

Edoardo Guerrini^a, Matteo Grattieri^a,
Giorgio Lubatti^a, Pierangela Cristiani^b,
Stefano Trasatti^a

^aDipartimento di Chimica

Università di Milano

^bRSE - Ricerca sul Sistema Energetico SpA

Environmental and Sustainable Development

Department

Milano

edoardo.guerrini@unimi.it

FUEL CELLS MICROBICHE A CAMERA SINGOLA: BIOANODO E BIOCATODO

Le fuel cells microbiche a camera singola hanno molteplici applicazioni: produzione di micro-potenze elettriche, biodiesel o bio-idrogeno, disinquinamento, sensori di biofouling e biocorrosione. Lo studio dei meccanismi alla base dei bioanodi e biocatodi è la chiave per una loro industrializzazione.

Le Fuel Cells Microbiche (MFC) rappresentano una tecnologia in grado di trasformare l'energia chimica contenuta nelle sostanze organiche in energia elettrica. Questa trasformazione è spinta dal metabolismo della flora batterica che in modo del tutto naturale si autoseleziona in base alle condizioni che si producono all'interno della cella.

La comparsa delle prime MFC risale agli inizi del secolo scorso [1-7], anche se tale tecnologia rimane sconosciuta e non considerata fino agli inizi di questo secolo. Il design, materiali e catalizzatori per queste prime MFC sono ripresi dalla tecnologia delle fuel cells chimiche a bassa temperatura (idrogeno o metanolo). Per la loro costruzione sono quindi stati utilizzati due scomparti, uno per la soluzione *catodica* e l'altro per la soluzione *anodica*. Per separare i due scomparti si utilizza una *membrana a conduzione protonica*. Le soluzioni dei due scomparti sono adattate alle reazioni che si vogliono ottenere. In particolare, nelle MFC a doppia camera, la soluzione anodica contiene sostanze organiche (di scarto o aggiunte appositamente [8]) ed una flora microbica (endogena o aggiunta) in grado di metabolizzare tali sostanze organiche. Nello scomparto catodico la soluzione è generalmente composta da un elettrolita inerte e un ossidante (ossigeno principalmente, ma anche nitrati, composti del ferro(III), solfati, permanganato, bicromato ecc.) in grado di interagire con la superficie dell'elettrodo ed accettare gli elettroni provenienti dall'anodo attraverso

so il circuito elettrico esterno. Con tale organizzazione della cella, la reazione catodica è del tutto simile a quella che si ottiene nelle fuel cells chimiche e porta con sé i problemi e le conoscenze pregresse in tale campo. Le MFC a doppia camera risultano quindi "semplificate" dal punto di vista della ricerca, dato che il catodo è completamente inorganico ed è quindi possibile utilizzare soluzioni e materiali ormai conosciuti per le fuel cells ad idrogeno o metanolo.

La cella anodica contiene invece la flora microbica che tende a metabolizzare le sostanze organiche fornite seguendo il metabolismo caratteristico del tipo di microbi presenti [9]. Termodinamicamente parlando, il metodo dei microbi per massimizzare l'estrazione dell'energia è quello di accoppiare l'ossidazione organica con la riduzione dell'ossigeno. In un ambiente contenente sia composti organici che ossigeno, quindi, tale reazione avviene automaticamente e la digestione della sostanza organica non produce un passaggio di elettroni nel circuito esterno (come in un depuratore di reflui urbani). Per ottenere una corrente è necessario pertanto eliminare l'ossigeno dalla camera anodica. L'assenza di ossigeno obbliga però la flora microbica ad autoselezionarsi per adattarsi all'ambiente anaerobico.

Le MFC a doppia camera pongono comunque importanti quesiti sulla loro applicabilità in campo.

In primo luogo, l'esigua produzione di energia (se comparata con le fuel cells tradizionali) non è accompagnata da una diminuzione dei

costi di produzione di tali fuel cells. Membrana protonica e catalizzatori inorganici a base di metalli preziosi ne aumentano i costi. Parallelamente, ai problemi di maneggiamento della soluzione contenente la flora microbica si aggiungono i problemi relativi alla soluzione catodica inorganica abiotica. Inoltre, come è possibile immaginare, la soluzione anodica contiene una molteplicità di composti organici sia preesistenti nella soluzione iniziale, sia prodotti *in situ* dalla flora microbica. Questi composti organici possono attraversare la membrana protonica e danneggiare permanentemente i catalizzatori catodici causando il ben conosciuto fenomeno di *poisoning* [10].

Il punto principale e più difficile è quindi quello di abbassare i costi generali delle MFC; in contemporanea l'aumento di produttività è auspicato. Questi punti possono essere raggiunti se si mette in discussione l'intero design di cella e se si comincia a pensare alla MFC come ad un microsistema biologico in grado di autoadattarsi alle condizioni imposte. Quindi, seguendo questa via di pensiero, il modo migliore per abbassare i costi per membrane protoniche e catalizzatori inorganici è quello di eliminarli dalle MFC [11]. Il risultato è una MFC con una sola camera contenente l'elettrolita, l'alimento organico e il reagente per la reazione catodica (Fig. 1).

Il punto critico per comprendere tale tipo di cella consta nel capire che la flora microbica (principalmente batterica) si organizza nella cella fino a formare delle zone altamente concentrate chiamate *biofilm*, dalla consistenza più o meno concreta, ma che hanno più funzioni molto importanti [12]:

- proteggere i batteri da condizioni esterne poco compatibili con la vita, quali variazioni repentine di pH, o la presenza di molecole velenose (come l'ossigeno per i batteri anaerobici);
- localizzare i batteri in zone ben definite, solitamente meccanicamente connesse con gli apparati della cella: biofilm catodico; biofilm anodico; biofilm superficiale;
- localizzare i prodotti di metabolismo biologici, solitamente ionici, in grado di migliorare la conduzione ionica e di creare le condizioni per il trasferimento elettronico.

Il biofilm è quindi un'espansione dell'elettrodo propriamente detto.

Dal biofilm anodico, i batteri metabolizzano la sostanza organica producendo elettroni, CO_2 e H^+ . Gli elettroni devono quindi essere tra-

smessi all'anodo i quali, attraverso il circuito elettrico esterno, arrivano al catodo. Attraverso il biofilm catodico si ha la reazione di riduzione di un ossidante (principalmente ossigeno, a dare OH^-). I metodi per permettere il passaggio di elettroni nel biofilm (anodico o catodico) sono molteplici [13] e possono essere riassunti in:

- trasferimento elettronico diretto, il quale è possibile unicamente se il batterio è direttamente attaccato alla superficie elettrodo;
- trasferimento elettronico tramite mediatori. Le molecole escrete dai batteri possono avere funzioni redox in grado di creare una cascata elettronica il cui fine ultimo è quello di permettere il passaggio degli elettroni da/per i batteri presenti nel biofilm;
- micropili. È un meccanismo di recente scoperta, in cui i batteri stessi producono fili elettricamente conduttivi di lunghezza molto maggiore delle loro dimensioni, direttamente connessi alla superficie elettrodo. Tali pili sono comunque caratteristici di alcune specie di batteri e non si conosce ancora il modo per stimolare tale produzione.

Indubbiamente, nel primo caso, l'estensione superficiale dell'elettrodo gioca un ruolo molto importante. Negli altri due casi, i metodi adottati dai batteri per ottenere il trasporto elettrico permettono di ampliare la superficie effettiva elettrodo trasformandola in un "*volume di trasferimento elettronico*". Contemporaneamente, gli ultimi due metodi permettono di dimenticare parzialmente il problema di ottenere elettrodi ad alta area superficiale.

In questo articolo saranno quindi descritti i comportamenti generali delle celle microbiche a singolo scomparto costruite nel nostro laboratorio, cercando di evidenziare i punti salienti, gli ultimi avanzamenti scientifici e i problemi insiti in questo tipo di tecnologia.

Materiali e metodi

Le celle microbiche a camera singola (SCMFC: Single Chamber Microbial Fuel Cell) argomento di questo articolo sono esaustivamente descritte in altri lavori [11, 14]. Brevemente, esse sono costituite da un solo scomparto contenente (Fig. 1): un anodo in *carbon cloth*; un catodo (montato su di un'apertura esposta all'aria) di *carbon cloth*; una soluzione elettrolitica composta in questo caso da refluo urbano (Depuratore di Nosedo, Milano) addizionato di acetato di sodio per il sostentamento della flora batterica endogena. Dato che il refluo non subisce trattamenti di sterilizzazione ed inoculo di colture batteriche selezionate, la flora che instaura la produzione del biofilm è quella naturalmente presente nel refluo stesso, composta dai più disparati genotipi. Le condizioni della cella determinano poi una selezione naturale. Il catodo è connesso all'anodo tramite una resistenza di 100Ω , che permette il passaggio di corrente e quindi la sopravvivenza dei due biofilm. Durante il normale funzionamento, viene automaticamente acquisita la differenza di potenziale (U) ai capi della resistenza. Tale voltaggio è quindi correlabile con la quantità di corrente che fluisce nel circuito tramite la legge di Ohm ($U=R \times i$).

Le curve di polarizzazione quasi stazionaria sono effettuate con il metodo usuale, effettuando una linear sweep voltammetry alla veloci-

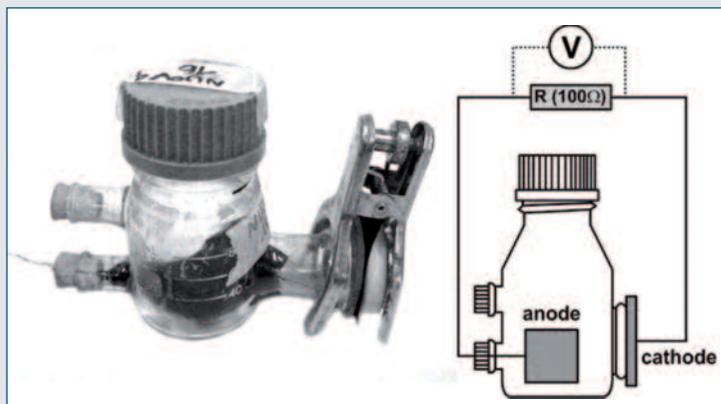


Fig. 1 - Immagine e schema generale di una Single Chamber Microbial Fuel Cell

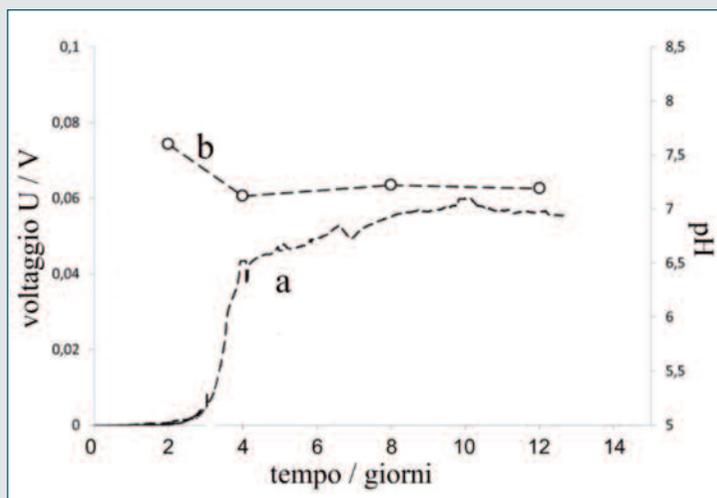


Fig. 2 - Andamento del potenziale di cella U (curva a) nel tempo, e contemporanea variazione di pH (curva b)

tà di 10 mV/min. partendo dal potenziale di circuito aperto, verso la direzione desiderata (anodica per gli anodi, catodica per i catodi). La configurazione a tre elettrodi prevede un controlettrodo di platino ed un riferimento a calomelano (SCE), dotato di capillare di Luggin per minimizzare le sovratensioni di origine ohmica della soluzione. Tutte le misure di potenziale sono qui riportate rispetto al riferimento SCE.

Ad intervalli prestabiliti (due volte a settimana) vengono misurati i potenziali di circuito aperto sia del catodo che dell'anodo, tramite voltmetro ad elevata resistenza interna e configurazione a due elettrodi in *open-circuit*.

Analisi biologiche

Il biofilm stabile presente su anodo e catodo di una cella funzionante è stato analizzato in precedenti lavori [15] tramite la tecnica DGGE e confermato dalla tecnica FISH. È interessante qui riportare le conclusioni principali deducibili da tali analisi. In particolare, sull'anodo sono stati trovati unicamente batteri anaerobici, principalmente appartenenti alle famiglie dei Geobacter (G), Solfatoriduttori (SRB Sulphate Reducing Bacteria) e Spirochaete (S). Sul catodo sono stati trovati SRB e S.

Discussione

Verranno qui discussi i punti principali che influenzano la produttività e l'efficienza di una SCMFC.

Avvio della cella

In Fig. 2 è riportato l'andamento del potenziale nel tempo tipico di una SCMFC, in assenza di catalizzatori sia al catodo che all'anodo. Sovrapposto vi è l'andamento corrispondente di pH. Tale cella, come tutte le celle riportate in questo lavoro, è stata alimentata solo al tempo zero con 3 g/L di acetato di sodio, per sostenere il metabolismo microbico. Il potenziale è nullo al momento di avviamento della cella (tempo zero), nonostante la presenza di batteri nella soluzione. Successivamente, i batteri colonizzano gli elettrodi ed il potenziale

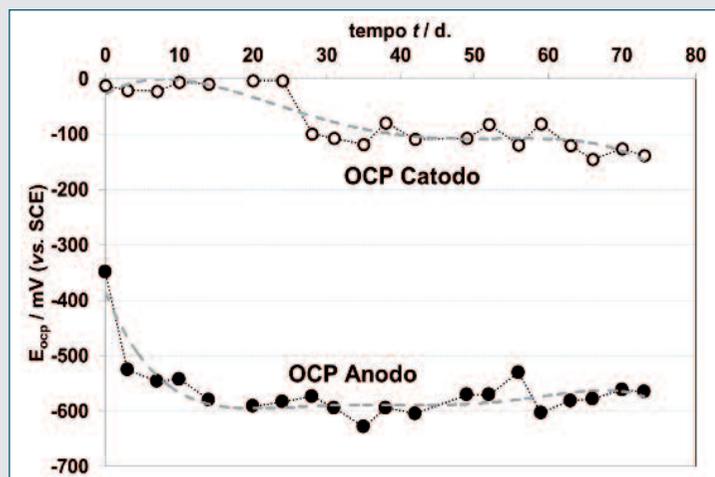


Fig. 3 - Andamento nel tempo dei potenziali di circuito aperto dell'anodo (●) e del catodo (○) di una SCMFC, misurati contro SCE. In grigio sono riportati gli andamenti indicativi

raggiunge un massimo entro circa una/due settimane. In contemporanea, il pH iniziale diminuisce corrispondentemente all'aumento di potenziale della cella, raggiungendo quindi una situazione stabile. Questo semplice grafico fenomenologico descrive dunque lo stabilirsi del biofilm sugli elettrodi. Dopo un'iniziale fermentazione acida (ad opera quindi di batteri aerobici) che elimina l'ossigeno dalla soluzione, la cella comincia a produrre corrente e raggiunge uno stato di stabilità dopo il periodo di induzione iniziale. Dalla misurazione delle curve di potenza su diverse celle (dati non riportati) si ottiene una potenza massima di $\sim 0,5 \text{ W/m}^2$.

Potenziale di circuito aperto (ocp) del catodo e dell'anodo

In una SCMFC, esistono alcuni punti caratteristici nel modo in cui le reazioni catodiche e anodiche si evolvono nel tempo.

In una fuel cell chimica, i processi chimici agli elettrodi sono ben definiti e selezionati a priori per massimizzare sia la potenza di cella, sia l'utilizzo dei reagenti forniti (efficienza coulombica, CE).

Nella pratica, questo si traduce in soluzioni elettrolitiche pulite e contenenti unicamente il reagente (metanolo o idrogeno all'anodo, ossigeno al catodo ecc.) e l'elettrolita prescelto (acido solforico, NaOH ecc.). In una SCMFC, il comburente iniziale è in questo caso acetato di sodio, ma nel reflujo urbano sono normalmente presenti una moltitudine di composti organici di diversa origine in grado di alimentare e fornire carbonio alla flora microbica. Questa differenza si ripercuote sui processi agli elettrodi, che, nel caso delle SCMFC, non sono ancora ben conosciuti e possono variare a seconda del tipo di batteri presenti [9] e quindi del tipo di design di cella utilizzato [16].

A titolo d'esempio, sono riportati in Fig. 3 i potenziali di circuito aperto dell'anodo e del catodo. È interessante notare come il potenziale dell'anodo (●) diminuisca drasticamente entro pochi giorni dall'avvio della cella, portandosi da circa -250 mV a -600 mV. Il processo di fermentazione permette l'instaurarsi di condizioni anaerobiche, in cui i batteri (come visto: SRB, S e G) metabolizzano l'acetato e donano gli

elettroni all'anodo. Il potenziale ocp risultante si abbassa quindi a causa della diminuzione della concentrazione di ossigeno in cella e dell'instaurarsi di questo scambio elettronico mediato dai batteri.

Il catodo, in una cella prettamente chimica, dovrebbe essere ad un potenziale il più positivo possibile.

La scelta della specie chimica e sua concentrazione definiscono il relativo potenziale del catodo tramite l'equazione di Nernst.

Il catodo di una SCMFC si comporta invece in maniera differente, come visibile dalla Fig. 3: il suo potenziale di circuito aperto rimane relativamente alto (in figura ~0 V, ma anche +0,2 V in alcuni casi) nel primo periodo, in corrispondenza della fermentazione ed attivazione della cella. Successivamente, l'ocp del catodo si abbassa fino a -100 mV circa. Questo abbassamento dell'ocp coincide con l'inizio di produzione di corrente elettrica della SCMFC e con la colonizzazione di batteri SRB e S sul catodo.

Considerando il comportamento degli SRB [12] si comprende come, anche in questo caso, l'abbassamento della concentrazione di ossigeno nell'interfase catodica porti alla formazione di un biofilm catodico e all'iniziazione dei processi biologici che portano al passaggio effettivo di corrente.

Il comportamento dell'ocp catodico ed anodico suggerisce quindi una situazione in cui l'anodo è colonizzato più velocemente dai batteri, i quali iniziano il processo di ossidazione delle sostanze organiche e rendono disponibili gli elettroni per il processo catodico. Al catodo, tali elettroni non possono essere consumati da una reazione

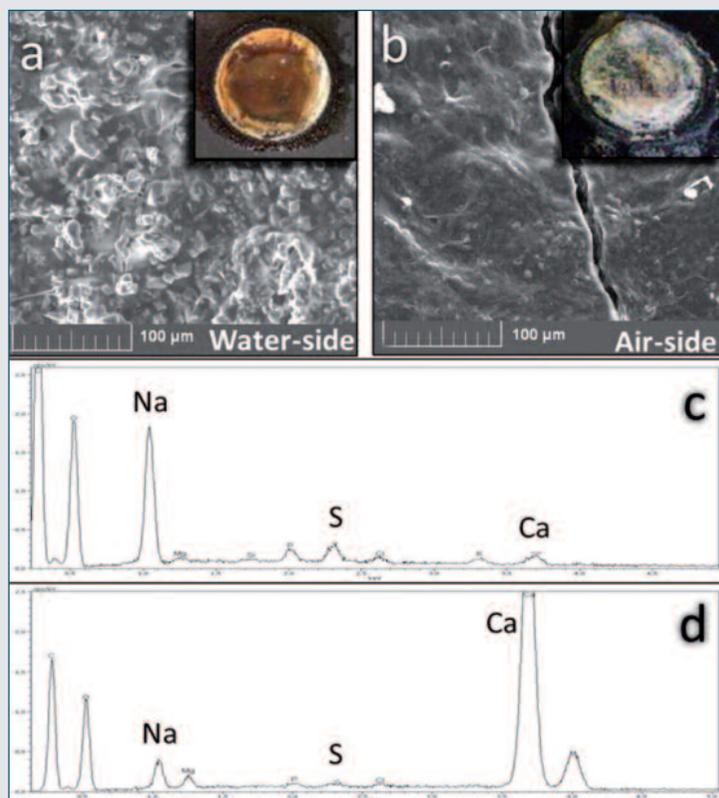


Fig. 4 - Immagini SEM (inserto immagine ottica dell'elettrodo) ed analisi EDX del catodo sul lato esposto al refluo (a e c) e sul lato esposto all'aria (b e d)

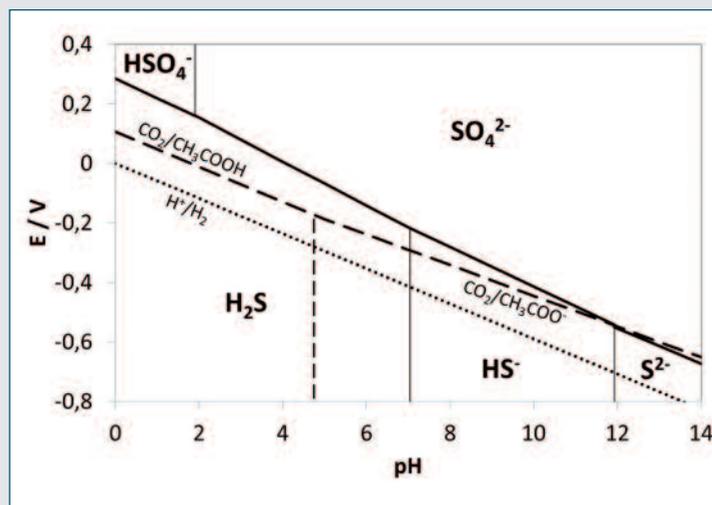


Fig. 5 - Diagramma di Pourbaix per le coppie redox probabilmente interessate dai processi batterici in una SCMFC

di riduzione d'ossigeno diretta (chimica), data l'assenza di qualsiasi catalizzatore inorganico. I batteri che sono in grado di consumare tali elettroni cominciano quindi a svilupparsi solo a questo punto, catalizzando biologicamente una o più reazioni di riduzione il cui accettore finale è sicuramente l'ossigeno.

Analisi SEM-EDX sui catodi

In Fig. 4 sono riportate le immagini SEM ed analisi EDX della parte interna ed esterna dei catodi. Si è scelto di mostrare unicamente i catodi, dato che solo per questi ultimi è evidente una precipitazione di agglomerati conseguente al funzionamento prolungato di una SCMFC. Gli anodi presentano invece unicamente un biofilm che è stato oggetto delle analisi biologiche.

Queste analisi hanno permesso di evidenziare la precipitazione di agglomerati di CaCO_3 nel lato interno del catodo a contatto con la soluzione ed il biofilm, e di Na_2CO_3 sul lato esterno esposto all'aria. Per entrambe le superfici è stata evidenziata la presenza di zolfo.

Termodinamica dei processi

In Fig. 5 è riportato il diagramma di Pourbaix, calcolato a partire dai dati termodinamici di ΔG^0_f , per le coppie redox di interesse in questa discussione.

Dato che tale diagramma è calcolato ipotizzando concentrazioni unitarie delle sostanze chimiche, esso rappresenta unicamente un'indicazione delle reazioni accessibili/proibite in una SCMFC. Ciò nonostante è possibile notare alcuni punti interessanti:

- la reazione di riduzione dell'ossigeno (non mostrata, a $E=1,23-0,059 \cdot \text{pH}$) si accoppia favorevolmente con l'ossidazione sia dell'acetato che dello ione solfuro (H_2S , HS^- e S^{2-} , prodotti dagli SRB partendo da solfato);
- l'acetato può termodinamicamente ridurre lo ione solfato a solfuro unicamente a pH inferiori a ~12;
- l'evoluzione di idrogeno (riduzione del protone) non è possibile tramite una SCMFC. Dato che gli SRB possono utilizzare anche l' H_2

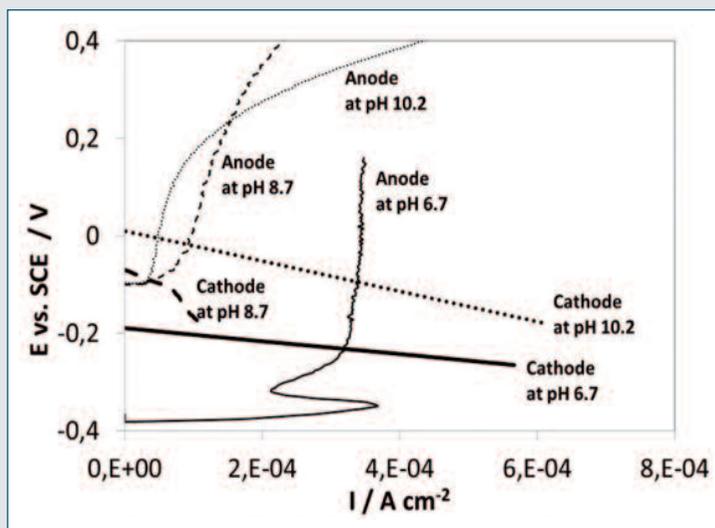


Fig. 6 - Catodiche ed anodiche al variare del pH, imposto tramite aggiunta di NaOH. Linea continua: pH 6,7; Linea tratteggiata: pH 8,7; Linea a punti: pH 10,2

quale fonte di elettroni, questo ciclo metabolico non è possibile nel caso di queste SCMFC. Gli elettroni utilizzati dagli SRB provengono quindi o direttamente dall'acetato in soluzione (ciclo metabolico che non genera corrente elettrica ed abbassa l'efficienza coulombica) oppure dall'elettrodo catodico.

Cinetica dei processi

I processi chimici e biochimici che avvengono in una cella possono coinvolgere diversi tipi di reagenti e/o prodotti, oppure modificare semplicemente il percorso adottato per passare dagli uni agli altri. In cinetica elettrochimica, le curve di polarizzazione quasi-stazionarie sono un efficiente metodo per comparare diversi materiali elettrodi e quindi diverse prestazioni.

In Fig. 6 sono visualizzate le curve anodiche e catodiche di una cella in cui il pH è stato modificato tramite aggiunta di NaOH. A pH 6,7 (pH iniziale del refluo+acetato) la cella produce corrente elettrica e funziona correttamente; aumentando il pH si ha una graduale disattivazione della cella fino alla completa morte del film batterico a pH superiori a 10.

Analizzando le curve a pH 6,7 (linea continua) si notano diversi comportamenti caratteristici della SCMFC:

- 1) l'ocp del catodo (assimilabile al punto a corrente zero della curva catodica) è di circa -0,2V, in accordo con le considerazioni precedentemente riportate;
- 2) la reazione catodica non presenta limitazioni di diffusione del reagente;
- 3) l'ocp dell'anodo è posizionato a potenziali più negativi, caratteristici di una soluzione anaerobica;
- 4) in prossimità del suo ocp, l'anodo mostra un picco di corrente caratteristico che evidenzia la presenza di enzimi e/o molecole elettroattive di origine biologica adsorbite sull'elettrodo;
- 5) successivamente, l'anodo mostra una corrente limite di diffusione dovuta alla difficoltà di approvvigionamento di acetato all'elettrodo;
- 6) l'incrocio tra anodica e catodica avviene ad un potenziale di poco

maggiore di -0,2 V, indicando che il processo è sotto controllo anodico.

Le curve a pH 8,7 mostrano un andamento differente, in cui il ruolo dei batteri si è modificato rispetto alle curve precedenti:

- 1) il catodo mostra un ocp più positivo, indicando che il metabolismo batterico non riesce ad eliminare completamente l'ossigeno proveniente dalle porosità dell'elettrodo catodico. Il sistema non è quindi più in anaerobiosi;
- 2) l'anodo ha spostato il suo ocp a valori positivi, molto prossimi a quello del catodo. La differenza di potenziale tra anodo e catodo è quindi ridotta, così come la corrente esibita;
- 3) la curva anodica non presenta più il picco di corrente caratteristico di effettiva presenza di molecole batteriche;
- 4) la corrente limite di diffusione è più bassa, indicando che il biofilm che ricopre l'anodo impedisce la diffusione dell'acetato ed è quindi più compatto;
- 5) a potenziali più elevati si nota un inizio di ossidazione chimica, non ancora elucidata (forse ossidazione chimica dell'acetato);

Le curve a pH 10,2 si modificano ulteriormente:

- 1) il catodo mostra un ocp in ulteriore aumento. Il suo valore prossimo a zero è simile a quello dei catodi non colonizzati ad inizio sperimentazione;
- 2) l'anodo parte dallo stesso ocp delle curve a pH 8,7, indicando che già al precedente pH il metabolismo anodico era stato rallentato e la concentrazione di ossigeno era ad un valore stabile;
- 3) il processo di produzione di corrente si modifica però ulteriormente, diminuendo ancora di più la corrente limite di diffusione: la diffusione verso l'elettrodo dell'acetato presente in cella è ancora più impedita;
- 4) l'ossidazione di composti ad alti potenziali è ulteriormente aumentata.

L'analisi di queste curve di polarizzazione porta quindi alla conclusione che l'aumento di pH della soluzione elettrolitica è concorde con la termodinamica: i processi anodici di ossidazione dell'acetato divengono sempre più sfavoriti. Questa affermazione è tanto più vera quanta più importanza si dà al metabolismo dei batteri SRB, in cui l'accettore degli elettroni è lo ione SO_4^{2-} .

Bioanodo e biocatodo

Ulteriori informazioni e prove dell'ecosistema che si instaura in una SCMFC si possono ottenere confrontando le curve di polarizzazione anodiche e catodiche effettuate a diversi tempi di vita della cella (zero e 15 giorni per l'anodo; 0, 15 e 21 per il catodo). Tali curve sono riportate in Fig. 7.

L'andamento delle curve è interpretabile secondo quanto già descritto. L'ocp delle curve anodiche si abbassa durante il processo di colonizzazione degli elettrodi da parte dei batteri. In contemporanea le correnti aumentano e il processo anodico subisce un fenomeno di elettrocatalisi, esibendo il picco caratteristico di presenza di batteri elettroattivi nei pressi dell'elettrodo.

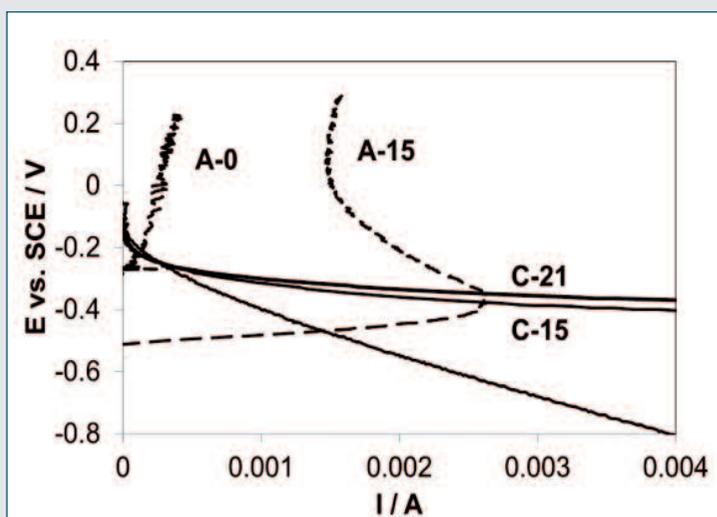


Fig. 7 - Curve di polarizzazione quasi-stazionarie dell'anodo e catodo in diversi giorni di funzionamento della SCMFC. Anodica a 0 (A-0) e a 15 giorni (A-15). Catodica a 0 (C-0), 15 giorni (C-15) ed a 21 giorni (C-21)

Il catodo esibisce anch'esso una leggera diminuzione dell'ocp mentre il processo catodico subisce un forte aumento di velocità, esibendo elevate correnti già a 15 giorni. Il processo catodico risulta di poco ulteriormente migliorato al giorno 21.

È molto interessante notare che il punto di intersezione delle curve anodica e catodica a 15 giorni coincide con il massimo del picco anodico di origine biologica. Questa evidenza sperimentale, spesso riscontrata nelle SCMFC, evidenzia la capacità dei batteri di modificare la tipologia di specie chimiche prodotte [17] per adattarsi perfettamente al potenziale che si instaura nella cella, ottimizzando quindi i processi chimici per massimizzare il metabolismo e quindi il passag-

gio di elettroni. In contemporanea, analizzando la forma delle stesse curve, si nota che il processo totale di ossidoriduzione non è né sotto controllo anodico, né sotto controllo catodico: un aumento o diminuzione di uno dei due processi provocherebbe una corrispondente modifica delle prestazioni della cella.

Conclusioni

In questo articolo, l'effettiva possibilità di abbattere costi e semplificare il design di cella delle MFC è dimostrato.

La fuel cell risultante è un sistema biologico a sé stante, in cui la presenza di zone anaerobiche e parzialmente aerobiche stimola il metabolismo di alcune specie microbiche, le quali producono energia sotto forma di corrente elettrica. Il processo di formazione del bioanodo e del biocathodo necessita di un tempo di attivazione, sia dovuto alla fermentazione iniziale per produrre le condizioni anaerobiche, sia dovuto al tempo necessario perché entrambi i biofilm si evolvano in maniera stabile.

I batteri presenti in una cella sono principalmente di tipo anaerobico (*Geobacter* e *Spirochaete*) o anaerobico-parzialmente aerobico (*Sulphate Reducing Bacteria*). La sinergia di questi batteri per la produzione di corrente è dimostrata sia da evidenze sperimentali (SEM-EDX, ocp, polarizzazioni), sia da valutazioni termodinamiche.

I processi chimici che avvengono in una SCMFC si modificano nel tempo a causa dell'interazione dei batteri (o dei loro escreti) con il materiale elettrodico e sono ben visibili attraverso esperimenti di curve di polarizzazione.

Sono attualmente in studio esperimenti con microsistemi elettrochimici per elucidare la formazione di prodotti chimici e biologici nell'interfase elettrodo/biofilm.

Bibliografia

- [1] A. Bergel *et al.*, *Electrochem Commun.*, 2005, **7**, 900.
- [2] K. Rabaey *et al.*, *ISME J.*, 2008, **2**, 519.
- [3] P. Cristiani, Corrosion monitoring in microbial environments, in *Techniques for corrosion monitoring*, L. Yang (Ed.), Cambridge, Woodhead publishing limited, 2008, 347.
- [4] L. Colmenares *et al.*, *J. Appl. Electrochem.*, 2007, **37**, 1413.
- [5] S.S. Pollet, G. Bruno, *Journal of Power Sources*, 2012, **208**, 96.
- [6] P. Cristiani *et al.*, *International Biodeterioration Biodegradation Journal*, special issue of IBBS conference 2011, Vienna, in press.
- [7] C.A.H. von Volzogen Kuhr, L.S. van der Plug, *Water.*, 1934, **18**, 147.
- [8] D. Pant *et al.*, *Bioresource Techn.*, 2010, **101**, 1533.
- [9] M. Rosenbaum *et al.*, *Bioresource Techn.*, 2011, **102**, 324.
- [10] C. Lamy *et al.*, *Electrocatalysis of Direct Methanol Fuel Cells*, 2009, 257.
- [11] C. Santoro *et al.*, *Biochemical Engineering Journal*, 2012, **62**, 8.
- [12] H. Cypionka, *Annu. Rev. Microbiol.*, 2000, **54**, 827.
- [13] L. Huang *et al.*, *Bioresource Technology*, 2011, **102**, 316.
- [14] C. Santoro *et al.*, *Intern. J. of Hydrogen Energy*, 2011, **36**, 13096.
- [15] P. Cristiani *et al.*, *International Biodeterioration, Biodegradation Journal*, special issue of IBBS conference 2011, Vienna, in press.
- [16] A. Rinaldi *et al.*, *Energy Environ. Sci.*, 2008, **1**, 417.
- [17] A.V. Kylie *et al.*, *Chem. Rev.*, 2007, **107**, 4366.

ABSTRACT

Single Chamber Microbial Fuel Cells: Bioanodes and Biocathodes

Single Chamber Microbial Fuel Cells are multipurpose devices: micro-power, biodiesel, bio-hydrogen production, depollution, biofouling or biocorrosion sensors. Studying the mechanisms at the base of their bioanodes and biocathodes is the key for their prompt scale-up.