



Kauno technologijos universitetas

Cheminės technologijos fakultetas

**Mikrobinis kuro elementas, kaip nitrito jonų elektrocheminis
jutiklis: technologinės prielaidos ir tyrimai**

Baigiamasis magistro projektas

Arnas Klevinskas

Projekto autorius

doc. dr. Egidijus Griškonis

Vadovas

Kaunas, 2021



Kauno technologijos universitetas

Cheminės technologijos fakultetas

Mikrobinis kuro elementas, kaip nitrito jonų elektrocheminis jutiklis: technologinės prielaidos ir tyrimai

Baigiamasis magistro projektas

Chemijos inžinerija (6211EX020)

Arnas Klevinskas

Projekto autorius

doc. dr. Egidijus Griškonis

Vadovas

doc. dr. Kristina Kantminienė

Recenzentė

Kaunas, 2021



Kauno technologijos universitetas

Cheminės technologijos fakultetas

Arnas Klevinskas

Mikrobinis kuro elementas, kaip nitrito jonų elektrocheminis jutiklis: technologinės prielaidos ir tyrimai

Akademinio sąžiningumo deklaracija

Patvirtinu, kad:

1. baigiamąjį projektą parengiau savarankiškai ir sąžiningai, nepažeisdama(s) kitų asmenų autoriaus ar kitų teisių, laikydamasi(s) Lietuvos Respublikos autorių teisių ir gretutinių teisių įstatymo nuostatų, Kauno technologijos universiteto (toliau – Universitetas) intelektinės nuosavybės valdymo ir perdavimo nuostatų bei Universiteto akademinės etikos kodekse nustatytų etikos reikalavimų;
2. baigiamajame projekte visi pateikti duomenys ir tyrimų rezultatai yra teisingi ir gauti teisėtai, nei viena šio projekto dalis nėra plagijuota nuo jokių spausdintinių ar elektroninių šaltinių, visos baigiamojo projekto tekste pateiktos citatos ir nuorodos yra nurodytos literatūros sąrašė;
3. įstatymų nenumatytų piniginių sumų už baigiamąjį projektą ar jo dalis niekam nesu mokėjęs (-usi);
4. suprantu, kad išaiškėjus nesąžiningumo ar kitų asmenų teisių pažeidimo faktui, man bus taikomos akademinės nuobaudos pagal Universitete galiojančią tvarką ir būsiu pašalinta(s) iš Universiteto, o baigiamasis projektas gali būti pateiktas Akademinės etikos ir procedūrų kontrolieriaus tarnybai nagrinėjant galimą akademinės etikos pažeidimą.

Arnas Klevinskas

Patvirtinta elektroniniu būdu



Kauno technologijos universitetas

Cheminės technologijos fakultetas

Tvirtinu:
Cheminės technologijos fakulteto dekanas
prof. K. Baltakys

Suderinta:
Fizikinės ir neorganinės chemijos katedra
prof. Ingrida Anciuotienė

Dekano potvarkis Nr. ST18-F-02-03, 2021-04-15

2021 m. balandžio mėn. 14 d.

Magistro projekto užduotis

Projekto tema	Mikrobinis kuro elementas, kaip nitrito jonų elektrocheminis jutiklis: technologinės prielaidos ir tyrimai
Darbo tikslas ir uždaviniai	<p>Tikslas: Sukonstruoti mikrobinio kuro elemento pagrindu veikiančią bioelektrocheminį jutiklį ir iširti jo panaudojimo galimybes nustatant nitrito jonus ir jų kiekį nuotekų vandenyse.</p> <p>Uždaviniai: Parinkti MKE elektrocheminių parametrų matavimo metodiką, tinkamiausią nustatant šių parametrų tarpusavio priklausomybę nuo dirbtinių nuotekų sudėties bei juose esančių nitrito jonų (toksino) koncentracijos bei įvertinti kitų parametrų (anolito ir katolito tekėjimo pro MKE greičio, temperatūros, oksidacijos – redukcijos potencialo) įtaką elektrocheminiams matavimams. Atlikti MKE elektrocheminių parametrų ilgalaikius matavimus keičiant į MKE tiekiamų modelinių nuotekų sudėtį (maistinių medžiagų bei nitrito koncentracijas), nustatant šių parametrų priklausomybę nuo nitrito jonų koncentracijos.</p>
Reikalavimai ir sąlygos	Turi būti visos privalomos baigiamojo projekto sudėtinės dalys kaip nurodyta dekanu 2021 m. vasario 24 d. potvarkiu Nr. V25-02-03 patvirtintuose „Pirmosios pakopos Cheminė technologija ir inžinerija ir antrosios pakopos Chemijos inžinerija studijų programų baigiamųjų projektų rengimo ir gynimo metodiniuose reikalavimuose“.

Vadovas doc. dr. Egidijus Griškonis 2020-02-04
(vadovo pareigos, vardas, pavardė, parašas) (data)

Užduotį gavau: Arnas Klevinskas 2020-02-04
(studento vardas, pavardė) (parašas, data)

Autoriaus Klevinskas, Arnas. Mikrobinis kuro elementas, kaip nitrito jonų elektrocheminis jutiklis: technologinės prielaidos ir tyrimai. Magistro baigiamasis projektas / vadovas doc. dr. Egidijus Griškoniš; Kauno technologijos universitetas, Cheminės technologijos fakultetas.

Studijų kryptis ir sritis (studijų krypčių grupė): Inžinerijos mokslai, Chemijos inžinerija.

Reikšminiai žodžiai: jutiklis, natrio nitritas, vandens nuotekos, mikrobinis kuro elementas.

Kaunas, 2021. 64 p.

Santrauka

Nitritai plačiai aptinkami įvairiuose vandenyse: upėse, ežeruose, mineraliniuose ir geriamuosiuose vandenyse. Tačiau šie junginiai yra labai nepageidaujami vandens telkiniuose dėl jo toksiškumo vandens gyvūnijai. Reglamentuojamos didžiausios leistinos nitrito jonų koncentracijos vertės geriamajame vandenyje yra labai mažos (0,05 – 0,1 mg/dm³). Nitritų analizė naudojant jautrius ir tikslius metodus gali būti atliekama tik laboratorijose. Pastaraisiais metais yra atliekama vis daugiau tyrimų su mikrobiniais kuro elementais (MKE), juos panaudojant kaip jutiklius. Dažnai tokio tipo jutikliai yra naudojami nuotekų vandens tyrimams, nustatant įvairius cheminius junginius. Dėl greitos reakcijos, tokio tipo jutiklis galėtų būti naudojamas nitrito jonų analizei. Šio darbo tikslas buvo sukonstruoti MKE pagrindu veikiančią bioelektrocheminį jutiklį ir ištirti jo panaudojimo galimybes nustatant nitrito jonus ir jų kiekį nuotekų vandenyse. Tyrimų metu buvo sukonstruoti vienodos konstrukcijos, dviejų skyrių mikrobiniai kuro elementai. Juose buvo kultivuojamos dviejų tipų bakterijų kultūros: viename kuro elemente mišri bakterijų kultūra, paimta iš aktyvaus dumblo, kitame – gryna *Shewanella putrefaciens* bakterijų rūšis. Taikant skenuojamąją elektroninę mikroskopiją nustatyta šių bakterijų forma ir dydis. Atliekant elektrocheminių parametrų matavimus surasta optimali abiejų MKE elektrinė apkrova (pasyvi varža), lygi 1000 Ω. Didžiausia generuojama įtampa buvo nustatyta esant 12 cm³/min debitui. Mikrobinų kuro elementų tyrimai buvo atlikti jiems veikiant recirkuliacijos ir pratekėjimo režimais. Optimali organinės (maistinės) medžiagos – acetato koncentracija modelinėse nuotekose (anolite) buvo 3 mg/dm³. Mažinant ir didinant maistinių medžiagų koncentraciją anolite abiejuose MKE generuojama įtampa mažėja. Nustatyta, kad MKE įtampos svyravimus lemia aplinkos oro, o taip pat ir elektrolitų (anolito ir katolito) temperatūros svyravimai: MKE įtampa didėja augant temperatūrai ir mažėja jai krentant. MKE įtampos ir anolito oksidacijos-redukcijos potencialo (ORP) vertės priklauso nuo maistinių medžiagų koncentracijos recirkuliuojamose modelinėse nuotekose (anolite): jose mažėjant maistinių medžiagų, MKE įtampa mažėja, o ORP - auga. Abu kuro elementai buvo ištirti kintant nitrito jonų (NO₂⁻) koncentracijai plačiame intervale (0,1 – 1000 mg/dm³). Visose koncentracijose kuro elementai rodė atsaką – generuojamos MKE įtampos sumažėjimą, į nitrito jonus esančius modelinėse nuotekose. Esant mažoms nitrito jonų koncentracijoms (0,1 – 10 mg/dm³) su mišria bakterijų kultūra yra stebima logaritminė MKE įtampos sumažėjimo priklausomybė nuo nitrito jonų koncentracijos, o MKE su *S. putrefaciens* bakterijų rūšimi įtampos sumažėjimas šiame nitrito jonų koncentracijų intervale buvo vienodas (apie 59 %). Prie didelių nitrito jonų koncentracijų pastebimas stiprus generuojamos įtampos sumažėjimas abiejuose MKE, esant 1000 mg/dm³ nitrito jonų koncentracijai MKE generuojama įtampa neatsistato į prieš eksperimentą buvusį lygį. Kolorimetriniu metodu nustatant nitrito jonų koncentracijas iš abiejų MKE ištekanciose modelinėse nuotekose-anolite nitrito jonų koncentracija sumažėja, kai NO₂⁻ koncentracija 0,1 – 1,0 mg/dm³ arba išlieka nepakitusi, kai NO₂⁻ koncentracija 10 – 1000 mg/dm³.

Author's Klevinskas, Arnas. A Microbial Fuel Cell as an Electrochemical Sensor of Nitrite Ions: Technological Assumptions and Research. Master's Final Degree Project / supervisor doc. dr. Egidijus Griškoniš; Faculty of Chemical Technology, Kaunas University of Technology.

Study field and area (study field group): Engineering Sciences, Chemical Engineering.

Keywords: sensor, sodium nitrite, wastewater, microbial fuel cell.

Kaunas, 2021. 64 pages.

Summary

Nitrites are widely found in a variety of waters: rivers, lakes, mineral and drinking waters. However, these compounds are highly undesirable in water bodies due to its toxicity to aquatic animals. The regulated maximum levels for nitrite ions in drinking water are very low (0.05-0.1 mg/dm³). Analysis of nitrites using sensitive and accurate methods can only be performed in laboratories. In recent years, more and more research has been conducted on microbial fuel cells (MFC) using them as sensors. Often, this type of sensor is used for wastewater testing to detect various chemical compounds. Due to the rapid reaction, this type of sensor could be used for the analysis of nitrite ions. In this reaserch, two MFC, which had two chambers, were constructed. In one microbial fuel cell mixed culture of bacteria (activated sludge) was cultivated, in another *Shewanella putrefaciens* bacteria. The shape and size of the bacteria were determined by scanning electron microscopy (SEM). The determined optimal MFC external load (passive resistance) was 1000 Ω, it was the same for both fuel cells. The maximum generated voltage was observed at a flow rate of 12 cm³/min. MFC was tested in two operation modes: flow through and recirculation. Optimal concentration of acetate (nutrient) in model wastewater (anolyte) was 3 mg/dm³. By reducing and increasing the nutrient concentration in the anolyte, the voltage generated in both MFCs decreases. It was found that the fluctuations of the MFC voltage are caused by the fluctuations of the ambient air temperature, as well as the temperature of the electrolyte (anolyte and catholyte): the voltage of the MFC increases with increasing temperature and decreases with decreasing temperature. The values of MFC voltage and oxidation-reduction potential (ORP) of anolyte depend on the concentration of nutrients in the recirculation mode. As nutrients decrease, the voltage of MFC decreases and the ORP increases. Both fuel cells were studied in a wide range of nitrite ion (NO₂⁻) concentrations (0.1-1000 mg/dm³). Both fuel cells showed response to NO₂⁻ in wastewater - a decrease in the generated voltage. At low concentrations (0.1 mg/dm³ to 10 mg/dm³) MFC with mixed bacterial species showed logarithmic decrease of generated voltage. Whereas MFC with *S.putrefaciens* voltage decreased same amount (59%) in concentrations of nitrate ion from 0.1 to 10 mg/dm³. At high nitrite ion concentrations, a much higher decrease of generated voltage was observed in both MFCs. At 1000 mg/dm³ concentration of nitrite ions voltage generated in both MFCs have not recovered to level of voltage that was observed before experiments. It was observed by colorimetric method that the concentration of nitrite ions in the wastewater flowing from both MFCs decreased at concentration of NO₂⁻ 0.1-1.0 mg/dm³ or remained unchanged at concentration of NO₂⁻ 10-1000 mg/dm³.

Turinys

Lentelių sąrašas	8
Paveikslų sąrašas	9
Įvadas.....	11
1. Literatūros apžvalga	12
1.1. Įvadas į mikrobinius kuro elementus.....	12
1.1.1. Mikrobinių kuro elementų konstrukcija	12
1.1.2. Mikrobiniame kuro elemente naudojamų elektrodų tipai ir konstrukcija	13
1.1.3. Mikrobiniuose kuro elementuose naudojamos membranos	14
1.2. Mikrobiniuose kuro elementuose naudojami mikroorganizmai.....	16
1.2.1. Bioplėvelių morfologija ir jų įtaka elektronų pernašai.....	17
1.2.2. Elektronų pernašos būdai mikrobiniuose kuro elementuose.....	17
1.2.3. Bioelektrocheminiai procesai vyksantys anodiniame ir katodiniame skyriuje	18
1.3. Mikrobinių kuro elementų veikimo principais paremti jutikliai ir jų panaudojimo sritys	18
1.4. Mikrobinio kuro elementais paremtų jutiklių modifikacijos.....	19
1.5. Mikrobinio kuro elementų taikymas toksiškumo tyrimams.....	22
2. Tiriamoji dalis.....	25
2.1. Medžiagos ir metodai	25
2.1.1. Medžiagos naudotos tyrimuose	25
2.1.2. Aparatūra ir prietaisai naudoti eksperimentuose	25
2.1.3. Mikrobinio kuro elemento konstrukcija ir jo paleidimas	26
2.1.4. Mikrobinio kuro elemento veikimo parametrų stebėjimas.....	27
2.1.5. Mikrobinio kuro elemento anolito ir katolito paruošimas.....	28
2.1.6. Mikroorganizmų kultivavimas ir jų naudojimas mikrobiniuose kuro elementuose.....	28
2.1.7. Tinkamos mikrobiniam kuro elementui apkrovos nustatymas potenciostatu	29
2.1.8. Mikroorganizmų paruošimas skenuojamajai elektronų mikroskopijai	29
2.1.9. Nitrito jonų koncentracijos kiekio nustatymas.....	29
2.1.10. Mikrobinio kuro elemento poveikimas natrio nitritu.....	30
2.2. Tyrimų rezultatai ir jų aptarimas	30
2.2.1. MKE elektrolitų tekėjimą užtikrinančių peristaltinių siurblių debitai.....	31
2.2.2. Tinkamos mikrobinio kuro elemento apkrovos parinkimas.....	33
2.2.3. Mikrobinių kuro elementų darbo režimų nustatymo rezultatai	35
2.2.4. Mikrobinio kuro elemento įtampos priklausomybė nuo temperatūros ir anolito oksidacijos- redukcijos potencialo.....	36
2.2.5. Nitrito jonų koncentracijos įtaka mikrobinio kuro elemento įtampai	38
2.2.6. Egzoelektrogenų veikimo principai terpėje su nitrito jonais.....	48
2.2.7. Skenuojamosios elektroninės mikroskopijos duomenų analizės rezultatai.....	50
3. Rekomendacijos.....	52
4. Darbuotojų sauga ir sveikata	55
4.1. Profesinės rizikos veiksnių analizė.....	55
4.2. Pavoingos cheminės medžiagos	55
Išvados	59
Literatūros sąrašas	60
Priedai.....	64
1 priedas. Moksliniai pasiekimai.....	64

Lentelių sąrašas

1.1 lentelė. Skirtingų MKC anodams naudojamų medžiagų pranašumai ir trūkumai [8].....	14
1.2 lentelė. MKE naudojamos membranos ir jų charakteristikos ir savybės [10].....	15
2.1 lentelė. Modelinių nuotekų užterštų nitrito jonais tirpalų sudėtys	30
2.2 lentelė. Peristaltinių siurblių debito matavimo rezultatai.....	32
2.3 lentelė. Nustatomas peristaltinių siurblių rotorius sukimosi greitis reikiamam debitui gauti ...	33
4.1 lentelė. Naudotų pavojingų cheminių medžiagų ženklavimas, pavojingumo ir atsargumo frazės ir priešgaisrinės priemonės	56

Paveikslų sąrašas

1.1 pav. Dviejų skyrių mikrobinis kuro elementas, kuriame kaip substratas yra naudojama gliukozė [5]	12
1.2 pav. Porų ir kanalų struktūra jonomerinėse membranose [11]	15
1.3 pav. Tiesioginė elektronų pernaša (TEP) ir elektronų pernaša mediatoriais (EPM) [20].....	17
1.4 pav. Trijų pakopų MKE jutiklių sistemos BDS, substrato ir toksinių medžiagų atpažinimo grafinė forma [33].....	20
1.5 pav. MKE jutiklio, sukurto nustatyti vandenilio peroksidadą, schema [34].....	21
1.6 pav. Popieriaus pagrindu sukurto jutiklio sujungimo schema (a), konstrukcija, grafinė veikimo reprezentacija (b), jutiklis (c), [35].....	22
1.7 pav. MKE jutiklio BDS ir toksiškumo testų rezultatai, naudojant įvairių kultūrų mikroorganizmus ir <i>Shewanella loihica</i> PV-4 atmainos bakterijas [36]	22
1.8 pav. Potencialo ir srovės stiprio pokyčių priklausomybė nuo toksinų poveikio, veikiant MKE skirtingais darbo režimais: pastovios varžos (PV) ir pastovaus potencialo (PP) [37].....	23
1.9 pav. LPMKE: jutiklis (a), katodas ir anodas (b), konstrukcinės detalės (c) [38].....	24
2.1 pav. MKE principinė schema: 1 – MKE puselemenčių korpusai, 2 – grafito veltinio elektrodai, 3 – PVC tinklelio tarpikliai, 4 – katijonams laidi membrana.	26
2.2 pav. <i>Pico Technology DRDAQ</i> (a) ir <i>TC-08</i> (b) duomenų kaupimo prietaisai	27
2.3 pav. Azoderinimo reakcija tarp 4-aminobenzensulfonamidas ir <i>N</i> -(1-naftil)-1,2-diaminoetano dalyvaujant nitrito jonams, susidarant raudonos spalvos dažui.....	29
2.4 pav. Kalibracinė kreivė, skirta apskaičiuoti nitrito jonų koncentracijai pagal išmatuotą šviesos sugertį (absorbaciją) esant 540 nm bangos ilgiui ir 10 mm analizuojamo tirpalo sluoksnio storiumi... 30	
2.5 pav. Eksperimentuose naudotos MKE ir kitos įrangos (MKE sistemos) principinė schema. S-1, S-2, S-3, S-4 peristaltiniai siurbliai, ORP oksidacijos-redukcijos potencialo jutiklis, T-1 aplinkos temperatūra, T-2 terpės temperatūra, R-1 920 Ω varža, R-2 80 Ω varža, V-1 ir V-2 vienos krypties ventiliai, V-3, V-4, V-5 triegiai ventiliai.....	31
2.6 pav. Siurblių debito priklausomybė nuo apsisukimų greičio	33
2.7 pav. 1MKE apkrovos režimų testavimas potenciostatu	34
2.8 pav. 2MKE apkrovos režimų testavimas potenciostatu	34
2.9 pav. Recirkuliacijos režimu veikiančios MKE įtampos matavimų rezultatai prie skirtingų tekėjimo greičių	35
2.10 pav. Pratekėjimo režimu veikiančios MKE įtampos matavimų rezultatai prie skirtingų tekėjimo greičių.....	35
2.11 pav. Natrio acetato koncentracijos įtaka srovės įtampai 1MKE	36
2.12 pav. Viso eksperimento metu nustatytos aplinkos ir terpės temperatūros	37
2.13 pav. Įtampos įtaka nuo terpės temperatūros.....	37
2.14 pav. Osidacijos – redukcijos potencialo priklausomybė nuo įtampos	38
2.15 pav. 1MKE įtampos kitimas laike esant skirtingam modelinių nuotekų-anolito, turinčio 3 mg/dm ³ natrio acetato ir 1 mg/dm ³ nitrito jonų, tekėjimo pro MKE anodinį puselementą debitui: A – 1,5 cm ³ /min , B – 6 cm ³ /min greitis, C – 12 cm ³ /min. Raudonai pažymėta grafiko dalis žymi natrio nitrito poveikio trukmę.	39
2.16 pav. 1MKE ir 2MKE įtampų kitimas laike paveikus juos 8 min (sritis pažymėta raudonai) modelinėmis nuotekomis, užterštomis nitrito jonais (NO ₂ ⁻ koncentracija 0,1 mg/dm ³)	40

2.17 pav. Nitrito jonų koncentracijos pasiskirstymas iš 1MKE (kairėje) ir 2MKE (dešinėje) ištekančiame anolite, kai įtekančios modelinės nuotekos-anolitas užterštas nitrito jonais (NO_2^- koncentracija $0,1 \text{ mg/dm}^3$; bandinio tūris 40 cm^3)	41
2.18 pav. 1MKE ir 2MKE įtampų kitimas laike paveikus juos 8 min (sritis pažymėta raudonai) modelinėmis nuotekomis, užterštomis nitrito jonais (NO_2^- koncentracija 1 mg/dm^3)	42
2.19 pav. Nitrito jonų koncentracijos pasiskirstymas iš 1MKE (kairėje) ir 2MKE (dešinėje) ištekančiame anolite, kai įtekančios modelinės nuotekos-anolitas užterštas nitrito jonais (NO_2^- koncentracija 1 mg/dm^3 ; bandinio tūris 40 cm^3)	42
2.20 pav. 1MKE ir 2MKE įtampų kitimas laike paveikus juos 8 min (sritis pažymėta raudonai) modelinėmis nuotekomis, užterštomis nitrito jonais (NO_2^- koncentracija 10 mg/dm^3)	43
2.21 pav. Nitrito jonų koncentracijos pasiskirstymas iš 1MKE (kairėje) ir 2MKE (dešinėje) ištekančiame anolite, kai įtekančios modelinės nuotekos-anolitas užterštas nitrito jonais (NO_2^- koncentracija 10 mg/dm^3 ; bandinio tūris 40 cm^3)	44
2.22 pav. 1MKE ir 2MKE įtampų kitimas laike paveikus juos 8 min (sritis pažymėta raudonai) modelinėmis nuotekomis, užterštomis nitrito jonais (NO_2^- koncentracija 100 mg/dm^3)	45
2.23 pav. Nitrito jonų koncentracijos pasiskirstymas iš 1MKE (kairėje) ir 2MKE (dešinėje) ištekančiame anolite, kai įtekančios modelinės nuotekos-anolitas užterštas nitrito jonais (NO_2^- koncentracija 100 mg/dm^3 ; bandinio tūris 40 cm^3)	45
2.24 pav. 1MKE ir 2MKE įtampų kitimas laike paveikus juos 8 min (sritis pažymėta raudonai) modelinėmis nuotekomis, užterštomis nitrito jonais (NO_2^- koncentracija 1000 mg/dm^3)	46
2.25 pav. Nitrito jonų koncentracijos pasiskirstymas iš 1MKE (kairėje) ir 2MKE (dešinėje) ištekančiame anolite, kai įtekančios modelinės nuotekos-anolitas užterštas nitrito jonais (NO_2^- koncentracija 1000 mg/dm^3 ; bandinio tūris 40 cm^3)	47
2.26 pav. 1MKE (kairėje) ir 2MKE (dešinėje) įtampos kritimo priklausomybė nuo nitrito jonų koncentracijos modelinėse nuotekose	47
2.27 pav. Vienu metu vykstantys elektros įtampos gavimo, skaidant natrio acetatą ir denitrifikacijos procesai [47]	48
2.28 pav. MKE įtampos kitimas laike paveikus jį 8 min (sritis pažymėta raudonai) modelinėmis nuotekomis, užterštomis nitrito jonais (NO_2^- koncentracija 100 mg/dm^3). Sritis 1 ir 3 – procesai susiję su organinės medžiagos skaidymu oksidacijos procesų metu; sritis 2 – denitrifikacijos procesas. ...	49
2.29 pav. MKE įtampos kitimas laike paveikus jį 1 val. (sritis pažymėta raudonai) modelinėmis nuotekomis, užterštomis nitrito jonais (NO_2^- koncentracija 100 mg/dm^3). Sritis 1 ir 3 – procesai susiję su organinės medžiagos skaidymu oksidacijos procesų metu; sritis 2 – denitrifikacijos procesas. ...	50
2.30 pav. 1MKE ir 2MKE naudotų grafito veltinių elektrodų (anodų ir katodų) SEM nuotraukos (100, 1000 ir 5000 kartų didinimas)	50
2.31 pav. 1MKE mišrių bakterijų bandinio SEM nuotraukos (7000 ir 10000 kartų didinimas).....	51
2.32 pav. 2MKE <i>S. putrefaciens</i> bakterijų rūšies bandinio SEM nuotraukos (5000 ir 7000 kartų didinimas).....	51
3.1 pav. Jutiklio sistemos, paremtos MKE veikimo principu atpažinti nitrito jonus, principinė schema	52
3.2 pav. Principinė vandens valymo įrenginių schema, su jutiklio integracijos vieta	54

Įvadas

Mikroorganizmų geba generuoti elektros srovę buvo tyrinėta jau 1911 metais Jungtinėje Karalystėje M.C. Poterio (angl. M.C. Potter). Šis mokslininkas tyrinėjo *Saccharomyces cerevisiae* geba sukurti elektros srovę. Vėliau, rusų kilmės amerikiečių mokslininkas B. Koenas (angl. B. Cohen) sukūrė veikiantį puselementį, paremtą mikroorganizmų gebėjimu generuoti elektros srovę. Pastaruosius keturis dešimtmečius mikrobiniai kuro elementai (MKE) yra vis dažniau tyrinėjami, dėl šios technologijos plataus pritaikymo galimybių. XX a. MKE buvo aktyviai tyrinėjamas mokslininkės L. Benetos (L. Bennetto) ir jos kolegų, kurių moksliniai darbai sukūrė naują susidomėjimą mikrobiniiais kuro elementais. Ypač ši technologija buvo pradėta vystyti XXI a., bandant sukurti atsinaujinančių energijos šaltinių prietaisus [1].

Verta paminėti, kad MKE galima pritaikyti ne vien kaip alternatyvų energijos šaltinį ateityje, bet ir dabar, tiriant elektronų pernašos mechanizmus, sąsajas tarp mikrobus ir cheminių medžiagų. Tokiu būdu išvelgiama galimybė sukurti mikrobinių kuro elementų sistemas, kurios gali veikti kaip bioelektrocheminių jutikliai.

Viena iš bioelektrocheminių jutiklių panaudojimo sričių yra nuotekų vandenų kokybinių parametru stebėjimas. Dabar įvertinti įvairius kokybinius vandens parametrus yra naudojami įvairūs fizikocheminiai metodai ir jutikliai paremti jų veikimu. Tačiau nitritų jonų analizei atlikti yra naudojami jautrūs ir tikslūs metodai, kurie gali būti atliekami tik laboratorijose. Taigi, yra pastebima, kad norint gauti tikrą gyvų organizmų atsaką į vandenyje esančias chemines medžiagas, realiu laiku, kaip realaus laiko stebėjimo sistemą gali būti naudojami bioelektrocheminių jutikliai, paremti MKE veikimu.

Šiame darbe siekiama remiantis technologinėmis prielaidomis sukurti bioelektrocheminį jutiklį MKE pagrindu ir jį panaudoti nuotekų vandenyje ištirpusių nitritų koncentracijos stebėjimui.

Darbo tikslas: Sukonstruoti mikrobinių kuro elemento pagrindu veikiantį bioelektrocheminį jutiklį ir ištirti jo panaudojimo galimybes nustatant nitrito jonus ir jų kiekį nuotekų vandenyse.

Darbo uždaviniai:

1. Sukonstruoti bioelektrocheminio jutiklio sistemą, kurios veikimas būtų paremtas mikrobinių kuro elemento veikimo principu.
2. Ištirti mikroorganizmų rūšių, anolito tekėjimo greičių, pratekėjimo režimų, apkrovos, maistinių medžiagų koncentracijos mikrobiniame kuro elemente įtaką generuojamai įtampai.
3. Vykdyti nuolatinius įtampos, oksidacijos-redukcijos potencialo ir temperatūros matavimus, naudojant skaitmeninius duomenų kaupimo prietaisus.
4. Nustatyti MKE jutiklio atsaką į skirtingas nitrito jonų koncentracijas, remiantis įtampos ir kolorimetrijos matavimais.

1. Literatūros apžvalga

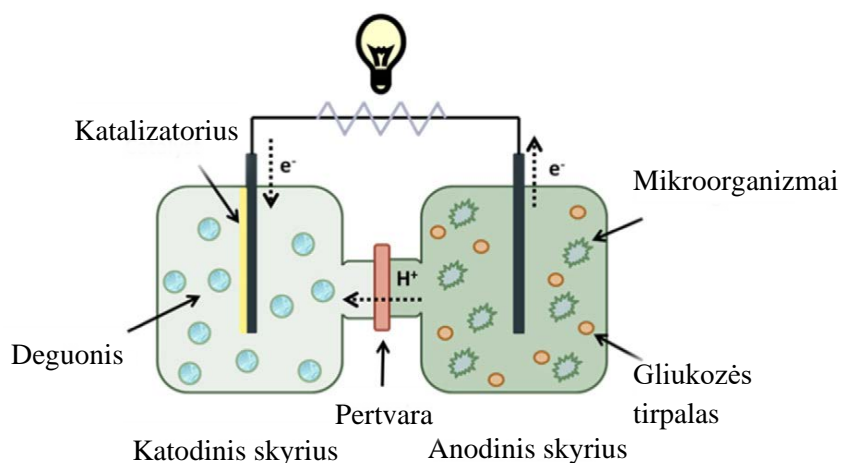
1.1. Įvadas į mikrobinius kuro elementus

Mikrobiniai kuro elementai (MKE), dėl juose esančių mikroorganizmų vykdomų specifinių gyvybinių procesų yra plataus pritaikomumo įrenginiai, generuojantys elektros srovę [2]. MKE sulaukė didelio mokslinio susidomėjimo prieš keturis dešimtmečius, nuo tada mokslinių publikacijų sparčiai daugėja. Tyrėjai per pastaruosius metus analizavo tiek sudedamąsias įrenginių dalis ir jų tarpusavio sąveiką, tiek aiškinosi biologinių procesų eigą ir mikroorganizmų svarbą šiuose įrenginiuose [2,3].

Šiuose bioelektrocheminiuose įrenginiuose organinių medžiagų oksidaciją vykdo specialūs mikroorganizmai, galintys generuoti elektros srovę, vadinami egzoelektrogenais. Proceso metu, šie mikroorganizmai perduoda elektronus anodui, taip sudarydami prielaidą elektros srovei tekėti elektros grandine [2,3].

1.1.1. Mikrobinių kuro elementų konstrukcija

MKE galima sutikti įvairių formų ir konfigūracijų. Priklausomai nuo paskirties šie elementai gali būti projektuojami įvairaus dydžio. Elektrodai gali būti projektuojami vienoje sekcijoje (skyrius) arba atskirose. Jeigu MKE yra sudaryta iš vienos sekcijos, abu elektrodai gali būti perskirti membrana, kurios cheminė struktūra ir fizinė forma gali skirtis. 1.1 paveiksle matomas MKE, sudarytas iš dviejų skyrių, perskirtų membrana. Mikroorganizmai, esantys arčiau anodo, naudoja ištirpusias organines medžiagas. Skaidymo metu mikroorganizmai kaip pašalinę medžiagą išskiria elektronus, kuriuos atiduoda anodui. Elektronai judėdami link katodo, sukuria elektros srovę, kurią galima išmatuoti, nustatant MKE efektyvumą. Sekcijoje, kurioje yra katodas, ištirpęs terpėje deguonis jungiasi su vandenilio jonais, sudarydami vandens molekules, šiame procese yra panaudojami elektronai, judantys elektros grandine iš anodo į katodą [4].



1.1 pav. Dviejų skyrių mikrobinis kuro elementas, kuriame kaip substratas yra naudojama gliukozė [5]

Elektronai elektros grandine gali judėti keliais būdais: mikroorganizmų sienelės paviršiuje esančiais baltymų pernešėjais, kurie tiesiogiai perduoda elektronus, arba mediatoriais, kurie oksidacijos-redukcijos procesų metu gali perduoti elektronus iš mikrobus į anodą. Antruoju metodu naudojami junginiai turi pasižymėti redukcinėmis savybėmis, jie gali susidaryti natūraliai kaip antriniai metaboliniai junginiai, arba gali būti pridėti papildomai [3,4,5].

1.1.2. Mikrobiniame kuro elemente naudojamų elektrodų tipai ir konstrukcija

Matuojama elektros srovė juda išorine elektros grandine iš anodo į katodą. Tarp katodo ir anodo turi būti sudarytas didelis potencialų skirtumas. Šis skirtumas dažnai yra sudaromas katodo skyriuje prisotinant terpę oro deguonimi. Katodai gali būti pagaminti iš korozijai atsparių medžiagų (taurieji metalai, anglies junginiai). Dėl tirpale esančios deguonies, katode vyksta redukcijos procesai, kurių metu susidaro vanduo. Priklausimai nuo MKE konstrukcijos susidaręs vanduo yra pernešamas per pusiau laidžią membraną link anodo [3]. Dauguma naudojamų katodų MKE yra oro arba skystos terpės pagrindu. Mikrobiniuose kuro elementuose dažniausiai yra naudojami dviejų konfigūracijų katodai:

1. panardinti tirpale;
2. turintys tiesioginį ryšį su oru [4].

Pirmojo tipo mikrobiniuose kuro elementuose, ant katodų paviršiaus vyksta ištirpusio deguonies redukcija. Dėl šios priežasties katoduose susidaro limituojančios stadijos, nes tirpaluose kambario temperatūroje, normaliomis sąlygomis deguonies ištirpsta apie 6 mg/dm^3 . Be to, norint palaikyti deguonies kiekį tirpale yra reikalingas nuolatinis deguonies papildymas su oro pompa, kuri tuo pačiu maišytų tirpalą. Taigi MKE su panardintais katodais tirpale yra sudėtingesnės konfigūracijos ir mažiau efektyvūs, dėl reikiamo papildomo išorinio energijos šaltinio oro pompoms [3, 4].

Antrojo tipo katodai turi tiesioginį ryšį su oro deguonimi. Šios konfigūracijos MKE yra paprastesni, taip pat jiems nėra reikalingas papildomas katodo aeravimas. Tačiau šių elektrodų veikimui yra būtina terpė, kuri sudrėkintų elektrodą, nes oro deguonies redukcijai yra reikalinga jonų migracija katalizatoriaus sluoksnyje. Be to, veikimo metu, dėl didelio viršslėgio, susidarančio anolito skyriuje į katodą gali prasiskverbti organinė terpė, tokiu būdu sumažinant MKE efektyvumą. Šio tipo katodų dizaine, dažnai naudojamos perfluorinto jonometro tipo membranos, kurios yra laidžios tik specifikiems jonams. Šiomis dienomis šią palyginti brangią medžiagą bandoma pakeisti kitomis, pigesnėmis [6].

Katalizatoriai MKE yra gaminami iš įvairių medžiagų:

1. anglies pagrindu pagamintų;
2. kompozitinių medžiagų;
3. netauriųjų metalų;
4. tauriųjų metalų.

MKE katodinio puselemenčio konfigūracija, katodo forma ir jo papildomas apdirbimas gali būti įvairūs, priklausomai nuo šio tipo kuro elemento atliekamos funkcijos. Redukcinės reakcijos vykstančios ant katodo paviršiaus yra viena iš svarbesnių mikrobiniame kuro elemente vykstančių procesų, nuo kurių priklauso generuojamos srovės dydis [4, 6].

Mikrobiniuose kuro elementuose naudojami anodai dažnai gaminami iš anglies pagrindu pagamintų medžiagų, metalų, metalų oksidų, taip pat kompozitinių medžiagų [7]. Anglies pagrindu pagamintos medžiagos yra patrauklios tuo, kad pasižymi geru biologiniu suderinamumu, cheminiu stabilumu, pakankamu elektriniu laidumu ir yra ganėtinai pigios. Anodų, pagamintų iš anglies medžiagų, paviršius gali būti lygus (pvz.: anglies audinys arba tam tikras popieriaus pluoštas), suspaustos formos (pvz.: anglies granuliu forma) arba šepečio (pvz.: anglies pluošto sruogų). Šio tipo anodai gali būti įvairiai modifikuojami, didinant MKE efektyvumą [8]. 1.1 lentelėje yra pateikiamos dažniausiai naudojamos anodui gaminti medžiagos.

1.1 lentelė. Skirtingų MKC anodams naudojamų medžiagų pranašumai ir trūkumai [8]

Anodo medžiaga	Panašumas	Trūkumas
Plienas	Didelis laidumas, pigi, lengvai gaunama	Mažas paviršiaus plotas, stiprios antibakterinės savybės, korozija
Anglies strypas	Didelis cheminis stabilumas ir laidumas, pigi, lengvai gaunama	Mažas paviršiaus plotas
Anglies šepetys	Didelis paviršiaus plotas ir lengva konstrukcija	MKE anodo skyriuje gali sumažėti maistinės terpės pratekėjimas
Anglies audinys	Didelis paviršiaus plotas	Brangi
Anglies popierius	Lengvai prijungiami kontaktai	Trapus
Anglies veltinis	Didelis paviršiaus plotas	Didelė varža
Sukietinta anglies kempinė (ang. RVC)	Didelis laidumas	Trapi, didelė varža

Kita medžiagų grupė, kuri yra dažnai naudojama anodams gaminti yra metalai ir jų oksidai. Lyginant su anglies pagrindu pagamintais anodais, jie turi vieną didelį pranašumą, metalai pasižymi didesniu elektriniu laidumu, nei anglinės medžiagos. Tačiau MKE konstrukcinės dalys turi veikti didelės drėgmės sąlygomis. Todėl pasirinkti metalai turi būti atsparūs korozijai, dėl sudaromų oksidų plėvelių. Anodai dažnai yra gaminami iš nerūdijančio plieno arba titano. Be to, anodai pagaminti iš metalo pasižymi lygiu paviršiumi. Dėl šios priežasties naudojamos bakterijos negali kolonizuotis ant tokių medžiagų paviršiaus. Metalų paviršiai dažnai yra modifikuojami, naudojamos kompozitinės medžiagos, pagerinti adhesyvines medžiagų savybes. Be paminėtų medžiagų vis dažniau bandoma naudoti elektrai laidžius polimerus arba polimerų ir metalų kompozitus MKE anodų gamyboje. Viena iš tokių medžiagų yra polianilino ir platinos kompozitas, pasižymintis biologiniu suderinamumu ir stabilumu įvairiose terpėse [2, 8, 9].

Anodai pagaminti iš metalų arba anglies junginių gali būti modifikuojami. Po fizinio arba cheminio apdirbimo, yra dažnai prijungiamos karboksilinės funkcinės grupės, kurios gali sudaryti stiprius vandenilinius ryšius su peptidinėmis grandinėmis, esančiomis bakterijų citochromoje, taip pagerinant elektronų pernešimą tarp mikororganizmų ir anodinių medžiagų [8, 9].

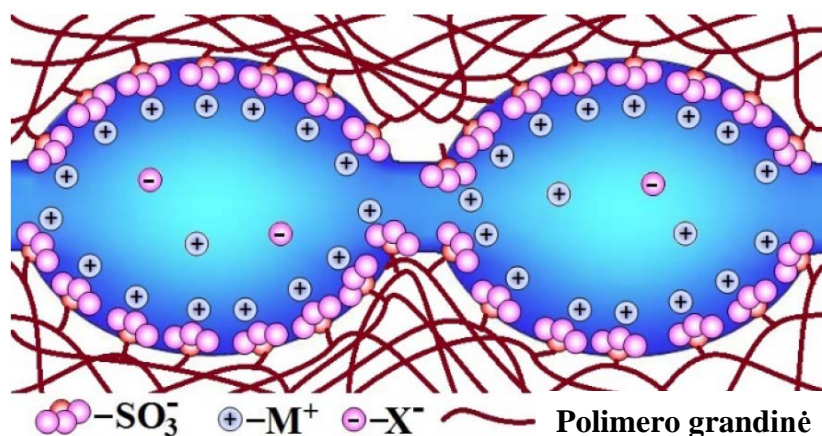
1.1.3. Mikrobiniuose kuro elementuose naudojamos membranos

Membranos atskiria MKE anodinių ir katodinių puselementų ir juose esančius dažniausiai skirtingos sudėties elektrolitus, kad tarp jų nevyktų reakcijos, iš katodo į anodą nepatektų deguonis, o tarp dviejų elektrodų vyktų tik selektyvus jonų judėjimas. Daugiausiai mikrobiniuose kuro elementuose yra panaudojamos jonų selektyvios membranos. MKE membranos skirstomos į:

1. katijonams laidžios membranos (KLM);
2. anijonams laidžios membranos (ALM);
3. polimerų arba kompozitinės membranos [10].

Jonams selektyvios arba jonomerinės membranos gaunamos iš lanksčių oligomerų, juos jungiant į ilgas grandis – polimerus. Dažniausiai naudojamuose monomeruose yra alifatinės, ciklinės ir aromatintės dalys, prie kurių yra prijungtos hidrocarbonatinės arba perfluorintos grupės (pvz.: $-SO_3H$, $-PO_3H$, $-COOH$, $-NH_3OH$). Šio tipo membranos gali būti panaudojamos tyrimams laboratorijose ir įvairiose pramonės šakose. Jonams selektyvios membranos yra skirstomos, pagal įvairius parametrus. Šio tipo membranos gali būti skirtomis į homogenines (sudarytas iš vienos rūšies

polimero polimero) ir heterogeninės (sudarytos iš kelių rūšių polimerų ir (arba) kompozitinių medžiagų) [11].



1.2 pav.. Porų ir kanalų struktūra jonomerinėse membranose [11]

1.2 paveiksle yra pateiktos jonų membranos poros ir jose esantys kanalai. Kaip ir buvo minėta jonomerinės membranos yra pagamintos iš hidrofobinio polimero. Dėl esančių polimerų paviršiuje išsidėsčiusių hidrofilinių grupių yra sudaromas atitinkamas krūvis. Šiuo atveju yra pateikta SO_3^- grupė, kuri sudaro neigiamą krūvį kanalų paviršiuje, tokiu būdu leidžiant anijonams judėti per membraną [11]. Naudojamų MKE membranų pavyzdžiai pateikti 1.2 lentelėje.

1.2 lentelė. MKE naudojamos membranos ir jų charakteristikos ir savybės [10]

Membranos tipas	Charakteristika	Savybės
Perfluorinto jonometro membranos	Nafion®, GoreSelect®, homogeniškos, pagrindas pagamintas iš PTFE	Membranos stabilios redukuojančioje ir oksiduojančioje aplinkoje, geras cheminis ir mechaninis atsparumas, ilgas darbo laikas (iki 60000 h)
Ne iki galo fluorinto jonometro membranos	Fluorokarbono bazės ir hidrokarbono arba aromatinių junginių šoninės grandinės, kurios gali būti modifikuojamos, dažnai randami ETFE arba PVDF-stireno kopolimerai	Didelis laidumas, bet membranos nėra tokios atsparios kaip perfluorinto jonometro
	Ballard BAM®, arba panašūs kopolimerai, kurių pagrindą sudaro trifluorstirenas	Pigesnė alternatyva Nafion® katijonams selektyviai membranai, ilgas darbo laikas
Nefluorinto jonometro membranos	Hidrokarbono pagrindo membranos, modifikuotos su protoninėmis grupėmis, tokie kaip PS-DVB kopolimerai	Mechaniškai atsparios, bet nėra atsparios cheminiam ir terminiam poveikiui, prastas laidumas, pastebimas didelis membranų brinkimas
	Sulfonuota stireno/etileno-butileno/stireno membrana	Geras protonų laidumas, pigumas
	Homogeninė iš dalies sulfoninta, polieterketono pagindu pagaminta membrana	Geras mechaninis ir cheminis atsparumas
Sulfoninta (poliarizuota) aromatinę bazę turinčios membranos	Victrex® kovalentiniu būdu susietas polimeras	Geras mechaninis, cheminis ir terminis atsparumas, geras laidumas

Membranos tipas	Charakteristika	Savybės
Organinių arba neorganinių kompozitų membranos	Jonomero ir neorganinio kompozito derinys, kaip Nafion®/SiO ₂ arba Nafion®/ZnO ₂	Geras laidumas
Neorganinės membranos	Nanoporinė membrana su imobilizuota rūgštimi ir polimeru kaip rišikliu, pvz.: SiO ₂ /PVDF/sieros rūgštis	Pigumas, geras laidumas

1.2. Mikrobiniuose kuro elementuose naudojami mikroorganizmai

Iš visų mikroorganizmų, bakterijos yra dažniausiai panaudojamos MKE generuoti elektros srovei. Anode, baterijos oksidacijos procesų metu, kaip pašalinį reakcijos produktą gali išskirti elektronus. Tačiau tik nedidelė dalis bakterijų šiuos elektronus gali tiesiogiai perduoti anodui, be papildomų cheminių junginių – mediatorių, kurie oksidacijos-redukcijos procesu metu gali pernešti elektronus iš bakterijų į anodą. Dažniausiai proteobakterijų tipui priklausančios bakterijos gali be mediatorių perduoti elektronus į anodą. Tokios rūšies bakterijos ir kiti galintys generuoti elektros srovę mikroorganizmai yra dažnai vadinami egzoelektrogenais [13].

Egzoelektrogenai gali skaidyti įvairius organinius ir neorganinius junginius, taip sudarydami elektros srovę. Dažnai yra naudojama gliukozė, taip pat acetatas, laktatas. Pastaraisiais metais, kaip organinį šaltinį bandoma naudoti labiau sudėtingesnius junginius ir jų mišinius. Tokie industriniai mišiniai kaip nuotekų vanduo gali būti panaudojamas kaip substratas [14, 15]. Dažnai mikrobiniuose kuro elementuose, dėl praktinių priežasčių, yra naudojamos gyvos įvairių mikroorganizmų kultūros, kaip aktyvus dumblas. Dažniausiai MKE randama šių tipų bakterijų:

1. *δ*-Proteobakterijų tipo (50-90 %);
2. *Cytophagales* tipo (iki 33 %);
3. *Firmicutes* tipo (11 %);
4. *γ*-Proteobakterijų tipo (9-10 %) [16].

Tačiau verta paminėti, kad nemažoje dalyje mokslinių darbų yra naudojamos vienos rūšies bakterijos. Abu kultivavimo ir bakterijų pritaikymo būdai turi teigiamų ir neigiamų aspektų.

Pagrindinė priežastis, dėl kurios yra naudojama įvairių mikroorganizmų kultūra, yra jos kultivavimo paprastumas, nes tokius mikroorganizmus galima lengvai išgauti iš vandens valymo stočių, ar netgi iš gamtos. Tačiau MKE naudojant mišrią mikroorganizmų kultūrą, gautus rezultatus yra sudėtinga interpretuoti, dėl įvairių cheminių reakcijų vykstančių bakterijų viduje ir tarp skirtingų rūšių bakterijų išorėje. Vis dėl to yra pastebima, kad kultivuojant MKE įvairių mikroorganizmų kultūrą, kuro elementai pasižymi geresnėmis elektros srovės generavimo galimybėmis, negu MKE, kuriose yra naudojamos vienos rūšies mikroorganizmų kultūros [17].

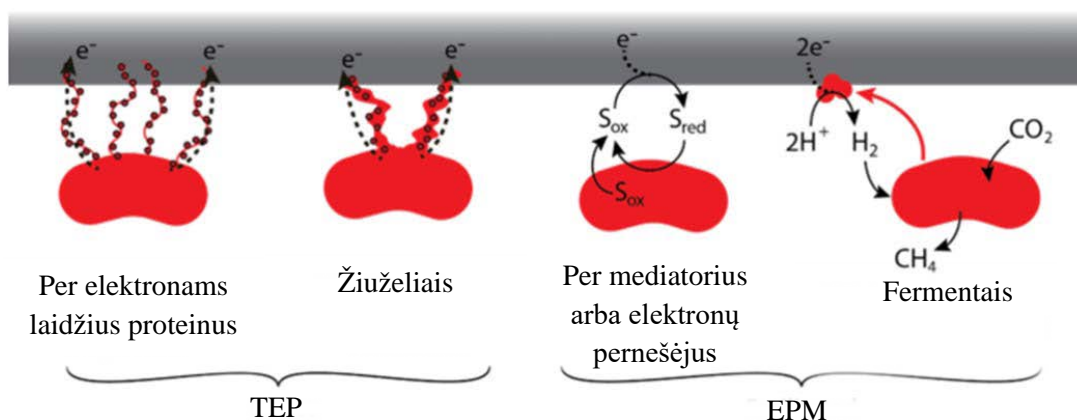
Kuro elementuose, kuriuose yra naudojamos vienos rūšies bakterijos, analizuojant mikroorganizmų viduje vykstančius cheminius pakitimus, galima MKE pritaikyti ir optimizuoti specifiniam technologiniam panaudojimui pvz.: generuoti didesnę elektros tankį, atpažinti arba pašalinti specifinius toksinius junginius. Tačiau pritaikomi mikrobiologiniai dauginimo metodai yra daug sudėtingesni nei naudojant mišrią mikroorganizmų kultūrą, nes kultivuojant vienos rūšies mikroorganizmų yra ypatingai svarbu sudaryti optimalias sąlygas, kad į vienos rūšies bakterijų kultūrą nebūtų įsivesta kitų mikroorganizmų [17,18].

1.2.1. Bioplėvelių morfologija ir jų įtaka elektronų pernašai

Dažniausiai elektrą generuojantys mikrobai ant elektrodų paviršiaus sudaro bioplėvelę (biocenozę) – iš mikroorganizmų sudaryta bendrija, kuri prisitvirtina prie įvairių paviršių. Nuo bioplėvelės masės ir paviršiaus savybių, prie kurio ji prisitvirtinusi, priklausys MKE efektyvumas. Biologinės plėvelės gali būti sudarytos iš vienos arba kelių rūšių mikroorganizmų. Tyrimų metu nustatyta, kad hidrofiliniai ir teigiamai įkrauti paviršiai yra tinkamesni bakterijų kultivavimui ir bioplėvelių sudarymui. Vienas iš pagrindinių parametrų apibūdinančių bioplėvelę yra jos storis arba kitaip biomasė. Nustatyta, kad storesnės bioplėvelės, kurios būna apie 50 μm storio ir sudarytos iš daugelio sluoksnių, generuoja didesnę srovės tankį, nei plonos iš vieno sluoksnio sudarytos bioplėvelės. Tačiau verta paminėti, kad dėl per didelio bioplėvelės storio gali būti limituojama elektronų pernaša tarp elektrodų, mažinant MKE efektyvumą [13, 19].

1.2.2. Elektronų pernašos būdai mikrobiniuose kuro elementuose

Pagrindiniai du elektronų pernašos būdai mikrobiniuose kuro elementuose yra tiesioginė elektronų pernaša (TEP) ir elektronų pernaša su mediatorių pagalba (EPM) (1.3 paveikslas).



1.3 pav.. Tiesioginė elektronų pernaša (TEP) ir elektronų pernaša mediatoriais (EPM) [20]

Tiesioginės elektronų pernašos metu elektronai gali būti pernešami vienu iš kelių pagrindinių tipų:

1. per elektronams laidžius proteinus (pvz.: citochromas);
2. per žiuželius, kitaip įvardinamus kaip nanoplaukelius [20].

Be tiesioginio elektronų pernešimo, dažnai yra randamas elektronų pernešimas mediatoriais. Tokio proceso metu mikroorganizmai neturi galimybės pernešti elektronus vienu iš tiesioginio pernešimo kelių, dėl to yra naudojamas vienas iš keletos elektronų pernašos būdų mediatoriais:

1. natūraliai egzoelektrogenų išskiriamų mediatorių (tarpinės cheminės medžiagos) arba elektronų pernešėjų (flavinų, pocianino);
2. egzoelektrogenų išskiriamų fermentų (pvz.: hidrogenazių) [20].

Elektronų pernešimo efektyvumas yra tiesiogiai susijęs su aplinkoje randamomis medžiagomis (kofaktoriais): chinonais, hemais, geležies-sieros sandėliavimais ir vario jonais. Elektronų pernašos mechanizmai yra katalizuojami reduktoriais, kurie kaip ir minėta yra susikaupę bakterijų sienelių paviršiuje. Vienas iš pagrindinių elektronų pernašos mechanizmų yra tiesioginė elektronų pernaša. Bakterijos, kurios yra arti elektodo paviršiaus, elektrą perneša per citochromų kompleksą (Cyt-C). Tyrimų metu nustatyta, kad *G. sulfurreducens* naudoja šį mechanizmą pernešti elektrą tiek viduje, tiek išorėje [21]. Taip pat ši bakterija efektyviai anaerobiškai oksiduoja anglies junginius,

tokius kaip acetatas į vandenį ir anglies dioksidą, o gautus elektronus lengvai atiduoda įvairiems elektronų akceptoriams (metalų jonams, elementinei sierai arba fumaro rūgščiai). Šis mechanizmas yra tinkamas, kai bioplėvelė yra vieno sluoksnio. Jeigu bioplėvelė yra sudaryta iš kelių sluoksnių, dėl didelio susidariusios plėvelės storio gali sumažėti elektronų pernešimo efektyvumas tiesioginiu pernešimo būdu. Dėl šios priežasties elektronų pernešimas yra vykdomas tolimu elektronų pernešimo būdu – bakterijų žiuželiais. Šios bakterijų membranos dalys sudaro tankų tinklą, kuris pasižymi laidumu panašiu į metalų laidumą. Jeigu naudojamos bakterijos yra kelių rūšių, tuomet elektronai yra pernešami tiesioginiu skirtingų bakterijų rūšių pernašos metodu – citochromų kompleksu [21,22].

1.2.3. Bioelektrocheminiai procesai vyksantys anodiniame ir katodiniame skyriuje

Elektronų pernašą iš mikroorganizmų link anodo gali vykdyti keturiais būdais:

1. metabolitinio proceso tarpiniais produktais;
2. redokso mediatoriais;
3. konduktyviaja nanojungtimi (per žiuželius);
4. membranos paviršiuje esančius citochromus (baltymai, galintys perduoti elektronus) [23].

Pastaraisiais metais buvo atrasta mikroorganizmų, galinčių tiesiogiai perduoti elektronus, kuriems nereikalingi toksiški mediatoriai. Tokie mikroorganizmai (bakterijos): *Geobacter sp.*, *Shewanella sp.*, *Pseudomonas sp.*, *Arcobacter sp.*, *Clostridium sp.* ir t.t.. Atliktose tyrimuose buvo nustatyta, kad būtų suskaidomos visos organinės medžiagos randamas vandens valymo įrenginiuose yra reikalinga mikroorganizmų rūšių visuma, bet ne vienos rūšies bakterijos. Taigi, egzoelektrogenai galintys simbiotiškai gyvuoti tarpusavyje, gali skaidyti kompleksinius organinius junginius, kurių negalėtų pasisavinti vienos rūšies bakterijos [24].

MKE katuoduose metabolizmas gali vykdyti keliais būdais, priklausomai nuo katodo tipo. Kuro elementuose galima sutikti abiotinius katodus ir biokatodus. Abiotinio katodo veikimui reikalingas katalizatorius arba mediatorius, kurio paviršiuje galėtų vykti redukcijos procesai, taip pagreitinant MKE veikimo greitį. Pagal tyrimus platina yra viena iš geriausių medžiagų naudoti deguonies redukcijai. Tačiau šis metalas pasižymi toksiškumu, be to, kad yra brangus. Dėl šių priežasčių tyrėjai atliko bandymus su pereinamaisiais metalais ir jų oksidais, tarp kurių buvo mangano (IV) oksidas, švino oksidas. Atsižvelgiant į tyrimus vienas iš svarbiausių faktorių buvo deguonies redukcavimo galimybė, kuriai pasiekti katodai buvo sintetiniai ir modifikuojami įvairiais metodais [25].

Biokatodai, atsižvelgiant į procesus, vykstančius katodo paviršiuje, yra klasifikuojami į aerobinius ir anaerobinius. Galutinis elektronų akceptorius aerobiniame biokatode yra deguonis. Šio tipo biokatode yra reikalingi mediatoriai, kurie dažniausiai būna geležis arba manganas. Anaerobinių biokatodų atveju, jų pranašumas prieš kito tipo katodus yra difuzinis sluoksnis – protonų pernašos membranos, kurios eliminuoja deguonis kaupimąsi ant katodo paviršiaus ir redukcinių procesų vyksmą [26].

1.3. Mikrobinių kuro elementų veikimo principais paremti jutikliai ir jų panaudojimo sritys

Biologiniai jutikliai gali būti paremti įvairiais veikimo principais: laidumo, amperometriniu, potenciometriniu, voltmetrinu. Tačiau specifiskai mikrobiniuose kuro elementų veikimu paremti biologiniai jutikliai, elektros srovę generuoja mikroorganizmų pagalba [27]. Pakitus tiriamai aplinkai gaunami elektros srovės pokyčiai yra tiesiogiai susiję su egzoelektrogenų veikimu MKE tipo jutikliuose. Skirtingai negu MKE, kurie yra skirti generuoti elektros srovei, jutikliai, kurie yra paremti

tokių elementų veikimu yra kuriami sekti generuojamos įtampos ar galios pokyčiams. Kai kuriuose straipsniuose ši MKE pritaikymo sritis yra pateikiama, kaip viena iš perspektyviausių [28].

Dažnai MKE jutiklių konstrukcija yra labai panaši į elektrą generuojančių kuro elementų struktūrą. Viduje tokių elementų yra katodas ir anodas. Puselementyje su anodu yra sudaroma anaerobinė aplinka, kad egzoelektrogenai galėtų gyvuoti ir atlikti elektronų perdavimą. Kita vertus, katode yra sudaroma aerobinė aplinka, kurioje yra nepalankios sąlygos gyvuoti egzoelektrogenams. Priklausomai nuo konstrukcijos MKE gali turėti arba neturėti membranos. Sujungiant du elektrodus į grandinę yra atliekamas elektros srovės parametrų stebėjimas jutiklyje, gaunant rezultatus, kurie toliau analizuojami ir interpretuojami [29].

Dažnai tokiuose jutikliuose anodas yra pasitelkiamas kaip elementas, kuriuo yra pastebimi pokyčiai, nes nuo mikroorganizmų, kurie gyvuoja prie anodo priklausys pokyčiai elektros grandinėje. Įvairūs keliai, kuriais tokio tipo mikroorganizmai gali perduoti elektronus yra pateikti 3 skyriuje. Tokie procesai yra labai sudėtingi ir skirtingi, priklausomai nuo naudojamų mikroorganizmų tipų. Kitais atvejais jutiklio veikimas gali būti paremtas ir prie katodo vykstančiais pokyčiais.

MKE jutikliai gali būti pritaikomi įvairiose srityse. Galima išskirti keletą dažniausiai randamų sričių, kuriose šie jutikliai yra kuriami ir testuojami:

1. biologinio deguonies suvartojimo (BDS) testavimas;
2. toksiškų medžiagų atpažinimas;
3. mikrobino aktyvumo stebėjimas;
4. biokorozija sukeliančių biologinių plėvelių atpažinimas [30].

Tokie įrenginiai dažnai testuojami vandens valymo procesuose analizuoti įvairius metalų, organinius ar neorganinius toksinus, taip pat nustatyti bioplėvelių ar patogeninių organizmų susidarymą vandens valymo procesuose. Tarp visų sričių, vienos iš labiausiai tyrinėjamų yra BDS ir toksinų stebėjimo valymo įrenginiuose sistemos.

MKE jutiklių rodmenys tiesiogiai priklauso nuo substratų arba toksinų koncentracijos aplinkoje, kurioje jie dirba. Jeigu tokie įrenginiai yra kuriami sekti biocheminio deguonies suvartojimui vandenyje, tuomet srovės kitimas priklauso nuo vandenyje esančių maistinių medžiagų koncentracijos ir ištirpusio deguonies, kuris reikalingas biocheminiam organinių medžiagų oksidavimui, koncentracijos. Kita vertus, tiriamojame aplinkoje stebint toksines medžiagas, jutiklyje esantys mikroorganizmai yra nuodijami. Didėjant toksinų kiekiui, mažėja MKE generuojamos elektros srovė stipris, krenta MKE įtampa. Stebint šių parametrų vertes ir jų pokyčius galima spręsti apie tiriamos aplinkos užterštumą, pvz. taršos atsiradimą, sumažėjimą ar padidėjimą [31].

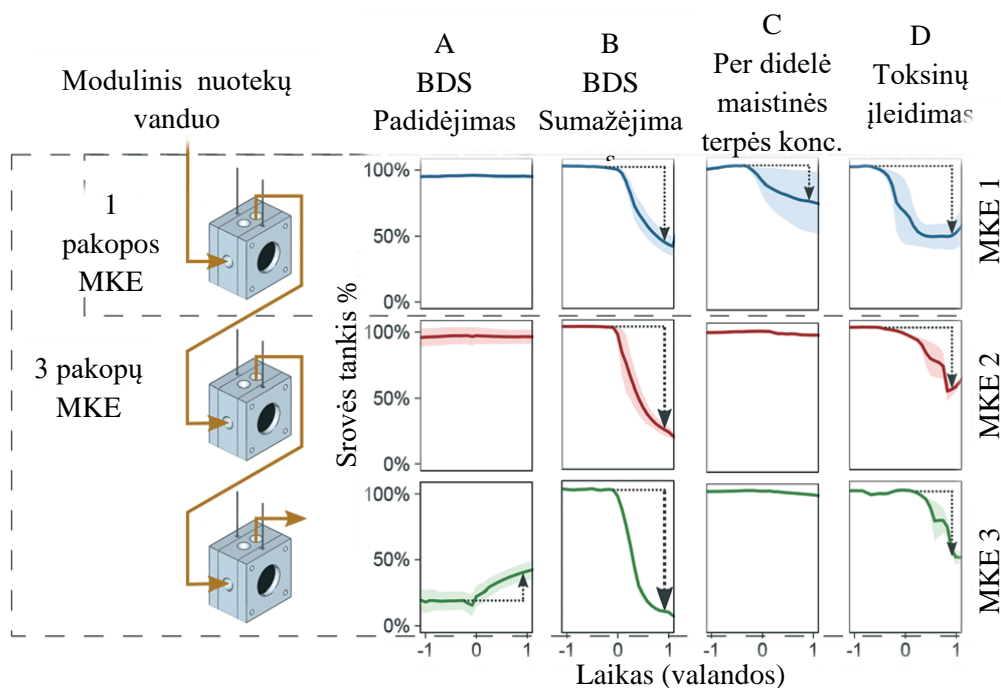
1.4. Mikrobinio kuro elementais paremtų jutiklių modifikacijos

Jau buvo minėta, kad mikrobiniai kuro elementai gali atlikti jutiklio funkcijas. Standartiškai tokio tipo jutikliai buvo naudojami BDS ir įvairių toksinų medžiagų stebėjimui. Tačiau yra pastebima įvairių limituojančių faktorių, kurie sumažina tokio tipo jutiklių panaudojimo ne laboratorinėse sąlygose galimybes.

Verta paminėti, kad įvairūs apribojantys faktoriai yra sumažinami pasitelkus įvairių kitų mokslų žinias. Naujausiuose darbuose yra pritaikomos inžinerijos, biologijos, chemijos žinios, kurios padeda surasti sprendimus pritaikant MKE jutiklius darbui įvairiose realiomis sąlygomis.

Dauguma MKE jutiklių yra kuriami veikti tam tikrose nuotekų sistemose, kur šie jutikliai galėtų gyvuoti. F. Ivars-Barceló ir jo bendraautorių apžvalginiame straipsnyje yra pastebima, kad miesto ar pramoninių nuotekų sistemų stebėseną yra viena iš perspektyviausių MKE jutiklių pritaikymo sričių. Šiame straipsnyje yra aprašyta, kad dauguma tyrimų rodo platų pritaikomumą sekti nuotekų vandens kokybės parametrus. BDS₅ testavimo metu galima aptikti nuo 2 iki 1280 mg/dm³ organinių medžiagų koncentracijas, kadmio ir švino junginius (jonus) galima aptikti esant jų koncentracijoms vandenyje nuo 0,1 iki 1 mg/dm³. Nikelio jonai aptinkami 0 – 88 mg/dm³ koncentracijų ribose [32].

M.W.A. Spurr ir bendraautorių straipsnyje yra aptariamas MKE jutiklio konstrukcijos modifikavimas. Šio eksperimento metu buvo sukurtas vieno skyriaus mikrobinis kuro elementas. Anodas ir katodas buvo pagaminti iš anglies audinio. Katodas buvo padengtas platinos sluoksniu, ir naudojamas kaip dujų difuzinis katodas. MKE veikė pastovios apkrovos režimu. Vieno skyriaus kuro elemento elektrodai buvo atskirti katijonus perskiriančia membrana *Fumapem F-930*. Tyrime buvo tirta trijų pakopų MKE jutiklių sistema. Pagrindinis tyrimo tikslas: atskirti toksiškumą nuo biocheminio deguonies kiekio trūkumo, nenaudojant papildomų išorinių įrenginių (1.4 paveikslas) [33].

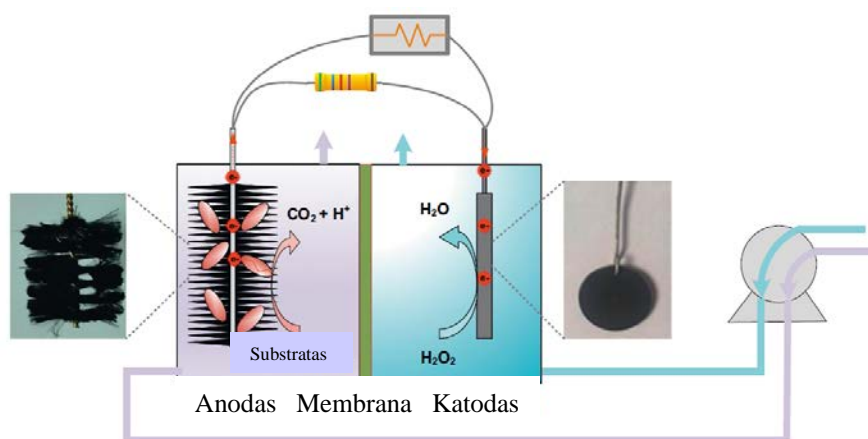


1.4 pav. Trijų pakopų MKE jutiklių sistemos BDS, substrato ir toksinių medžiagų atpažinimo grafinė forma [33]

Trijų pakopų MKE jutiklių sistemoje, pratekančiose modulinėse nuotekose, buvo atlikti tyrimai nustatyti BDS ir toksinių medžiagų įtaką srovės tankiui (A, B ir D grafikų stulpeliai, 1.4 paveikslas). Mokslininkams atlikusiems tyrimus pavyko nustatyti skirtumą tarp biocheminio deguonies suvartojimo sumažėjimo (padidėjimo) ir toksinių medžiagų įtakos srovės tankiui. Pagal gautus duomenis pastebėta, kad leidžiant modulinį nuotekų vandenį BDS sumažėjimas kiekvienoje pakopoje progresyviai padidino srovės tankio sumažėjimą (59%, 82% ir 94%, B stulpelis, 1.4 pav.), o BDS padidėjimas nesudarė didelės įtakos srovės tankiui (A stulpelis, 1.4 pav.). Tačiau paveikus modulinės vandens nuotekas toksine medžiaga (4-nitrofenoliu, koncentracija terpėje buvo 150 mg/dm³), pastebėta, kad visose trijose MKE pakopose buvo nustatytas panašus srovės tankio sumažėjimas (63%, 66% ir 74%, D stulpelis, 1.4 pav.) [33]. Šie rezultatai parodė, kaip keičiant MKE konfigūraciją

galima atskirti dviejų vienu metu galinčių turėti įtakos MKE veikimui faktorių nustatymą ir mikroorganizmų atsako skirtumą į įvairius išorės veiksnius.

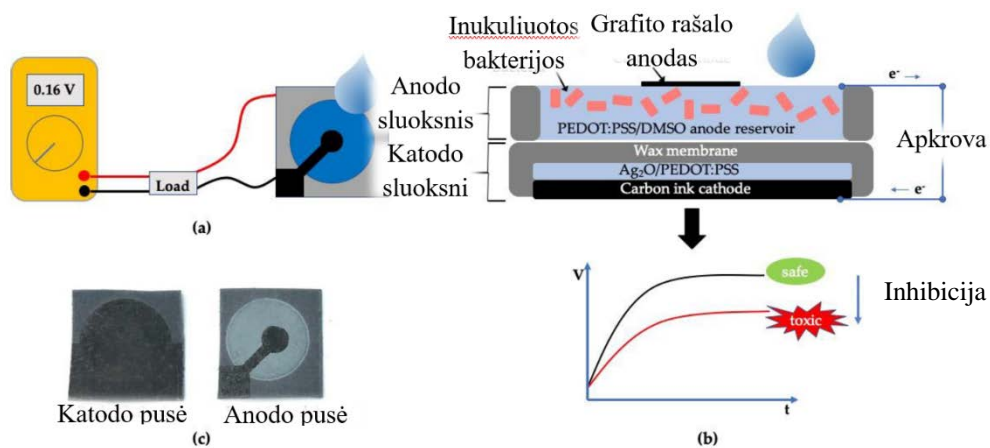
Daliano jūrų universiteto mokslininkai atliko tyrimus su MKE pagrindu sukurtu jutikliu, nustatyti jo galimybes atpažinti vandenilio peroksidą modulinėse vandens nuotekose. Šiame kuro elemente buvo panaudotas vieno skyriaus MKE, perskirtas jonams selektyvia membrana. Anodiniame puselemenčio skyriuje buvo panaudotas grafito šepetys. Katodiniame skyriuje – poliruoto grafito elektrodas. Vandenilio peroksido koncentracija buvo nustatoma katodiniame skyriuje. MKE nuo anodo link katodo judantys elektronai, sugeneruoti bakterijų veikiančių anodinėje puselemenčio dalyje, katolite esantys vandenilio peroksido molekulės redukuojasi ant elektrodo paviršiaus, tokiu būdu pradama generuoti elektros įtampa.



1.5 pav. MKE jutiklio, sukurtas nustatyti vandenilio peroksidą, schema [34]

MKE jutiklis, skirtas atpažinti vandenilio peroksido molekulės (1.5 paveikslas), rodė platų tiriamosios medžiagos nustatymo spektrą (1 – 2000 mM H_2O_2), taip pat veikė stabiliai, jutikliu buvo gaunami pastovūs rezultatai ir pasiektas didelis selektyvumas. Nustatyta, kad didinant vandenilio peroksido koncentraciją katolite, didėjo matuojamos elektros įtampos vertė. Atlikus tyrimus su anijonams ir katijonams laidžiomis membranomis, pastebėta, kad stabilesni rezultatai buvo gauti su anijonams laidžia membrana [34].

Vienkartinio naudojimo jutikliai yra naudojami įvairiose srityse. Remiantis šia idėja buvo sukurtas popieriaus pagrindu vienkartinis MKE jutiklis. Tokio tipo MKE jutikliai ateityje gali būti panaudojami, kaip labai efektyvi alternatyva jau esantiems analizės metodams.

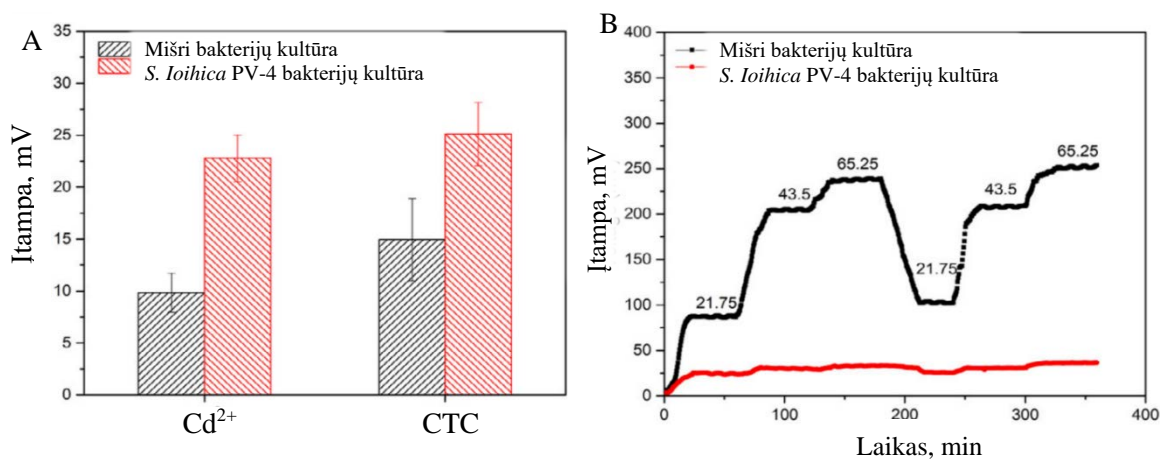


1.6 pav. Popieriaus pagrindu sukurto jutiklio sujungimo schema (a), konstrukcija, grafinė veikimo reprezentacija (b), jutiklis (c), [35]

1.6 paveiksle b ir c dalyje matomas jutiklis. Jis yra sudarytas iš katodo ir anodo sluoksnių, atskirtų protonus praleidžiančia, vaško sluoksniu padengta membrana. Bakterijos buvo inokuliuotos anodinėje elemento pusėje, jas išdžiovinant ir suspenduojant PEDOT:PSS polimeriniame gelyje. Šiam jutikliui buvo panaudota *Shewanella oneidensis* MR-1 bakterijų rūšis. Toksiškumo testai buvo atlikti, panaudojant formaldehidą. Buvo nustatyta, kad tokio tipo jutiklis pateikia tikslius rezultatus, panaudojus 0 – 0,02 % formaldehido koncentracijas. Tačiau šio įrenginio galiojimo terminas ir gamybos procesas turi būti gerinami ateityje [35].

1.5. Mikrobinio kuro elementų taikymas toksiškumo tyrimams

Beihango universiteto mokslininkai atliko BDS ir toksiškumo tyrimus su mišriomis ir vienos rūšies bakterijų kultūromis, norėdami patobulinti MKE jutiklių jautrumą ir palyginti mišrios ir vienos rūšies bakterijų (*S. Ioihica* PV-4) kultūrų įtaką MKE jutiklio veikimui. Eksperimentams panaudoti dviejų skyrių MKE, perskirti protonams laidžia membrana *Nafion*® 117. Anodiniame skyriuje buvo panaudotas anglies audinys, padengtas amonio jonais. Kadotui pagaminti buvo panaudotas platinuotas anglies pluošto popierius (arba anglies popierius, padengtas platinos nanodalelėmis). MKE veikė pastovios varžos režimu.

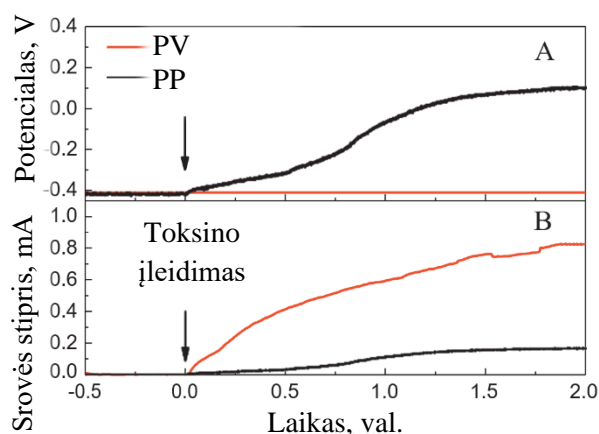


1.7 pav. MKE jutiklio BDS ir toksiškumo testų rezultatai, naudojant įvairių kultūrų mikroorganizmus ir *Shewanella loihica* PV-4 atmainos bakterijas [36]

Toksiškumo tyrimai buvo atlikti su 1 mg/dm^3 koncentracijos antibiotiko chloroteraciklino (CTC) ir $1,5 \text{ mg/dm}^3$ koncentracijos kadmio jonų tirpalais. Su naudotomis cheminėmis medžiagomis atliktų testų rezultatai buvo pateikti inhibicijos santykiu, kuris rodė generuojamos įtampos MKE dydžio prieš ir po poveikimo minėtomis medžiagomis santykį. Daugiau kaip du kartus didesnis inhibicijos santykis buvo pasiektas naudojant *Shewanella loihica* PV-4 kultūrą (A grafikas, 1.7 pav.) su abejomis toksinėmis medžiagomis. Straipsnio autoriai pažymi, kad šis rezultatas nėra įprastas, nes daugumoje mokslinių darbų mišrios bakterijų kultūros dažniausiai rodo didesnę toksinio poveikio atsaką į įvairias chemines medžiagas, nei vienos rūšies mikrobo kultūros. Tačiau straipsnio autoriai pabrėžia, kad naudojant vienos rūšies bakterijų kultūrą būtų sunku išlaikyti sterilumą anolito skyriuje, dėl įvedamų kitų mikroorganizmų su tiriamaisiais tirpalais, dėl to galimai sumažinant MKE jutiklio efektyvumą. Be toksiškumo tyrimų mokslo darbuotojai atliko testus su skirtingomis BDS koncentracijomis anolite. Testų metu buvo nustatyta, kad mišri bakterijų kultūra testavimo metu turėjo didesnę matavimo spektrą, nei vienos rūšies *S. loihica* PV-4 bakterijų kultūra (B grafikas, 1.7 pav.). Gautus rezultatus mokslininkai aiškino substrato prisotinimu *S. loihica* PV-4 bakterijų kultūroje, dėl šių bakterijų pasiekto maksimalaus metabolinio oksidavimo greičio maistinėje (organinėje) terpėje [36].

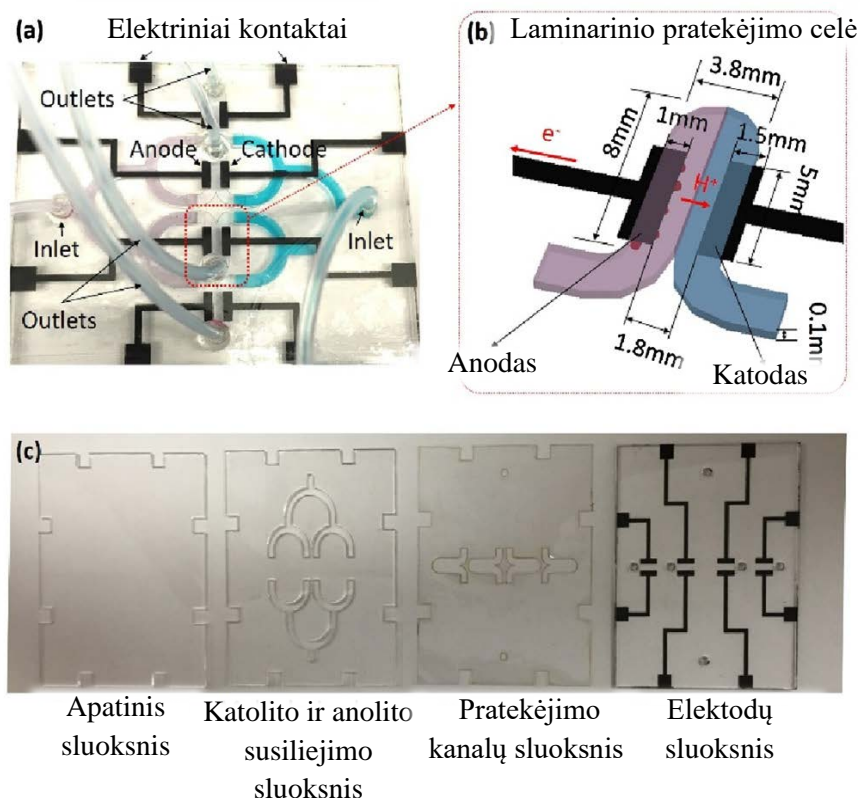
Moksliniame darbe Kinijos ir Jungtinių Amerikos Valstijų mokslininkai atliko toksiškumo tyrimus vario (II) jonams, panaudojant mikrobinį kuro elementą. Naudotas eksperimentuose MKE buvo sudarytas iš dviejų skyrių, perskirtų katijonams laidžia membrana *CMI7000*. Katodiniame skyriuje panaudotas anglies šepetys, o anodas buvo pagamintas iš grafito veltinio, susukto į cilindro formą. MKE testavimo metu veikė pastovaus potencialo režimu.

Tyrimo proceso metu (rezultatai pateikti 1.8 paveiksle) buvo nustatyta, kad paveikus vario (II) jonais MKE jutiklį (B grafikas), įtampos pakitimas buvo pastebėtas daug aiškesnis ir didesnis po poveikimo toksinu, kada jutiklis veikė pastovaus potencialo (-0,41 V), bet ne pastovios varžos režimu (A grafikas). Potencialo stiprus padidėjimas buvo nustatytas MKE veikiant 3000Ω elektrine apkrova (A grafikas). Veikiant MKE skirtingais potencialais (-0,41 V, -0,07 V, 0,1 V) didžiausias nustatytas srovės stiprio pokytis buvo prasiskverbimo pro anodą metu [37].



1.8 pav. Potencialo ir srovės stiprio pokyčių priklausomybė nuo toksinų poveikio, veikiant MKE skirtingais darbo režimais: pastovios varžos (PV) ir pastovaus potencialo (PP) [37]

Verta paminėti, kad tarp naujausių tyrinėjamų pratekėjimų režimų ir MKE konstrukcijų modifikacijų galima pamatyti laminarinio pratekėjimo mikrobinio kuro elementus (LPMKE). Tokio tipo elementuose nėra reikalinga membrana, nes katolito ir anolito tirpalų srautai yra visiškai atskirti. Tokiu būdu yra labai supaprastinama celių konstrukcija ir savikaina [38].



1.9 pav. LPMKE: jutiklis (a), katodas ir anodas (b), konstrukcinės detalės (c) [38]

1.9 paveiksle yra pateiktas jutiklis paremtas laminarinio pratekėjimo mikrobinio kuro elemento (LPMKE) konstrukcija. Jutiklyje buvo naudojama *Pseudomonas aeruginosa* bakterijų rūšis. Elektrodai buvo pagaminti iš grafito rašalo ir išdžiovinti užnešus ant iš PMMA plastiko pagaminto elektrodo sluoksnio. Šiuo atveju buvo nuosekliai sujungti keturi identiški MKE jutikliai. Pasiiekta $60,5 \mu\text{W}/\text{cm}^2$ galia, veikiant elementus $100 \text{ k}\Omega$ apkrova. Šis įrenginys atveria galimybes kurti mikroskopines laboratorijas (angliškai *LOC* arba *Lab-On-Chip*), kurios gali būti pritaikomos įvairiose mokslinėse srityse [39].

2. Tiriamoji dalis

2.1. Medžiagos ir metodai

2.1.1. Medžiagos naudotos tyrimuose

Cheminės medžiagos naudotos tyrimuose:

- natrio acetato trihidratas ($\text{CH}_3\text{COONa}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$), grynumas $\geq 99,5\%$ (*Sigma-Aldrich*);
- kalcio chloridas (CaCl_2), grynumas $\geq 93\%$ (*Eurochemicals*);
- kalio dihidrofosfatas (KH_2PO_4), grynumas $\geq 98\%$ (*Eurochemicals*);
- natrio hidrofosfatas (Na_2HPO_4), grynumas $\geq 98,5\%$ (*Eurochemicals*);
- magnio sulfato heptahidratas ($\text{MgSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$), grynumas $> 99,0\%$ (*Eurochemicals*);
- amonio chloridas (NH_4Cl), grynumas $\geq 99,5\%$ (*Sigma-aldrich*);
- geležies chlorido heksahidratas ($\text{FeCl}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$), grynumas $\geq 97\%$ (*Sigma-Aldrich*);
- boro rūgštis (H_3BO_3), grynumas $\geq 99,5\%$ (*Eurochemicals*);
- vario sulfato pentahidratas ($\text{CuSO}_4\cdot 5\text{H}_2\text{O}$), grynumas $\geq 98\%$ (*Eurochemicals*);
- kalio jodidas (KI), grynumas $\geq 99\%$ (*Eurochemicals*);
- mangano chlorido dihidratas ($\text{MnCl}_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$), grynumas $\geq 97\%$ (*Sigma-Aldrich*);
- nario molibdato dihidratas ($\text{Na}_2\text{MoO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$), grynumas $\geq 99\%$ (*Sigma-Aldrich*);
- cinko fosfato heptahidratas ($\text{ZnSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$), grynumas 99% (*Eurochemicals*);
- kobalto chlorido heksahidratas ($\text{CoCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$), grynumas $\geq 99\%$ (*Sigma-Aldrich*);
- Etilendiamintetraacto rūgšties dinatrio druskos dihidratas ($\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{Na}_2\text{O}_8\cdot 2\text{H}_2\text{O}$), grynumas $\geq 99\%$ (*Sigma-Aldrich*);
- natrio nitritas (NaNO_2), grynumas $\geq 99,0\%$ (*Sigma-Aldrich*);
- ortofosforo rūgštis (H_3PO_4), 85% tirpalas (*Eurochemicals*);
- 4-aminobenzensulfonamidas ($\text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{NH}_2$), grynumas 98% (*Sigma-Aldrich*);
- *N*-(1-naftil)-1,2-diaminoetandihidrochloridas ($\text{C}_{10}\text{H}_7\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2\cdot 2\text{HCl}$), grynumas 98% (*Sigma-Aldrich*);
- 2-propanolis ($\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$), $99,5\%$ tirpalas (*Eurochemicals*).

2.1.2. Aparatūra ir prietaisai naudoti eksperimentuose

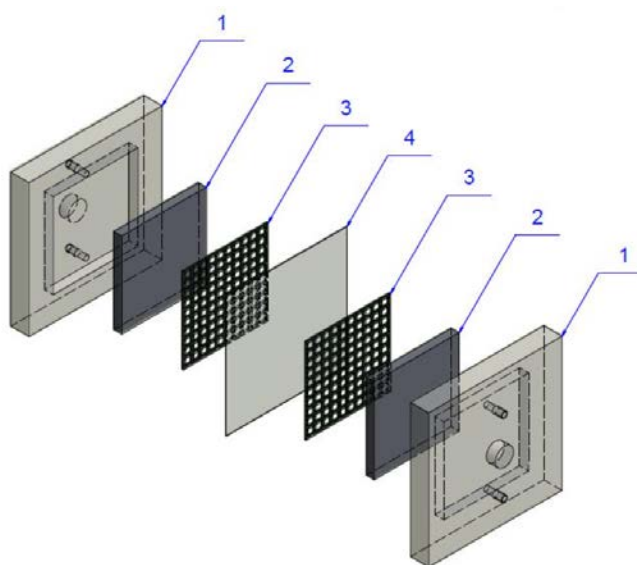
Prietaisų sąrašas su aprašais:

- MKE įtampos, aplinkos ir terpės temperatūros, terpės oksidacijos-redukcijos potencialo matavimas realiu laiku bei registravimas jam bėgant buvo atlikti naudojant atitinkamų parametrų matavimo ir jų duomenų kaupimo prietaisus *Pico Technology® TC-08* ir *Pico Technology® DRDAQ* (*Pico Technology, Ltd.*);
- katolito, anolito ir natrio nitrito padavimui į MKE buvo panaudoti peristaltiniai siurbliai *Signal fluid® BS100-1AQ* (*Baoding Signal Fluid Technology Co., Ltd.*);
- katolito nuolatiniame aeravime prisotinant jį deguonimi panaudota membraninė oro pompa *Schego® M2K3* (*SCHEGO Schemel & Goetz GmbH & Co KG*);
- nitrito koncentracijos nustatymui tiriamuose tirpaluose buvo naudotas *PerkinElmer® Lambda 25* (*PerkinElmer, Inc.*) spektrofotometras;
- MKE voltamperinių charakteristikų priklausomybės nuo kintančios elektrinės apkrovos (grandinės varžos) tyrimai buvo atlikti naudojant potenciostatą-galvanostatą *BioLogic® SP-150* (*BioLogic, SAS*);

- grafito veltinio elektrodų mikroskopinė sandara ir struktūra bei mikroorganizmų bioplėvelės, analizuotos naudojant skenuojamąjį elektroninį mikroskopą (SEM) *Hitachi® S-3400N* (*Hitachi Science Systems, Ltd.*);
- eksperimentuose naudotų kietų ir birių reagentų svėrimui naudotos analizės svarstyklės *Kern® ABJ 120-4M* (*KERN & Sohn GmbH*);
- išmatuoti rezistorių ir MKE elektrinę apkrovą ir įtampas daliklių sudarančių rezistorių tikslios varžos išmatuotos aukšto tikslumo skaitmeniniu multimetru *Mastech® MS8268* (*Precision Mastech Enterprises, Ltd.*);
- modeliųjų nuotekų tirpalai sterilizuojami džiovavimo spintoje *Binder® ED 53* (*Binder, Inc.*).

2.1.3. Mikrobinio kuro elemento konstrukcija ir jo paleidimas

MKE, naudoti tyrimuose, buvo pagaminti KTU Mechanikos inžinerijos ir dizaino fakulteto dirbtuvėse, pagal sukurtus brėžinius Principinė MKE schema pateikta 2.1 paveiksle.



2.1 pav. MKE principinė schema: 1 – MKE puselemenčių korpusai, 2 – grafito veltinio elektrodai, 3 – PVC tinklelio tarpikliai, 4 – katjonams laidži membrana.

Šis kuro elementas susideda iš dviejų puselemenčių korpusų, kurie buvo išfrezuoti iš vientiso polimetilmetakrilato (PMMA) plastiko ruošinio. MKE puselemenčių korpusai perskirti 50 μm storio, katjonams laidžia membrana (KLM) *Nafion® NRE-212* (*The Fuel Cell Store*). Šio kuro elemento korpusų išorinėse sienelėse integruoti 1 cm skersmens grafito strypeliai-kontaktai, kurie skirti elektros srovės perdavimui iš arba į grafito veltinio (GV) elektrodus. GV elektrodai, kurių matmenys yra 70 x 70 x 6,5 mm, buvo išpjauti iš *AvCarb Felt G200* markės GV lakšto (*The Fuel Cell Store*). Abiejuose MKE puselemenčiuose tarp KLM ir grafito veltinio elektrodų buvo įdėti polivinilchlorido (PVC) tinklelio tarpikliai, kurie reikalingi tinkamam GV elektrodų prispaudimui prie grafito strypelių-kontaktų. Surenkant MKE, jo abiejų puselemenčių korpusai buvo suveržti nerūdijančio plieno (*AISI 304*) varžtais. MKE sandarumas buvo užtikrinamas tarp abiejų MKE puselemenčių suspaudžiama KLM.

Mikrobinio kuro elemento surinkimo ir paruošimo darbui etapai:

1. išpjaunamas reikiamos formos ir matmenų grafito veltinio pluoštai katodui ir anodui (dydis: 70 x 70 mm);

2. išpjaunama reikiamų matmenų *Nafion*® 212 membrana (dydis: 80 x 80 mm);
3. paruošiami 2 vienetai PVC tinklelių kiekvienam kuro elementui (dydis: 70 x 70 mm);
4. *Nafion*® membrana prieš MKE surinkimą yra sudrėkinama distiliuotu vandeniu ir jame išlaikoma iki 30 min leidžiant jai visiškai išbrinkti;
5. MKE surenkamas 10 paveiksle pateikta brėžinį;
6. Silikoninėmis žarnelėmis sujungus peristaltinius siurblius su MKE ir anolito ir katolito talpomis visa sistema sterilizuojama 20 % koncentracijos 2-propanolio vandeniniu tirpalu, kuris sistemoje recirkuliuoja 1 val.;
7. Po sterilizacijos MKE pratekėjimo režimu buvo praplaunamas dideliu kiekiu distiliuoto vandens, kad iš MKE sistemos pasišalintų visas 2-propanolio tirpalas;
8. MKE užpildomas anolitu ir katolitu. Anolitas dearuojamas leidžiant pro jį 50 cm³/min N₂ (azoto) dujų srautą. Katolitas aeruojamas per jį leidžiant 500 cm³/min oro srautą.

2.1.4. Mikrobinio kuro elemento veikimo parametrų stebėjimas

Elektros įtampa buvo matuojama naudojantis *Pico Technology*® *TC-08* skaitmeniniu duomenų kaupimo prietaisu (2.2 paveikslas, b). Pasirinktas 1 min matavimo intervalas, matavimui apskaičiuojamas per minutę gautų duomenų vidurkinis dydis. Dėl prietaiso konstrukcijos limitacijos, matuojama dalis sujungtos grandinės. Elektros grandinė susideda iš rezistorių, duomenų kaupiklio, MKE ir personalinio kompiuterio. Tolimesnis tyrimai buvo atliekami prie MKE prijungus pasyvią 1000 Ω elektrinę apkrovą – iš nuosekliai sujungtų 920 Ω (±1 %) ir 80 Ω (±1 %) rezistorių sudarytą įtampos daliklį. MKE įtampos kitimas laike buvo matuojamas prie įtampos daliklio 80 Ω rezistoriaus prijungus įtampos matavimo duomenų kaupiklį, sujungtą su personaliniu kompiuteriu. Tikrosios kiekvieno MKE sukuriamos įtampos ir srovės stiprio vertės buvo apskaičiuotos taikant Omo dėsnį grandinės daliai (1):

$$U_{MKE} = U_{DK} \cdot \frac{920\Omega + 80\Omega}{80\Omega} \quad (1)$$

čia U_{MKE} – įtampa generuojama mikrobiniame kuro elemente, mV

U_{DK} – įtampa matuojama duomenų kaupiklio, mV

Pagal pritaikytą Omo dėsnį matuojama duomenų kaupiklio generuojamos elektros įtampos vertė buvo 12,5 kartų mažesnė nei sudaroma matuojamoje MKE.

Be MKE įtampos matavimo, *TC-08* duomenų kaupiklis kartu su prie jo prijungta K tipo termopora buvo naudotas aplinkos temperatūros matavimui ir ilgalaikiam registravimui. Pasirinktas 1 minutės matavimų intervalas (įrašomas vidurkinis matavimo intervalo dydis).



2.2 pav. *Pico Technology* DRDAQ (a) ir *TC-08* (b) duomenų kaupimo prietaisai

Likę parametrai buvo stebimi naudojant antrą duomenų rinkimo prietaisą *Pico Technology DRDAQ* (2.2 paveikslas, b). Terpės temperatūra buvo matuojama su termorezistoriniu, atspariu vandeniui termometru *Pico Technology DD100*. Oksidacijos-redukcijos potencialas buvo matuojamas su specialiu platinos pagrindu pagamintu jutikliu *Pico Technology TA137*, kuriame yra naudojamas Ag/AgCl lyginamasis elektrodas. Parametrai buvo renkami 1 minutės intervalais (pateikimas išvestas vidurkinis dydis).

2.1.5. Mikrobinio kuro elemento anolito ir katolito paruošimas

Tyrimų metų MKE anolitu buvo naudojamas modelinių nuotekų tirpalas, kuris buvo gaunamas tarpusavyje sumaišant bakterijoms reikalingos maistinės medžiagos (acetato) ir pagrindinių mineralinių medžiagų turintį tirpalą (tirpalas A) su mikroelementų (metalų kompleksu) turinčiu tirpalu (tirpalas B) tūrių santykius 1000:1 [40, 41]. Tirpalą A sudarančių medžiagų koncentracijos buvo tokios: 1 g/dm³ arba 3 g/dm³ arba 9 g/dm³ natrio acetato trihidrato (CH₃COONa·3H₂O), 0,015 g/dm³ kalcio chlorido (CaCl₂), 1,5 g/dm³ kalio dihidrofosfato (KH₂PO₄), 3,0 g/dm³ g natrio hidrofosfato (Na₂HPO₄), 0,246 g/dm³ magnio sulfato heptahidrato (MgSO₄·7H₂O), 3,82 g/dm³ amonio chlorido (NH₄Cl). Tirpalą B sudarančių medžiagų koncentracijos buvo tokios: 1,5 g/dm³ geležies chlorido hidrato (FeCl₃·6H₂O), 0,15 g/dm³ boro rūgšties (H₃BO₃), 0,03 g/dm³ vario sulfato hidrato (CuSO₄·5H₂O), 0,18 g/dm³ kalio jodido (KI), 0,12 g/dm³ mangano chlorido hidrato (MnCl₂·4H₂O), 0,06 g/dm³ nario molibdato hidrato (Na₂MoO₄·2H₂O), 0,12 g/dm³ cinko fosfato hidrato (ZnSO₄·7H₂O), 0,15 g/dm³ kobalto chlorido hidrato (CoCl₂·6H₂O), 10 g/dm³ etilendiamintetraacto rūgšties dinatrio druskos dihidrato (C₁₀H₁₄N₂Na₂O₈·2H₂O). Tirpalų A ir B gamybai buvo naudotas distiliuotas vanduo. Šie tirpalai buvo ruošiami reikalingo tūrio matavimo kolbose ištirpinant apskaičiuotas aukščiau minėtų medžiagų mases. Šviežiai paruoštas anolitas iš karto po tirpalų A ir B reikiamų tūrių sumaišymo buvo sterilizuojamas sandariame inde (6 val., 90±1°C), o po to ataušinamas iki aplinkos temperatūros.

MKE katolitas buvo paruošiamas analogiškai kaip anolitas, tik į jį nebuvo dedama bakterijų ir maistinės medžiagos – natrio acetato.

2.1.6. Mikroorganizmų kultivavimas ir jų naudojimas mikrobiniuose kuro elementuose

Mišrios bakterijų kultūros kultivavimas MKE jutikliui buvo atliktas paimant 1 g mikroorganizmų biomasės, esančios MKE, kuri nepertraukiamai veikia ir yra tyrinėjama pastaruosius 3 metus KTU Fizikinės ir neorganinės chemijos katedros mokslinėje laboratorijoje. Toliau paimtą mikroorganizmų biomasę buvo sumaišyta su 10 cm³ 20 °C maistinės terpės tirpalu ir prafiltruota su 50 μm audinio filtru. Tokiu metodu buvo atskirtos augmenijos ir dirvožemio milimetrinės dalelės. Gautas maistinės terpės ir mikroorganizmų mišinys buvo įvedamas su dezinfekuotu švirkštu tiesiai į grafito veltinį.

Kitame kuro elemente panaudota *Shewanella putrefaciens* (DSM nr. 1818, Vokietijos mikroorganizmų ir ląstelių kultūrų institutas) bakterijų rūšis. Šios bakterijos prieš kultivavimą yra laikomos sausoje, vakuumuotoje ampulėje. Bakterijos perkeliamos į atgaivinimui skirtą terpę, kurioje buvo inkubuotos 24 val., 30 °C. Toliau *S. putrefaciens* yra dauginamos skystoje *Luria-Bertani* (LB) terpėje 24 val., 30 °C, maišant 100 aps./min greičiu. Gauta terpė su pasidauginusiomis bakterijomis gerai suplakama ir su steriliu švirkštu į modelinių nuotekų tirpalą 10 cm³ jos įleidžiama į 490 cm³ anolito. Taip paruoštu anolitu su bakterijomis nedelsiant yra užpildomas MKE anodinis skyrius [42].

2.1.7. Tinkamos mikrobiniam kuro elementui apkrovos nustatymas potenciostatu

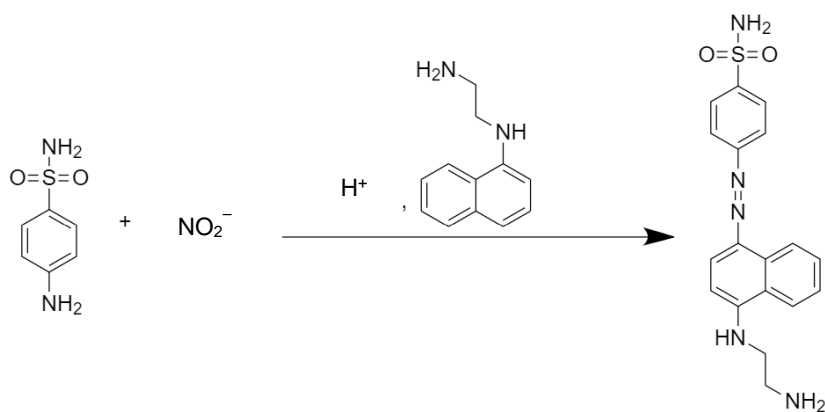
Potenciostatas buvo naudotas gavanometriniu režimu. Šiame režime įtampos ir srovės santykis buvo paliekamas vienodas. Potenciostatas-galvanostatas *BioLogic® SP-150* buvo tiesiogiai prijungtas prie MKE, toliau pagal sudarytą programą buvo keičiama elektrinė apkrova. Eksperimento metu MKE buvo išmatuota naudojant 32 kΩ, 16 kΩ, 8 kΩ, 4 kΩ, 2 kΩ, 1 kΩ, 500 Ω, 250 Ω, 125 Ω, 60 Ω, 30 Ω, 15 Ω grandinės varžas. Kiekvieną kartą prieš apkraunant MKE skirtinga elektrine apkrova, jis 45 min veikė atviros grandinės režimu ($R = \infty \Omega$; $I = 0 \text{ A}$). Skirtingo dydžio elektrine varža apkrauto MKE sukuriamos įtampos ir srovės stiprio matavimai truko 15 min [43].

2.1.8. Mikroorganizmų paruošimas skenuojamajai elektronų mikroskopijai

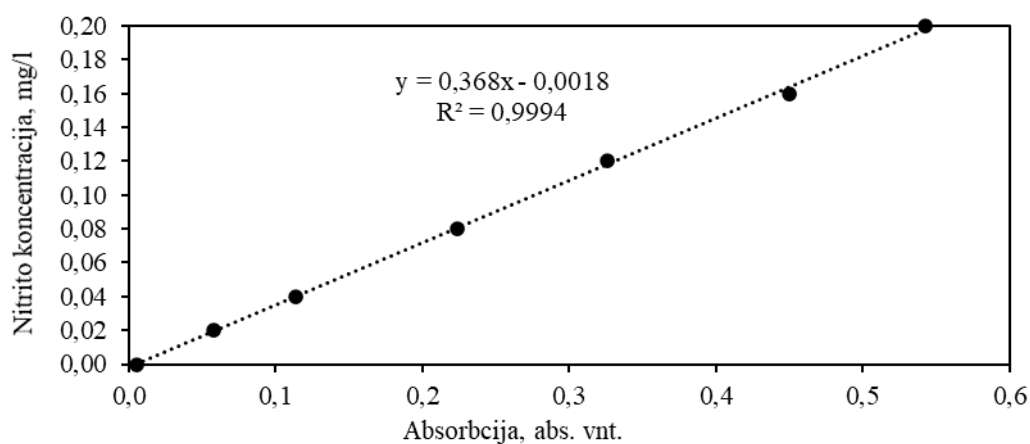
Mišios mikroorganizmų kultūros ir *S. putrefaciens* rūšies bakterijų mėginiai buvo paimti iš veikiančių MKE su sterilia plienine mentele. Mėginiai buvo padengti kuo plonesniu sluoksniu ant sterilios silikatinės plokštelės. Norint pašalinti vandenį iš bakterijų buvo paruošti 10 skirtingos koncentracijos etanolio tirpalų, tarpusavyje sumaišant 96 % (tūrio) etanolį su distiliuotu vandeniu tokiais tūrių santykiais: 1:9, 2:8, 3:7, 4:6, 5:5, 6:4, 7:3, 8:1, 9:1. Mėginiai buvo laikomi po 1 min kiekviename tirpale pradėdant nuo mažiausios iki didžiausios koncentracijos. Galiausiai mėginiai buvo laikomi 1 min nepraskiestame distiliuotu vandeniu etanolio rektifikate, t.y. 96 % (tūrio) etanolyje. Toliau mėginiai 30 min buvo palikti natūraliai išdžiūti kambario temperatūroje laikant juos traukos spintoje. Paruošti analizei mėginiai buvo tiriami skenuojamuoju elektronų mikroskopu *Hitachi S-3400N* [44].

2.1.9. Nitrito jonų koncentracijos kiekio nustatymas

Nitrito jonų NO_2^- koncentracijos anolite-modelinėse nuotekose nustatymas buvo atliekamas remiantis *ISO 6777:1984* standarte nurodytomis pagalbinių ir analizuojamų tirpalų paruošimo procedūromis bei jų analizės eiga [45]. Nitrito jonų koncentracijos nustatymas buvo paremtas kolorimetriniu metodu. Dėl azoderinimo reakcijos (2.3 paveikslas) rausvą spalvą įgijusių analizuojamų tirpalų šviesos sugertis (absorbcija) esant 540 nm jos bangos ilgiui buvo matuojama stiklinėse kiuvetėse, kuriose analizuojamo (fotokolorimetruojamo) tirpalo sluoksnio storis buvo 10 mm. Nitrito jonų koncentracija (NO_2^-) visuose eksperimentuose naudotuose tirpaluose buvo apskaičiuojama iš kalibracinės kreivės, kuri buvo sudaryta iš anksto išanalizavus žinomos nitrito jonų NO_2^- koncentracijos standartinius tirpalus (2.4 paveikslas).



2.3 pav. Azoderinimo reakcija tarp 4-aminobenzenosulfonamidas ir *N*-(1-naftil)-1,2-diaminoetano dalyvaujant nitrito jonams, susidarant raudonos spalvos dažui



2.4 pav. Kalibracinė kreivė, skirta apskaičiuoti nitrito jonų koncentracijai pagal išmatuotą šviesos sugertį (absorbciją) esant 540 nm bangos ilgiui ir 10 mm analizuojamo tirpalo sluoksnio storiui

2.1.10. Mikrobinio kuro elemento paveikimas natrio nitritu

Mikrobinio kuro elementai buvo paveikti skirtingomis natrio nitrito koncentracijomis. Analizės atlikimo etapai:

1. Iš MKE uždaros sistemos su papildomu peristaltiniu siurbliu nuleidžiama 220 cm³ modelinių nuotekų (MN);
2. 20 cm³ nepakeistų modelinių nuotekų paliekama analizei;
3. Paruošiama 200 cm³ MN ir atitinkamos koncentracijos natrio nitrito tirpalo mišinys eksperimentui (2.3 lentelė);
4. Tirpalų tekėjimo režimas iš recirkuliacinio perjungiamas į pratekėjimo režimą;
5. Pakeičiamas anolito srautas ir per trišakį ventilių pratekėjimu režimu į sistemą yra įvedamos 80 cm³ MN su natrio nitrito tirpalu – surenkami du bandiniai po 40 cm³, matuojama surinkimo trukmė;
6. Pakeičiamas anolito srautas ir pratekėjimo režimu per MKE praleidžia 160 cm³ MN be natrio nitrito – surenkami keturi bandiniai po 40 cm³, matuojama surinkimo trukmė;
7. Pratekėjimo režimas nustatomas į recirkuliacinį režimą;
8. Po eksperimento gautiems tirpalams atliekama kolorimetrinė analizė.

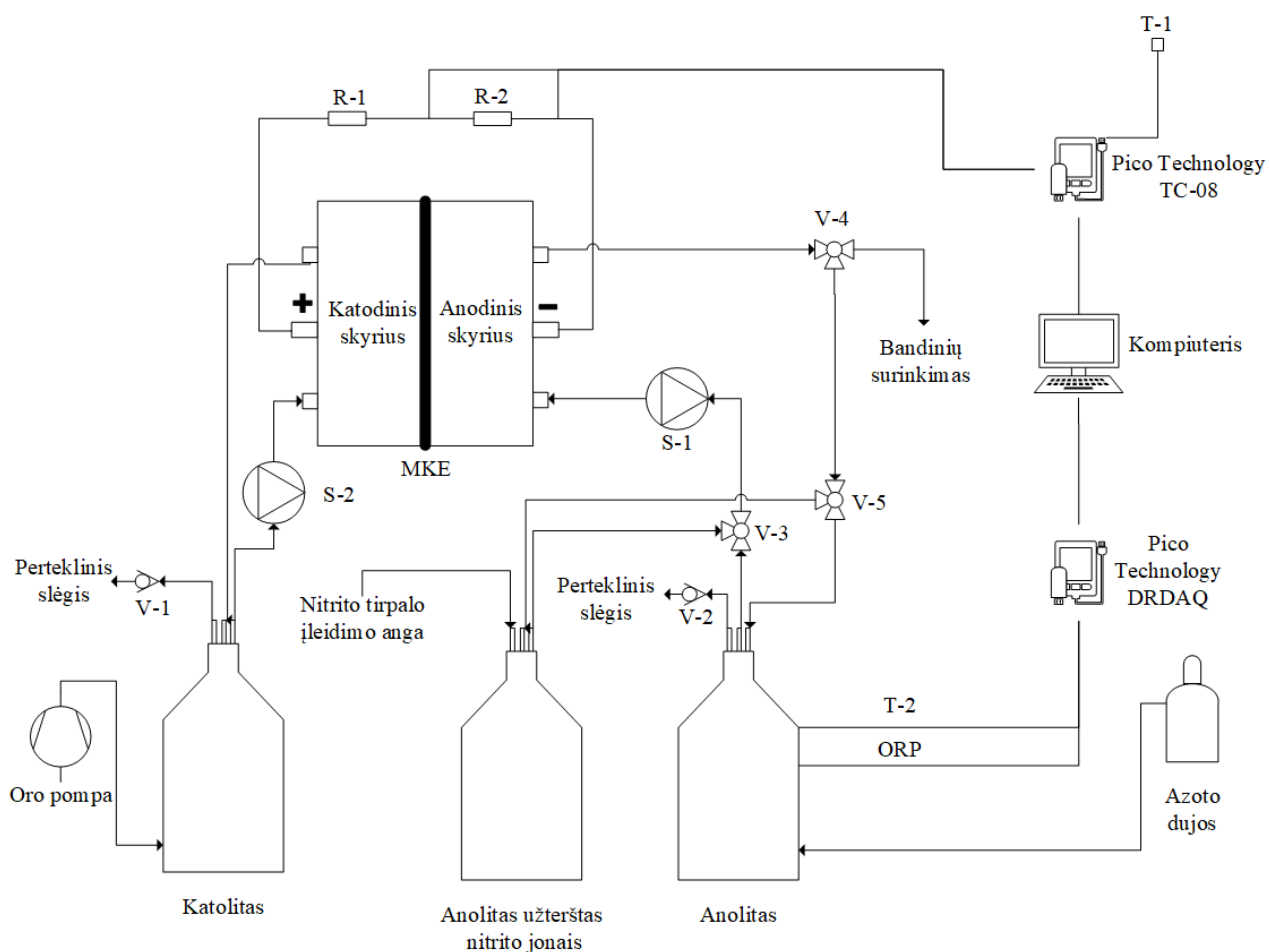
2.1 lentelė. Modelinių nuotekų užterštų nitrito jonais tirpalų sudėtys

Koncentracija modelinėse nuotekose, mg/dm ³	NO ₂ ⁻ koncentracija motininiam tirpale, mg/dm ³	MN su nitritu paruošimui imamo motininio nitrito tirpalo tūris	Paruoštas MN su nitritu tūris, cm ³
0,1	10	2	200
1,0	100		
10,0	1000		
100,0	10000		
1000,0	100000		

2.2. Tyrimų rezultatai ir jų aptarimas

Eksperimentai buvo atliekami su dviem mikrobiniais kuro elementais. 1MKE – elementas su mišria mikroorganizmų (bakterijų) kultūra, 2MKE – elementas su *S. putrefaciens* bakterijų rūšimi. Anolitas

– modulinės nuotekos, katolitas – distiliuotas vanduo su nuolatine aeracija. Anolitas esantis 2MKE buvo nuolatos prisotintas azoto dujų – sudaroma anerobinė aplinka anolite. Abu kuro elementai veikė nuo mėnesio iki dviejų mėnesių. Per visą laikotarpį buvo atliekami įvairūs eksperimentai. Principinė eksperimentų metu naudotų įrenginių schema pateikta 2.5 paveiksle.



2.5 pav. Eksperimentuose naudotos MKE ir kitos įrangos (MKE sistemos) principinė schema. S-1, S-2, S-3, S-4 peristaltiniai siurbliai, ORP oksidacijos-redukcijos potencialo jutiklis, T-1 aplinkos temperatūra, T-2 terpės temperatūra, R-1 920 Ω varža, R-2 80 Ω varža, V-1 ir V-2 vienos krypties ventiliai, V-3, V-4, V-5 trieigiai ventiliai

2.2.1. MKE elektrolitų tekėjimą užtikrinančių peristaltinių siurblių debitai

Norint tiksliai valdyti pro MKE tekančių elektrolitų (anolito ir katolito) srautų debitus pirmiausiai buvo svarbu surasti tam naudojamų peristaltinių siurblių debito priklausomybes nuo jų rotoriaus sukimosi greičio. Tam buvo išmatuoti keturių to paties modelio *Signal fluid® BS100-1AQ* peristaltinių siurblių perpumpuojamo skysčio (distiliuoto vandens) debitai esant skirtingiems jų rotoriaus sukimosi greičiams: 5, 10, 15, 25, 50, 75 ir 100 aps./min. Kiekvienam peristaltiniam siurbliui nustačius atitinkamą rotoriaus sukimosi greitį buvo surandamas laikas, per kurį kiekvienas siurblys perpumpuoja pastovų tūrį distiliuoto vandens. Visais atvejais buvo pasirinktas 40 cm³ tūris, kuris atitinka kiekvieno MKE puselemenčio (anodinio ir katodinio) tūrį. Tokiu būdu, esant tam tikram peristaltinio siurblio rotoriaus sukimosi greičiui išmatuotas laikas atitinka elektrolito hidraulinio užlaikymo laiką τ_{HRT} (angl. hydraulic retention time – HRT) MKE anodiniame arba katodiniame puselementyje. Šis laikas parodo trukmę, per kurią MKE puselementyje yra pilnai pakeičiamas visas elektrolito (anolito arba katolito) tūris. Hidraulinio užlaikymo laikai τ_{HRT} ir pagal žemiau pateiktą

formulę (2) apskaičiuotas kiekvieno peristaltinio siurblio debitas Q_s esant skirtingam rotoriaus sukimosi greičiui v_s pateikti 4 lentelėje.

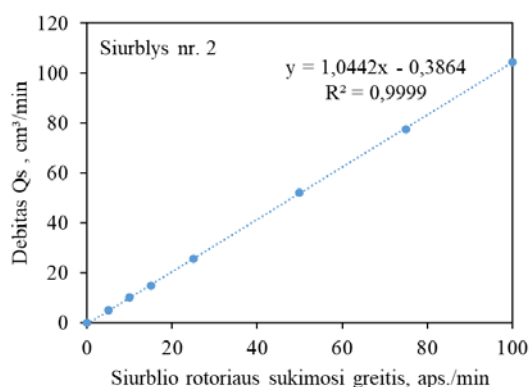
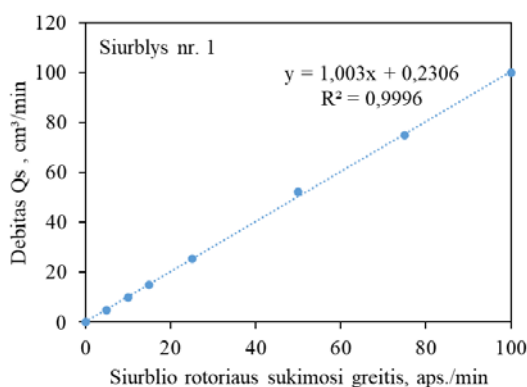
$$Q_s = \frac{\text{perpumpuojamo tirpalo tūris, cm}^3}{\text{laikas, s}} \cdot 60 \text{ s/min} \quad (2)$$

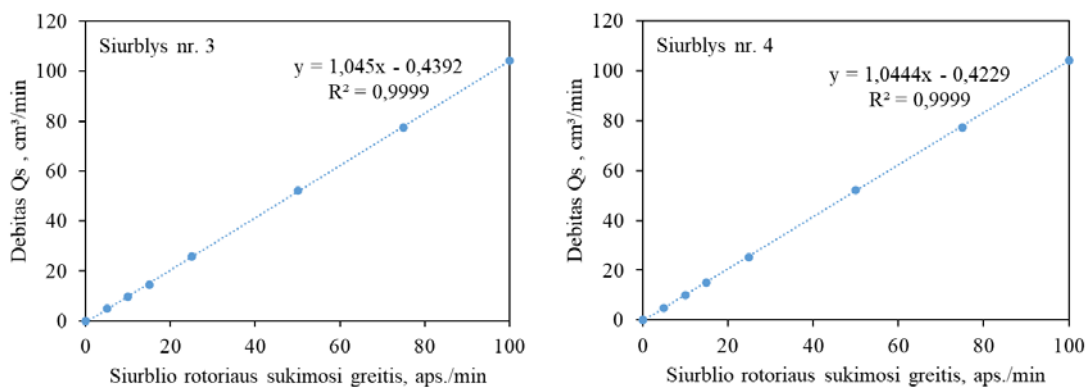
2.2 lentelė. Peristaltinių siurblių debito matavimo rezultatai

v_s , aps./min	Siurblys nr. 1		Siurblys nr. 2		Siurblys nr. 3		Siurblys nr. 4	
	τ_{HRT}^* , s	Q_s^* , cm ³ /min	τ_{HRT}^* , s	Q_s^* , cm ³ /min	τ_{HRT}^* , s	Q_s^* , cm ³ /min	τ_{HRT}^* , s	Q_s^* , cm ³ /min
0	-	0,00	-	0,00	-	0,00	-	0,00
5	482	4,98	485	4,95	488	4,92	486	4,94
10	240	10,00	241	9,96	245	9,80	242	9,92
15	160	15,00	161	14,91	164	14,63	160	15,00
9525	94	25,53	94	25,53	93	25,81	95	25,26
50	46	52,17	46	52,17	46	52,17	46	52,17
75	32	75,00	31	77,42	31	77,42	31	77,42
100	24	100,0	23	104,35	23	104,35	23	104,35

* laikas, per kurį siurblys perpumpuoja 40 cm³ skysčio (distiliuoto vandens)

Pagal 2.2 lentelėje pateiktus duomenis buvo sudarytos visų keturių siurblių debito grafinės priklausomybės nuo siurblio rotoriaus apsisukimo greičio (2.6 paveikslas). Iš jų matyti, kad visų siurblių debitai tiesiškai priklauso nuo jų rotoriaus apsisukimo greičio. Kadangi šiuose grafikuose pateiktose tiesių lygtyse prieš kintamąjį x (x atitinka rotoriaus sukimosi greitį) esantys koeficientai yra labai artimi 1, todėl galima apytiksliai teigti, kad visų peristaltinių siurblių rotoriaus sukimosi greitis (aps./min) savo skaitine reikšme yra lygus jų perpumpuojamo skysčio tūriui (cm³) per vieną minutę arba tiesiog debitui (cm³/min). Taikant šias tiesių lygtis kiekvienam siurbliui buvo nustatytas reikiamas jo rotoriaus sukimosi greitis norint užtikrinti reikiamą anolito ir katolito tekėjimo debitą pro atitinkamus tiriamųjų MKE puselemenčius.





2.6 pav. Siurblių debito priklausomybė nuo apsisukimų greičio

Kadangi peristaltinio siurblio *Signal fluid® BS100-1AQ* rotoriaus sukimosi greitis gali būti nustatomas 0,1 aps./min tikslumu, todėl tai leido gan tiksliai gauti šiais siurbliais pumpuojamų skysčių (MKE anolito ir katolito) reikiamą debitą plačiame rotoriaus sukimosi greičių intervale, o ypač esant mažiems (iki 25 aps./min) sukimosi greičiams (2.3 lentelė).

2.3 lentelė. Nustatomas peristaltinių siurblių rotoriaus sukimosi greitis reikiamam debitui gauti

Pasirinktas reikiamas debitas Q_p , cm ³ /min	Nustatomas persistaltinių siurblių rotoriaus sukimosi greitis, aps./min			
	siurblys nr. 1	siurblys nr. 2	siurblys nr. 3	siurblys nr. 4
1,5	1,7	1,8	1,9	1,8
6	6,2	6,1	6,2	6,1
12	12,2	11,9	11,9	11,9
24	24,2	23,4	23,4	23,4

Žemiau pateikiamas reikalingo nustatyti peristaltinio siurblio nr. 1 rotoriaus sukimosi greičio, kai juo norimas gauti 1,5 cm³/min debitas, apskaičiavimo pavyzdys. Taikoma tiesės lygtis (3):

$$y = 1,003 \cdot x - 0,2306 \quad (3)$$

čia y – apskaičiuotas debitas Q_s , cm³/min

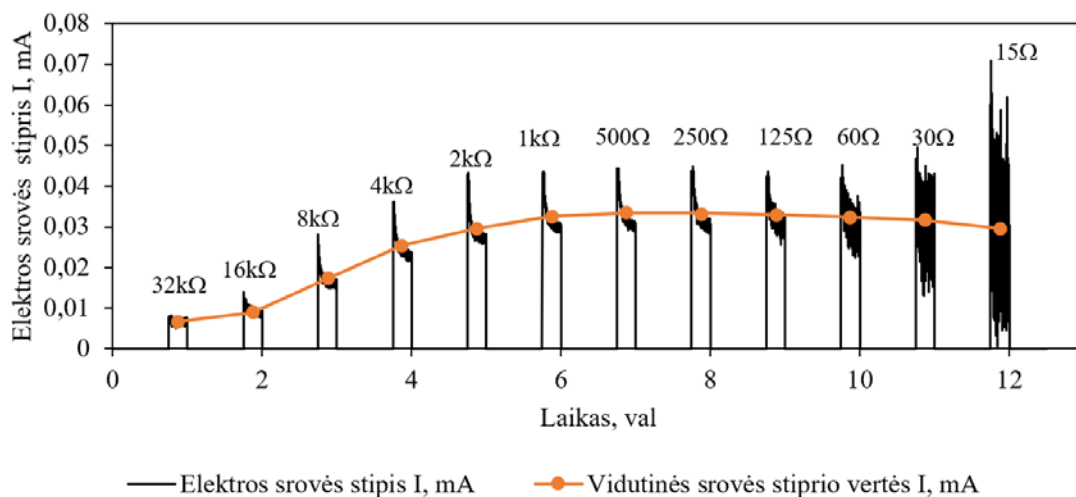
x – siurblio rotoriaus sukimosi greitis skaičius, aps./min

Pertvarkius tiesės lygtį apskaičiuojamas reikiamas siurblio rotoriaus sukimosi greitis, kuriam esant gaunamas norimas (pasirinktas) 1,5 cm³/min debitas (priimama, jog $y = Q_s = Q_p$):

$$x = \frac{y + 0,2306}{1,003} = \frac{1,5 + 0,2306}{1,003} = 1,73 \approx 1,7 \text{ aps./min}$$

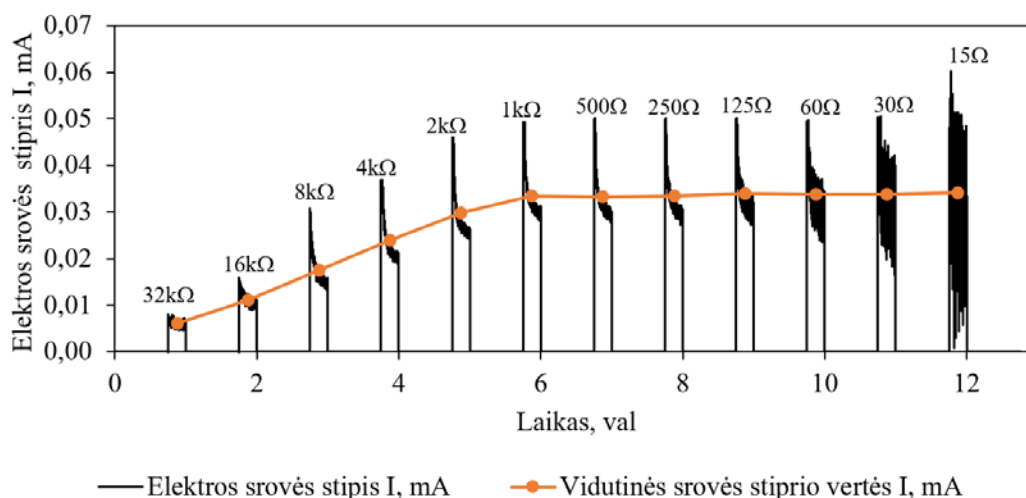
2.2.2. Tinkamos mikrobinio kuro elemento apkrovos parinkimas

Tinkamos elektrinės apkrovos nustatymui mikrobiniai kuro elementai buvo prijungti prie potenciostato *BioLogic® SP-150*, kuris pagal nustatytą programą keitė elektrinės grandinės varžą nuo 32 k Ω iki 15 Ω . Esant skirtingoms elektrinės grandinės varžoms buvo matuojama MKE įtampa ir grandine tekančios srovės stipris (2.7 ir 2.8 paveikslai).



2.7 pav. 1MKE apkrovos režimų testavimas potenciostatu

Iš gautų rezultatų matoma, kad apkrovus MKE su mišria bakterijų kultūra labai didelėmis elektrinės grandinės varžomis (32 – 16 kΩ), joje yra ženkliai ribojamas elektronų srautas ir grandine teka labai mažo stiprio elektros srovė. Tolygiai mažinant elektrinės grandinės varžą, MKE generuojamas srovės stipris didėjo. Pastebėta, kad didžiausia srovės stiprio vidutinė vertė yra pasiekama sumažinus elektrinės grandinės varžą iki 1 – 2 kΩ. Toliau mažinant apkrovą MKE generuojamas srovės stipris nusistovi ar net pradeda šiek tiek mažėti. Tai rodo, kad mikrobinis kuro elementui, kuriame yra kultivuojamos mišrios bakterijos, tinkamiausia varža yra 1 – 2 kΩ. Šiam MKE apkrauti buvo naudota 1 kΩ varža.

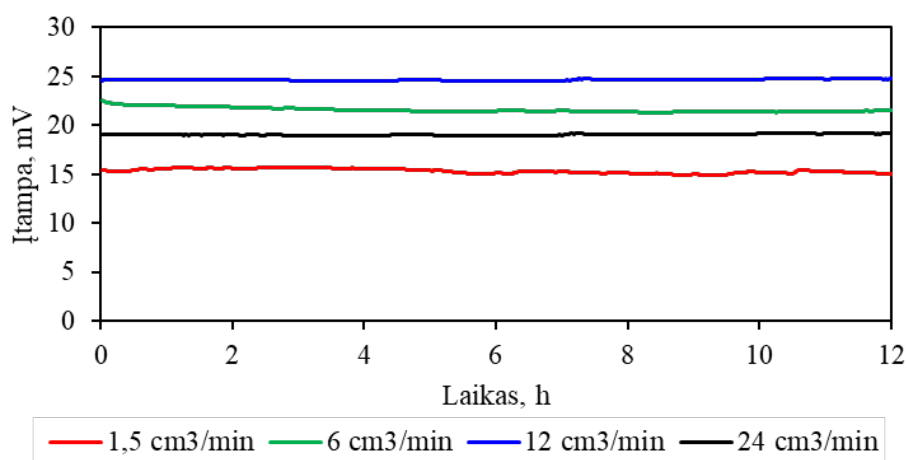


2.8 pav. 2MKE apkrovos režimų testavimas potenciostatu

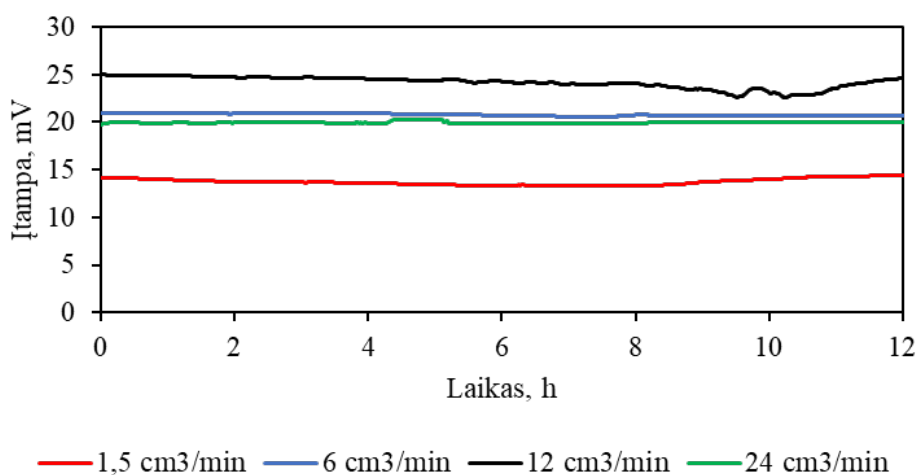
Abu kuro elementai konstrukciškai yra identiški. Vienintelis skirtumas tarp šių kuro elementų yra kultivuojamų mikroorganizmų skirtumas. Nors pagal įvairius mokslinius darbus skirtingų rūšių egzoelektrogenai optimaliausiai dirba apkrauti gana įvairiomis varžomis (nuo kelių šimtų omų iki keletos kiloomų) [46]. Tačiau 2MKE, kuriame buvo kultivuojamos *S.putrefaciens* rūšies bakterijos, tinkamiausia apkrova kaip ir 1MKE buvo 1 kΩ. Abu MKE apkrovus juos skirtingomis varžomis reagavo labai panašiai. 2.8 paveiksle pateikta *S.putrefaciens* rūšies bakterijų reakcija į skirtingas apkrovas. Matoma, kad prie didelių apkrovų kuro elementas dirba neefektyviai, toliau parinkus mažesnes varžas nei 1 kΩ pastebimas srovės stiprio sumažėjimas.

2.2.3. Mikrobinių kuro elementų darbo režimų nustatymo rezultatai

Šie eksperimentai buvo atlikti su 1MKE. Po kuro elemento paleidimo ir pastovaus nusistovėjusio darbo režimo, trukusio 72 valandas, buvo pradėti testai. Visi testai buvo atliekami nuosekliai, keičiant tik vieną kintamąjį. Eksperimentų metu buvo nustatomas tinkamiausias pratekėjimo režimas, modelinių nuotekų vandens tekėjimo greitis ir maistinės medžiagos, šiuo atveju acetato, koncentracija. Eksperimentai atlikti recirkuliacijos ir pratekėjimo režimais. Recirkuliacijos režimu modelinės nuotekos buvo grąžinamos į pradinę anolito talpą, kurioje buvo pastovus tirpalo tūris. Pratekėjimo režimu modelinės nuotekos nuolatos pratekėjusios anolito celę buvo surenkamos į atskirą talpą. Anolito talpoje modelinių nuotekų kiekis buvo kintamas. 2.9 ir 2.10 paveiksle pateikti 12 valandų šių dviejų tekėjimo režimų duomenys. Testai atlikti esant 1,5 – 24 cm³/min anolito tekėjimo debitui.



2.9 pav. Recirkuliacijos režimu veikiančios MKE įtampos matavimų rezultatai prie skirtingų tekėjimo greičių

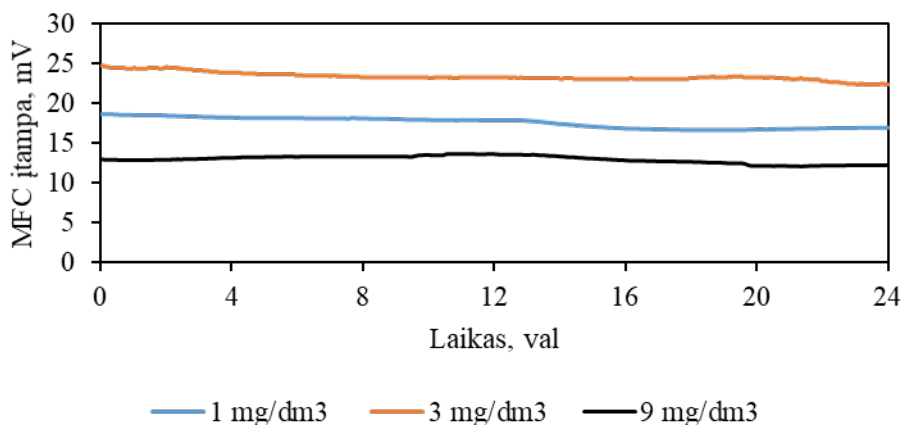


2.10 pav. Pratekėjimo režimu veikiančios MKE įtampos matavimų rezultatai prie skirtingų tekėjimo greičių

Pagal pateiktus grafikus matoma, kad įtampa yra stabili naudojant abu tekėjimo režimus. Verta paminėti, kad didinant pratekėjimo debitą, didėja generuojama įtampa, dėl sumažėjusio hidraulinio užlaikymo laiko. Tačiau pastebima, kad toliau didinant pratekėjimo debitą abiem režimais generuojama įtampa stabilizuojasi mažesnėse vertėse. Debito padidinimas gali turėti neigiamos įtakos ant elektrodo paviršiaus susidariusiai bakterijų bioplėvelei. Dėl per didelio debito, susidariusi

bioplėvelė gali būti suardoma ir ją sudariusios bakterijos išplaunamos iš MKE. Pagal gautus rezultatus nuspręsta tolimesnius tyrimus atlikti recirkuliacijos režimu, dėl paprastesnio MKE veikimo principo ir nedidelio modelinių nuotekų poreikio ir naudoti 12 cm³/min debitą.

Parinkus MKE veikimo režimus, buvo atlikti eksperimentai su įvairiomis acetato koncentracijomis modelinėse nuotekose. Gauti rezultatai pateikti 2.11 paveiksle.



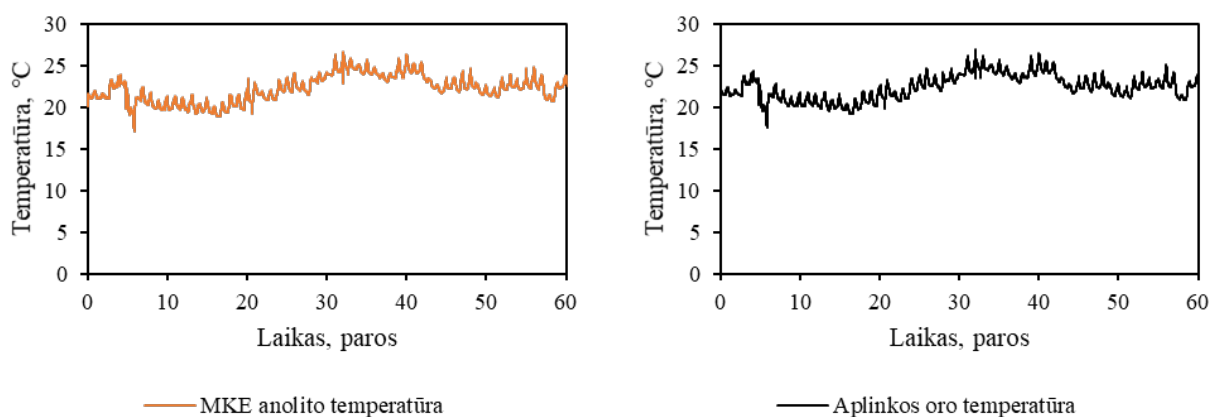
2.11 pav. Natrio acetato koncentracijos įtaka srovės įtampai 1MKE

Eksperimentus atlikus su 1MKE nustatyta, kad optimali natrio acetato koncentracija modelinėse nuotekose buvo 3 mg/dm³. Pagal gautus grafikus, matoma, kad su vidutine natrio acetato koncentracija MKE dirbo stabiliausiai – elementas generavo stabilią įtampą. Sumažinus koncentraciją 3 kartus, pastebėta, kad generuojama įtampa sumažėjo ir po 12 val. pradėjo kristi, dėl mažos organinės maistinės medžiagos modelinėse nuotekose. Padidinus koncentraciją 3 kartus, matoma, kad generuojama įtampa yra pati mažiausia iš tirtų. Per didelis organinių medžiagų kiekis terpėje bakterijas gali veikti kaip nuodas. Taigi, atsižvelgus į analizuojamus straipsnius ir gautus rezultatus visi tolimesni tyrimai buvo atlikti su vidutine arba 3 mg/dm³ natrio acetato koncentracija modelinėse nuotekose.

2.2.4. Mikrobiniame kuro elemento įtampos priklausomybė nuo temperatūros ir anolito oksidacijos-redukcijos potencialo

Mikrobiniame kuro elemente (1MKE) buvo stebimos aplinkos ir terpės temperatūros, be to oksidacijos-redukcijos potencialas.

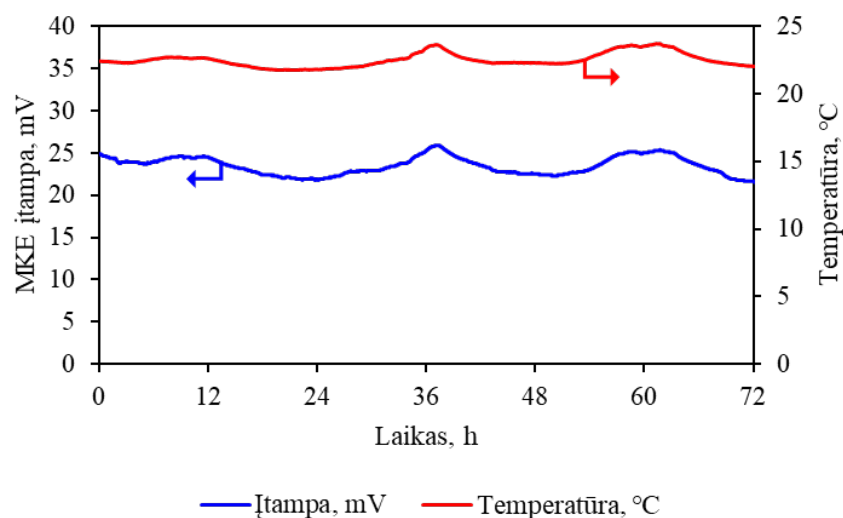
Aplinkos temperatūra stebėta naudojantis K tipo termopora, kuri buvo prijungta prie *Pico Technology TC-08* duomenų kaupiklio. Pateiktas bendras modelinių nuotekų ir aplinkos temperatūros grafikas (2.12 paveikslas).



2.12 pav. Viso eksperimento metu nustatytos aplinkos ir terpės temperatūros

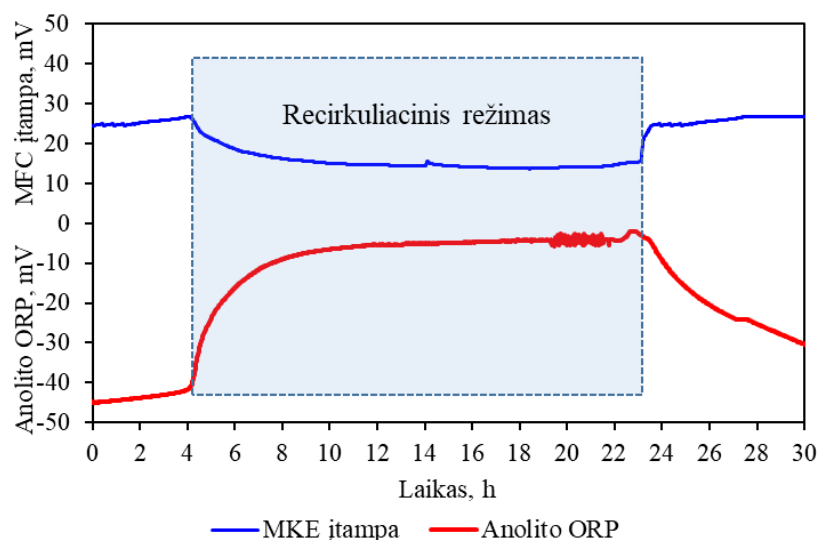
Viso tyrimo metu buvo stebėtos terpės ir aplinkos temperatūros. Išvedus vidutines šių temperatūrų vertes matoma, kad aplinkos temperatūra, kurios vertė 22,44 °C yra šiek tiek didesnė nei terpės vidutinė temperatūra (22,25 °C).

Pastebėtas nežymus MKE generuojamos įtampos svyravimas (2.13 paveikslas), priklausantis nuo temperatūros pokyčio. Didžiausi pokyčiai buvo pastebėti nakties ir dienos režimų pasikeitimų metu, dėl kintančios aplinkos temperatūros. Esančių svyravimų kompensavimas nebuvo būtinas, nes jie buvo nežymūs.



2.13 pav. Įtampos įtaka nuo terpės temperatūros

Oksidacijos-redukcijos potencialas (ORP) stebėtas su duomenų kaupikliu *Pico technology DRDAQ*. Šio potencialo pagalba buvo stebimas maistinės terpės pokytis veikiančioje 1MKE. 2.14 Paveiksle matoma MKE įtampos ir ORP potencialo priklausomybė nuo maistinės terpės pakitimų.



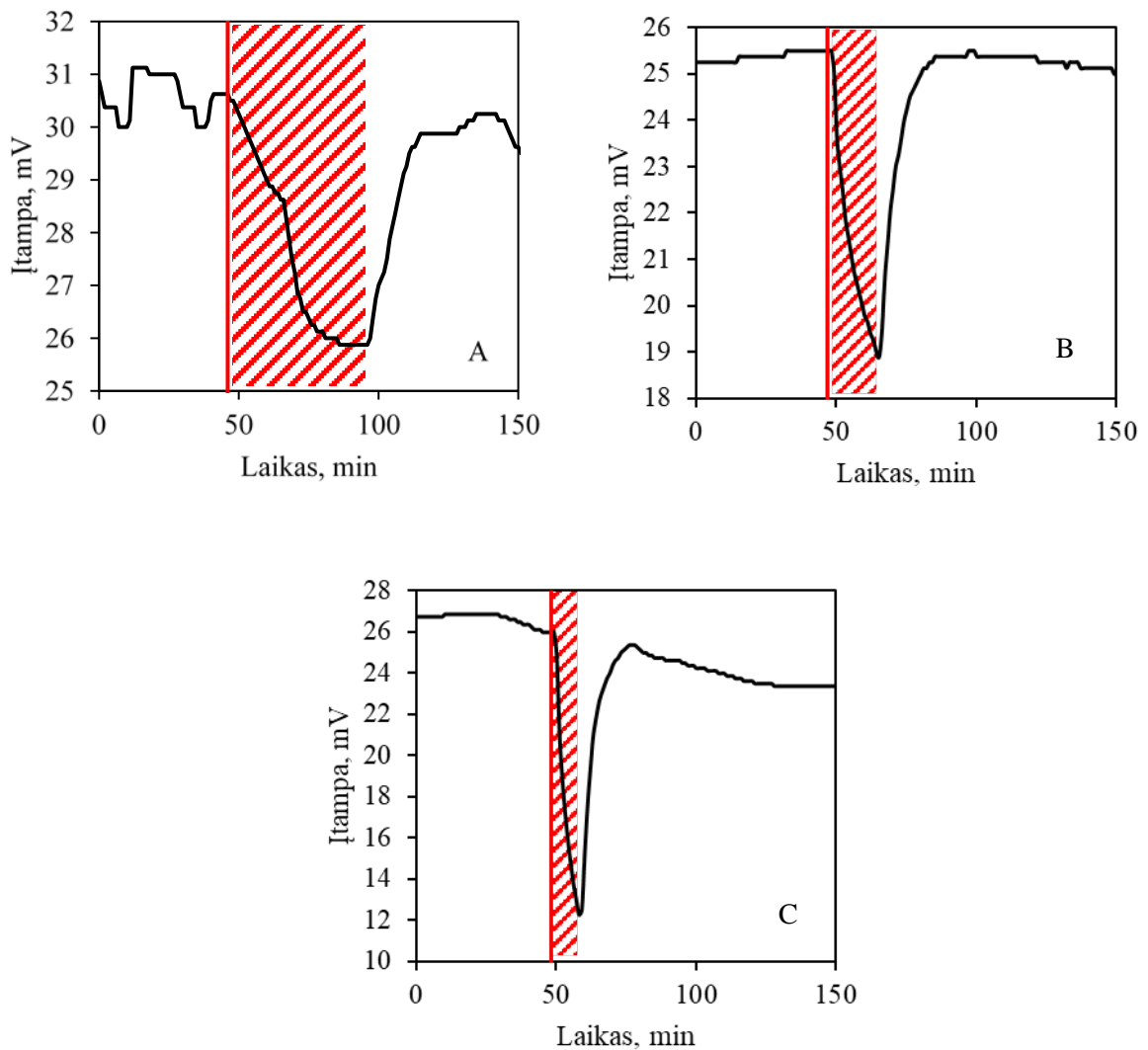
2.14 pav. Osidacijos – redukcijos potencialo priklausomybė nuo įtampos

Esant recirkuliaciniam režimui pastebima, kad mažėjant organinės medžiagos koncentracijai mažėja MKE generuojama įtampa ir didėja ORP. Šių dviejų parametru kitimas parodo mažėjančią organinių medžiagų koncentraciją modelinėse nuotekose, esančiose anodiniame mikrobinio kuro elemento skyriuje. Papildžius modelinių nuotekų tirpalą natrio acetatu, įtampa pradeda kilti, o oksidacijos-redukcijos potencialas mažėti ir artėti link stabilios vertės.

2.2.5. Nitrito jonų koncentracijos įtaka mikrobinio kuro elemento įtampai

Abu mikrobiniai kuro elementai buvo paveikti modelinėmis nuotekomis-anolitu, turinčiu skirtingas koncentracijas nitrito jonų (NO_2^-): 0,1, 1,0, 10, 100 ir 1000 mg/dm^3 .

Pirmiausia buvo atlikti testai su 1MKE, tiekiant į jį anolitą, kuriame nitrito jonų koncentracija 1 mg/dm^3 . Šių testų metu nustatyta modelinių nuotekų-anolito debito įtaką MKE įtampos kitimui (jos kritimui) laike. Testų rezultatai pateikti 2.15 paveiksle.

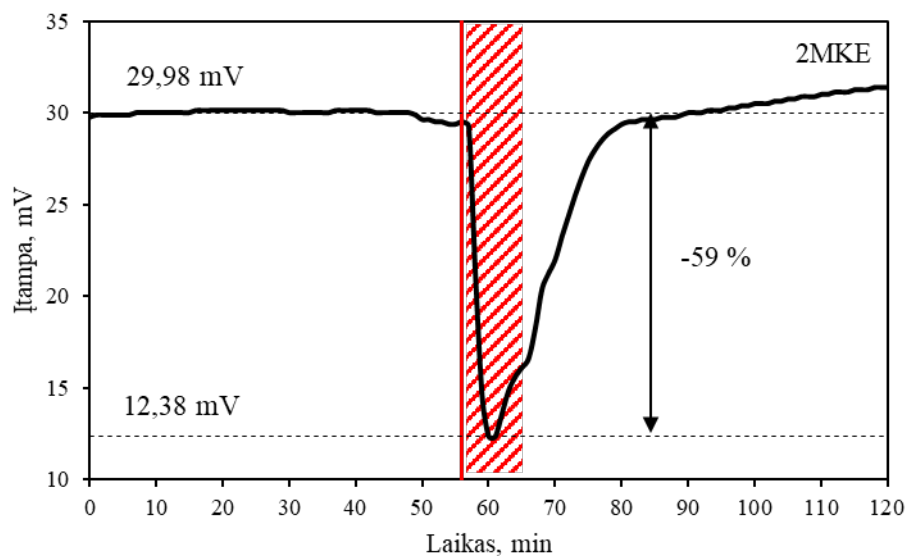
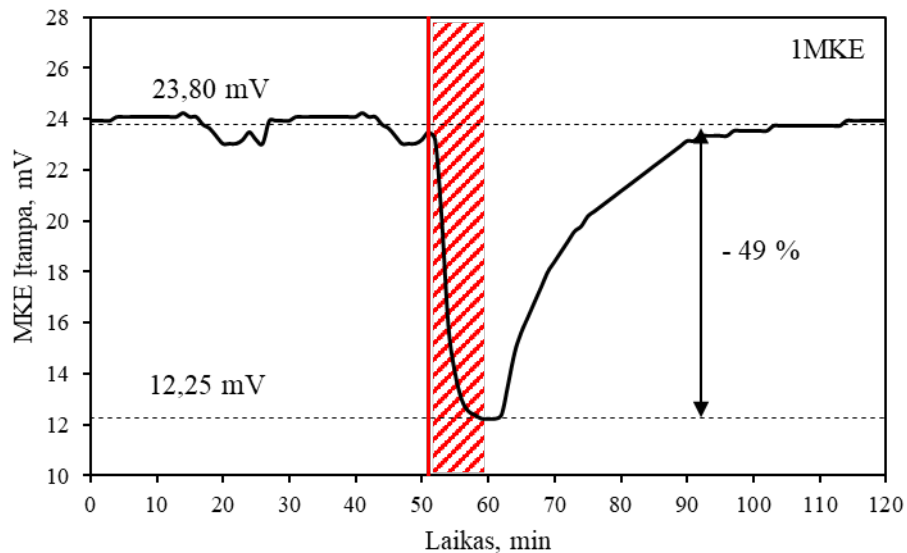


2.15 pav. 1MKE įtampos kitimas laike esant skirtingam modelinių nuotekų-anolito, turinčio 3 mg/dm^3 natrio acetato ir 1 mg/dm^3 nitrito jonų, tekėjimo pro MKE anodinį puselementį debitui: A – $1,5 \text{ cm}^3/\text{min}$, B – $6 \text{ cm}^3/\text{min}$ greitis, C – $12 \text{ cm}^3/\text{min}$. Raudonai pažymėta grafiko dalis žymi natrio nitrito poveikio trukmę.

Atlikus eksperimentus esant skirtingiems anolito su 1 mg/dm^3 nitrito jonų koncentracija debitams matoma, kad šiai toksinei medžiagai mišrių bakterijų atsakas yra labai greitas ir aiškus. Padidinus anolito debitą įtampos sumažėjimas padidėjo, o atsako laikas sumažėjo. Jeigu natrio nitritas yra leidžiamas $1,5 \text{ cm}^3/\text{min}$ greičiu, pratekėjimo režimu viso eksperimento trukmė tampa ilgesnė 8 kartus, nei leidžiant $12 \text{ cm}^3/\text{min}$ greičiu. Be to, įtampos sumažėjimas yra daug didesnis kai eksperimentas yra atliekamas modelines nuotekas-anolitą leidžiant $12 \text{ cm}^3/\text{min}$ greičiu, negu $1,5$ ar $6 \text{ cm}^3/\text{min}$ greičiais.

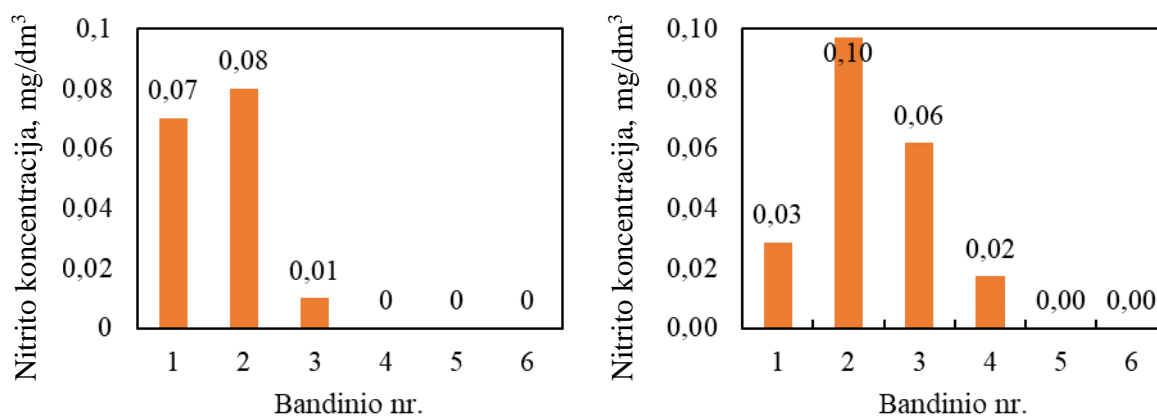
Įvertinus visus faktorius, likusiems eksperimentams buvo priimta naudoti vienodą padavimo greitį. Pagal matomus rezultatus iš pradinių testų likę testai buvo atliekami esant modelinių nuotekų-anolito padavimo į MKE debitui $12 \text{ cm}^3/\text{min}$.

Toliau pateikti rezultatai gauti atliekant testus su įvairiomis nitrito jonų koncentracijomis, lyginant 1MKE ir 2MKE tarpusavyje.



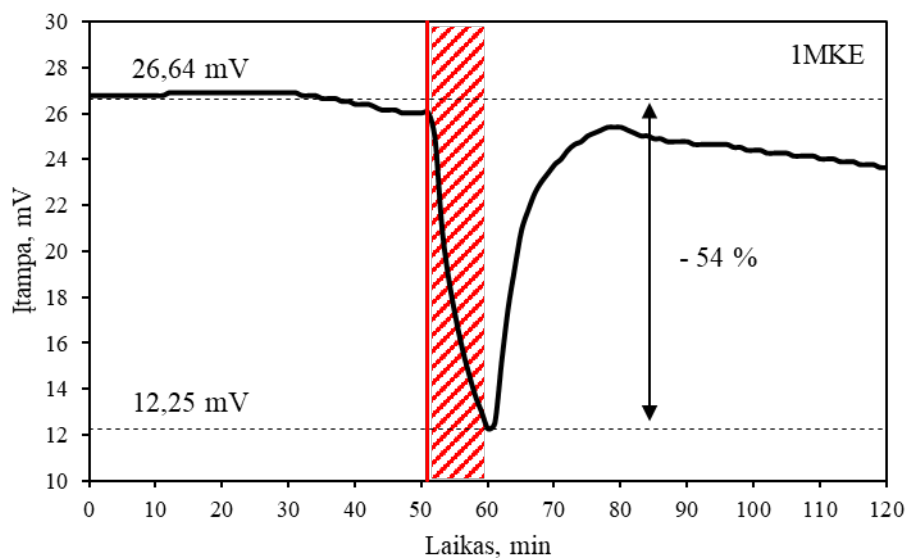
2.16 pav. 1MKE ir 2MKE įtampų kitimas laike paveikus juos 8 min (sritis pažymėta raudonai) modelinėmis nuotekomis, užterštomis nitrito jonais (NO_2^- koncentracija $0,1 \text{ mg/dm}^3$)

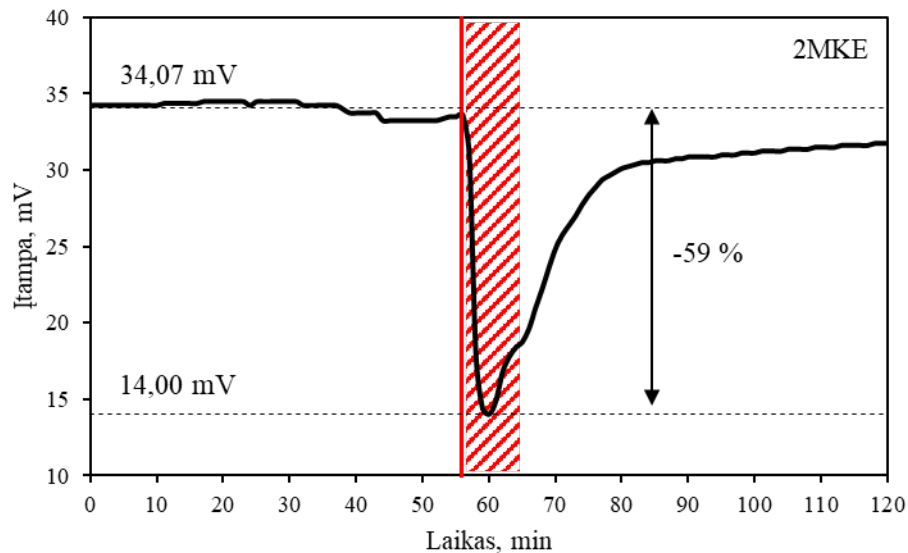
Įtampos sumažėjimas net ir nedidelėse natrio nitrito koncentracijose yra labai aiškus abiejose MKE. Pastebima, kad 1MKE, kuriame yra mišri mikroorganizmų kultūra, įtampos sumažėjimas lyginant su vidutinę prieš eksperimentą nusistovėjusia generuojama įtampa buvo apie 49 %, o 2MKE su *S. putrefaciens* bakterijų rūšimi pastebimas sumažėjimas yra 59 %. Tačiau verta paminėti, kad gauti rezultatai su 2MKE yra daug aiškesni nei su 1MKE. Kreivės kitimas eksperimento metu ir vidutinės įtampos atsistatymas po eksperimento yra labai greitas 2MKE, o 1MKE stabilios būsenos po eksperimento nepasiekė per 1 val. po eksperimento.



2.17 pav. Nitrito jonų koncentracijos pasiskirstymas iš 1MKE (kairėje) ir 2MKE (dešinėje) ištekančiame anolite, kai įtekančios modelinės nuotekos-anolitas užterštas nitrito jonais (NO_2^- koncentracija $0,1 \text{ mg/dm}^3$; bandinio tūris 40 cm^3)

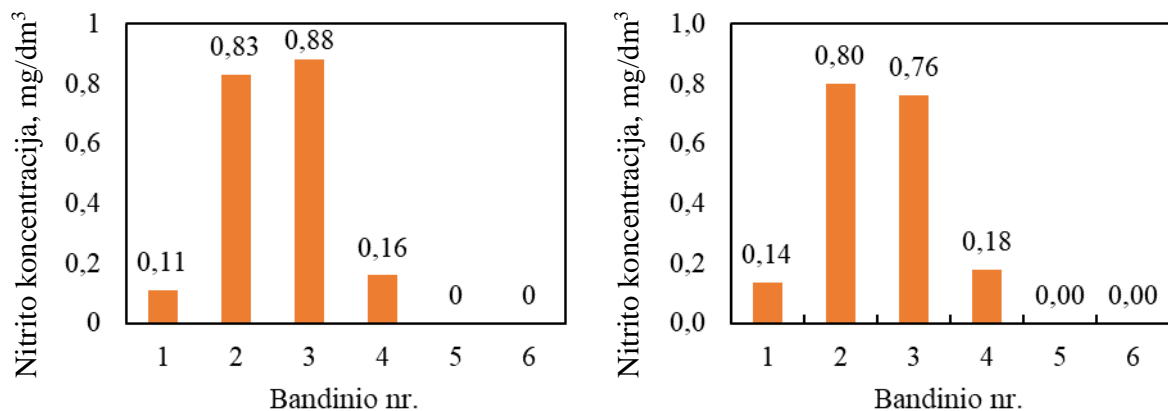
Atliktus nitrito jonų nustatymą kolorimetriniu metodu pastebėta, kad abiejuose kuro elementuose sumažėjo NO_2^- jonų koncentracija. MKE su mišria bakterijų kultūra pastebėtas didesnis nitrito jonų koncentracijos sumažėjimas, nei su kuro elementu, kuriame buvo kultivuojama *S. putrefaciens* bakterijų rūšis. Po poveikimo natrio nitritu paveiktomis modelinėmis nuotekomis, prasiplovimas (3 – 6 bandiniai) buvo greitas abiejuose kuro elementuose, 5 ir 6 bandiniuose nenustatyta NO_2^- jonų. Abu MKE po poveikio toksinu pilnai prasiplovė.





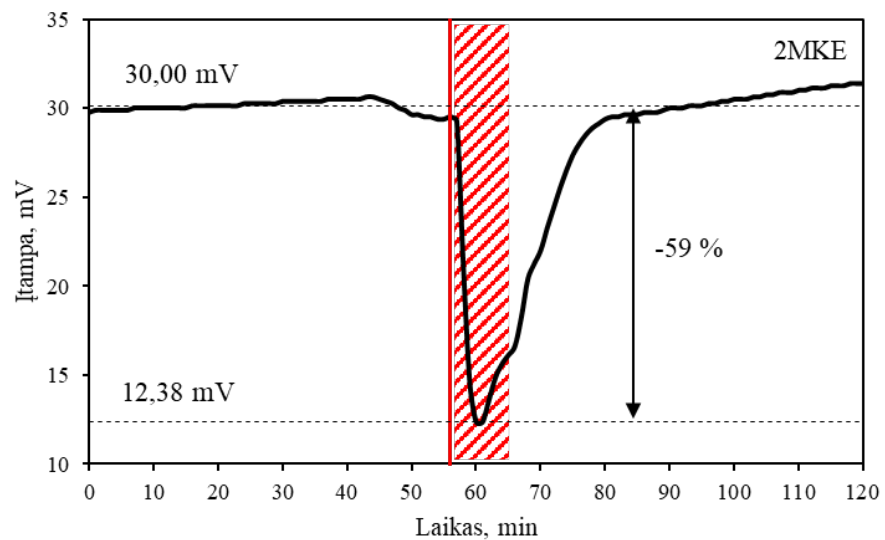
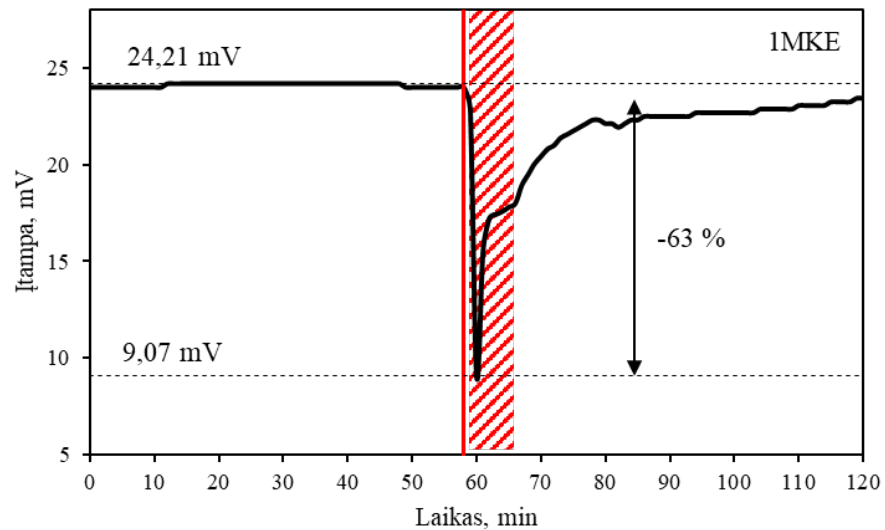
2.18 pav. 1MKE ir 2MKE įtampų kitimas laike paveikus juos 8 min (sritis pažymėta raudonai) modelinėmis nuotekomis, užterštomis nitrito jonais (NO_2^- koncentracija 1 mg/dm^3)

Toliau atliktus eksperimentus su 1 mg/dm^3 natrio nitrito koncentracija abiejuose MKE įtampos sumažėjimas pastebimas panašus (51 % ir 59 % atitinkamai). Kreivės pobūdis ir grįžimas į vidutinę įtampos būseną yra labai panašūs lyginant abu MKE. Yra pastebima, kad padidinus nitrito jonų koncentraciją 10 kartų abu MKE po toksino poveikio per 60 min nepasiekė stabilios vidutinės prieš eksperimentus nustatytos įtampos.



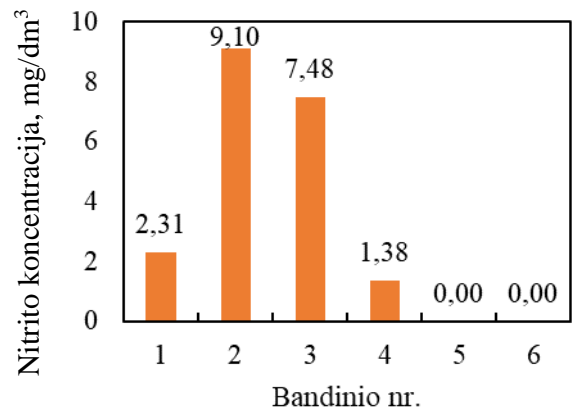
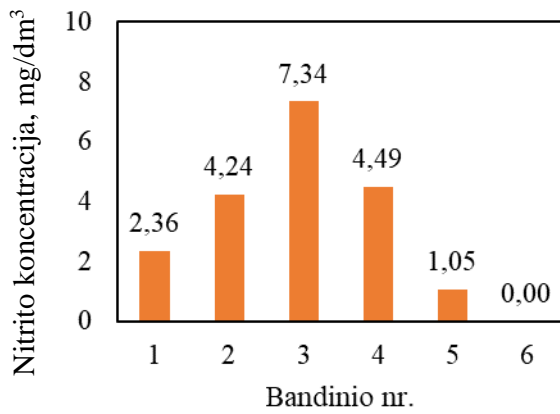
2.19 pav. Nitrito jonų koncentracijos pasiskirstymas iš 1MKE (kairėje) ir 2MKE (dešinėje) ištekančiame anolite, kai įtekančios modelinės nuotekos-anolitas užterštas nitrito jonais (NO_2^- koncentracija 1 mg/dm^3 ; bandinio tūris 40 cm^3)

Kolorimetriniu būdu išmatavus nitritų jonų koncentraciją buvo nustatyta, kad abiejuose kuro elementuose sumažėjo šių jonų koncentracija, lyginant su pradiniu tirpalu. Po analizės pastebėta, kad didesnis nitritų jonų sumažėjimas buvo MKE su *S. putrefaciens* baktrijų rūšimi. Didžiausią koncentraciją nitrito jonų buvo nustatyta skirtinguose bandiniuose: 1MKE – 3 bandinyje, o 2MKE – 2 bandinyje.



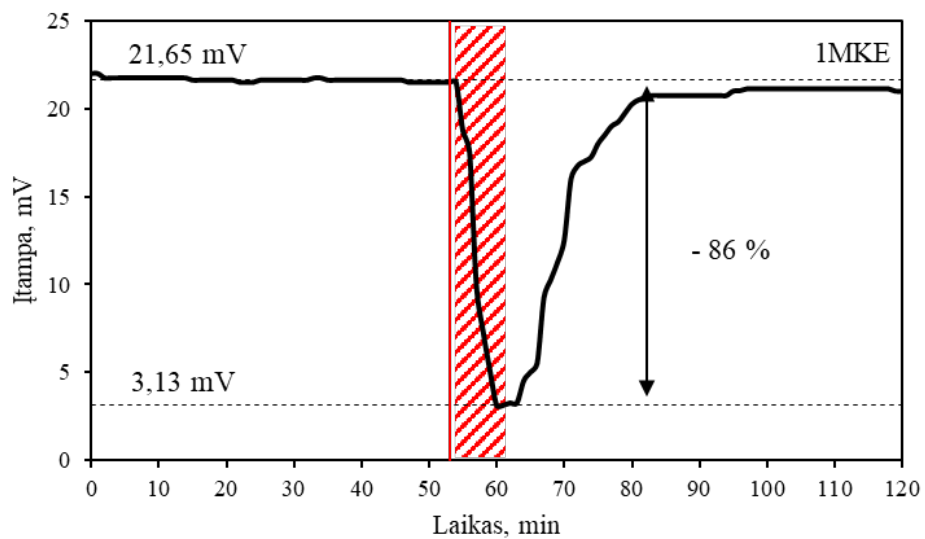
2.20 pav. 1MKE ir 2MKE įtampų kitimas laike paveikus juos 8 min (sritis pažymėta raudonai) modelinėmis nuotekomis, užterštomis nitrito jonais (NO_2^- koncentracija 10 mg/dm^3)

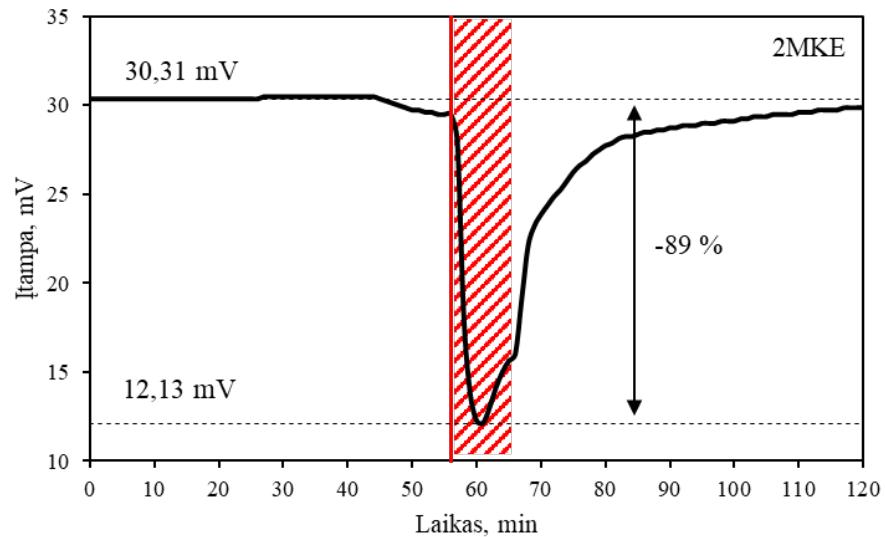
Po eksperimento, paveikus MKE su modelinėmis nuotekomis užterštomis 10 mg/dm^3 koncentracijos nitrito jonų tirpalu, pastebimas panašus abiejų MKE įtampos sumažėjimas toksinio natrio nitrito poveikio metu. Abu kuro elementai atsistatinėjo į pradinę vidutinę generuojamą įtampą daugiau kaip 60 min. Verta paminėti, kad kuro elementas su *S. putrefaciens* bakterijų rūšimi atsistatinėjo greičiau, nei kuro elementas veikiantis su mišriomis bakterijomis.



2.21 pav. Nitrito jonų koncentracijos pasiskirstymas iš 1MKE (kairėje) ir 2MKE (dešinėje) ištekančiame anolite, kai įtekančios modelinės nuotekos-anolitas užterštas nitrito jonais (NO_2^- koncentracija 10 mg/dm^3 ; bandinio tūris 40 cm^3)

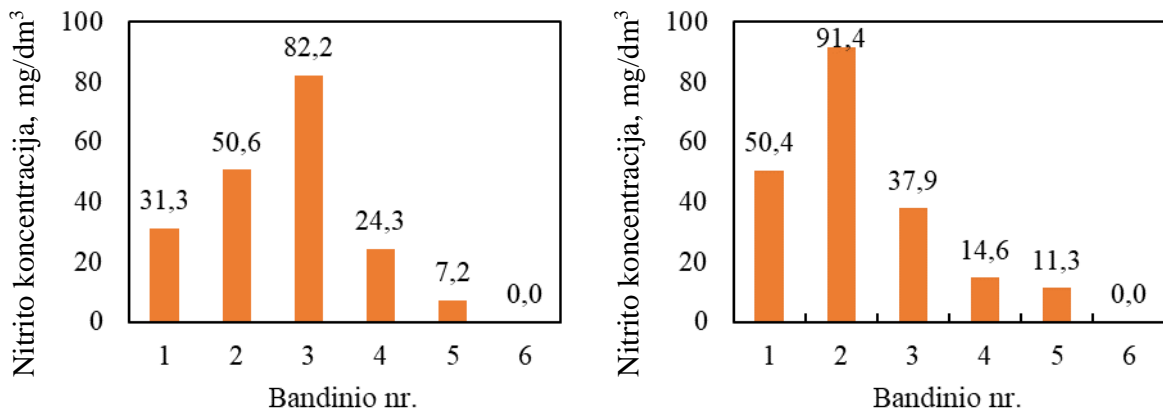
Atlikus kolorimetrinius matavimus su bandiniais, kurie buvo paveikti su 10 mg/dm^3 natrio nitrito koncentracijos tirpalu pastebėtas ilgesnis prasiplovimo laikas nei su bandiniais, kurie buvo paveikti su mažesnėmis koncentracijomis ($0,1 - 1 \text{ mg/dm}^3$). Koncentracijos sumažėjimas pastebimas panašus abiejuose kuro elementuose. Maksimali nustatyta nitrito koncentracija 1MKE buvo 3 bandinyje, o 2MKE – 2 bandinyje.





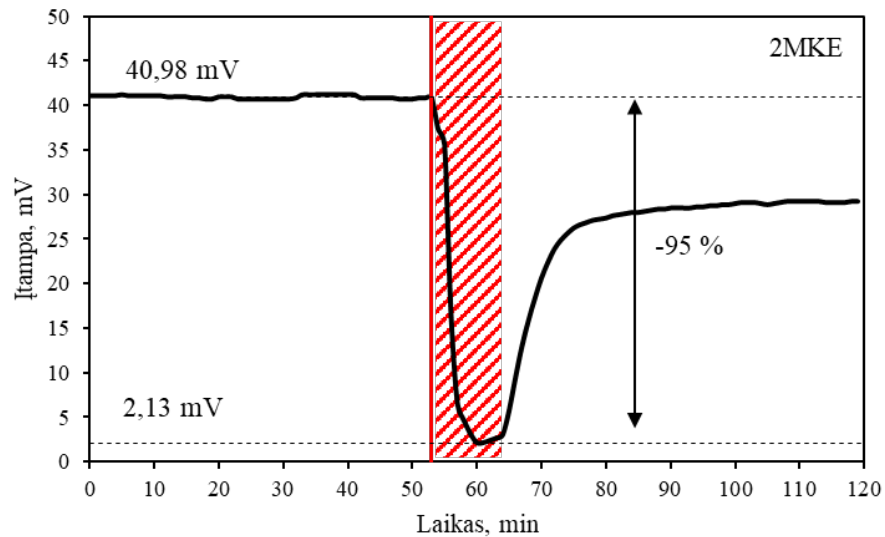
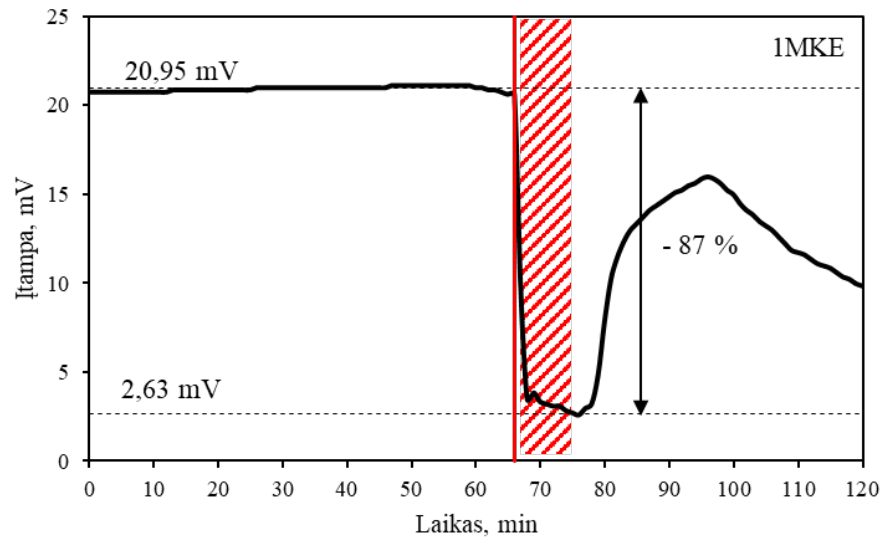
2.22 pav. 1MKE ir 2MKE įtampų kitimas laike paveikus juos 8 min (sritis pažymėta raudonai) modelinėmis nuotekomis, užterštomis nitrito jonais (NO_2^- koncentracija 100 mg/dm^3)

Padidinus koncentracijas dar 10 kartų pastebima, kad abiejuose MKE įtampos sumažėjimas yra panašus, bet lyginant su rezultatais gautais prie mažesnių nitrito jonų koncentracijų ($0,1$ ir 1 mg/dm^3), apstebimas didesnis įtampos sumažėjimas. 1MKE generuojama įtampa sumažėjo 86% , o 2MKE šiuo atveju generuojama įtampa sumažėjo 89% . Atsakas į toksinį poveikį nustatytas labai panašus abiejuose kuro elementuose. Abu elementai po poveikimo atsistatė į pradinę vidutinę generuojama įtampą greičiau nei per 60 min.



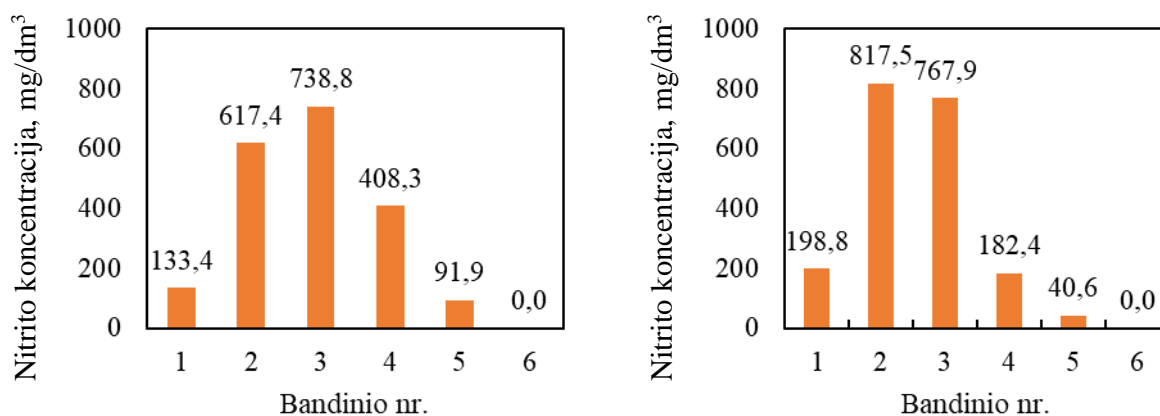
2.23 pav. Nitrito jonų koncentracijos pasiskirstymas iš 1MKE (kairėje) ir 2MKE (dešinėje) ištekančiame anolite, kai įtekančios modelinės nuotekos-anolitas užterštas nitrito jonais (NO_2^- koncentracija 100 mg/dm^3 ; bandinio tūris 40 cm^3)

Atlikus kalorimetrinę analizę abiejuose kuro elementuose buvo gauti panašūs rezultatai. Dėl didelės koncentracijos nitrito jonais paveiktos modulinės nuotekos prasiplovė tik po 5 bandinio, nes 6 bandinyje nebuvo aptikta nitrito jonų. Maksimalia nitrito jonų koncentraciją greičiau pasiekė 2MKE, kurioje buvo kultivuojama *S. putrefaciens* bakterijų rūšis. Didžiausias nitritų jonų sumažėjimas, lyginant su pradiniu tirpalu pastebėtas 1MKE.



2.24 pav. 1MKE ir 2MKE įtampų kitimas laike paveikus juos 8 min (sritis pažymėta raudonai) modelinėmis nuotekomis, užterštomis nitrito jonais (NO_2^- koncentracija 1000 mg/dm^3)

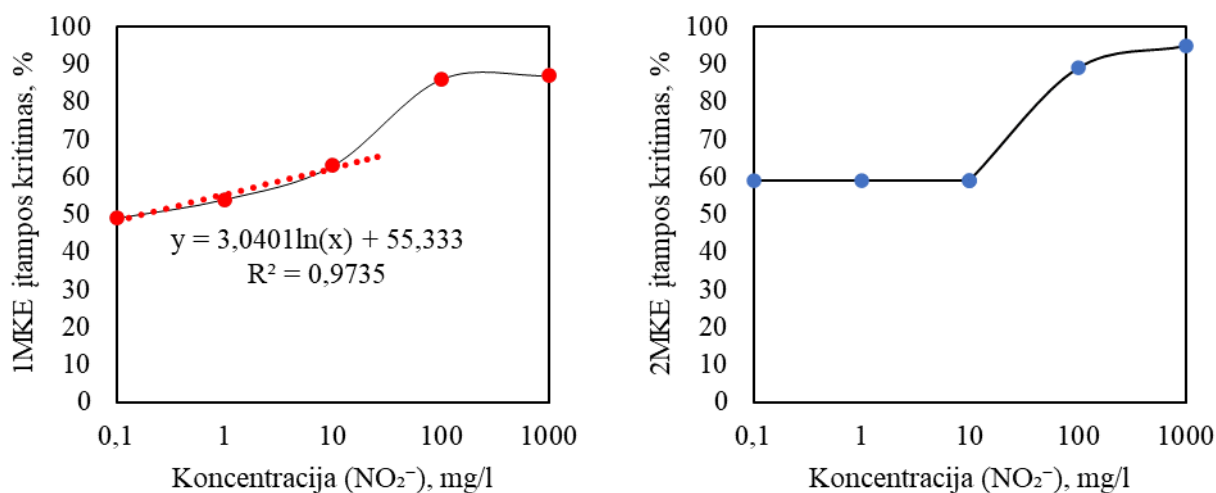
Atliktus eksperimentą su didžiausią nitrito koncentraciją 1000 mg/dm^3 , abiejų MKE generuojama įtampa nukrito daugiausiai lyginant su kitų eksperimentų rezultatais, kai nitrito koncentracijos anolite buvo mažesnės. Matoma, kad 2MKE įtampa nukrito beveik iki 2,13 mV arba net 95 %. Po toksinio nitrito poveikio abiejų kuro elementų grįžimas į pradines vidutines generuojamos įtampos vertes buvo lėtas, o nusistovėjusi stabili įtampa nepasiekė prieš eksperimentą generuojamos stabilios įtampos lygio. 1MKE elektros įtampa po poveikimo 1000 mg/dm^3 koncentracijos natrio nitrito tirpalu paveiktomis modelinėmis nuotekomis negrįžo į pradinę būseną ir netgi pradėjo kristi.



2.25 pav. Nitrito jonų koncentracijos pasiskirstymas iš 1MKE (kairėje) ir 2MKE (dešinėje) ištekančiame anolite, kai įtekančios modelinės nuotekos-anolitas užterštas nitrito jonais (NO_2^- koncentracija 1000 mg/dm^3 ; bandinio tūris 40 cm^3)

Po eksperimento su didžiausia nitritų jonų koncentracija pastebėta, kad tirpalas paveiktas su nitrito jonais iš abiejų MKE prasiplovė tik po 5 bandinio. Taip pat maksimali nitrito koncentracija buvo pasiekta 3 bandinyje kuro elemente su mišria bakterijų kultūra, o MKE su vienos rūšies bakterijų rūšimi maksimali koncentracija buvo pasiekta 2 bandinyje.

Atliktus eksperimentus su įvairiomis nitrito koncentracijomis pastebima, kad kuro elementas su *S. putrefaciens* bakterijų rūšimi stabiliausiai kinta visose nitrito koncentracijose. MKE su mišria bakterijų kultūra toksinio poveikio metu kinta tokiu pačiu principu kaip ir 2MKE, bet matoma, kad po toksinio poveikio 1MKE dažnai nepasiekia pradinės vidutinės generuojamos įtampos.



2.26 pav. 1MKE (kairėje) ir 2MKE (dešinėje) įtampos kritimo priklausomybė nuo nitrito jonų koncentracijos modelinėse nuotekose

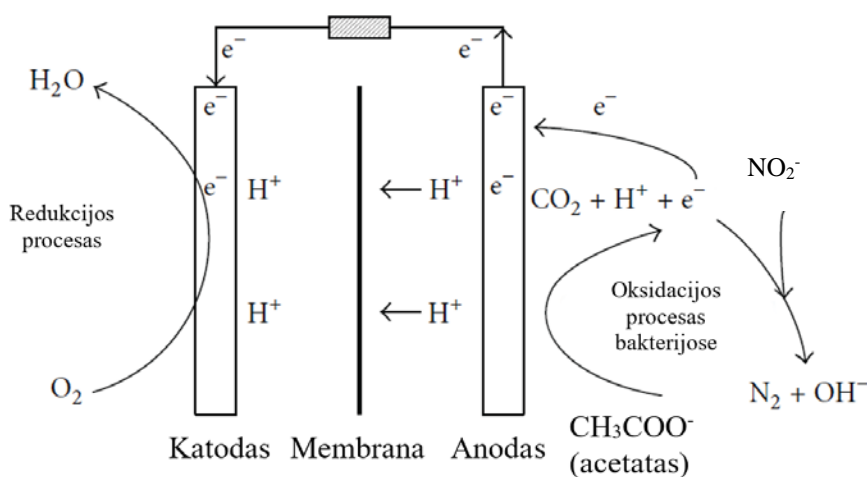
Po atliktų eksperimentų su įvairiomis nitrito jonų koncentracijomis, buvo analizuojami gauti rezultatai. Pagal 2.26 paveiksle sudarytas priklausomybes yra pastebima, kad esant mažoms nitrito jonų koncentracijoms ($0,1 - 10 \text{ mg/dm}^3$) galima pastebėti 1MKE įtampos sumažėjimo logaritminę priklausomybę nuo nitrito jonų koncentracijos. Tuo tarpu 2MKE įtampa esant $0,1 - 10 \text{ mg/dm}^3$ nitrito jonų koncentracijai sumažėja apie 59 %, o koncentracijos pokytis įtakos generuojamos įtampos sumažėjimui beveik neturėjo. Tačiau atliktus eksperimentus su didesne nitrito jonų koncentracija

paveiktais modelinių nuotekų tirpalais ($100 - 1000 \text{ mg/dm}^3$) abiejuose MKE pastebimas stiprus įtampos kritimas.

2.2.6. Egzoelektrogenų veikimo principai terpėje su nitrito jonais

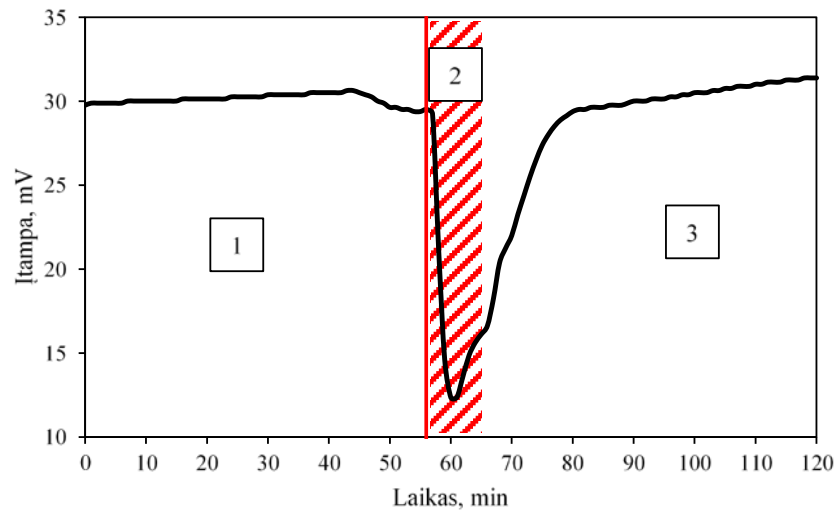
Abiejuose mikrobiniuose kuro elementuose esantys egzoelektrogenai galimai veikia pagal mechanizmą, pateiktą moksliniame darbe, kuriame MKE buvo pritaikytas pašalinti nitrito ir nitrato jonus iš tiriamos terpės. Po eksperimentų buvo sudaryta schema (2.27 paveikslas) ir galima reakcijų seka, kuri vyksta anodiniame kuro elemento skyriuje [47].

Pagal atliktus eksperimentus buvo nuspręsta pritaikyti šį reakcijų eigos mechanizmą paaiškinant gautus rezultatus. Eksperimentų metu paveikus 1MKE ir 2MKE atitinkamos koncentracijos natrio nitrito tirpalais paveiktas modelines nuotekas buvo pastebimas staigus generuojamos įtampos sumažėjimas. Nutraukus natrio nitritu paveikto modelinio nuotekų vandens tiekimą į MKE generuojama įtampa vėl imdavo artėti į stabilias įtampos vertes, kurios buvo nustatomos prieš atliekant eksperimentus.



2.27 pav. Vienu metu vykstantys elektros įtampos gavimo, skaidant natrio acetatą ir denitrifikacijos procesai [47]

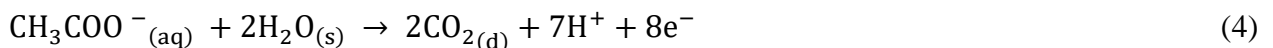
2.27 paveiksle pateikta reakcijų schema, kuri vyksta MKE vienu metu generuojant elektros įtampą ir denitrifikuojant nitritų jonus. Šią schema galima paaiškinti su gautais duomenimis, paveikus 2MKE su 100 mg/dm^3 koncentracijos natrio nitrito tirpalu paveiktomis modelinėmis nuotekomis (2.28 paveikslas).



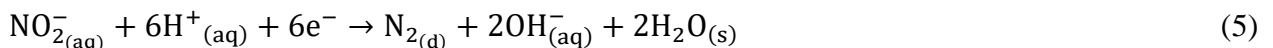
2.28 pav. MKE įtampos kitimas laike paveikus jį 8 min (sritis pažymėta raudonai) modelinėmis nuotekomis, užterštomis nitrito jonais (NO_2^- koncentracija 100 mg/dm^3). Sritys 1 ir 3 – procesai susiję su organinės medžiagos skaidymu oksidacijos procesų metu; sritis 2 – denitrifikacijos procesas.

Po eksperimentų, kurių metu MKE buvo paveiktas modelinėmis nuotekomis su įvairios koncentracijos nitrito jonų tirpalais, procesus vykstančius anodiame MKE puselementyje, galima paaiškinti pagal šias vykstančias reakcijas (4, 5):

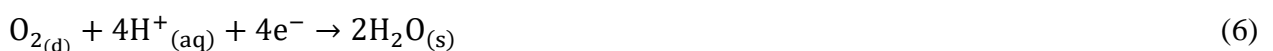
1. Acetato jonų oksidacija iki anglies dvideginio:



2. Nitrito jonų denitrifikacija:

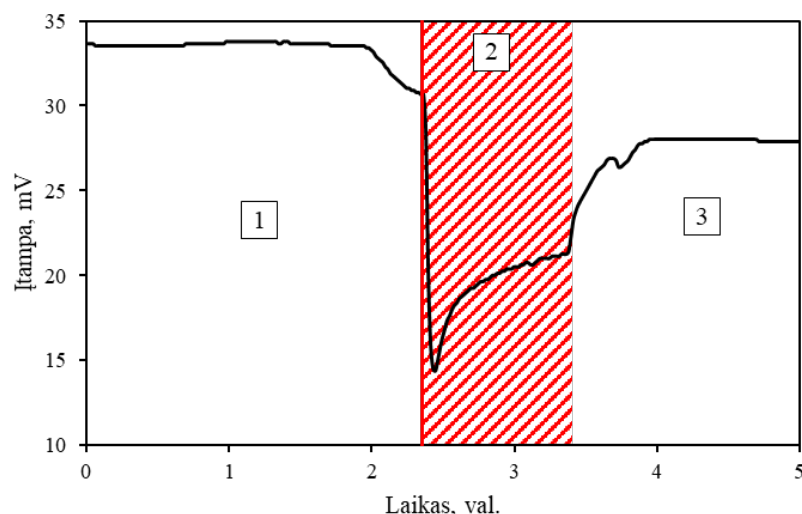


Katodiniame puselementyje nuolatos vykstantis procesas yra deguonies molekulių redukcija iki vandens (6):



35 paveiksle yra matomas aiškus procesų pasikeitimas. 1 ir 3 pažymėtose grafiko dalyse organinė medžiaga, šiuo atveju natrio acetatas, yra skaidomas oksidacijos proceso metu. 2 numeriu pažymėtoje grafiko dalyje, paveikiant stabiliai veikiančią mikrobinę kuro elementą natrio nitritu, organinių medžiagų oksidacijos procesai yra pakeičiami natrio nitrito denitrifikacijos procesais. Šio proceso metu vyksta nitrito jonų vertimas į laisvą, dujinės agregatinės būsenos azotą. Viso proceso metu katodinėje celėje procesai išlieka pastovūs.

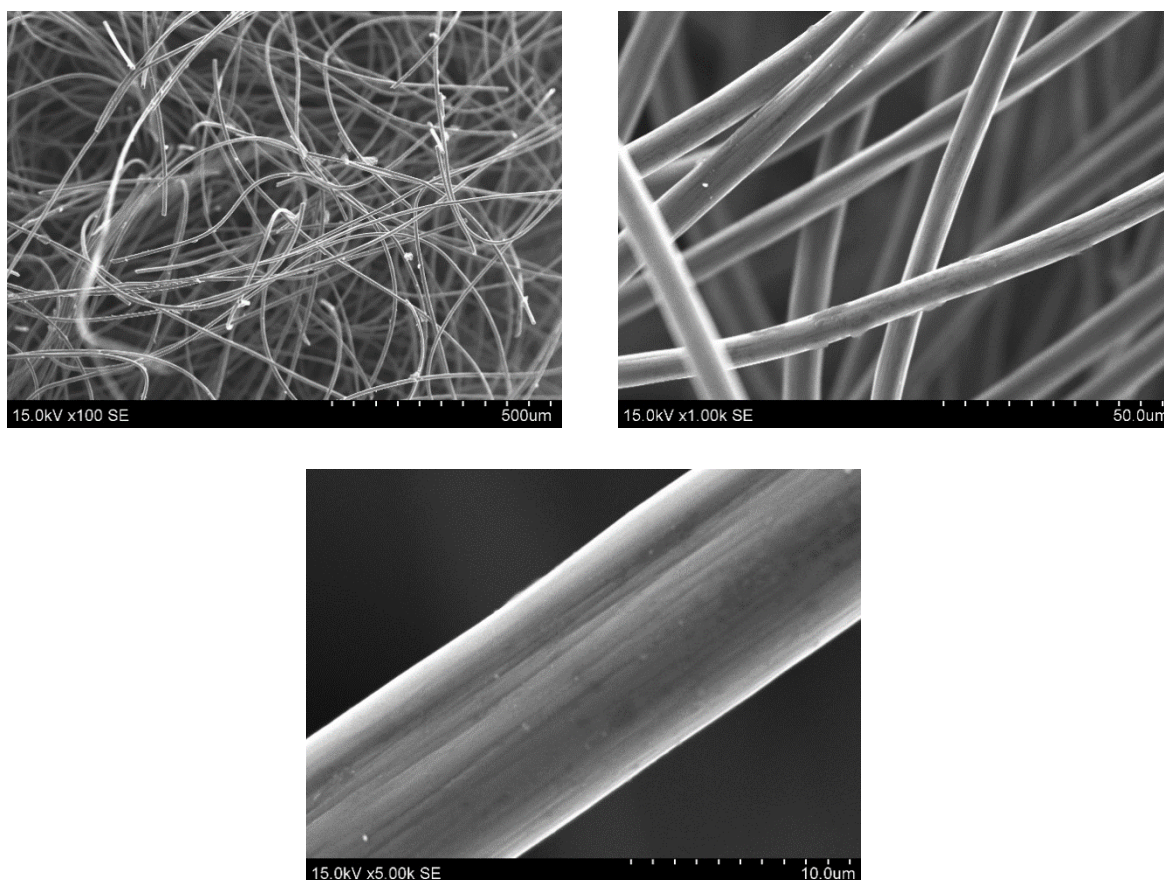
Be trumpalaikio poveikio nitrito jonais buvo atliktas palyginamasis eksperimentas, kurio metu mikrobinis kuro elementas buvo veikiamas 1 val. modelinėmis nuotekomis, užterštomis 100 mg/dm^3 natrio nitrito tirpalu (2.29 paveikslas). Matoma, kad po pirminio nitrito poveikio, kurio metu iš 1 procesų dalies, mikroorganizmai perėjo į 2 procesų režimą įtampos mažėjimas yra labai didelis ir greitas. Tačiau toliau palikus modelines nuotekas, kurios buvo paveiktos natrio nitritu įtampa stabilizavosi ir nusistovėjo pastovioje būsenoje. Tai rodytų 1 ir 2 procesų veikimą vienu metu. Elektros įtampos ir denitrifikacijos procesai MKE vyksta tuo pačiu metu.



2.29 pav. MKE įtampos kitimas laike paveikus jį 1 val. (sritis pažymėta raudonai) modelinėmis nuotekomis, užterštomis nitrito jonais (NO_2^- koncentracija 100 mg/dm^3). Sritys 1 ir 3 – procesai susiję su organinės medžiagos skaidymu oksidacijos procesų metu; sritis 2 – denitrifikacijos procesas.

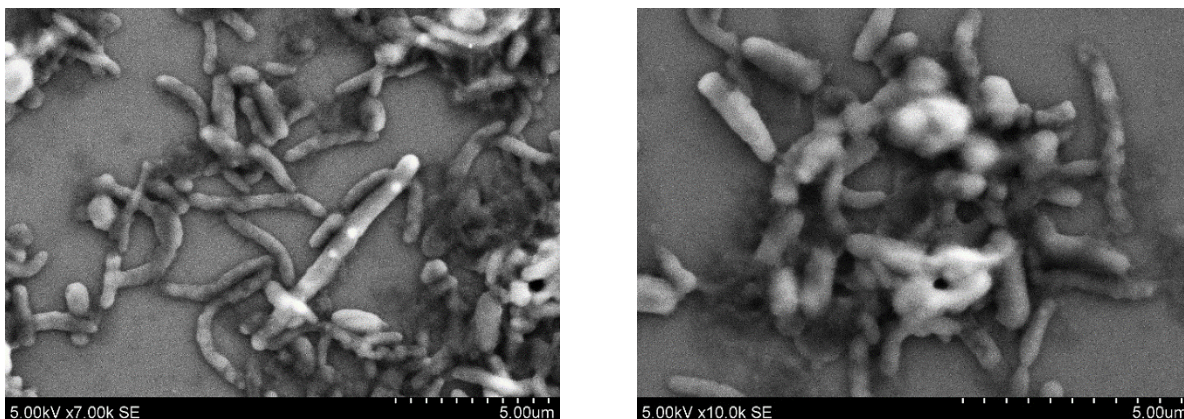
2.2.7. Skenuojamosios elektroninės mikroskopijos duomenų analizės rezultatai

Paruoštų bandinių iš abiejų MKE skenuojamosios elektroninės mikroskopijos rezultatai patiekti 2.30 – 2.32 paveiksluose.



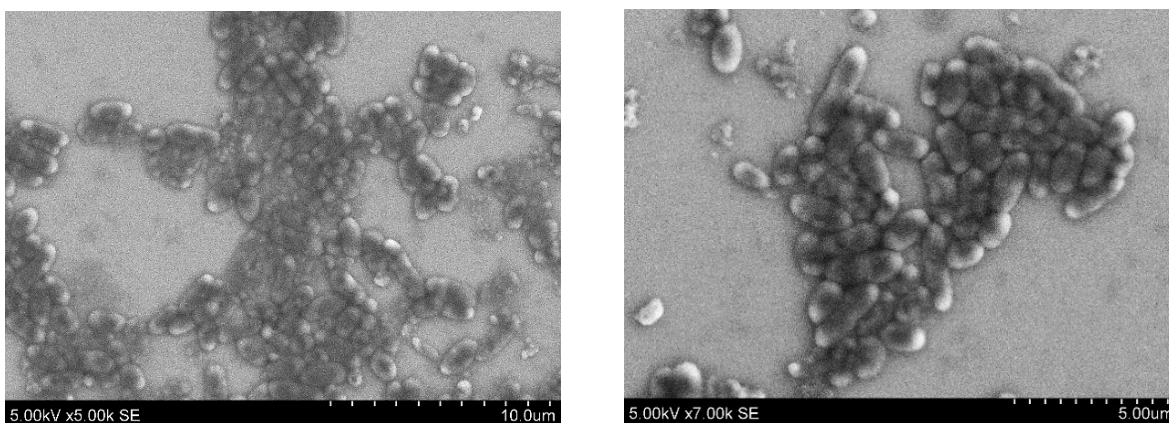
2.30 pav. 1MKE ir 2MKE naudotų grafito veltinių elektrodų (anodų ir katodų) SEM nuotraukos (100, 1000 ir 5000 kartų didinimas)

Pirma buvo atliktos SEM nuotraukos grafito veltinio, kuris buvo naudojamas testavimui MKE (2.30 paveikslas). Nuotraukose matoma 3 skirtingi didinimai (100, 1000, 5000 kartai). Pagal skenuojamosios elektroninės mikroskopijos nuotraukas matoma, kad vieno grafito veltinio siūlo storis yra apie 10 μm . Dėl šios priežasties yra sudaromas didelis paviršiaus plotas. Tokiu būdu yra sudaromos palankios sąlygos susidaryti bakterijų bioplėvelei.



2.31 pav. 1MKE mišrių bakterijų bandinio SEM nuotraukos (7000 ir 10000 kartų didinimas)

2.31 paveiksle yra pateiktos SEM nuotraukos iš 1MKE. Atliktuose bandinių nuotraukose matoma lazdelių formos bakterijos. Bakterijų dydis ir ilgiai yra skirtingi. Tai rodytų, kad bakterijos, kurios ant grafito veltinio paviršiaus sudarė bioplėvelę buvo įvairių rūšių. Bakterijų bandiniai buvo paimti nuo 1MKE bioanodo, paveikto nitrito jonais. Galima pastebėti, kad yra susidariusios didelės sankaupos medžiagos, sudarytos iš galimai suirusių bakterijų likučių. Tai galima susieti su neigiamu nitrito jonų poveikiu mikroorganizmams. Šios sankaupos esančios ant grafito veltinio gali sumažinti MKE generuojama įtampą.

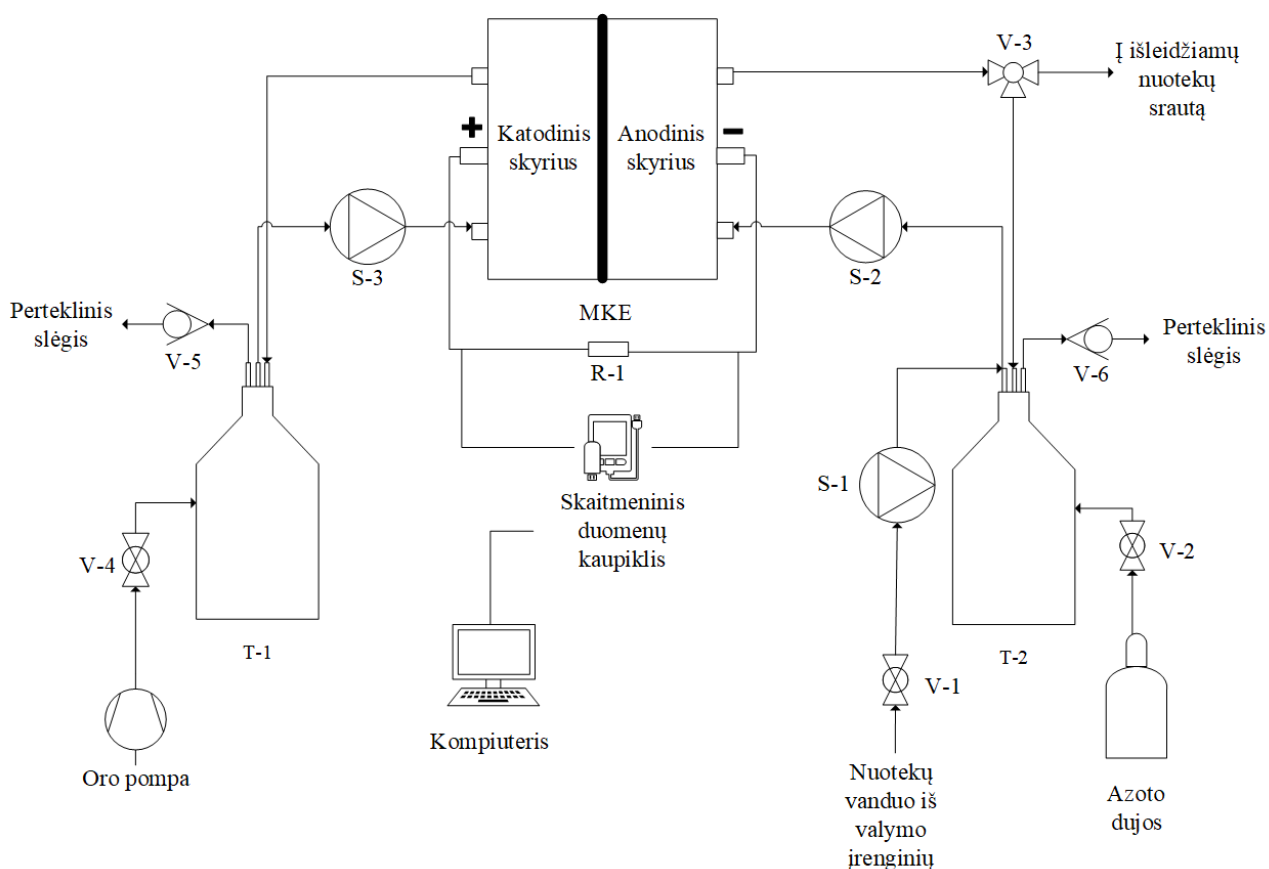


2.32 pav. 2MKE *S. putrefaciens* bakterijų rūšies bandinio SEM nuotraukos (5000 ir 7000 kartų didinimas)

Iš 2MKE paimti bioplėvelės bandiniai yra pateikti 2.32 paveiksle. Iš atliktų bandinių SEM nuotraukų matoma, kad bakterijos 2MKE buvo lazdelių formos, didžiu ir forma panašios. Tai rodo, kad tirtame kuro elemente buvo kultivuojamos vienos rūšies bakterijos.

3. Rekomendacijos

Jutiklio sistema, kuri galėtų būti integruojama į vandens valymo sistemą yra pateikta 3.1 paveiksle. Į šioje sistemoje esančias talpas periodiškai kas 30-60 min yra prikeldžiamas atitinkamas tūris nuotekų vandens. Perjungus atšaką sistema yra paleidžiama recirkuliacijos režimu. Siurblys nuotekų vandenį praleidžia atitinkamu debitu pro anodinį puselementį. Pro katodinį puselementį nuolatos cirkuliuoja oro pompa aeruojamas distiliuotas vanduo. Nepertraukiamai yra matuojama MKE įtampa, o matavimų duomenys automatiškai registruojami skaitmeniniu duomenų kaupikliu. Jeigu sistemoje yra aptinkami nitrito jonų, įvyksta staigus MKE įtampos sumažėjimas, kuris kompiuterio yra įvertinamas kaip atitinkamas signalas apie nepakankamą nuotekų išvalymo lygį. MKE analizuojamas nuotekų vanduo yra kaupiamas atskiroje talpoje, iš kurios jis gali būti gražinamas atgal į nuotekų valymo sistemą (jeigu nustatomas užterštumas nitrito jonais), arba gali būti išleidžiamas į vandens telkinį (jeigu nuotekų vandenyje neaptinkama nitrito jonų).



3.1 pav. Jutiklio sistemos, paremtos MKE veikimo principu atpažinti nitrito jonus, principinė schema

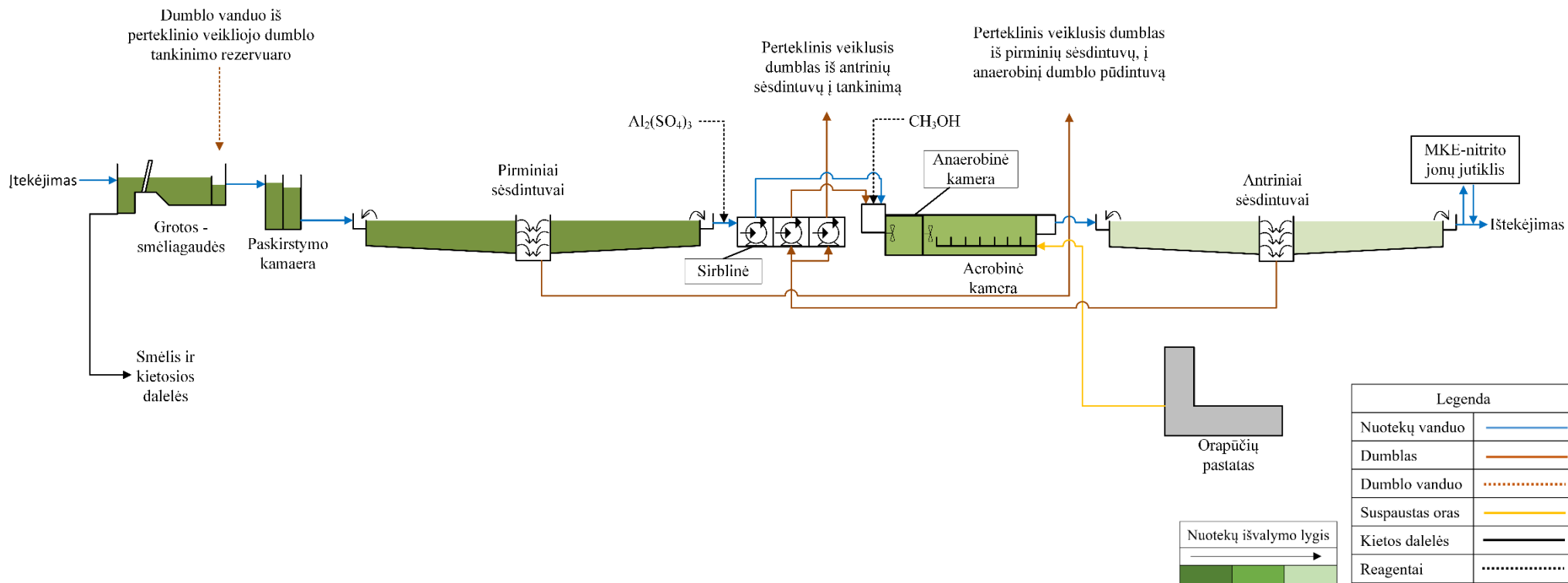
Jutiklio sistema gali veikti 3 veikimo režimais. Pirmojo režimo metu į sistemą per vožtuvą V-1 su siurbliu S-1 yra pripildoma talpa T-2 nuotekų vandeniui. Antrojo režimo metu yra išjungiamas siurblys S-1 ir uždaromas ventilius V-1, atidaromas ventilius V-2 pradedamos leisti azoto dujos į talpą T-2, joje sudarant anerobines sąlygas. Įjungiamas siurblys S-2 ir per ventilius V-3 recirkuliacijos režimu yra tiekiamas deaerotas nuotekų vanduo į anodinį MKE skyrių. Trečiojo režimo metu anolitas (nuotekų vanduo) yra išleidžiamas perjungus trieigį vožtuvą V-3 į išleidžiamų nuotekų srautą. Visų veikimo režimų metu T-1 talpa yra užpildyta distiliuotu vandeniu, į kurį su oro pompa per ventilius V-4 yra tiekiamas oras – sudaromos aerobinės sąlygos. Siurbliu S-3 katolitas (aeruotas distiliuotas vanduo)

yra tiekiamas į katodinių MKE skryrių. Perteklinis slėgis, susidaręs T-1 ir T-2 talpose yra sumažinamas su vienos krypties ventiliais V-5 ir V-6.

3.2 Paveiksle pateikta principinė vandens valymo įrenginių schema, į kurią būtų galima integruoti MKE jutiklio sistemą (patektą 3.2 paveiksle). Tam panaudota UAB „Kauno vandenys“ Marvelėje esančios nuotekų valymo stoties įrenginių technologinė schema.

Į nuotekų valyklą nuotekos atiteka trimis vamzdžiais. Stambios srovės nešamos kietos dalelės sulaikomos perforuotose grotose. Smėlis nusodinamas aeruojamose smėliagaudėse. Kietos dalelės nuo grotų nusauginamos presu, o smėlis separatoriumi, šios visos atliekos išvežamos. Nuotekos mechaniškai valomos dviejuose pirminiuose sėsdintuvuose. Susidaręs pirminis dumblas iš sėsdintuvų šalinamas siurbliais. Plaukiojančios medžiagos nuo sėsdintuvų paviršiaus šalinamos siurbliais į nuotekų valyklos priėmimo kamerą. Biologinį valymą sudaro 4 lygiagrečios technologinės linijos, kurių kiekvienoje yra biologinio fosforo šalinimo reaktorius ir vienalaikės nitrifikacijos-denitrifikacijos reaktorius. Po biologinio valymo, nuotekų vanduo patenka į antrinius sėsdintuvus, kur yra sutankinamas perteklinis aktyvusis dumblas. Iš antrinių sėsdintuvų sutankėjęs veiklusis dumblas savitaka grįžta į paskirstymo pastatą. Iš antrinių sėsdintuvų švarus vanduo savitaka patenka į vandens telkinį. Ištekėjimo vamzdyje įrengtoje atšakoje yra įrengtas MKE pagrindu paremtas nitritų jonų jutiklis.

Visi papildomi procesai: dumblo džiovinimas ir sutankinimas, biodujų gamyba, metanolio ūkis nėra aprašyti ir pateikti principinėje technologinėje schemoje, nes šių procesų veikimas neturi įtakos MKE jutiklio veikimui.



3.2 pav. Principinė vandens valymo įrenginių schema, su jutiklio integracijos vieta

4. Darbuotojų sauga ir sveikata

4.1. Profesinės rizikos veiksnių analizė

Pagal Lietuvos Respublikos darbuotojų saugos ir sveikatos įstatymą ir Higienos instituto cheminių medžiagų poveikio darbuotojų sveikatai vertinimo praktines rekomendacijas laboratorijoje nustatomi esami ir galimi darbo rizikos veiksniai (fizikiniai, fiziniai, cheminiai, biologiniai, ergonominiai, psichosocialiniai).







Laboratorijoje darbo metu privaloma naudoti asmenines apsaugos priemonės, kaip apsauginiai akiniai, pirštinės ir specialus darbo švarkas. Prieš pradėdamas darbus reikalinga susipažinti su darbo laboratorijoje taisyklėmis. Laboratorijoje turi būti palaikoma optimali darbo temperatūra, tinkamas apšvietimas, darbo patalpų dizainas turi būti suprojektuotas tinkamai. Tarp kolektyvinių apsaugos priemonių galima priskirti oro traukos spintas, įspėjamuosius ženklus, gaisro gesinimo priemonės. Šios priemonės yra skirtos sumažinti susižeidimo tikimybę darbo metu.




Visos cheminės medžiagos laboratorijoje turi būti žymimos aiškiais pavadinimais, kuriuose būtų pateikti įspėjamieji ženklai. Pavojingos cheminės medžiagos turi būti laikomos atskirose apsauginėse spintose su užraktu. Laboratorijoje turi būti saugomi visų naudojamų cheminių medžiagų saugos duomenų lapai, su šiais dokumentais būtina susipažinti prieš pradėdamas darbus laboratorijoje.








4.2. Pavojingos cheminės medžiagos

Tyrimuose naudotos pavojingos medžiagos yra pateikiamos 4.1 lentelėje. Šioje lentelėje yra nurodytos pavojingumo ir atsargumo frazės, įspėjamieji ženklai, pateiktos pirmosios pagalbos ir priešgaisrinės priemonės pagal naudotų medžiagų galiojančius saugos duomenų lapus.

4.1 lentelė. Naudotų pavojingų cheminių medžiagų ženklavimas, pavojingumo ir atsargumo frazės ir priešgaisrinės priemonės

Medžiaga	Ženklavimo elementai	Pavojingumo frazės	Atsargumo frazės	Priešgaisrinės priemonės
Natrio nitritas	  	Gali padidinti gaisrą. Oksidatorius. Toksiška prarijus, sukelia smarkų akių dirginimą. Labai toksiška vandens organizmams.	Laikyti atokiau nuo šilumos šaltinių, karštų paviršių, žiežirbų, atviros liepsnos ir kitų uždegimo šaltinių, po naudojimo kruopščiai nuplauti odą, saugoti, kad nepatektų į aplinką, prarijus kreiptis į gydytoją, patekus į akis atsargiai plauti vandeniu kelias minutes.	Vanduo, putos, anglies dioksidas, sausi milteliai, pavojaus zonoje būkite tik su autonominiu kvėpavimo aparatu.
Amonio chloridas		Kenksminga prarijus. Sukelia smarkų akių dirginimą.	Po naudojimo kruopščiai nuplauti odą, mūvėti naudoti akių (veido) apsaugos priemones, prarijus kreiptis į gydytoją, patekus į akis atsargiai plauti vandeniu kelias minutes.	Naudoti vietinėmis sąlygomis ir supančiai aplinkai tinkamas gaisro gesinimo priemonės, gaisro atveju naudoti autonominius kvėpavimo aparatus.
Kalcio chloridas		Sukelia smarkų akių dirginimą.	Po naudojimo kruopščiai nuplauti odą. Mūvėti naudoti akių (veido) apsaugos priemones. patekus į akis atsargiai plauti vandeniu kelias minutes.	Naudoti vietinėmis sąlygomis ir supančiai aplinkai tinkamas gaisro gesinimo priemonės, gaisro atveju naudoti autonominius kvėpavimo aparatus.
Boro rūgštis		Gali pakenkti vaisingumui. Gali pakenkti negimusiam kūdikiui.	Prieš naudojimą gauti specialias instrukcijas, mūvėti apsaugines pirštines, dėvėti apsauginius drabužius, naudoti akių (veido) apsaugos priemones. Esant sąlyčiui kreiptis į gydytoją. Laikyti užrakintą. Turinį, talpyklą šalinti įteisintą atliekų šalinimo įmonę.	Naudoti vietinėmis sąlygomis ir supančiai aplinkai tinkamas gaisro gesinimo priemonės, gaisro atveju naudoti autonominius kvėpavimo aparatus.

Medžiaga	Ženklavimo elementai	Pavojingumo frazės	Atsargumo frazės	Priešgaisrinės priemonės
Kobalto (II) chorido heksahidratas		<p>Kenksminga prarijus. Gali sukelti alerginę odos reakciją, įkvėpus gali sukelti alerginę reakciją, astmos simptomus arba apsunkinti kvėpavimą. Įtariama, kad gali sukelti genetinius defektus. Gali sukelti vėžį įkvėpus. Gali pakenkti vaisingumui. Labai toksiška vandens organizmams, sukelia ilgalaikius pakitimus.</p>	<p>Prieš naudojimą gauti specialias instrukcijas. Stengtis neįkvėpti dulkių, dūmų, dujų, rūko, garų, aerozolio. Mūvėti apsaugines pirštines, dėvėti apsauginius drabužius, naudoti akių (veido) apsaugos priemones, naudoti kvėpavimo takų apsaugos priemones, įkvėpus išnešti nukentėjusįjį į gryną orą. Esant sąlyčiui kreiptis į gydytoją.</p>	<p>Naudoti vandens pusrslus, alkoholiui atsparias putas, sausą cheminį preparatą arba anglies dioksidą. Gesinant gaisrą, jei būtina, naudoti autonominius kvėpavimo aparatus.</p>
Vario (II) sulfato pentahidratas		<p>Kenksminga prarijus. Smarkiai pažeidžia akis. Labai toksiška vandens organizmams, sukelia ilgalaikius pakitimus.</p>	<p>Po naudojimo kruopščiai nuplauti odą. Saugoti, kad nepatektų į aplinką. Mūvėti naudoti akių (veido) apsaugos priemones. prarijus kreiptis į gydytoją, patekus į akis atsargiai plauti vandeniu kelias minutes.</p>	<p>Naudoti vietinėmis sąlygomis ir supančiai aplinkai tinkamas gaisro gesinimo priemones. Gaisro atveju naudoti autonominius kvėpavimo aparatus.</p>
Etilendiamintetraacto rūgšties dinatrio druskos dihidratas		<p>Kenksminga įkvėpus. Gali pakenkti organams (kvėpavimo sistemos), jeigu medžiaga veikia ilgai arba kartotinai įkvėpus. Kenksminga vandens organizmams, sukelia ilgalaikius pakitimus.</p>	<p>Neįkvėpti dulkių, dūmų, dujų, rūko, garų, aerozolio. Naudoti tik lauke arba gerai vėdinamoje patalpoje. Saugoti, kad nepatektų į aplinką. Įkvėpus išnešti nukentėjusįjį į gryną orą.</p>	<p>Vanduo, putos, anglies dioksidas sausi milteliai. Pavojaus zonoje būkite tik su autonominiu kvėpavimo aparatu.</p>

Medžiaga	Ženklavimo elementai	Pavojingumo frazės	Atsargumo frazės	Priešgaisrinės priemonės
Druskos rūgštis		Gali ėsdinti metalus.	Įkvėpus išveskite į gryną orą. Patekus ant odos nedelsiant nuvilkti visus užterštus drabužius. Odą nuplauti vandeniu. Po kontakto su akimis nuskalaukite dideliu kiekiu vandens.	Naudoti vietinėmis sąlygomis ir supančiai aplinkai tinkamas gaisro gesinimo priemonės. Gaisro atveju naudoti autonominius kvėpavimo aparatus.
Geležies (III) chlorido heksahidratas	 	Gali ėsdinti metalus. Kenksminga prarijus. Dirgina odą. Smarkiai pažeidžia akis.	Įkvėpus, nukentėjusįjį išnešti į gryną orą. Patekus ant odos Nuplauti muilu ir gausiu vandens kiekiu. Patekus į akis kruopščiai, mažiausiai plauti gausiu vandens kiekiu. Prarijus praskalauti burną vandeniu.	Naudoti vandens srovę, alkoholiui atsparias putas, sausą cheminę medžiagą arba anglies dioksidą. Gesinant gaisrą, jei būtina, naudoti autonominius kvėpavimo aparatus.
Kalio jodidas		Kenkia organams (skyd liaukė), jeigu medžiaga veikia ilgai arba dažnai prarijus.	Neįkvėpti dulkių, dūmų, dujų, rūko, garų, aerozolio. Po naudojimo kruopščiai nuplauti odą. Pasijutus kreiptis į gydytoją. Turinį, talpyklą išpilti (išmesti) į įteisintą atliekų šalinimo įmonę.	Naudoti vandens srovę, alkoholiui atsparias putas, sausą cheminę medžiagą arba anglies dioksidą. Gesinant gaisrą, jei būtina, naudoti autonominius kvėpavimo aparatus.
N-(1-naftil)-1,2-diaminoetandihidrochloridas		Dirgina odą. Sukelia smarkų akių dirginimą.	Neįkvėpkite dulkių. Venkite kontakto su medžiaga. Užtikrinti pakankamą vėdinimą.	Vanduo, putos, anglies dioksidas (CO ₂), sausi milteliai. Gesinant gaisrą, jei būtina, naudoti autonominius kvėpavimo aparatus.
Ortofosforo rūgštis	 	Gali ėsdinti metalus. Kenksminga prarijus. Smarkiai nudegina odą ir pažeidžia akis.	Dėvėti kvėpavimo takų apsaugos priemonės. Vengti įkvėpti rūko, garų, dujų. Užtikrinti pakankamą vėdinimą.	Naudoti vandens srovę, alkoholiui atsparias putas, sausą cheminę medžiagą arba anglies dvideginį.

Išvados

1. Sukonstruoti du dviejų skyrių MKE, kuriuose buvo kultivuojamos skirtingos bakterijų rūšys (iš dumblo paimtos mišrios ir *S. putrefaciens*) ir ištirtas kaip nitrito jonų, esančių modelinėse nuotekose-anolite, jutikliai. MKE buvo sujungti su pagalbiniais ir įvairių parametrų matavimo bei duomenų kaupimo prietaisais, sudarant jutiklio sistemą. MKE-jutiklio sistemoje naudotiems svarbiausiems pagalbiniais prietaisams – peristaltiniams siurbliams – nustatyti debito ir hidraulinio užlaikymo laiko priklausomybės nuo jų rotorius sukimosi greičio. Nustatyta, kad didinant anolito pratekėjimo greitį (debitą) pro MKE, kuriame buvo kultivuojamos mišrios bakterijos, generuojama įtampa didėjo iki 12 cm³/min debito. Toliau didinant debitą, įtampa mažėjo. Didžiausią ir stabiliausią įtampa MKE generavo sistemai veikiant recirkuliacijos režimu.
2. Nustatyta optimali abiejų MKE išorinės elektros grandinės apkrova (varža) yra 1000 Ω, kai esant mažiausiam įtampos kritimui jie generavo didžiausią elektros srovę. Nustatyta optimali maistinės medžiagos acetato koncentracija modelinėse nuotekose – anolite yra 3 mg/dm³. Mažinant ir didinant maistinių medžiagų koncentraciją anolite MKE generuojama įtampa mažėja.
3. Pastebėta, kad MKE įtampos svyravimus lemia aplinkos oro, o taip pat ir elektrolitų (anolito ir katolito) temperatūros svyravimai. MKE įtampa didėja augant temperatūrai ir mažėja jai krentant. MKE įtampos ir anolito oksidacijos-redukcijos potencialo (ORP) vertės priklauso nuo maistinių medžiagų koncentracijos recirkuliuojamose modelinėse nuotekose-anolite. Mažėjant jose maistinių medžiagų, MKE įtampa mažėja, o ORP – auga.
4. Nustatyta, kad MKE, kurioje buvo kultivuojamos mišrios bakterijos, įtampos sumažėjimas logaritmiškai priklauso nuo nitrito jonų koncentracijos, tik kai ji modelinėse nuotekose – anolite kinta nuo 0,1 mg/dm³ iki 10 mg/dm³. MKE su *S. putrefaciens* bakterijų rūšimi įtampos sumažėjimas šiame nitrito jonų koncentracijų intervale buvo vienodas (apie 59 %). Toliau didinant nitrito jonų koncentraciją modelinėse nuotekose (100 – 1000 mg/dm³) abėjuose MKE pastebėtas didžiausias generuojamos įtampos sumažėjimas. Pastebėta, kad iš MKE ištekanciose modelinėse nuotekose-anolite nitrito jonų koncentracija sumažėja (kai NO₂⁻ koncentracija 0,1 – 1,0 mg/dm³) arba išlieka nepakitusi (kai NO₂⁻ koncentracija 10 – 1000 mg/dm³). Tai galima susieti su nitrito jonų denitrifikacija prie anodo.

Literatūros sąrašas

1. SANTORO, C., et al. Microbial fuel cells: From fundamentals to applications. A review. *Journal of Power Sources* [interaktyvus]. 2017, **356**, 225-244 [žiūrėta 2021-02-10]. Prieiga per: doi: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2017.03.109>.
2. HERNÁNDEZ-FERNÁNDEZ, F.J., et al. Recent progress and perspectives in microbial fuel cells for bioenergy generation and wastewater treatment. *Fuel Processing Technology* [interaktyvus]. 2015, **138**, 284-297 [žiūrėta 2021-02-10]. Prieiga per: doi: <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2015.05.022>.
3. BAJRACHARYA, S. ir kt. Cathodes for microbial fuel cells. Iš: Woodhead Publishing. *Microbial Electrochemical and Fuel Cells* [interaktyvus]. [s.l.]: Elsevier, 2016, pp. 179-213 [žiūrėta 2021-03-30]. ISBN 978-1-78242-375-1. Prieiga per: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/B978178242375100006X>.
4. CAO, X., et al. Limitation of voltage reversal in the degradation of azo dye by a stacked double-anode microbial fuel cell and characterization of the microbial community structure. *Science of The Total Environment* [interaktyvus]. 2021, **754**, 142454 [žiūrėta 2020-03-02]. Prieiga per: doi: [10.1016/j.scitotenv.2020.142454](https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.142454).
5. HERNÁNDEZ-FERNÁNDEZ, F.J. et al. Recent progress and perspectives in microbial fuel cells for bioenergy generation and wastewater treatment. *Fuel Processing Technology* [interaktyvus]. 2015, 138, 284-297 [žiūrėta 2021-03-04]. Prieiga per: doi: [10.1016/j.fuproc.2015.05.022](https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2015.05.022).
6. KODALI, M., et al. Air Breathing Cathodes for Microbial Fuel Cell using Mn-, Fe-, Co- and Ni-containing Platinum Group Metal-free Catalysts. *Electrochimica Acta* [interaktyvus]. 2017, **231**, 115-124 [žiūrėta 2021-03-11]. Prieiga per: doi: <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2017.02.033>.
7. MUSTAKEEM Electrode materials for microbial fuel cells: nanomaterial approach. *Materials for Renewable and Sustainable Energy* [interaktyvus]. 2015, **4**(4), 22 [žiūrėta 2021-03-12]. Prieiga per: <https://link.springer.com/article/10.1007/s40243-015-0063-8>.
8. ZHOU, M., et al. An overview of electrode materials in microbial fuel cells. *Journal of Power Sources* [interaktyvus]. 2011, **196**(10), 4427-4435 [žiūrėta 2021-03-24]. Prieiga per: doi: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2011.01.012>.
9. XU, H., et al. Effect of anodes decoration with metal and metal oxides nanoparticles on pharmaceutically active compounds removal and power generation in microbial fuel cells. *Chemical Engineering Journal* [interaktyvus]. 2018, **335**, 539-547 [žiūrėta 2021-03-24]. Prieiga per: doi: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.10.159>.
10. SCOTT, K. Membranes and separators for microbial fuel cells. Iš: Woodhead Publishing. *Microbial Electrochemical and Fuel Cells* [interaktyvus]. [s.l.]: Elsevier, 2016, pp. 153-178 [žiūrėta 2021-05-24]. ISBN 978-1-78242-375-1 Prieiga per: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/B9781782423751000058>.
11. STENINA, I.A., A.B. YAROSLAVTSEV. Ionic Mobility in Ion-Exchange Membranes. *Membranes* [interaktyvus]. 2021, **11**(3), 198 [žiūrėta 2021-03-24]. Prieiga per: doi: <https://doi.org/10.3390/membranes11030198>.
12. SOTRES, A., et al. Microbial community dynamics in two-chambered microbial fuel cells: effect of different ion exchange membranes: Effect of ion exchange membranes on microbial communities in MFC. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology* [interaktyvus]. 2015, **90**(8), 1497-1506 [žiūrėta 2021-03-26]. Prieiga per: doi: [10.1016/j.bioelechem.2016.04.007](https://doi.org/10.1016/j.bioelechem.2016.04.007).
13. KUMAR, R., et al. Exoelectrogens: Recent advances in molecular drivers involved in extracellular electron transfer and strategies used to improve it for microbial fuel cell applications.

- Renewable and Sustainable Energy Reviews* [interaktyvus]. 2016., **56**, 1322-1336 [žiūrėta 2021-03-30]. Prieiga per: doi: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.12.029>.
14. KONOVALOVA, Yu. E., et al. The microorganisms used for working in microbial fuel cells. *International Conference on Electrical, Electronics, Materials and applied science*, Secunderabad, India December 22-23, 2018: American Institute of Physics. p. 020017.
 15. ISHII, S., et al. Population dynamics of electrogenic microbial communities in microbial fuel cells started with three different inoculum sources. *Bioelectrochemistry* [interaktyvus]. 2017, **117**, 74-82 [žiūrėta 2021-03-30]. Prieiga per: doi: [10.1016/j.bioelechem.2017.06.003](https://doi.org/10.1016/j.bioelechem.2017.06.003).
 16. HOLMES, D.E., et al. Microbial Communities Associated with Electrodes Harvesting Electricity from a Variety of Aquatic Sediments. *Microbial Ecology* [interaktyvus]. 2004, **48**, 178-190 [žiūrėta 2021-04-02]. Prieiga per: doi: [10.1007/s00248-003-0004-4](https://doi.org/10.1007/s00248-003-0004-4).
 17. CAO, Y., et al. Electricigens in the anode of microbial fuel cells: pure cultures versus mixed communities. *Microbial Cell Factories* [interaktyvus]. 2019, **18**(1), 39 [žiūrėta 2021-04-02]. Prieiga per: doi: [10.1186/s12934-019-1087-z](https://doi.org/10.1186/s12934-019-1087-z).
 18. UEOKA, N., et al. Electrode plate-culture methods for colony isolation of exoelectrogens from anode microbiomes. *Bioelectrochemistry* [interaktyvus]. 2018, **124**, 1-6 [žiūrėta 2021-04-02]. Prieiga per: doi: <https://doi.org/10.1016/j.bioelechem.2018.06.008>.
 19. READ, S.T., et al. Initial development and structure of biofilms on microbial fuel cell anodes. *BMC Microbiology* [interaktyvus]. 2010, **10**(1), 98 [žiūrėta 2021-04-02]. Prieiga per: doi: [10.1186/1471-2180-10-98](https://doi.org/10.1186/1471-2180-10-98).
 20. YEE, M.O., et al. Cultivating electroactive microbes—from field to bench. *Nanotechnology* [interaktyvus]. 2020, **31**(17), 174003 [žiūrėta 2021-04-03]. Prieiga per: doi: [10.1088/1361-6528/ab6ab5](https://doi.org/10.1088/1361-6528/ab6ab5).
 21. KUMAR, R., et al. Exoelectrogens in microbial fuel cells toward bioelectricity generation: a review: Exoelectrogens in microbial fuel cells toward bioelectricity. *International Journal of Energy Research* [interaktyvus]. 2015, **39**(8), 1048-1067 [žiūrėta 2021-04-03]. Prieiga per: doi: [10.1002/er.3305](https://doi.org/10.1002/er.3305).
 22. FRANKS, A.E., et al. Bacterial biofilms: the powerhouse of a microbial fuel cell. *Biofuels* [interaktyvus]. 2010, **1**(4), 589-604 [žiūrėta 2021-04-10]. Prieiga per: doi: [10.4155/bfs.10.25](https://doi.org/10.4155/bfs.10.25).
 23. YONG, X.-Y., et al. Enhancement of bioelectricity generation by manipulation of the electron shuttles synthesis pathway in microbial fuel cells. *Bioresource Technology* [interaktyvus]. 2014, **152**, 220-224 [žiūrėta 2020-04-10]. Prieiga per: doi: [10.1016/j.biortech.2013.10.086](https://doi.org/10.1016/j.biortech.2013.10.086).
 24. HEYDORN, R.L., et al. Strategies for the Targeted Improvement of Anodic Electron Transfer in Microbial Fuel Cells. *ChemBioEng Reviews* [interaktyvus]. 2020, **7**(1), 4-17 [žiūrėta 2020-04-10]. Prieiga per: doi: [10.1002/cben.201900023](https://doi.org/10.1002/cben.201900023).
 25. HE, Z., L.T. ANGENENT. Application of Bacterial Biocathodes in Microbial Fuel Cells. *Electroanalysis* [interaktyvus]. 2006, **18**(19-20), 2009-2015 [žiūrėta 2020-04-10]. Prieiga per: doi: [10.1002/elan.200603628](https://doi.org/10.1002/elan.200603628).
 26. CHEN, G.W., et al. Application of biocathode in microbial fuel cells: cell performance and microbial community. *Applied Microbiology and Biotechnology* [interaktyvus]. 2008, **79**(3), 379-388 [žiūrėta 2020-04-11]. Prieiga per: doi: [10.1007/s00253-008-1451-0](https://doi.org/10.1007/s00253-008-1451-0).
 27. JIANG, Y., et al. Microbial fuel cell sensors for water quality early warning systems: Fundamentals, signal resolution, optimization and future challenges. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* [interaktyvus]. 2018, **81**, 292-305 [žiūrėta 2021-04-11]. Prieiga per: doi: [10.1016/j.rser.2017.06.099](https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.06.099).

28. KUMAR, S.S., et al. Microbial fuel cells as a sustainable platform technology for bioenergy, biosensing, environmental monitoring, and other low power device applications [interaktyvus]. *Fuel*. 2019, **255**, 115682 [žiūrēta 2021-04-15]. Prieiga per: doi: [10.1016/j.fuel.2019.115682](https://doi.org/10.1016/j.fuel.2019.115682).
29. CUI, Y., et al. Microbial Fuel Cell-Based Biosensors. *Biosensors* [interaktyvus]. 2019, **9**(3), 92 [žiūrēta 2021-04-15]. Prieiga per: doi: [10.3390/bios9030092](https://doi.org/10.3390/bios9030092).
30. YANG, H., et al. Microbial fuel cells for biosensor applications. *Biotechnology Letters* [interaktyvus]. 2015, **37**(12), 2357–2364 [žiūrēta 2021-04-20]. Prieiga per: doi: [10.1007/s10529-015-1929-7](https://doi.org/10.1007/s10529-015-1929-7).
31. JIANG, Y., et al. Enhancing Signal Output and Avoiding BOD/Toxicity Combined Shock Interference by Operating a Microbial Fuel Cell Sensor with an Optimized Background Concentration of Organic Matter. *International Journal of Molecular Sciences* [interaktyvus]. 2016, **17**(9), 1392 [žiūrēta 2021-04-20]. Prieiga per: doi: [10.3390/ijms17091392](https://doi.org/10.3390/ijms17091392).
32. IVARS-BARCELÓ, F., et al. Novel Applications of Microbial Fuel Cells in Sensors and Biosensors. *Applied Sciences* [interaktyvus]. 2018, **8**(7), 1184 [žiūrēta 2021-04-20]. Prieiga per: doi: [10.3390/app8071184](https://doi.org/10.3390/app8071184).
33. SPURR, M.W.A., et al. A microbial fuel cell sensor for unambiguous measurement of organic loading and definitive identification of toxic influents. *Environmental Science: Water Research & Technology* [interaktyvus]. 2020, **6**(3), 612-621 [žiūrēta 2021-04-24]. Prieiga per: doi: [10.1039/C9EW00849G](https://doi.org/10.1039/C9EW00849G).
34. LIU, W., et al. Sensing performance of a self-powered electrochemical sensor for H₂O₂ detection based on microbial fuel cell. *Journal of Electroanalytical Chemistry* [interaktyvus]. 2019, **832**, 97-104 [žiūrēta 2021-04-24]. Prieiga per: doi: [10.1016/j.jelechem.2018.10.045](https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2018.10.045).
35. CHO, J.H., et al. A Portable, Single-Use, Paper-Based Microbial Fuel Cell Sensor for Rapid, On-Site Water Quality Monitoring. *Sensors* [interaktyvus]. 2019, **19**(24), 5452 [žiūrēta 2021-05-02]. Prieiga per: doi: [10.3390/s19245452](https://doi.org/10.3390/s19245452).
36. YI, Y., et al. Comparative analysis of microbial fuel cell based biosensors developed with a mixed culture and *Shewanella loihica* PV-4 and underlying biological mechanism. *Bioresource Technology* [interaktyvus]. 2018, **265**, 415-421 [žiūrēta 2021-05-02]. Prieiga per: doi: [10.1016/j.biortech.2018.06.037](https://doi.org/10.1016/j.biortech.2018.06.037).
37. JIANG, Y., et al. Enhancing the response of microbial fuel cell based toxicity sensors to Cu(II) with the applying of flow-through electrodes and controlled anode potentials. *Bioresource Technology* [interaktyvus]. 2015, **190**, 367-372 [žiūrēta 2021-05-10]. Prieiga per: doi: [10.1016/j.biortech.2015.04.127](https://doi.org/10.1016/j.biortech.2015.04.127).
38. YANG, W., et al. A laminar-flow based microbial fuel cell array. *Sensors and Actuators B: Chemical* [interaktyvus]. 2017, **243**, 292-297 [žiūrēta 2021-05-11]. Prieiga per: doi: [10.1016/j.snb.2016.11.155](https://doi.org/10.1016/j.snb.2016.11.155).
39. FRAIWAN, A., et al. Bacterial growth and respiration in laminar flow microbial fuel cells. *J. Renewable Sustainable Energy* [interaktyvus]. 2015, **6**(2), 10 [žiūrēta 2021-05-11]. Prieiga per: doi: [10.1063/1.4873399](https://doi.org/10.1063/1.4873399).
40. LU, H., et al. Obtaining highly enriched cultures of *Candidatus Accumulibacter* phosphates through alternating carbon sources. *Water Research* [interaktyvus]. 2006, **40**(20), 3838-3848 [žiūrēta 2021-05-14]. Prieiga per: doi: [10.1016/j.watres.2006.09.004](https://doi.org/10.1016/j.watres.2006.09.004).
41. SOTRES, A., et al. Microbial community dynamics in continuous microbial fuel cells fed with synthetic wastewater and pig slurry. *Bioelectrochemistry* [interaktyvus]. 2016, **111**, 70-82 [žiūrēta 2021-05-14]. Prieiga per: doi: [10.1016/j.bioelechem.2016.04.007](https://doi.org/10.1016/j.bioelechem.2016.04.007).

42. CARMONA-MARTÍNEZ, A.A., et al. Electron transfer and biofilm formation of *Shewanella putrefaciens* as function of anode potential. *Bioelectrochemistry* [interaktyvus]. 2013, **93**, 23-29 [žiūrėta 2021-05-14]. Prieiga per: doi: [10.1016/j.bioelechem.2012.05.002](https://doi.org/10.1016/j.bioelechem.2012.05.002).
43. GRIŠKONIS, E., et al. Enhanced Performance of Microbial Fuel Cells with Anodes from Ethylenediamine and Phenylenediamine Modified Graphite Felt. *Processes* [interaktyvus]. 2020. Vol. 8, no. 8, p. 939 [žiūrėta 2021-05-16]. Prieiga per: doi: [10.3390/pr8080939](https://doi.org/10.3390/pr8080939).
44. GOLDING, C.G., et al. The scanning electron microscope in microbiology and diagnosis of infectious disease. *Scientific Reports* [interaktyvus]. 2016, **6**(1), 26516 [žiūrėta 2021-05-16]. Prieiga per: doi: [10.1038/srep26516](https://doi.org/10.1038/srep26516).
45. LIETUVOS STANDARTIZACIJOS DEPARTAMENTAS. *Vandens kokybė. Nitrito kiekio nustatymas. Molekulinės absorbcijos spektrometrinis metodas (ISO 6777:1984) = Water quality - Determination of nitrite - Molecular absorption spectrometric method: Europos standartas EN ISO 6777:1984 turi Lietuvos standarto statusą*. Vilnius: Lietuvos standartizacijos departamentas, 1999.
46. HE, L., et al. Advances in microbial fuel cells for wastewater treatment. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* [interaktyvus]. 2017, **71**, 388-403 [žiūrėta 2021-05-17]. Prieiga per: doi: [10.1016/j.rser.2016.12.069](https://doi.org/10.1016/j.rser.2016.12.069).
47. HUANG, J., et al. Effect of Nitrite and Nitrate Concentrations on the Performance of AFB-MFC Enriched with High-Strength Synthetic Wastewater. *Biotechnology Research International* [interaktyvus]. 2015, **2015**, 1-6 [žiūrėta 2021-05-17]. Prieiga per: doi: [10.1155/2015/798397](https://doi.org/10.1155/2015/798397).

Priedai

1 priedas. Moksliniai pasiekimai

2017–2019 m. vykdė mokslinę veiklą bioaktyvių junginių sintezės ir išskyrimo iš atsinaujinančių žaliavų mokslo grupėje.

2018 m. dalyvavo „*Thermo Fisher Scientific*“ rengiamoje konferencijoje „*Day Of Science*“.

2018–2019 m. vykdė mokslinį tyrimą pagal LMT projektą tema „3-[4-(Metokslifenil)amino]propahidrazido darinių sintezė ir jų antibakterinis aktyvumo nustatymas“ (09.3.3-LMT-K-712-10-0091).

2019 m. pagal atlikto LMT projekto rezultatus pristatė žodinį pranešimą „3-[(4-metoksifenil)amino]propanhidrazido darinių sintezė ir jų biologinio aktyvumo nustatymas“ studentų mokslinėje konferencijoje „Chemija ir cheminė technologija 2019“. Taip pat parengė standinį pranešimą „*Synthesis of Schiff Bases from 3-[(4-Methoxyphenyl)amino]propanehydrazide and their Antibacterial Activity*“ mokslinėje konferencijoje „*Chemistry and Chemical Technology: Lithuanian Chemists Conference 2019*“.

2020 m. kartu su bendraautoriais parengė ir publikavo straipsnį: TUMOSIENĖ, I., K. Kantminienė, A. Klevinskas, V. Petrikaitė, I. Jonuškienė, V. Mickevičius. Antioxidant and Anticancer Activity of Novel Derivatives of 3-[(4-Methoxyphenyl)amino]propanehydrazide. *Molecules*. 2020, **25**(13), 2980. Prieiga per: doi: [10.3390/molecules25132980](https://doi.org/10.3390/molecules25132980).

2020–2021 m. vykdė mokslinį tyrimą pagal LMT projektą tema „Mikrobinio kuro elemento taikymas nitrito jonų nustatymui ir koncentracijos stebėjimui nuotekose“ (09.3.3-LMT-K-712-22-0044).

2021 m. dalyvavo LMT surengtoje „Studentų mokslinėje konferencijoje 2021“, kurioje pagal LMT projekto rezultatus pristatė žodinį pranešimą „Mikrobinio kuro elemento taikymas nitrito jonų nustatymui ir koncentracijos stebėjimui nuotekose“.

2021 m. inovacijų parodoje-konkurse „Technorama 2021“ pristatytas projektas „*Microbial Fuel Cell as a Bioelectrochemical Sensor of Nitrite Ions*“.