode microbial fuel cells. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 78, 873-880.
- FINNERAN, K. T., ANDERSON, R. T., NEVIN, K. P. & LOVLEY, D. R. 2002. Potential for bioremediation of uranium-contaminated aquifers with microbial U(VI) reduction. *Soil and Sediment Contamination*, 11, 339-357.
- FISCHER, M. 1986. Review of hydrogen production with photovoltaic electrolysis systems. *International Journal of Hydrogen Energy*, 11, 495-501.
- FUEL-CELL-TODAY. Available: <http://www.fuelcelltoday.com/history> [Accessed 18/07/2017 2017].
- FUEL-CELL-TODAY. 2012. *Fuel cell basics - technology types* [Online]. Available: http://www.fuelcelltoday.com/media/1637138/fc_basics_technology_types.pdf [Accessed 01 June 2016].
- FUJIWARA, H., FUJIMOTO, S., TAMAKOSHI, M., KATO, M., KADOWAKI, H., MIYADERA, T., TAMPO, H., CHIKAMATSU, M. & SHIBATA, H. in press. Determination and interpretation of the optical constants for solar cell materials. *Applied Surface Science*.
- GALLAWAY, J. W. & CALABRESE BARTON, S. A. 2008. Kinetics of Redox Polymer-Mediated Enzyme Electrodes. *Journal of the American Chemical Society*, 130, 8527-8536.
- GAVALA, H. N., ANGELIDAKI, I. & AHRING, B. K. 2003. Kinetics and modeling of anaerobic digestion process. *Advances in biochemical engineering/biotechnology*, 81, 57-93.

- GAYNER, C. & KAR, K. K. 2016. Recent advances in thermoelectric materials. *Progress in Materials Science*, 83, 330-382.
- GHADGE, A. N., SREEMANNARAYANA, M., DUTEANU, N. & GHANGREKAR, M. 2014. Influence of ceramic separator's characteristics on microbial fuel cell performance. *Journal of Electrochemical Science and Engineering*, 4, 315-326.
- GHANGREKAR, M. M., MURTHY, S. S. R., BEHERA, M. & DUTEANU, N. 2010a. Effect of sulfate concentration in the wastewater on microbial fuel cell performance. *Environmental Engineering and Management Journal*, 9, 1227-1234.
- GHANGREKAR, M. M. & SHINDE, V. B. 2007. Performance of membrane-less microbial fuel cell treating wastewater and effect of electrode distance and area on electricity production. *Bioresource Technology*, 98, 2879-2885.
- GHANGREKAR, M. M., SHINDE, V. B. & DUTEANU, N. M. 2010b. Effect of Wastewater Characteristics and Biomass Growth in Cathode Compartment on Performance of Membrane-less Microbial Fuel Cell. *Revista De Chimie*, 61, 272-280.
- GIL-CARRERA, L., ESCAPA, A., MEHTA, P., SANTOYO, G., GUIOT, S. R., MORAN, A. & TARTAKOVSKY, B. 2013. Microbial electrolysis cell scale-up for combined wastewater treatment and hydrogen production. *Bioresource Technology*, 130, 584-591.
- GIL, G. C., CHANG, I. S., KIM, B. H., KIM, M., JANG, J. K., PARK, H. S. & KIM, H. J. 2003. Operational parameters affecting the performance of a mediator-less microbial fuel cell. *Biosensors & Bioelectronics*, 18, 327-334.
- GOODING J. JUSTIN , P. E., DUSAN LOSIC, WENRONG YANG, VANESSA POLICARPIO, JINGQUAN LIU, FELIX M. HO, MANIHAR SITUMORANG, D. BRYNN HIBBERT AND JOE G. SHAPTER 2001. Parameters Important in Fabricating Enzyme Electrodes Using Self-Assembled Monolayers of Alkanethiols. *Analytical Sciences*, 17, 3.
- GREENMAN, J., GAÑALVEZ, A., GIUSTI, L. & IEROPOULOS, I. 2009. Electricity from landfill leachate using microbial fuel cells: Comparison with a biological aerated filter. *Enzyme and Microbial Technology*, 44, 112-119.
- GREGORY, K. B. & LOVLEY, D. R. 2005. Remediation and recovery of uranium from contaminated subsurface environments with electrodes. *Environmental Science and Technology*, 39, 8943-8947.
- GROVE, W. 1839. On voltaic series and the combination of gases by platinum. *The London, Edinburg and dublin Philosophical Magazine and Journal of science*, 14, 127-130.
- GROVE, W. R. 1912. On a Gaseous Voltaic Battery. *Philosophical Magazine*, 92, 3753-3756.
- HAJI, S. 2011. Analytical modeling of PEM fuel cell i-V curve. *Renewable Energy*, 36, 451-458.
- HAYS, S., ZHANG, F. & LOGAN, B. E. 2011. Performance of two different types of anodes in membrane electrode assembly microbial fuel cells for power generation from domestic wastewater. *Journal of Power Sources*, 196, 8293-8300.
- HEILMANN, J. & LOGAN, B. E. 2006. Production of electricity from proteins using a microbial fuel cell. *Water Environment Research*, 78, 531-537.

- HELLER, A. 1992. Electrical connection of enzyme redox centers to electrodes. *The Journal of Physical Chemistry*, 96, 3579-3587.
- HELLER, A. 1999. Implanted electrochemical glucose sensors for the management of diabetes. *Annual Review of Biomedical Engineering*, 1, 153-175.
- HELLER, A. 2004. Miniature biofuel cells. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 6, 209-216.
- HERRERO-HERNANDEZ, E., SMITH, T. J. & AKID, R. 2013. Electricity generation from wastewaters with starch as carbon source using a mediatorless microbial fuel cell. *Biosensors and Bioelectronics*, 39, 194-198.
- HISTORY, N. M. O. A. 2004a. Available: <http://americanhistory.si.edu/fuelcells/origins/orig1.htm> [Accessed 15/07/2017 2017].
- HISTORY, N. M. O. A. 2004b. Smithsonian Institution. Available: <http://americanhistory.si.edu/fuelcells/origins/origins2.htm> [Accessed 17/07/2017 2017].
- HU, Z. 2008. Electricity generation by a baffle-chamber membraneless microbial fuel cell. *Journal of Power Sources*, 179, 27-33.
- HUANG, L. & LOGAN, B. E. 2008a. Electricity generation and treatment of paper recycling wastewater using a microbial fuel cell. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 80, 349-355.
- HUANG, L. & LOGAN, B. E. 2008b. Electricity production from xylose in fed-batch and continuous-flow microbial fuel cells. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 80, 655-664.
- INDIG, M. E. & SNYDER, R. N. 1962. Sodium Borohydride, An Interesting Anodic Fuel (1). *Journal of The Electrochemical Society*, 109, 1104-1106.
- INNOCENTE, A. F. & ANGELO, A. C. D. 2006. Electrocatalysis of oxidation of hydrogen on platinum ordered intermetallic phases: Kinetic and mechanistic studies. *Journal of Power Sources*, 162, 151-159.
- INSTITUTION, S. 2004. *Fue Cell Origins: 1840 - 1890* [Online]. Available: <http://americanhistory.si.edu/fuelcells/origins/origins.htm> [Accessed 18 July 2017].
- ISHIHARA, K., IWASAKI, Y. & NAKABAYASHI, N. 1998. Novel biomedical polymers for regulating serious biological reactions. *Materials Science & Engineering C-Biomimetic and Supramolecular Systems*, 6, 253-259.
- ISHIHARA, K., OSHIDA, H., ENDO, Y., UEDA, T., WATANABE, A. & NAKABAYASHI, N. 1992. Hemocompatibility of human whole blood on polymers with a phospholipid polar group and its mechanism. *Journal of Biomedical Materials Research*, 26, 1543-1552.
- ISHIKAWA, M., YAMAMURA, S., TAKAMURA, Y., SODE, K., TAMIYA, E. & TOMIYAMA, M. 2006. Development of a compact high-density microbial hydrogen reactor for portable bio-fuel cell system. *International Journal of Hydrogen Energy*, 31, 1484-1489.
- ITAMAR, W. 2009. Biofuel Cells: Harnessing Biomass or Body Fluids for the Generation of Electrical Power. *Fuel Cells*, 9, 5.
- JADHAV, G. S. & GHANGREKAR, M. M. 2008. Improving Performance of MFC by Design Alteration and Adding Cathodic Electrolytes. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, 151, 319-323.

- JADHAV, G. S. & GHANGREKAR, M. M. 2009. Performance of microbial fuel cell subjected to variation in pH, temperature, external load and substrate concentration. *Bioresource Technology*, 100, 717-723.
- JANG, J. K., PHAM, T. H., CHANG, I. S., KANG, K. H., MOON, H., CHO, K. S. & KIM, B. H. 2004. Construction and operation of a novel mediator- and membrane-less microbial fuel cell. *Process Biochemistry*, 39, 1007-1012.
- JUNG, R. K., DEC, J., BRUNS, M. A. & LOGAN, B. E. 2008. Removal of odors from swine wastewater by using microbial fuel cells. *Applied and Environmental Microbiology*, 74, 2540-2543.
- KANG, C., SHIN, H. & HELLER, A. 2006. On the stability of the "wired" bilirubin oxidase oxygen cathode in serum. *Bioelectrochemistry*, 68, 22-26.
- KARUBE, I. 1985a. *Biosensors in fermentation and environmental control*, Basel, Technomic Publ Co.
- KARUBE, I. 1985b. Progress of biological sensors and their application to medicine. *Nippon rinsho. Japanese journal of clinical medicine*, 43, 851-859.
- KATZ, E., LIOUBASHEVSKY, O. & WILLNER, I. 2004. Electromechanics of a redox-active rotaxane in a monolayer assembly on an electrode. *Journal of the American Chemical Society*, 126, 15520-15532.
- KATZ, E., SHIPWAY, A.N., WILLNER, I. 2003. Handbook of Fuel Cells. *In: VIELSTICH, W., GASTERIGER, H. A., LAMM, A., EDS.; (ed.)*. London: John Wiley and Sons, Ltd.
- KAUFMANN, F., LOVELY R. 2001. Isolation and characterization of a soluble NADPH-independent Fe(III) reductase from geobacteria sulphur reducens. *Journal of Bacteriology*, 185, 4468-4476.
- KAWAGUCHI, T., TADA, K. & SHIMAZU, K. 2003. Redox and mass transport characteristics of domain-free mixed ferrocenyloctanethiol/alkanethiol monolayers on gold. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 543, 41-49.
- KIM, B. H., CHANG, I. S. & GADD, G. M. 2007. Challenges in microbial fuel cell development and operation. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 76, 485-494.
- KIM, H. H., ZHANG, Y. C. & HELLER, A. 2004. Bilirubin oxidase label for an enzyme-linked affinity assay with O₂ as substrate in a neutral pH NaCl solution. *Analytical Chemistry*, 76, 2411-2414.
- KIM, J. R., PREMIER, G. C., HAWKES, F. R., DINSDALE, R. M. & GUWY, A. J. 2009. Development of a tubular microbial fuel cell (MFC) employing a membrane electrode assembly cathode. *Journal of Power Sources*, 187, 393 - 399.
- KLOTZ, I. M. & ROSENBERG, R. M. 2008. *Chemical Thermodynamics: Basic Concepts and Methods*.
- KONNO, T., WATANABE, J. & ISHIHARA, K. 2004. Conjugation of enzymes on polymer nanoparticles covered with phosphorylcholine groups. *Biomacromolecules*, 5, 342-347.
- KORDESCH, K. V. & SIMADER, G. R. 2006a. Basic Principles. *Fuel Cells*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.
- KORDESCH, K. V. & SIMADER, G. R. 2006b. Fuel Cell Systems: Sections 4.1 - 4.3. *Fuel Cells*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.
- KORDESCH, K. V. & SIMADER, G. R. 2006c. Introduction. *Fuel Cells*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.

- KOUTINAS, A. A., VLYSIDIS, A., PLEISSNER, D., KOPSAHELIS, N., GARCIA, I. L., KOOKOS, I. K., PAPANIKOLAOU, S., KWAN, T. H. & LIN, C. S. K. 2014. Valorization of industrial waste and by-product streams via fermentation for the production of chemicals and biopolymers. *Chemical Society Reviews*, 43, 2587-2627.
- KRACKE, F., VASSILEV, I. & KROMER, J. O. 2015. Microbial electron transport and energy conservation - the foundation for optimizing bioelectrochemical systems. *Frontiers in Microbiology*, 6, 575.
- KRAGH, H. 2000. Confusion and Controversy: Nineteenth-Century Theories of the Voltaic Pile. In: BEVILACQUA, F. & FERGONESE, L. (eds.) *Nuova Voltiana: Studies on Volta and His Times*. Pavia: Universita di Pavia.
- KUDO, H., YAGI, T., CHU, M., SAITO, H., MORIMOTO, N., IWASAKI, Y., AKIYOSHI, K. & MITSUBAYASHI, K. 2008. Glucose sensor using a phospholipid polymer-based enzyme immobilization method. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 391, 1269-1274.
- LATIF, M. A., GHUFRAN, R., WAHID, Z. A. & AHMAD, A. 2011. Integrated application of upflow anaerobic sludge blanket reactor for the treatment of wastewaters. *Water Research*, 45, 4683-4699.
- LEE, H. S., PARAMESWARAN, P., KATO-MARCUS, A., TORRES, C. I. & RITTMANN, B. E. 2008. Evaluation of energy-conversion efficiencies in microbial fuel cells (MFCs) utilizing fermentable and non-fermentable substrates. *Water Research*, 42, 1501-1510.
- LEE, Y. & OA, S.-W. 2016. Resource-recovery processes from animal waste as best available technology. *Journal of Material Cycles and Waste Management*, 18, 201-207.
- LEE, Y. & OA, S. W. 2014. High speed municipal sewage treatment in microbial fuel cell integrated with anaerobic membrane filtration system. *Water Science and Technology*, 69, 2548-2553.
- LEO, B. & MICHAEL, M. 1993. *Fuel Cell Systems*, Springer Verlag US.
- LEO, T. J., DURANGO, J. A. & NAVARRO, E. 2010. Exergy analysis of PEM fuel cells for marine applications. *Energy*, 35, 1164-1171.
- LEPILLER, C. 2011. *Fuel cell basics* [Online]. Pragma Industries. Available: http://www.pragma-industries.com/wp-content/themes/default/images/fuel_cell_basics.pdf [Accessed 20/07/2017 2017].
- LI, D., ZHANG, Y. & LI, J. 2003. Electrochemical study of 4-ferrocene thiophenol monolayers assembled on gold nanoparticles. *Microelectronic Engineering*, 66, 91-94.
- LI, Z., YAO, L., KONG, L. & LIU, H. 2008a. Electricity generation using a baffled microbial fuel cell convenient for stacking. *Bioresource Technology*, 99, 1650-1655.
- LI, Z., ZHANG, X. & LEI, L. 2008b. Electricity production during the treatment of real electroplating wastewater containing Cr⁶⁺ using microbial fuel cell. *Process Biochemistry*, 43, 1352-1358.
- LI, Z., ZHANG, X. & LEI, L. 2008c. Electricity production during the treatment of real electroplating wastewater containing Cr⁶⁺ using microbial fuel cell. *Process Biochemistry*, 43, 1352-1358.

- LI, Z., ZHANG, X., ZENG, Y. & LEI, L. 2009. Electricity production by an overflow-type wetted-wall microbial fuel cell. *Bioresource Technology*, 100, 2551 - 2555.
- LIU, G., YATES, M. D., CHENG, S., CALL, D. F., SUN, D. & LOGAN, B. E. 2011. Examination of microbial fuel cell start-up times with domestic wastewater and additional amendments. *Bioresource Technology*, 102, 7301-7306.
- LIU, H., CHENG, S., HUANG, L. & LOGAN, B. E. 2008a. Scale-up of membrane-free single-chamber microbial fuel cells. *Journal of Power Sources*, 179, 274-279.
- LIU, H., GROT, S. & LOGAN, B. E. 2005. Electrochemically assisted microbial production of hydrogen from acetate. *Environmental Science & Technology*, 39, 4317-4320.
- LIU, H. & LI, P. 2013. Maintaining equal operating conditions for all cells in a fuel cell stack using an external flow distributor. *International Journal of Hydrogen Energy*, 38, 3757-3766.
- LIU, H. & LOGAN, B. E. 2004. Electricity generation using an air-cathode single chamber microbial fuel cell in the presence and absence of a proton exchange membrane. *Environmental Science and Technology*, 38, 4040-4046.
- LIU, H., RAMNARAYANAN, R. & LOGAN, B. E. 2004. Production of Electricity during Wastewater Treatment Using a Single Chamber Microbial Fuel Cell. *Environmental Science and Technology*, 38, 2281-2285.
- LIU, L. J., CHEN, Z. C., YANG, S. N., JIN, X. & LIN, X. F. 2008b. A novel inhibition biosensor constructed by layer-by-layer technique based on biospecific affinity for the determination of sulfide. *Sensors and Actuators B-Chemical*, 129, 218-224.
- LIU, Y. & DONG, S. J. 2007. A biofuel cell harvesting energy from glucose-air and fruit juice-air. *Biosensors & Bioelectronics*, 23, 593-597.
- LOGAN, B. 2008. *Microbial Fuel Cells*, Hoboken, New Jersey, John Wiley & Sons, Inc.
- LOGAN, B., CHENG, S., WATSON, V. & ESTADT, G. 2007. Graphite fiber brush anodes for increased power production in air-cathode microbial fuel cells. *Environmental Science and Technology*, 41, 3341-3346.
- LOGAN, B. E., MURANO, C., SCOTT, K., GRAY, N. D. & HEAD, I. M. 2005. Electricity generation from cysteine in a microbial fuel cell. *Water Research*, 39, 942-952.
- LOVLEY, D. R., PHILLIPS, E. J. P., GORBY, Y. A. & LANDA, E. R. 1991. Microbial reduction of uranium. *Nature*, 350, 413-416.
- LU, N., ZHOU, S. G., ZHUANG, L., ZHANG, J. T. & NI, J. R. 2009. Electricity generation from starch processing wastewater using microbial fuel cell technology. *Biochemical Engineering Journal*, 43, 246-251.
- LUCIA, U. 2014. Overview on fuel cells. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 30, 164-169.
- MAHAPATRA, M. K. & SINGH, P. 2014. Chapter 24 - Fuel Cells: Energy Conversion Technology A2 - Letcher, Trevor M. In: LETCHER, T. (ed.) *Future Energy (Second Edition)*. Boston: Elsevier.
- MAHDI MARDANPOUR, M., NASR ESFAHANY, M., BEHZAD, T. & SEDAQATVAND, R. 2012. Single chamber microbial fuel cell with spiral anode for dairy wastewater treatment. *Biosensors and Bioelectronics*, 38, 264-269.

- MANN, R. F., AMPHLETT, J. C., PEPPELEY, B. A. & THURGOOD, C. P. 2006. Application of Butler-Volmer equations in the modelling of activation polarization for PEM fuel cells. *Journal of Power Sources*, 161, 775-781.
- MANN, R. F., AMPHLETT, J. C., PEPPELEY, B. A. & THURGOOD, C. P. 2007. Anode activation polarization on Pt(h k l) electrodes in dilute sulphuric acid electrolyte. *Journal of Power Sources*, 163, 679-687.
- MANN, R. F. & THURGOOD, C. P. 2011. Evaluation of Tafel-Volmer kinetic parameters for the hydrogen oxidation reaction on Pt(1 1 0) electrodes. *Journal of Power Sources*, 196, 4705-4713.
- MANO, N., FERNANDEZ, J. L., KIM, Y., SHIN, W., BARD, A. J. & HELLER, A. 2003a. Oxygen is electroreduced to water on a "wired" enzyme electrode at a lesser overpotential than on platinum. *Journal of the American Chemical Society*, 125, 15290-15291.
- MANO, N., KIM, H. H., ZHANG, Y. C. & HELLER, A. 2002. An oxygen cathode operating in a physiological solution. *Journal of the American Chemical Society*, 124, 6480-6486.
- MANO, N., MAO, F. & HELLER, A. 2004. A miniature membrane-less biofuel cell operating at +0.60 V under physiological conditions. *Chembiochem*, 5, 1703-1705.
- MANO, N., MAO, F., SHIN, W., CHEN, T. & HELLER, A. 2003b. A miniature biofuel cell operating at 0.78 V. *Chemical Communications*, 9, 518-519.
- MAOYU, Y. & ZHANG, Y. 1989. Electrode system for determination of microbial cell populations in polluted water. *Applied and Environmental Microbiology*, 55, 2082-2085.
- MCKINLAY, J. B. & ZEIKUS, J. G. 2004. Extracellular iron reduction is mediated in part by neutral red and hydrogenase in *Escherichia coli*. *Applied and Environmental Microbiology*, 70, 3467-3474.
- MENCH, M. M. 2008a. Basic Electrochemical Principles. *Fuel Cell Engines*. John Wiley & Sons, Inc.
- MENCH, M. M. 2008b. Introduction to Fuel Cells. *Fuel Cell Engines*. John Wiley & Sons, Inc.
- MENCH, M. M. 2008c. Performance Characterization of Fuel Cell Systems. *Fuel Cell Engines*. John Wiley & Sons, Inc.
- MENCH, M. M. 2008d. Polymer Electrolyte Fuel Cells. *Fuel Cell Engines*. John Wiley & Sons, Inc.
- MENCH, M. M. 2008e. Thermodynamics of Fuel Cell Systems. *Fuel Cell Engines*. John Wiley & Sons, Inc.
- MERTENS, R. & LIESE, A. 2004. Biotechnological applications of hydrogenases. *Current Opinion in Biotechnology*, 15, 343-348.
- MIN, B., KIM, J., OH, S., REGAN, J. M. & LOGAN, B. E. 2005. Electricity generation from swine wastewater using microbial fuel cells. *Water Research*, 39, 4961-4968.
- MIN, B. & LOGAN, B. E. 2004. Continuous electricity generation from domestic wastewater and organic substrates in a flat plate microbial fuel cell. *Environmental Science and Technology*, 38, 5809-5814.
- MIN, B., ROMAÑAN, O. B. & ANGELIDAKI, I. 2008. Importance of temperature and anodic medium composition on microbial fuel cell (MFC) performance. *Biotechnology Letters*, 30, 1213-1218.

- MOEHLENBROCK, M. J. & MINTEER, S. D. 2008. Extended lifetime biofuel cells. *Chem. Soc. Rev*, 37, 1188-1196.
- MOHANAKRISHNA, G., KRISHNA MOHAN, S. & VENKATA MOHAN, S. 2012. Carbon based nanotubes and nanopowder as impregnated electrode structures for enhanced power generation: Evaluation with real field wastewater. *Applied Energy*, 95, 31-37.
- MOHANAKRISHNA, G., VENKATA MOHAN, S. & SARMA, P. N. 2010. Bio-electrochemical treatment of distillery wastewater in microbial fuel cell facilitating decolorization and desalination along with power generation. *Journal of Hazardous Materials*, 177, 487-494.
- MORLEY, H. F. 1878. XXXIX. On Grove's gas-battery. *Philosophical Magazine*, 5, 272-281.
- MORRIS, J. M. & JIN, S. 2008. Feasibility of using microbial fuel cell technology for bioremediation of hydrocarbons in groundwater. *Journal of Environmental Science and Health Part a-Toxic/Hazardous Substances & Environmental Engineering*, 43, 18-23.
- MORRIS, J. M., JIN, S., CRIMI, B. & PRUDEN, A. 2009. Microbial fuel cell in enhancing anaerobic biodegradation of diesel. *Chemical Engineering Journal*, 146, 161-167.
- N.A.S.A. *Spacecraft Systems Become More Troublesome* [Online]. Available: <https://www.hq.nasa.gov/office/pao/History/SP-4203/ch7-4.htm#source33> [Accessed 17/07/2017 2017].
- NAKABAYASHI, N. & WILLIAMS, D. F. 2003. Preparation of non-thrombogenic materials using 2-methacryloyloxyethyl phosphorylcholine. *Biomaterials*, 24, 2431-2435.
- NEVIN, K. P., RICHTER, H., COVALLA, S. F., JOHNSON, J. P., WOODARD, T. L., ORLOFF, A. L., JIA, H., ZHANG, M. & LOVLEY, D. R. 2008. Power output and coulombic efficiencies from biofilms of *Geobacter sulfurreducens* comparable to mixed community microbial fuel cells. *Environmental Microbiology*, 10, 2505-2514.
- NISHIZAWA, K., KONNO, T., TAKAI, M. & ISHIHARA, K. 2008. Bioconjugated Phospholipid Polymer Biointerface for Enzyme-Linked Immunosorbent Assay. *Biomacromolecules*, 9, 403-407.
- OBRADOVIC, M. D., GOJKOVIC, S. L., ELEZOVIC, N. R., ERCIUS, P., RADMILOVIC, V. R., VRACAR, L. D. & KRSTAJIC, N. V. 2012. The kinetics of the hydrogen oxidation reaction on WC/Pt catalyst with low content of Pt nanoparticles. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 671, 24-32.
- OH, S. & LOGAN, B. E. 2005. Hydrogen and electricity production from a food processing wastewater using fermentation and microbial fuel cell technologies. *Water Research*, 39, 4673-4682.
- ONICIU, L. 1971. *Pile de combustie*, Bucuresti, Editura Stiintifica.
- ONICIU, L. 1974. *Chimie fizica - Electrochimie*, Bucuresti, Editura Didactica si Pedagogica.
- ORTIZ-RIVERA, E. I., REYES-HERNANDEZ, A. L. & FEBO, R. A. Understanding the history of fuel cells. 2007 IEEE Conference on the History of Electric Power, 3-5 Aug. 2007 2007. 117-122.

- PANT, D., VAN BOGAERT, G., DIELS, L. & VANBROEKHOVEN, K. 2010. A review of the substrates used in microbial fuel cells (MFCs) for sustainable energy production. *Bioresource Technology*, 101, 1533-1543.
- PARK, D. H., ZEIKUS J.G. 2000. Electricity generation in microbial fuel cells using neutral red as an electronophore. *Applied and Environmental Microbiology*, 66, 1292-1297.
- PARK, J. & LI, X. 2007. An experimental and numerical investigation on the cross flow through gas diffusion layer in a PEM fuel cell with a serpentine flow channel. *Journal of Power Sources*, 163, 853-863.
- PATCHETT, R. A., KELLY, A. F. & KROLL, R. G. 1988. Use of a microbial fuel cell for the rapid enumeration of bacteria. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 28, 26-31.
- PHAM, T. H., BOON, N., DE MAEYER, K., HO?FTE, M., RABAEY, K. & VERSTRAETE, W. 2008. Use of Pseudomonas species producing phenazine-based metabolites in the anodes of microbial fuel cells to improve electricity generation. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 80, 985-993.
- POTTER, M. C. 1911. Electrical Effects Accompanying the Decomposition of Organic Compounds. *Proceedings of the Royal Society of London. Series B, Containing Papers of a Biological Character*, 84, 260-276.
- QIAO, Y., LI, C. M., BAO, S. J., LU, Z. & HONG, Y. 2008. Direct electrochemistry and electrocatalytic mechanism of evolved Escherichia coli cells in microbial fuel cells. *Chemical Communications*, 1290-1292.
- RABAEY, K., BOON, N., SICILIANO, S. D., VERHAEGE, M. & VERSTRAETE, W. 2004. Biofuel cells select for microbial consortia that self-mediate electron transfer. *Applied and Environmental Microbiology*, 70, 5373-5382.
- RAGHAVULU, S. V., MOHAN, S. V., GOUD, R. K. & SARMA, P. N. 2009. Effect of anodic pH microenvironment on microbial fuel cell (MFC) performance in concurrence with aerated and ferricyanide catholytes. *Electrochemistry Communications*, 11, 371-375.
- RAITMAN, O. A., KATZ, E., BUCKMANN, A. F. & WILLNER, I. 2002. Integration of Polyaniline/Poly(acrylic acid) Films and Redox Enzymes on Electrode Supports: An in Situ Electrochemical/Surface Plasmon Resonance Study of the Bioelectrocatalyzed Oxidation of Glucose or Lactate in the Integrated Bioelectrocatalytic Systems. *J. Am. Chem. Soc.*, 124, 6487-6496.
- RAITMAN, O. A. K., E.; BUCKMANN, A. F.; WILLNER, I.; 2002. Integration of Polyaniline/Poly(acrylic acid) Films and Redox Enzymes on Electrode Supports: An in Situ Electrochemical/Surface Plasmon Resonance Study of the Bioelectrocatalyzed Oxidation of Glucose or Lactate in the Integrated Bioelectrocatalytic Systems. *J. Am. Chem. Soc.*, 124, 6487.
- RAMANAVICIUS, A., KAUSAITE, A. & RAMANAVICIENE, A. 2005. Biofuel cell based on direct bioelectrocatalysis. *Biosensors & Bioelectronics*, 20, 1962-1967.
- REGUERA, G., MCCARTHY, K. D., MEHTA, T., NICOLL, J. S., TUOMINEN, M. T., LOVLEY, D. R. 2005. Extracellular Electron Transfer Via Microbial Nanowires. *Nature*, 435, 1098-1101.
- REGUERA, G., NEVIN, K. P., NICOLL, J. S., COVALLA, S. F., WOODARD, T. L. & LOVLEY, D. R. 2006. Biofilm and nanowire production leads to increased

- current in *Geobacter sulfurreducens* fuel cells. *Applied and Environmental Microbiology*, 72, 7345-7348.
- REN, Z., WARD, T. E. & REGAN, J. M. 2007. Electricity production from cellulose in a microbial fuel cell using a defined binary culture. *Environmental Science and Technology*, 41, 4781-4786.
- RIGLA, M., HERNANDO, M. E., GOMEZ, E. J., BRUGUES, E., GARCIA-SAEZ, G., CAPEL, I., PONS, B. & DE LEIVA, A. 2008. Real-time continuous glucose monitoring together with telemedical assistance improves glycemic control and glucose stability in pump-treated patients. *Diabetes Technology & Therapeutics*, 10, 194-199.
- RINGEISEN, B. R., HENDERSON, E., WU, P. K., PIETRON, J., RAY, R., LITTLE, B., BIFFINGER, J. C. & JONES-MEEHAN, J. M. 2006. High power density from a miniature microbial fuel cell using *Shewanella oneidensis* DSP10. *Environmental Science & Technology*, 40, 2629-2634.
- RISMANI-YAZDI, H., CHRISTY, A. D., DEHORITY, B. A., MORRISON, M., YU, Z. & TUOVINEN, O. H. 2007. Electricity generation from cellulose by rumen microorganisms in microbial fuel cells. *Biotechnology and Bioengineering*, 97, 1398-1407.
- RITTMANN, B. E. 2008. Opportunities for renewable bioenergy using microorganisms. *Biotechnology and Bioengineering*, 100, 203-212.
- ROHRBACK, G. H., SCOTT, W. R. & CANFIELD, J. H. 1962. Biochemical fuel cells. In *Proceedings of the 16th Annual Power Sources Conference*, 1962. 18.
- RUSLING, J. F. & ITO, K. 1991. Voltammetric determination of electron-transfer rate between an enzyme and a mediator. *Analytica Chimica Acta*, 252, 23-27.
- SATO, Y. & MIZUTANI, F. 1997. Electrochemical responses of cytochrome c on a gold electrode modified with mixed monolayers of 3-mercaptopropionic acid and n-alkanethiol. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 438, 99-104.
- SCHLERETH, D. D. & KOOYMAN, R. P. H. 1997. Self-assembled monolayers with biospecific affinity for lactate dehydrogenase for the electroenzymatic oxidation of lactate. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 431, 285-295.
- SCHMITTINGER, W. & VAHIDI, A. 2008. A review of the main parameters influencing long-term performance and durability of PEM fuel cells. *Journal of Power Sources*, 180, 1-14.
- SCHUMACHER, D., VOGEL, J. & LERCHE, U. 1994. Construction and applications of an enzyme electrode for determination of galactose and galactose-containing saccharides *Biosensors & Bioelectronics*, 9, 85-90.
- SCOTT, K. & MURANO, C. 2007a. Microbial fuel cells utilising carbohydrates. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 82, 92-100.
- SCOTT, K. & MURANO, C. 2007b. A study of a microbial fuel cell battery using manure sludge waste. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 82, 809-817.
- SCOTT, K., MURANO, C. & RIMBU, G. 2007. A tubular microbial fuel cell. *Journal of Applied Electrochemistry*, 37, 1063-1068.
- SCOTT, K., YU, E., GHANGREKAR, M., ERABLE, B. & DUTEANU, N. 2012. Biological and Microbial Fuel Cells. In: SAYIGH, A. (ed.) *Comprehensive Renewable Energy*. Elsevier.

- SCOTT, K., YU, E., VLACHOGIANNPOULOS, G., SHIVARE, M. & DUTEANU, N. 2008. Performance of a direct methanol alkaline membrane fuel cell. *Journal of Power Sources*, 175, 452-457.
- SHAO, M. 2011. Palladium-based electrocatalysts for hydrogen oxidation and oxygen reduction reactions. *Journal of Power Sources*, 196, 2433-2444.
- SHI, L. X., XIAO, Y. & WILLNER, I. 2004. Electrical contacting of glucose oxidase by DNA-templated polyaniline wires on surfaces. *Electrochemistry Communications*, 6, 1057-1060.
- SHIMOYAMA, T., KOMUKAI, S., YAMAZAWA, A., UENO, Y., LOGAN, B. E. & WATANABE, K. 2008. Electricity generation from model organic wastewater in a cassette-electrode microbial fuel cell. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 80, 325-330.
- SONY. 2007. *Sony Develops "Bio Battery" Generating Electricity from Sugar* [Online]. Available: <https://www.sony.net/SonyInfo/News/Press/200708/07-074E/>.
- SORENSEN, B. 2010. *Renewable energy - Physics, Engineering, Environmental Impacts, Economics & Planning*, Oxford, Academic Press.
- SORENSEN, B. 2011. *Hydrogen and fuel cells - Emerging technologies and applications*, Academic Press.
- SPECCHIA, S., FRANZIA, C. & SPINELLI, P. 2011. Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells. *Electrochemical Technologies for Energy Storage and Conversion*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.
- STRIK, D. P. B. T. B., HAMELERS, H. V. M., SNEL, J. F. H. & BUISMAN, C. J. N. 2008. Green electricity production with living plants and bacteria in a fuel cell. *International Journal of Energy Research*, 32, 870-876.
- SUN, J., HU, Y., BI, Z. & CAO, Y. 2009. Improved performance of air-cathode single-chamber microbial fuel cell for wastewater treatment using microfiltration membranes and multiple sludge inoculation. *Journal of Power Sources*, 187, 471-479.
- SUWANSA-ARD, S., KANATHARANA, P., ASAWATRERATANAKUL, P., LIMSAKUL, C., WONGKITTISUKSA, B. & THAVARUNGKUL, P. 2005. Semi disposable reactor biosensors for detecting carbamate pesticides in water. *Biosensors & Bioelectronics*, 21, 445-454.
- TAMAKI, T., ITO, T. & YAMAGUCHI, T. 2007. Immobilization of Hydroquinone through a Spacer to Polymer Grafted on Carbon Black for a High-Surface-Area Biofuel Cell Electrode. *The Journal of Physical Chemistry B*, 111, 10312-10319.
- TANISHO, S., KAMIYA, N. & WAKAO, N. 1989. Microbial fuel cell using *Enterobacter aerogenes*. *Bioelectrochemistry and Bioenergetics*, 21, 25-32.
- THANASILP, S. & HUNSOM, M. 2010. Effect of MEA fabrication techniques on the cell performance of Pt-Pd/C electrocatalyst for oxygen reduction in PEM fuel cell. *Fuel*, 89, 3847-3852.
- THYGESEN, A., POULSEN, F. W., MIN, B., ANGELIDAKI, I. & THOMSEN, A. B. 2009. The effect of different substrates and humic acid on power generation in microbial fuel cell operation. *Bioresource Technology*, 100, 1186-1191.
- TIWARI, K. L., JADHAV, S. K. & SHUKLA, P. 2008. Effect of nitrogen sources on production capacity of microbial fuel cell. *Research Journal of Biotechnology*, 3, 55-56.

- TIZZARD, A. C. & LLOYD-JONES, G. 2007. Bacterial oxygenases: In vivo enzyme biosensors for organic pollutants. *Biosensors & Bioelectronics*, 22, 2400-2407.
- TSURUTA, T. 2007. Removal and recovery of uranium using microorganisms isolated from North American uranium deposits. *American Journal of Environmental Sciences*, 3, 60-66.
- VAIDA, M., DUTEANU, N. & GROZESCU, I. 2015a. Preparation and characterization of the thermoelectric material Zn₄Sb₃. *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials*, 17, 1021-1025.
- VAIDA, M., DUTEANU, N. & GROZESCU, I. 2015b. Thermal behavior regarding the thermoelectric Zn₄Sb₃ obtained by melting and quenching method. *Nonconventional Technologies Review*, 19, 11-15.
- VAIDA, M., DUTEANU, N. & GROZESCU, I. 2016. The effects of doping on the structural, optical and electric properties of Zn₄Sb₃ material. *Journal of the Serbian Chemical Society*, 81, 323-332.
- VARANASI, J. L., ROY, S., PANDIT, S. & DAS, D. 2015. Improvement of energy recovery from cellobiose by thermophilic dark fermentative hydrogen production followed by microbial fuel cell. *International Journal of Hydrogen Energy*, 40, 8311-8321.
- VENKATA MOHAN, S., MOHANAKRISHNA, G., SRIKANTH, S. & SARMA, P. N. 2008. Harnessing of bioelectricity in microbial fuel cell (MFC) employing aerated cathode through anaerobic treatment of chemical wastewater using selectively enriched hydrogen producing mixed consortia. *Fuel*, 87, 2667-2676.
- VENKATA MOHAN, S., MOHANAKRISHNA, G., VELVIZHI, G., BABU, V. L. & SARMA, P. N. 2010a. Bio-catalyzed electrochemical treatment of real field dairy wastewater with simultaneous power generation. *Biochemical Engineering Journal*, 51, 32-39.
- VENKATA MOHAN, S., MOHANAKRISHNA, G. & SARMA, P. N. 2010b. Composite vegetable waste as renewable resource for bioelectricity generation through non-catalyzed open-air cathode microbial fuel cell. *Bioresource Technology*, 101, 970-976.
- VENKATA MOHAN, S., VEER RAGHAVULU, S., SRIKANTH, S. & SARMA, P. N. 2007. Bioelectricity production by mediatorless microbial fuel cell under acidophilic condition using wastewater as substrate: Influence of substrate loading rate. *Current Science*, 92, 1720-1726.
- VINCENT, K. A., CRACKNELL, J. A., PARKIN, A. & ARMSTRONG, F. A. 2005. Hydrogen cycling by enzymes: Electrocatalysis and implications for future energy technology. *Dalton Transactions*, 3397-3403.
- VIRDIS, B., RABAEY, K., ROZENDAL, R. A., YUAN, Z., MU, Y. & KELLER, J. 2010. Simultaneous nitrification and denitrification (SND) at a microbial fuel cell (MFC) Biocathode. *Journal of Biotechnology*, 150, Supplement, 153-154.
- WALLER, M. G., TRABOLD, T. A. & ASME 2014. *REVIEW OF MICROBIAL FUEL CELLS FOR WASTEWATER TREATMENT: LARGE-SCALE APPLICATIONS, FUTURE NEEDS AND CURRENT RESEARCH GAPS*, New York, Amer Soc Mechanical Engineers.
- WANG, G., HUANG, L. P. & ZHANG, Y. F. 2008a. Cathodic reduction of hexavalent chromium [Cr(VI)] coupled with electricity generation in microbial fuel cells. *Biotechnology Letters*, 30, 1959-1966.

- WANG, X., FENG, Y., REN, N., WANG, H., LEE, H., LI, N. & ZHAO, Q. 2009. Accelerated start-up of two-chambered microbial fuel cells: Effect of anodic positive poised potential. *Electrochimica Acta*, 54, 1109-1114.
- WANG, X., FENG, Y. J. & LEE, H. 2008b. Electricity production from beer brewery wastewater using single chamber microbial fuel cell. *Water Science and Technology*.
- WEN, C.-Y., LIN, Y.-S., LU, C.-H. & LUO, T.-W. 2011. Thermal management of a proton exchange membrane fuel cell stack with pyrolytic graphite sheets and fans combined. *International Journal of Hydrogen Energy*, 36, 6082-6089.
- WILKINSON, S., KLAR, J. & APPELEGARTH, S. 2006. Optimizing Biofuel Cell Performance Using a Targeted Mixed Mediator Combination. *Electroanalysis*, 18, 2001-2007.
- WILLNER, I., ARAD, G. & KATZ, E. 1998. A biofuel cell based on pyrroloquinoline quinone and microperoxidase-11 monolayer-functionalized electrodes. *Bioelectrochemistry and Bioenergetics*, 44, 209-214.
- WILLNER, I., BLONDER, R., KATZ, E., STOCKER, A. & BUCKMANN, A. F. 1996. Reconstitution of apo-glucose oxidase with a nitrospiropyran-modified FAD cofactor yields a photoswitchable biocatalyst for amperometric transduction of recorded optical signals. *Journal of the American Chemical Society*, 118, 5310-5311.
- WOODWARD, J., MATTINGLY, S. M., DANSON, M., HOUGH, D., WARD, N. & ADAMS, M. 1996. In vitro hydrogen production by glucose dehydrogenase and hydrogenase. *Nature Biotechnology*, 14, 872-874.
- XIAO, Y., PATOLSKY, F., KATZ, E., HAINFELD, J. F. & WILLNER, I. 2003. "Plugging into enzymes": Nanowiring of redox enzymes by a gold nanoparticle. *Science*, 299, 1877-1881.
- YAHIRO, A. T., LEE, S. M. & KIMBLE, D. O. 1964. Bioelectrochemistry: I. Enzyme utilizing bio-fuel cell studies. *Biochimica et Biophysica Acta (BBA) - Specialized Section on Biophysical Subjects*, 88, 375-383.
- YAO, S. J., APPLEBY, A. J., GEISE, A., CASH, H. R. & WOLFSON, S. K. 1969. Anodic oxidation of carbohydrates and their derivatives in neutral saline solution. *Nature*, 224, 921-922.
- YI, L., WEI, W., ZHAO, C., TIAN, L., LIU, J. & WANG, X. 2015. Enhanced activity of Au-Fe/C anodic electrocatalyst for direct borohydride-hydrogen peroxide fuel cell. *Journal of Power Sources*, 285, 325-333.
- YIN, Y., TUDU, B. & TIWARI, A. 2017. Recent advances in oxide thermoelectric materials and modules. *Vacuum*.
- YOU, S., ZHAO, Q., ZHANG, J., JIANG, J., WAN, C., DU, M. & ZHAO, S. 2007. A graphite-granule membrane-less tubular air-cathode microbial fuel cell for power generation under continuously operational conditions. *Journal of Power Sources*, 173, 172-177.
- YOU, S., ZHAO, Q., ZHANG, J., LIU, H., JIANG, J. & ZHAO, S. 2008. Increased sustainable electricity generation in up-flow air-cathode microbial fuel cells. *Biosensors and Bioelectronics*, 23, 1157-1160.
- YOU, S. J., ZHAO, Q. L., JIANG, J. Q. & ZHANG, J. N. 2006a. Treatment of domestic wastewater with simultaneous electricity generation in microbial fuel cell under continuous operation. *Chemical and Biochemical Engineering Quarterly*, 20, 407-412.

- YOU, S. J., ZHAO, Q. L., JIANG, J. Q., ZHANG, J. N. & ZHAO, S. Q. 2006b. Sustainable approach for leachate treatment: Electricity generation in microbial fuel cell. *Journal of Environmental Science and Health - Part A Toxic/Hazardous Substances and Environmental Engineering*, 41, 2721-2734.
- YU, E., HIMURO, Y., TAKAI, M. & ISHIHARA, K. 2010. Feasibility Study of Introducing Redox Property by Modification of PMBN Polymer for Biofuel Cell Applications. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, 160, 1094-1101.
- YU, E. H. & SUNDMACHER, K. 2007. Enzyme electrodes for glucose oxidation prepared by electropolymerization of pyrrole. *Process Safety and Environmental Protection*, 85, 489-493.
- YU, X. & PICKUP, P. G. 2008. Recent advances in direct formic acid fuel cells (DFAFC). *Journal of Power Sources*, 182, 124-132.
- ZEIER, W. G. 2017. New tricks for optimizing thermoelectric materials. *Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry*, 4, 23-28.
- ZHAN, Y. L., ZHANG, P. P., YAN, G. X. & GUO, S. H. 2008. Constructing and operating of mediator- and membrane-less microbial fuel cell. *Journal of Chemical Engineering of Chinese Universities*, 22, 177-181.
- ZHANG, G., ZHAO, Q., JIAO, Y., WANG, K., LEE, D.-J. & REN, N. 2012. Biocathode microbial fuel cell for efficient electricity recovery from dairy manure. *Biosensors and Bioelectronics*, 31, 537-543.
- ZHANG, J. N., ZHAO, Q. L., YOU, S. J., JIANG, J. Q. & REN, N. Q. 2008a. Continuous electricity production from leachate in a novel upflow air-cathode membrane-free microbial fuel cell. *Water Science and Technology*, 57, 1017-1021.
- ZHANG, S., YANG, W., NIU, Y. & SUN, C. 2004. Multilayered construction of glucose oxidase on gold electrodes based on layer-by-layer covalent attachment. *Analytica Chimica Acta*, 523, 209-217.
- ZHANG, T., CUI, C., CHEN, S., YANG, H. & SHEN, P. 2008b. The direct electrocatalysis of Escherichia coli through electroactivated excretion in microbial fuel cell. *Electrochemistry Communications*, 10, 293-297.
- ZHANG, X.-R., YAMAGUCHI, H. & CAO, Y. 2010. Hydrogen production from solar energy powered supercritical cycle using carbon dioxide. *International Journal of Hydrogen Energy*, 35, 4925-4932.
- ZHANG, Y., SUN, J., HU, Y., LI, S. & XU, Q. 2013. Carbon nanotube-coated stainless steel mesh for enhanced oxygen reduction in biocathode microbial fuel cells. *Journal of Power Sources*, 239, 169-174.
- ZHU, X. & NI, J. 2009. Simultaneous processes of electricity generation and p-nitrophenol degradation in a microbial fuel cell. *Electrochemistry Communications*, 11, 274-277.
- ZHU, Z. W., MOMEU, C., ZAKHARTSEV, M. & SCHWANEBERG, U. 2006. Making glucose oxidase fit for biofuel cell applications by directed protein evolution. *Biosensors & Bioelectronics*, 21, 2046-2051.