



# Mikrobiyal Yakıt Hücreleri

Nobel ödüllü Richard Smalley sıklıkla “enerji insanlığın karşılaştığı tek büyük güçlüktür” demektedir. Tüm dünyada enerji ihtiyacı hızla artmaya devam etmektedir. Metan hidratları ve kömürün metana gazlaştırılması gibi karbon bazlı alternatifler ve daha zor ulaşılabilen petrol rezervuarları ve petrol katmanları muhtemel seçeneklerdir. Fakat biz gerçekten bu yakıtları kullanmak istiyor muyuz? CO<sup>2</sup> gibi sera gazlarının atmosfere yayılımı iklimsel değişimleri getirmektedir ve bu ek karbon kaynaklarının kullanımıyla küresel bir enerji krizi kapıda beklemektedir. Nükleer güç, enerji üretimi için karbonsuz bir çözüm sunmakla birlikte açığa çıkacak nükleer atıklar sorunu için iyi bir çözüm bulunamamıştır. Belki de Smalley sözünü “enerji insanlığın karşılaştığı en büyük çevresel güçlüktür” şeklinde değiştirmeliydi.

Dr. HANDAN YAVUZ\*  
Dr. ADİL DENİZLİ\*

\*Hacettepe Üniversitesi, Kimya Bölümü

**P**etrol birdenbire tükenmeyecek, ancak şüphesiz sonlu bir kaynaktır. Enerjiyi kullanma biçimlerimizi değiştirerek enerji-tasarrufu eden sistemler geliştirebilir ve sonraki birkaç on yıl-belki yüzyıllarca bile kaynaklarımızı kullanmaya devam edebiliriz. Sürdürülebilir enerji portföyü çeşitli karbon-nötr ve yenilenebilir enerji teknolojilerini içermelidir. Güneş, rüzgar ve biyokütleyle dayalı mevcut teknolojilerin hepsi gelecekteki ihtiyaçların karşılanması için gerekli olacaktır.

Biyokimyasal enerjiyi elektrik enerjisine dönüştüren mikrobiyal yakıt hücreleri (MYH'ler) bu resmin bir parçasını oluşturabilir. MYH'ler biyokütle temelli enerji üretiminde kullanılabilir, fakat yenilenebilir enerji üretiminde pratikte kullanılabilmesi için birçok teknik güçlük aşılmalıdır.

MYH temelli teknoloji için en acil gereksinim uygun maliyetli, anot ve katotlar için geniş yüzey alanları sağlayan ölçeklendirilebilir ve modüler teknolojidir. MYH'lerin geliştirilme süreci bu malzemeler hakkında bilgi vere-

bilir. Ayrıca işlemin biyolojik temelini de iyi anlaşılması gereklidir. Elektronların hücrenin içerisinden karbon elektrota nasıl taşındığı veya neden çok sayıda farklı bakteri türlerinin hücre dışı elektron aktarımında yer aldığı henüz anlaşılmaya başlanmıştır.

Yeni teknolojilerin ortaya çıkışı, en kullanışlı ve en gerekli uygulamaların yerlerini almalarıyla sağlanacaktır. MYH'ler için bu uygulamalar atık su işleme ve çevresel sensörler için güç kaynakları şeklinde kullanımları olabilir. Fakat aşağıda açıklanan fark-



lı uygulama olanakları da söz konusudur.

### MYH'ler Nasıl Çalışır?

MYH'lerin nasıl elektrik ürettiğini anlamak için önce bakterilerin enerjiyi nasıl alıp işlediklerinin anlaşılması gereklidir. Bakteriler kimyasal reaksiyonları katalizleyip enerjiyi adenosin trifosfat (ATP) şekline dönüştürür ve depo eder. Bazı bakterilerde, indirgenmiş substratlar yükseltgenir ve nikotinamid adenin dinükleotidin (NAD) indirgenmiş şekli olan NADH ile solunum enzimlerine aktarılır. Bu elektronlar solunum zinciri enzimleri -protonların iç membrana geçmesi için fonksiyon gösteren bir seri enzim- boyunca akar ve bir proton gradyenti oluşturur (Şekil 1). Protonlar ATPaz enzimi ile tekrar hücre içerisine gönderilir ve her 3-4 protona karşılık 1 adenosin difosfat molekülünden 1 ATP molekülü oluşturulur. Elektronlar son olarak nitrat, sülfat veya oksijen gibi çözünür son elektron alıcısına verilir.

İşlemin maksimum potansiyeli elektron taşıyıcı (NADH) ve standart koşullardaki oksijen arasındaki potansiyel farkına dayalı olarak  $-1.2$  V'dur. Bakteriler aerobik solunumla her bir glukoz molekülünden 38 ATP üretirler (substrat düzeyinde oksidatif fosforilasyonla). Bazı bakteriler elektron alıcı olarak Fe(III) ve Mn(IV) gibi çözünmez metal oksitleri kullanırlar. Eğer elektronlar solunum zincirinden oksijenden daha düşük bir indirgeme potansiyelinde çıkarılsa bakteriler daha az ATP elde ederler. Oksijene (veya alternatif bir yükseltgene) göre geriye kalan potansiyel, MYH'de elektrik üretiminde kullanılır.

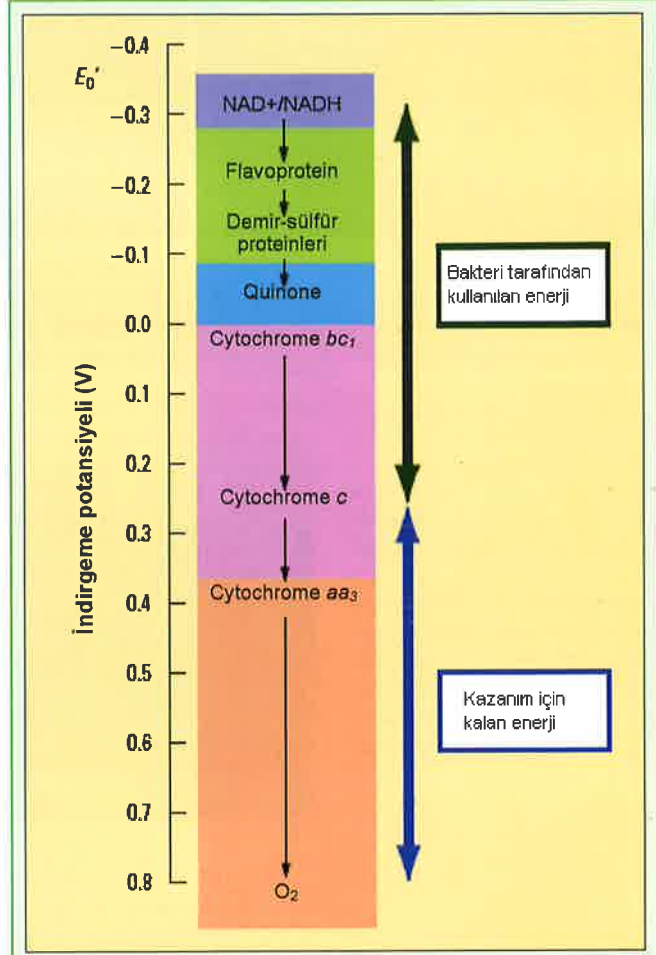
MYH'nin gerekli fiziksel bileşenleri anot, katot ve elektrolittir (Şekil 2). Bir MYH'de bakteri indirgenmiş substratların yükseltgenmesini katalizler, hücrenin so-

lunumuyla açığa çıkan elektronlardan bazıları anoda, oradan da dış bir devre ile karşı gelen elektroda (katot) akararak akım yaratır. Akımın devam etmesi için üretilen her elektron için elektrolitten (sulu çözelti) bir proton katoda iletilmelidir. Elektronlar ve protonlar platin katalizör aracılığıyla oksijenle katotta reaksiyona girerler ve su oluşur. Oksijen dışında ferrisiyanür gibi kimyasallar da kullanılarak daha büyük potansiyel oluşturulabilir. Anotla temas halindeki sıvı farklı bölmelere ayırmak veya protonlar dışındaki kimyasalların ve reaktiflerin katoda ulaşmasını engelleyici bariyer katyon değişim membranını da kullanılabilir.

### Teknik Girişimler

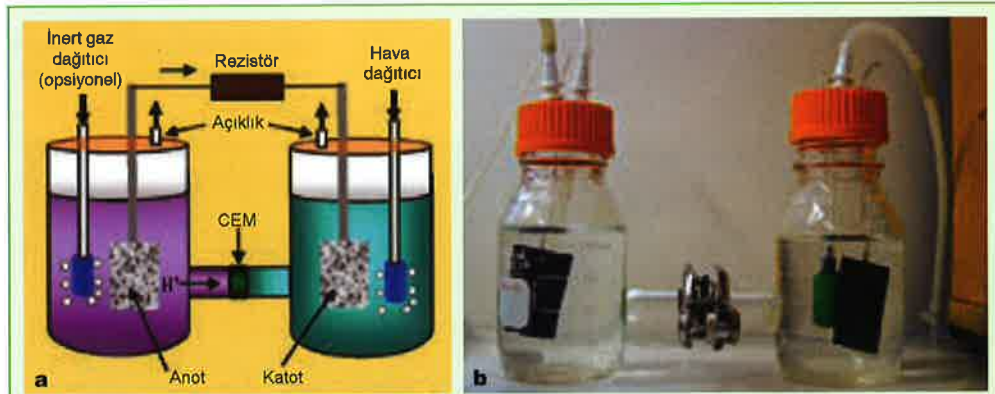
#### Sistem tasarımı

Bakterilerin elektrik üretiminde kullanılması fikri uzun zaman öncesine dayanmaktadır. Ancak ilk sistemlerde elektrik üretimi oldukça düşüktü ve elektronların hücrenin içinden dışına taşınması için dışardan medyatörler eklenmesi gerekmektedir. Yeni sistemlerde bu medyatörler gerekmemektedir ve elektrik üretimi son birkaç yılda kısmen reaktörün iç direncini azaltan tasarımlar sayesinde önemli derecede artırılmıştır.



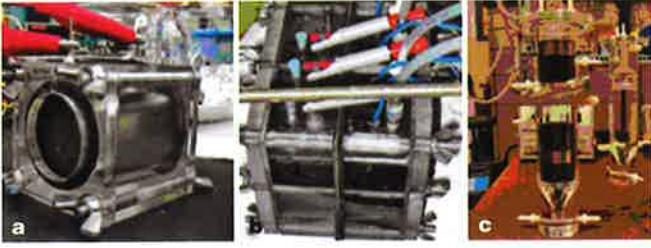
**Şekil 1.** Solunum zinciri, mikrobiyal yakıt pilinde (MYH) kazanılan voltajın, elektronların solunum enzimleri zincirinde çıkış noktasına nasıl bağlı olduğunu göstermektedir.

Burada gösterilen durumda, bakteri NADH (nikotinamid adenin dinükleotidin indirgenmiş formu) ile cytochrome c (yeşil ok) arasındaki potansiyelden enerji üretebilir, MYH ise cytochrome c ve oksijen (mavi ok) arasındaki potansiyelden enerji kazanılmasında kullanılabilir. Gerçek potansiyeller derişimlere ve spesifik enzimlerin ve elektron alıcıların potansiyellerine bağlıdır.



**Şekil 2.** H-tipi mikrobiyal yakıt piline örnek

(a) Yüzeyde bakterinin biyofilm oluşturduğu anot (şişedeki havayı uzaklaştırmak üzere gaz dağıtıcı ile birlikte) ve çözünmüş oksijene maruz bırakılan katodun şematik gösterimi. İki bölme protonların elektrolitten (su) geçişine olanak veren, ancak oksijen veya substrat geçişine izin vermeyen katyon değiştirici membran (CEM) ile ayrılmıştır.  
(b) Her biri bir şişeye bağlanmış, tüplerin uçları CEM ile kaplanmış basit iki bölmeli sisteme örnek.



**Şekil 3.** Mikrobiyal yakıt pili fotoğrafları (MYHler)

(a) tek bölmeli MYH, katot havaya açık; (b) katolit olarak ferrisiyanür içeren dolgu yataktaki reaktör, (c) yukarı akışlı dolgu yataktaki MYH.



**Şekil 4.** Nanotel görüntüleri

(a) *Geobacter sulfureducens* yabanıl türünün TEM görüntüsü. (b) *Shewanella oneidensis* MR-1 yabanıl türünün elektron-alıcı-sınırlı koşullarda SEM fotoğrafı

**Şekil 5.**

Sediment mikrobiyal yakıt pili

Jeneratörden güç alan veri şamandırası hava sıcaklığını, basınç, nem ve su sıcaklığını ölçmektedir. Sistem rf verici ile her 5 dakikada bir alıcıya veri aktarmaktadır.



MYH'ler laboratuvarında sabit dış-dirençle sağlanan,  $R_{dış}$ , yüklemeye test edilirler (Şekil 2). Sistem bileşenleri dış dirençle seri sayılabilecek ikinci bir ( $i_c$ ) direnç olarak davranır,  $R_{i_c}$ . Maksimum sistem güç üretimi  $P$ , sıklıkla anot yüzey alanı ile normalize edilir ve sistemin toplam direncinin karesi ile ters orantılı olarak değişir ( $R_{i_c} + R_{dış}$ )<sup>2</sup>.  $R_{dış}$  değişken iken  $R_{i_c}$  sabittir. Dolayısıyla  $P$ ,  $R_{i_c}$  tarafından sınırlanır. Örneğin, alışılmış H-tasanımı ile yapılmış basit bir 2-şişeli MYH'de, yüksek bir iç dirence sahip ( $R_{i_c} = 19.900 \Omega$ ) tuz köprüsü içeren sistem için  $P = 2 \text{ mW/m}^2$  dir. Tuz köprüsünün proton-değişim membranı ile değiştirilmesi ile  $R_{i_c}$   $1290 \Omega$ 'a düşer ve  $P$ ,  $40 \text{ mW/m}^2$ 'ye çıkar. Bu sistemlerde katoda (sulu katot) oksijen sağlamak için suda hava kabarcıkları oluşturulur, ancak oksijenin suda çözünürlüğünün düşük olması katodun performansını sınırlar. Daha düşük iç dirence ve daha etkin katotlara sahip sistemlerle daha yüksek güç yoğunluklarına ulaşılabilir.

$P$ , devre açık olduğunda elektrotların kendi potansiyellerinin fonksiyonu olan açık devre voltajının (ADV) karesi ile orantılı olarak artar. Anot potansiyeli,  $E_{an}$ , bakterinin solunum enzimlerinden belirlenir, tipik olarak  $E_{an} = -300 \text{ mV}$ 'dur (normal hidrojen elektrotuna [NHE] göre tanımlanmıştır) ve farklı substratlı (yakitli) veya farklı sistemlerde çok fazla değişmemektedir. Diğer taraftan, katot potansiyeli,  $E_{kat}$ , katolit ve yükseltgene göre değişmektedir ve oksijen için bu değer genellikle  $E_{kat} = 500 \text{ mV}$  dur ve tipik olarak  $ADV = E_{kat} - E_{an} = 800 \text{ mV}$  değeri elde edilir. Bu  $E_{kat}$  değeri son ürün su ele alınarak denge hesaplamaları temelinde elde edilen  $805 \text{ mV}$  değerinden düşük, fakat  $\text{H}_2\text{O}_2$  ye göre hesaplanan değerden yüksektir ( $328 \text{ mV}$ ,  $\text{pH} = 7$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2 = 0.005 \text{ M}$ ,  $0.2 \text{ atm}$ ). Sistemden geçen akımla,  $E_{kat}$  (çalışma potansiyeli) daha düşer ve ( $200-300 \text{ mV}$ ) pil voltajını  $500-600 \text{ mV}$ 'a düşürür. Ferrisiyanür ( $361 \text{ mV}$ ) veya  $\text{MnO}_2$  ( $470 \text{ mV}$ ) oksijen yerine

son elektron alıcı olarak kullanıldığında, bu iki kimyasalın Ekat değerleri oksijenden daha büyük olduğundan daha yüksek pil voltajına ulaşılır. Ancak ferrisiyanür ve  $\text{MnO}_2$  ile güç oluşumu sürekli değildir. Ferrisiyanür dışardan takviye edilmelidir ve zamanla çözünür mangan kaybedilebilir.

Katotta elektron alıcı olarak oksijen ile, güç oluşumu için en önemli teknik zorluk,  $R_{i_c}$ 'i minimize edecek ancak aynı zamanda sistemden sürekli geçişe olanak verecek bir sistem mimarisi oluşturmaktır. Katodun suda çözülmüş oksijen yerine doğrudan havaya maruz bırakılması (hava katodu) sistem (Şekil 3a) performansını önemli oranda artırabilir. Hava katodu ile birlikte sistemin, Ekat'ı artıran ve  $R_{i_c}$ 'i azaltan diğer modifikasyonların birleştirilmesiyle güç yoğunlukları  $1540 \text{ mW/m}^2$ 'ye yükselmiştir. Sistemlerde proton değişim membranın iki karbon örtü veya kağıt elektrotlarla değiştirilmesi ADV değerini  $226$ 'dan  $494 \text{ mW/m}^2$ 'ye çıkarır. Elektrot aralığının  $4 \text{ cm}$ 'den  $2 \text{ cm}$ 'ye indirilmesi  $R_{i_c}$ 'in  $161 \Omega$ 'dan  $77 \Omega$ 'a inmesine neden olduğundan benzer sistemlerde  $P$ 'yi  $720$ 'den  $1210 \text{ mW/m}^2$ 'ye yükseltir. Ancak, elektrot aralığı daha fazla azaltıldığında,  $1 \text{ cm}$ ,  $R_{i_c}$   $16 \Omega$  olmasına rağmen  $P$  azalmaktadır. Akım gözenekli karbon kaplı anoda katot üzerinden yönlendirildiğinde,  $R_{i_c}$ 'deki azalmaya uyumlu olarak  $P$ ,  $1540 \text{ mW/m}^2$ 'ye yükselir.

Literatürde düşük  $R_{i_c}$  değerleri



ferrisiyanür sistemleriyle en yüksek P değerleri rapor edilmiştir. Rabaey ve ark. yakın yerleştirilmiş grafit bloklarca oluşturulmuş anot yüzeyiyle (toplam  $268 \text{ W/m}^2$ ) geniş iyon değişim membran yüzeyi ve düşük  $R_{iç}$  ( $3 \Omega$ ) değerine ulaşan ferrisiyanür katodlit ile  $4310 \text{ mW/m}^2$  gibi dikkat çekici bir değere ulaşmışlardır. Sistem sadece, bakteri tarafından üretilen elektron medyatörlerin çözeltide birikmesine olanak veren kesikli modda çalışmaktadır. Sürekli akışta, biyofilm temelli sistemle aynı araştırma grubu substrat çözeltisini iletken grafit granüllerle dolu ( $1.5\text{-}5 \text{ mm}$  çapında) dolgulu kolondan geçirerek (Şekil 3b) glukoz ile toplam  $38 \text{ W/m}^2$  (toplam anot bölmesi hacmi;  $R_{iç} = 4\text{-}8 \Omega$ ;  $14\text{-}47 \text{ mW/m}^2$  anot yüzey alanı), asetat ile  $48 \text{ W/m}^2$  ( $18\text{-}59 \text{ mW/m}^2$ ) P değeri elde etmişlerdir. Bu dolgulu kolon sisteminde ferrisiyanür çözeltisi, dolgulu kolonun etrafını çevrelemiş ve elektrotların iyon değişim membranı ile ayrıldığı katot üzerinden geçirilmiştir. Farklı bir yaklaşım kullanılarak, Ho ve ark. bir üst akış reaktörünü modifiye ederek sıvıyı, iyon değişim membranı ile ayrılmış ferrisiyanür içeren katot ve anot odalarına doğru camı karbon ağı (RVC) üzerinden geçirmişlerdir. Sukroz ve maya ekstraktı çözeltisiyle (Şekil 3c) maksimum  $170 \text{ mW/m}^2$  ( $3.1 \text{ W/m}^2$ ) üretmişlerdir. Güç üretimini kısıtlayan en önemli etmenin iç direnç ( $R_{iç} = 84 \Omega$ ) olduğunu rapor etmişlerdir.

Bu çalışmalardan açıkça görüldüğü gibi MYH'lerde güç üretimini maksimize etmek için yapılan çalışmalar yenilikçi akış patemleri ve  $R_{iç}$ 'i minimize eden elektrot düzenlemelerini içermelidir. Elektron alıcı olarak oksijen kullanılarak katot potansiyelinin artırılmasına yönelik yöntemler bulunması, mevcut katot potansiyelleri ( $\sim 300 \text{ mV}$ ) teorik olarak mümkün değerden ( $\sim 800 \text{ mV}$ )

düşük olduğundan, güç üretimine önemli etkide bulunacaktır.

### Malzemeler

MYH'leri inşa etmek için gerekli malzemelerin maliyeti teknolojinin büyük ölçeklerde başarıyla kullanılabilmesi için anahtar faktördür. Biyofilmi desteklemek için oldukça büyük yüzey alanları gereklidir, ve yapı su ve biyofilm kütlelerini kaldırabilmelidir. Elektrot materyalleri karbon kılıf ve karbon kağıttan grafit çubuklara, tabakalara, granüllere ve RVC'lere kadar değişmektedir. Katotlar aynı malzemeden yapılmıştır, fakat elektron alıcı olarak oksijen kullanıldığında platin gibi değerli metallerde içerirler. Ferrisiyanür veya  $\text{MnO}_2$  katotlar için katalizör gerekmemektedir.

Bazı malzemelerin dayanıklılığı ve yapısal kuvvetleri (örn. karbon kağıt) veya fiyatları (örn. grafit çubuklar) bunları ölçek büyütme için uygun kılmamaktadır. Geleceğin araştırmacıları yapısal olarak kuvvetli destek malzemelerinin iletkenle kaplanmasını dikkate almalıdır. Katot malzemeleri ayrıca deniz suyu yakıt hücresi uygulamaları için, nikel ve titanyum gibi korrozif olmayan metallerle bağlantılı karbon fiberlere kadar genişletilebilir.

Platin genellikle oksijenle birlikte katalizör olarak kullanılır ve destek üzerine genellikle Nafion (perflorosülfonik asit) veya poli-

tetrafloroetilen (PTFE) bağlayıcı ile tutturulur. Araştırmalar platin yükleme yoğunluğunun hidrojen yakıt hücreleriyle karşılaştırıldığında önemli derecede azaldığını göstermiştir, ancak daha az pahalı metaller halen gerekmektedir. Platin, kobalt veya demir-organik karışım katalizörleri ile yer değiştirilmesine karşın bu tür malzemelerin ömrü iyi çalışılmamıştır. Sistemin ölçek büyütmesi aynı zamanda bu malzemelerin tasarımının ve uygulamasının kütle üretim yaklaşımlarına uyarlanmasını gerektirmektedir.

### Mikrobiyoloji

Elektrokimyasal olarak aktif mikroplarla ilgili bilgiler henüz çok yenidir, ancak açıkça görülmektedir ki anodofilik bakteriler ve muhtemel elektron taşıyıcı ara türlerle dayalı tamamen yeni bir mikrobiyal ekoloji alanı ortaya çıkmaktadır. Bu bakteriler elektronları hücre dışına salılabile yenenekleri nedeniyle ekzoelektrojenler olarak tanımlanabilirler. Bakterilerce elektrotlara elektron transferiyle ilgili ilk bilgiler MYHlerde elektrik üretebilen *Geobacter* ve *Shewanella* türleri gibi metal indirgeyici bakterilerle yapılan çalışmalardan gelmektedir. Biyokimyasal ve genetik karakterizasyonlar dış membran sitokromlarının ekzojen elektron transferinde yer alabileceğini göstermiştir. Ayrıca, bazı bakteriler





hücre ve elektron alıcı arasında doğrudan temas gerektirmeyen çözünür elektron taşıyıcılar üretir ve kullanırlar. Örneğin, *Pseudomonas aeruginosa* türlerinin ürettiği phenazin bazı bakterilerin elektron aktarımını uyarmaktadır.

Yakın zamanda nanotellerin keşfi (Şekil 4), hücre dışı elektron aktarım çalışmalarna yepyeni bir boyut getirmiştir. Şimdiye kadar *Geobacter sulfurreducens* PCA da, *Shewanella oneidensis* MR-1, fototrofik siyanobakter *Synechocystis* PCC6803, ve termofilik fermente edici *Pelotomaculum thermopropionicum*'da tanımlanan bu iletken, pili benzeri yapıların ekstraselüler elektron aktarımında doğrudan yer aldığı görülmüştür. *G. sulfurreducens*'deki pili geninin bozulması bakterinin çözünmez elektron alıcılarını indirgeme yeteneğini azaltmaktadır. *S. oneidensis*'de iki c-tipi sitokromla (MtrC ve OmcA) ilgili genlerin silinmesi zayıf iletken nanotellerin oluşumuna, elektrokimyasal aktivitenin kaybına ve çözünmez elektron alıcılarını indirgeme yeteneğinin kaybına yol açmıştır. Bu nanotel yapıları uzaktaki elektron alıcının doğrudan indirgenmesine olanak vermektedir. Bu da sürekli akışlı MYH'lerde işlem sırasında



kaybedilebilecek çözünür medyatörlerin kullanılma gerekliliğini ortadan kaldırmakta ve türler arasında doğrudan elektron aktarımına olanak vermektedir.

Gerek anoda elektron aktarımı gerekse de fermentasyon veya diğer bakterilerle simbiyotik bağlantılar gibi elektrokimyasal olmayan metabolizmalarla MYH biyofilmlerinde gelişen bakteriler birçok filogenetik altsınıfa dağılmaktadır. MYH anot kümelerinin moleküler karakterizasyonu filogenetik olarak farklı ve  $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\delta$ - ve  $\gamma$ - altsınıflarının baskın olduğu *Protobacteria* sistemleri olduklarını göstermektedir. Bu topluluk üyelerinin baskın olmasının fonksiyonel anlamı bilinmemektedir. Bir çalışmada elde edilen izolatlar elektrokimyasal olarak aktif, ancak saf kültürde üretilmiş olanların güç yoğunlukları, üretildikleri topluluklardan 2-3 kat daha azdır. Bu çeşitli anot toplulukları muhtemelen farklı MYH'lerde kullanılabilir, henüz keşfedilmemiş zengin elektrokimyasal kapasiteler sunmaktadır.

Biyoseçimle gücü artırıcı topluluğun zenginleştirilmesi, DV'nin artırılması, spesifik substratlarla daha büyük elektron aktarım hızları ve biyofilm içinde anoddan uzakta bulunan bakteri ile elektron aktarımını içeren çeşitli mekanizmalarla MYH performansını artırabilir. MYHlerde ölçülen pil potansiyelleri OCV'den büyük oranda düşüktür. Bu kısmen kottaki mikrobiyal olarak etkilenmeyen yüksek potansiyel sonucudur. Ancak, elektronlar solum zincirine daha erken aktarılabilirse güç artırılabilir (Şekil 1).

Mikrobiyal aktivitede substratça belirlenen farklılıklar mikrobiyolojinin performans araştırma alanlarından birisidir. P deki değişimler farklı elektron verici substratlarla bağlantılıdır. Benzer MYH sistemlerinde glukozla 494 mW/m<sup>2</sup>, asetatla 506 mW/m<sup>2</sup>, fakat bütiratla 305 mW/m<sup>2</sup>, çiftlik

atıksuyundan 261 mW/m<sup>2</sup>, evsel atıksudan 146 mW/m<sup>2</sup> üretilmiştir. Glukoz, asetat ve bütirat ile elde edilen polarizasyon eğrileri düşük akım yoğunluklarında (yani yüksek dirençte) çok benzer anot ADV'leri ve E<sub>kat</sub> değerleri göstermektedir. Bütirat beslemeli sistem yüksek akım yoğunluğunu sürdürmez, dolayısıyla yüksek anot potansiyeli ve P de azalmayla sonuçlanır. Teknik girişimler bazı substratlarla bu indirgenmiş güç potansiyelini ortadan kaldıracak mikrobiyal toplulukları tanımlanması ve seçilmesi yönündedir, bu gerek artan substrat yıkım hızlarıyla, daha etkili elektron aktarım mekanizmalarıyla, veya yüksek akım yoğunluğunu sürdürmek üzere biyofilm matriksin elektriksel iletkenliğini artıran mikrobiyal yapılarla olabilir.

Substrat çeşitliliği biyoseçimlemede diğer bir şans daha sunmaktadır. MYHler saf kimyasallardan kompleks atıklara kadar çeşitli substratlarla başan ile çalışmaktadır. Ancak, çeşitli indirgenmiş substratlar için elektrokimyasal olarak aktif toplulukların zenginleştirilmesi ve optimizasyonu gereklidir. Örneğin, selüloz hidrolizi mikrobiyal anot indirgemesi ile yürütülürse biyokütle temelli elektrik üretimini artıracaktır. Diğer potansiyel uygulamalar atık sularındaki amonyak, asit maden drenajındaki ferröz demir gibi inorganik substratların kullanımını ve biyotemizleme uygulamalarıdır.

## Atıksu ve Bağlantılı Uygulamalar

Yeni bir teknoloji pazara geldiğinde başanın en büyük ölçütü en hızlı kar getiren uygulamanın ilk olarak hedeflenmesidir. Teknoloji gelişirken daha iyi anlaşılır ve ilerler, daha zor uygulamalar seçilebilir. MYHlerin en acil ve kullanışlı kullanımının atıksu işlenmesi ve benzeri uygulamaların olduğu görülmektedir. Yenilenebilir enerji üretimi kısa vadeli uygulama

malara göre daha ayrıntılı teknik ve üretim gelişmeleri gerektiren uzun vadeli bir beklentidir.

#### Atıksu işlenmesi

Dünya çapında 2 milyardan fazla insan öncelikle işlem masraflarının karşılanmasında gerekli bütçe yetersizliği nedeniyle yeterli sağlık koşullarına sahip değildir. Birleşik Devletlerde su ve atıksu işlenmesi için yılda 25 milyar dolar harcanmaktadır. Gelecek 20 yılda su ve atıksu işleme altyapısı inşa, bakım ve işlem maliyeti bakımından 2 trilyon dolardan fazla gerektirecektir. Birleşik Devletlerde üretilen elektriğin yaklaşık %4'ü su ve atıksu işleme altyapısına harcanmaktadır. MYH'ye dayalı bir atıksu işlemesi bu teknolojinin gelişmesi için büyük bir fırsattır, çünkü substrat serbesttir ve işlenmesi gereken atıksudur. Modern işleme fabrikalarında, atıksu, işlenmesi için kullanılanlardan yaklaşık 9.3 kat fazla enerji içerebilir.

Atıksu işleme fabrikasında enerji geri kazanımı, enerji gereksinimlerine göre güçlendirilebilir bir sistem olmalı ve aynı zamanda net bir enerji fazlası oluşturmalıdır. MYH, işleme sisteminde mevcut enerji gerektiren biyoreaktörün (aktif çamur sistemi gibi) yerine kullanılabilir ve net-enerji üreten bir sistem oluşur. Ancak, MYH'lerin ölçeklerinin ekonomik olarak nasıl büyütüleceği ve gelecekteki sistemlerin MYH tasarımı sistemlerle değiştirilmesinin maliyeti tam olarak bilinmemektedir. Ölçek büyütme ve malzeme konuları MYH'lerin atıksu uygulamalarında kullanılmasında en büyük aşamalarıdır.

MYH işlemi biyofilm temeldir. Dolayısıyla, MYH uygulamaları için yüzey alanları yavaşlatılmış akışlı filtreleme özgülü yüzey alanları kullanılabilir. Plastik- yavaş akışlı filtrelerin yüzey alanları işlenmiş olanlar için  $89 \text{ m}^2/\text{m}^3$ 'den gelişigüzel olanlar için birkaç yüz

$\text{m}^2/\text{m}^3$ 'e kadar değişmektedir. Bu filtrelerde organik maddelerin uzaklaştırılma hızları çözünür biyolojik oksijen ihtiyacının (sBOD) uzaklaştırılmasına dayalıdır; sBOD uzaklaştırılma hızı tipik bir kentsel atıksu arıtma işleminde  $1 \text{ W}/\text{m}^3$ 'ye eşdeğerdir (çapraz kesit veya üst-yüzey alanına göre  $0.68 \text{ L}/\text{m}^2$ ). Dolayısıyla, 100-500  $\text{m}^2/\text{m}^3$  yüzey alanına sahip 6 m uzunluğunda tipik bir biyofilm yüzey alanının 600-3000  $\text{W}/\text{m}^2$  üretmesi beklenir. Bu tüm enerji kazanımının gerçekleştiğini varsayan bir değerdir, ancak, enerjinin bakterilerce kullanılması ve ısı olarak enerji kaybı nedeniyle tam bu değere ulaşamaz.

Bir MYH sistemi, güç üretimi elektrik geri kazanımı garanti edemeyecek kadar düşük olsa da, evlerde ve diğer küçük uygulamalarda bile kullanılabilir olmalıdır. Septik tanklar tipik olarak evsel uygulamalar için kullanılmaktadır, fakat, BOD veya besinleri uzaklaştırma da etkisiz sistemlerdir. Ancak, bir MYH bazlı sistem BOD ve hatta besinlerin daha iyi uzaklaştırılması için şans sağlayabilir. MYH uygulamaları yüksek BOD uzaklaştırma gerekli olan alanlarda septik tankların kullanılmayacağı durumlar için kısmen kullanışlı olabilir. Bu tür uygulamalar halen sıklıkla işletmeleri için güç sıkıntısı olan uzak alanlarda, enerji tüketen küçük aerobik sistemlerle yürütülmektedir.

#### Çevresel sensörler

Doğal çevreyle ilgili veriler ekosistem tepkilerini anlamada ve modellemede faydalı olabilir, ancak doğal çevrede yayılmış sensörler çalışmak için güce ihtiyaç duyar. MYH'lerin bu tür araçlara, özellikle nehirlerde, güç sağlamak için kullanımı mümkündür. Sediment yakıt pilleri dereceler, nehirler ve okyanus gibi çevresel sistemleri gözlemlemek üzere geliştirilmektedir (Şekil 5). Bu tür aletler için gereken güç sedimentlerdeki organik malze-

meden sağlanabilir. Sediment yakıt hücrelerinde hem organik madde derişiminin düşük olmasından hem de bunların gerçek iç dirençlerinin düşük olmasından dolayı güç yoğunlukları düşüktür. Bugüne kadar geliştirilen sistemler  $<30 \text{ mW}/\text{m}^2$  üretimle sınırlıdır. Ancak, düşük güç yoğunluğu merkezi sensörlere enerjiyi topluca aktaran enerji depolama sistemleri ile dengelenebilir.

#### Biyoişleme (Bioremediation)

Bir MYH, ilginç ve kullanışlı yollarla modifiye edilebilir, ve bu da yakıt pili temelli teknolojilerde yeni türler oluşumuna yol açar. Ancak, elektrik üretmediklerinden bu tür modifikasyonlarla bu sistemler gerçek yakıt pili sayılmazlar. Bu tür bir uygulama biyoişleme için iki elektrotlu temel bir sistemin modifikasyonudur. MYH elektrik üretmek yerine, örneğin çözünür  $\text{U(VI)}$ 'nin çözünmez  $\text{U(IV)}$ 'a dönüştürülmesi gibi, kimyasalların yıkılması veya uzaklaştırılması gibi istenen reaksiyonları gerçekleştirmek için sisteme güç verilmesini sağlamaktadır. Bakteriler sadece katoda elektron verebilmekle kalmaz, katottan elektron da alabilir. Elektrotların  $-500 \text{ mV}$ 'da denge-



## KAYNAK

Bruce E. Logan, John M. Regan, Environmental Science and Technology, September 1, 2006, 5172-5180.

de tutulmasıyla bakteriyel indirgemeyle uranyum doğrudan katot üzerinde çöktürülmüştür. Elektrotlar elektron verici olarak kullanıldığında nitrat nitrite dönüştürülebilmektedir. Elektrolitik ekimle laboratuvarında demir-yükseltgeyici bakterilerin büyüme hızları artmıştır.

#### Hidrojen üretimi

MYH'ler katottan oksijen uzaklaştırılarak ve biyoelektrokimyasal destekli mikrobiyal reaktör işlemi (BEAMR) veya biyokatalizli elektroliz işlemi ile katoda küçük bir voltaj uygulayarak hidrojen gazı (H<sub>2</sub>) üretmek üzere de modifiye edilebilirler. Bakteri yaklaşık -0.3 V anot çalışma potansiyeli üretir. Anotta üretilen protonlar ve elektronlar katotta sadece ek olarak 0.11 V'luk toplam hücre potansiyeli ile H<sub>2</sub> oluşturmak üzere birleşebilirler. Ancak, pratikte, katottaki yüksek potansiyel nedeniyle H<sub>2</sub> üretmek için devreye 0.25 V veya daha fazla yüklenmelidir. Glukoz kullanılan bir işlemde 8-9 mol kadar H<sub>2</sub> üretilmektedir, ilk aşamada fermentasyon sistemi 2-3 mol H<sub>2</sub>/mol glukoz, ikinci aşamada BEAMR işlemi 2.9 mol H<sub>2</sub>/mol asetat dönüşümü sağlamaktadır. İkinci aşama için gerekli güç tahminen 0.5 mol H<sub>2</sub>/mol asetat'a eşdeğerdir. Bu H<sub>2</sub> üretimi için ekonomik bir işlem olarak değerlendirilebilir, çünkü Birleşik Devletler Enerji Birimi, üretim yolunun geçerli olabilmesi için bir mol glukoz başına 10-12 mol H<sub>2</sub> üretimini öngörmektedir.

BEAMR ile biyohidrojen üretimi glukozla sınırlı değildir.

MYH'de elektrik üretebilen herhangi bir biyobozunur substrat BEAMR sisteminde çalışabilmelidir. Son zamanlardaki araştırmalar, işlemin kentsel atıksularda çalıştığını göstermektedir, ancak, mevcut reaktör tasarımlarında BEAMR ile H<sub>2</sub> üretimi MYH'lerle elektrik üretimine göre çok düşük görünmektedir. BEAMR işlemiyle, H<sub>2</sub> üretimi için en öncelikli ihtiyacın yüksek-kuvvetli atıksular olduğu görülmektedir.

#### Biyokütleden yenilenebilir elektrik üretimi

Gerekli olan malzemelerin ve maliyetlerinin belirsizliği nedeniyle, petrolün nispeten düşük fiyatıyla da birleştirildiğinde, mısır gibi ekinlerden yenilenebilir enerji üretimi için MYH'lerin gelecek 5 veya daha fazla yılda uygulaması olası gözükmemektedir. Daha kısa vadede, MYH'ler henüz tam gelişmemiş, rüzgar ve güneş enerjisi gibi yenilenebilir enerji teknolojileriyle rekabet edebilir. MYH'lerle elektrik üretimi için işlem maliyetleri, substratın, mısırdan etanol üretiminde olduğu gibi, bir ekinde elde edilmesi durumunda oldukça yüksek olacaktır.

Atık biyokütleden yenilenebilir enerji üretimi kısa vadede, daha geçerli bir yoldur. Yenilenebilir enerji üretimi için odun bazı malzemelere büyük ilgi vardır. Tarımsal artık ve keresteler gibi katı lignoselülozik malzemelerden çözümlü şeker üretimi için basınçlı buhar halen en uygun maliyetli işlemdir. Son zamanlarda yapılan MYH testlerinde, bu yöntemle mısır yemlerinden elde edilen

nötral hidrolizat ile MYH'de 933 mW/m<sup>2</sup> üretilmiştir. Dolayısıyla, MYH teknolojilerinin bu ve diğer biyokütle temelli malzemelerden enerji kazanımında uygun olduğu görülmektedir.

#### Eğitim

MYH'lerin olası en yakın ve kullanışlı uygulaması sınıflardadır: öğrenciler bakterilerden enerji üretimini hem etkileyici hem de eğlenceli bulmaktadır. Öğrencilerin ilgisini çekmek için MYH'ler etkili bir eğitim aracıdır. Bu küçük ve taşınabilir sistemler öğrencileri motive etmek ve hücresel çözümünün kompleks doğasını, mikrobiyal ekoloji, elektrokimya ve malzeme bilimini anlatmak için mükemmel bir zemin oluşturmaktadır. Sürdürülebilir enerji üretimi ile atık su işlenmesini birleştiren bu işlem çevre bilincine sahip öğrenciler için çok çekicidir. MYH bilim eğitiminde, sosyal ve çevresel konuları bir arada içermesi bakımından da model bir sistemdir. Bu durumun en kesin kanıtı dünya çapında ortaokul ve lise öğrencilerinden bu konularda üretilen projelerdir.

#### Genel Bakış

MYH yenilenebilir enerji üretimi için umut veren bir teknolojidir: en olası kısa vadeli uygulamaları eş zamanlı atık su işlenmesi ve enerji üretimidir. Çevresel sensörler için güç üretimi ve çevresel biyoisleme gibi diğer özel uygulamalar için de kullanışlı olacaktırlar. Bazı modifikasyonlarla MYH teknolojileri H<sub>2</sub> üretiminden tarımsal biyokütleden yenilenebilir enerji üretimine kadar uygulamalarda kullanılacaklardır. Çok çeşitli bakterilerin MYH'lerde fonksiyon gösterebilmelerinde bakteriyel çeşitliliğin etkileyici doğasını anlamada önemlidir. MYHler atık teknolojisi ve enerji üretimi alanlarında çalışan bilim adamları ve mühendislerin çalışmalarıyla hızla gelişmektedir.

