

Mikrobiyal yakıt hücrelerinde müsilaj biyokütlesinden enerji üretimi ve azo boyar maddenin indirgenmesi

Energy production from mucilage biomass and reduction of azo dye in microbial fuel cells

Nevim GENÇ^{1*} , Elif DURNA PİŞKİN¹ 

¹Çevre Mühendisliği Bölümü, Mühendislik Fakültesi, Kocaeli Üniversitesi, Kocaeli, Türkiye.

ngenc@kocaeli.edu.tr, elif.durna@kocaeli.edu.tr

Geliş Tarihi/Received: 06.06.2022

Düzeltilme Tarihi/Revision: 27.10.2022

doi: 10.5505/pajes.2022.46037

Kabul Tarihi/Accepted: 18.11.2022

Araştırma Makalesi/Research Article

Öz

Müsilaj biyokütlesinin yönetiminde enerji olarak geri kazanım, çevresel, ekonomik ve sosyal açıdan kabul gören bir yaklaşımdır. Bu çalışmada müsilaj biyokütlesinin mikrobiyal yakıt hücresinde elektrik üretim potansiyeli değerlendirilmiştir. Müsilaj biyokütlesi anot bölümünde elektron verici substrat, azo boyar maddesi ise katot bölümünde elektron alıcısı olarak kullanılmıştır. Ham müsilajda elde edilen maksimum güç yoğunluğu değeri (16.3 mW/m^2), yüksek basınç ve sıcaklıkta termokimyasal olarak ön işlem görmüş müsilaj biyokütlesinden elde edilen güç yoğunluğu değerinden (57.9 mV/m^2) oldukça düşük elde edilmiştir. Katot bölümünde ise %87'nin üzerinde renk giderimi elde edilmiştir. Anaerobik koşullarda işletim süresince müsilaj biyokütlesinde dehidrojenizasyon ile biyoçözünme süreçlerinin eş zamanlı olarak devam etmesi sebebi ile elektron transferi ile birlikte çözünür KOL'de artış gözlenmiştir.

Anahtar kelimeler: Azo boya, Elektrik üretimi, Mikrobiyal yakıt hücresi, Müsilaj.

Abstract

Energy recovery is an environmentally, economically and socially acceptable approach for the management of mucilage biomass. In this study, electricity generation potential of mucilage biomass by microbial fuel cell was evaluated. Mucilage biomass was used as electron donor substrate in the anode chamber and azo dye was used as electron acceptor in the cathode chamber. The maximum power density value (16.3 mW/m^2) obtained in the raw mucilage is considerably lower than the power density (57.9 mV/m^2) obtained from the mucilage biomass thermochemically pre-treated at high pressure and temperature. In the cathode chamber, over 87% azo dye removal was obtained. During operation under anaerobic conditions, an increase in soluble COD was observed with electron transfer due to the simultaneous continuation of dehydrogenation and biodegradation processes in the mucilage biomass.

Keywords: Azo dye, Electricity generation, Microbial fuel cell, Mucilage.

1 Giriş

Müsilaj bazı bölgelerde özel iklim ve trofik koşulların varlığında çeşitli deniz organizmaları tarafından üretilebilen bir maddedir. Müsilaj deniz ortamında bazı ototrofik (makroalg, fitoplankton) ve heterotrofik organizmalar (bakteri, mercanlar, zooplankton) tarafından üretilmektedir. Müsilajlı maddelerin agregasyonu belirli zamanlarda belirli bölgelerde meydana gelmektedir. Zaman zaman farklı orjinli agregatlar müsilaj olarak ifade edilebilmektedir [1]. Çevresel ve biyokimyasal faktörler deniz ortamında müsilajın gelişiminde etkilidir. Bu oluşum su sütununda yaşayan makro ve mikro organizmalara zarar verir, ışığın geçişini sınırlar, fiziksel ve kimyasal ortamın değişmesine sebep olur. Müsilaj oldukça aktif bir mikrobiyal topluluğa ev sahipliği etmektedir. Bu toplulukların faaliyeti ile çözünmüş ve parçacık halindeki organik maddelerin salınımı yolu ile çevresel ortamı etkileyebilmektedir [2].

Müsilaj oluşumu N/P dengesinin bozulması sonucu oluşabileceği gibi, bakteri-organik madde etkileşiminin sonucu olarak da üretilebilmektedir. Müsilaj fitoplanktonlar, mikrozooplanktonlar, bakteriler, atıkları ve mineral parçacıkları içerir. Müsilajın kimyasal kompozisyonu üzerine yapılan çalışmalarda çoğunlukla heteropolisakkaritlerden ve lipidlerden oluştuğu ifade edilmektedir [3]. Müsilaj oluşumunun polisakkaritlerin jelleşmesi ile üretilen, bir

matriks içinde tutulan organik ve inorganik materyalin birikmesinden kaynaklandığı konusunda geniş bir fikir birliği vardır. Örneğin *Cylindrotheca closterium* fitoplanktonlar büyük miktarda hücre dışı polisakkarit üretir. Fitoplankton, müsilajın önemli bir bileşenidir [4]. Bazı bakteriler, fitoplanktonlar, mikroalgler, zooplanktonlar denizel ortamda organik maddeyi hızlıca parçalayabilirler. Bunların metabolik atıkları müsilaj olarak bilinen hücre dışı polisakkaritlerdir. Mikrobiyal hücre dışı polisakkaritler karbonhidrat biopolimerlerdir. Yapılarında genellikle hegzoslar bazen de pentoslar bulunur. Hücre dışı polimerik maddelerde protein, nükleik asitler ve fosfolipitler de yer alır [5]. Tiren denizinden elde edilen müsilaj agregatının kimyasal kompozisyonu incelendiğinde karbonhidratlar, proteinler, lipidler ve hümkik ve fulvik asit fraksiyonlarının organik karbonun %45-68'ini oluşturduğu belirlenmiştir. Sakkarit karbon yüzdesinin, organik karbonun %13-20'si arasında olduğu belirlenmiştir [1]. Diğer bir çalışmada Adriatik ve Tiren denizinden alınan müsilaj numunelerinde organik fraksiyonda karbonhidratların en önemli bileşen olduğu, inorganik fraksiyonda ise karbonat ve silika en önemli bileşen olduğu belirlenmiştir. Kimyasal analizde müsilaj agregatlarının humin yapısında olduğu ifade edilmiştir [6]. Müsilaj hidrofilik, hidrokoloid bir bileşiktir. -COOH ve -OH grupları taşıdığı için bir polielektrolittir. Yüzey gerilimini azaltma özelliği bulunmaktadır [7].

*Yazışılan yazar/Corresponding author

Alg biyokütlesinin yapısı incelendiğinde polisakkarit, lipid ve protein açısından zengin olduğu ifade edilmektedir. Bu özellikleri ile ekzopolisakkarit yapısındaki müsilaj biyokütlesi ile yapısal olarak benzetilmektedir [8],[9]. Alg biyokütlesi ve müsilaj biyokütlesi ile yapılan çalışmalar biyogaz üretim potansiyeli açısından da benzerlik göstermiştir [5]. Bu yüzden alg biyokütlesi yönetiminde uygulanan metotların müsilaj biyokütlesi için de uygulanabilir olduğu düşünülmektedir [5]. Alg biyokütlesine termokimyasal, biyokimyasal ve kimyasal dönüşüm prosesleri uygulanmak sureti ile çeşitli faydalı ürünler oluşturulabilmektedir. Bu ürünlerin içinde biyoyakıt önemli yer tutmaktadır. Alg biyokütlesinin bioenerji potansiyeli önemli bir araştırma konusu olmuştur. Alg'den sıvı (biyodizel, bioetanol) ve gaz (biometan, biyogaz) yakıt üretilmektedir. Bu yakıt türleri geleneksel yakıt yerine geçebilecek niteliktedir [10]. Alg biyokütlesinin biyolojik parçalanabilirliğinin çok düşük olduğu ifade edilmektedir.

Assemany ve diğ. [11] çalışmalarında algal biyokütleye ısı ön arıtım uygulanmasının hücre duvarını parçalamada etkili olmadığı ve biyogaz üretiminde herhangi bir artışa sebep olmadığı belirlenmiştir. Çalışmada, algal biyokütleye zeytin atık suyu gibi (%10 v/v) substrat niteliğinde başka bir atık verildiğinde metan üretiminin arttığı tespit edilmiştir [11].

Müsilaj biyokütlesi hidrofilik yapıda olup, katı içeriğinin artırılması, kütlede tutulan suyun salıverilmesi oldukça güçtür [12]. Bunun yanı sıra mikroflora yapısındaki hücre içi değerli maddelerin oranının yüksek olması sebebi ile bu biyokütlenin faydalı kullanım alanları mevcut olmasına karşın, içeriğinde denizel ortamda mevcut olan mikroplastikleri, organik ve inorganik kirleticileri barındırmasından dolayı pek çok faydalı alanda kullanımı sınırlanmaktadır.

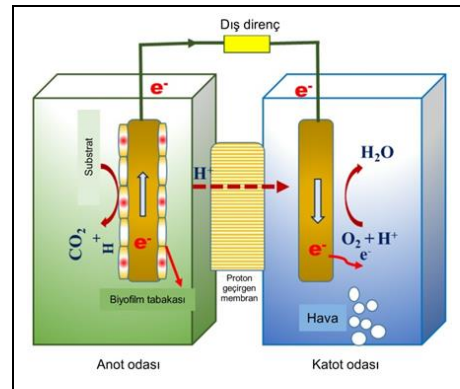
Yüzeysel sulara müsilaj biyokütlesinin oluşumu ve yayılımına ilişkin pek çok çalışma yapılmış olmasına karşın, biyokütlenin yönetimi üzerine çalışmalar çok kısıtlı kalmıştır. Müsilaj biyokütlesinin yönetiminde çevresel, ekonomik ve sosyal açıdan en sürdürülebilir yaklaşım geri kazanım uygulamalarının benimsenmesi gerekmektedir. Biyokütleden enerji üretimi kabul edilebilir bir yaklaşım olarak görülmektedir. Müsilajın enerji potansiyeli Yıldırım ve diğ. [5] tarafından gerçekleştirilen çalışmada değerlendirilmiştir. Çalışmada, müsilaj biyokütlesinin karanlık fermentasyonu ile 117 ml H₂/g VS hidrojen üretimi ve müsilajın anaerobik çürütülmesi ile %20-25 metan içeriğine sahip biyogaz elde edilmiştir. Düşük seviyelerde elde edilen enerji verimliliği, anaerobik hibrit reaktörlerin kullanılması ile ve karbon bakımından zengin substratların ilavesi ile geliştirilebilir [5].

Biyokütleden enerji temininde kabul görmüş pek çok süreç bulunmaktadır. Özellikle mikroalglerin biyoyakıt üretimi için potansiyel bir hammadde olduğu ifade edilmektedir [13]. Geniş substrat çeşitliliğine sahip endüstriyel ve tarımsal atıklardan elektrik üretiminin sağlandığı mikrobiyal yakıt hücreleri, müsilaj biyokütlesinin enerji üretim potansiyelini değerlendirilmesinde alternatif bir yöntemdir.

Mikrobiyal yakıt hücreleri (MYH) dirençli organik bileşikleri parçalayabilen, aynı zamanda bu bileşiklerden yenilenebilir enerjiyi geri kazanabilen bioelektrokimyasal sistemlerdir [14]-[16]. Müsilajın yapısında polisakkarit ve protein bulundurması sebebi ile MYH sisteminde bu moleküller açısından zengin atıkların elektrik üretim potansiyelleri karşılaştırılmıştır. MYH sistemleri karbonhidrat, selüloz ve protein gibi organik maddeleri kullanarak kimyasal enerjiyi elektrige dönüştürebilen, sürdürülebilir bir atık arıtma

teknolojisi olarak görülmektedir [17],[18]. MYH sistemlerinde selülozik substrat kullanıldığında monosakkarit şekerlere ve uçucu yağ asitlerine bozunarak pH düşüşü gözlemlenmiştir [19]. MYH sistemlerinde monosakkaritlerin disakkaritlerden daha yüksek güç yoğunluğu ürettiği belirlenmiştir. Çatal ve diğ. [20] tarafından yapılan çalışma lignoselülozik hidrolizatlarda bulunan disakkaritlerin diğer monosakkaritler ile beraber MYH'de elektrik üretiminde kullanılabileceğini göstermiştir. Maksimum güç yoğunluğu maltoz için 1893±67 mW/m² sellobiyoz için 1262±5 mW/m² olarak elde edilmiştir [20]. Protein bakımından zengin atık sular yağ asitleri gibi fermentasyon ara ürünlerine dönüşebilir. Daha sonra fermentasyon ürünleri elektro aktif biyofilm tarafından tüketilir. MYH'nin karakteristiği büyük ölçüde seçilen karbon kaynağına bağlıdır. Asetat gibi karbon nötral substratlar azot bakımından zengin substratlara oranla daha yüksek güç yoğunluğu meydana getirdiği saptanmıştır [21]. Heilmann and Logan [22] tarafından yapılan çalışmada MYH sisteminde proteinler kullanılarak elektrik üretimi incelenmiştir. 300 mg/L pepton kullanılarak gerçekleştirilen çalışmada 269±14 mW/m² maksimum güç yoğunluğu elde edilmiştir. Aynı çalışmada kolombik verim ise %60 olarak elde edilmiştir [22].

Özellikle atık su arıtımı için öne çıkan MYH, organik atıkların destabilizasyonu için umut verici bir yöntemdir [23]. Bu yöntemin en önemli özelliği, katalizör olarak görev yapan bakteriler tarafından anodik bölmedeki anaerobik oksidasyon sürecini katalize ederek organik substratların kimyasal enerjisini elektrige dönüştürme kabiliyetidir. MYH'lerde anot yüzeyine tutunan ekzoelktrojenik bakteriler, substratları oksitlemek ve hücre dışı elektronları elektroda aktarmak için biyokatalizör görevi görürler [24]. Bu elektronlar daha sonra dış devre yoluyla katoda aktarılır ve indirgeme reaksiyonlarını tamamlarlar. Bir mikrobiyal yakıt hücresinde, organik madde oksidasyonu mikroorganizmalar tarafından gerçekleştirilirken, metabolizmalarından kaynaklanan elektronlar bir elektroda (anot) aktarılır. Elektronlar, anottan katoda doğru harici bir elektrik devresinden geçer ve yüksek potansiyelli bir elektron alıcısına aktarılır [25]. Oksijen en yaygın kullanılan elektron alıcıdır. Elektron alıcısı indirgenildiğinde, yarı geçirgen bir zardan su oluşturmak üzere anodik bölmeden geçen protonlarla birleşir. Tipik iki bölmeli MYH sistemi, bir proton değişim membranı (PEM) ile fiziksel olarak ayrılmış bir anodik ve katodik odadan oluşur (Şekil 1).

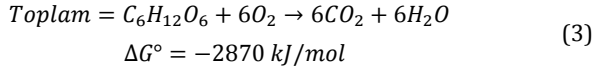
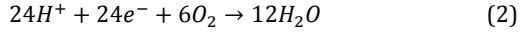
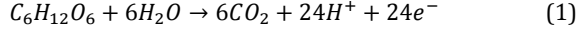


Şekil 1. İki odacıklı MYH [26].

Figure 1. Two-chamber MFC.

Anot odasındaki bakteriler substratı parçalar ve anoda salınan elektronları harici bir devre aracılığıyla katot elektroduna

aktarır. Protonlar, proton değişim membranından katot bölgesine geçerek oksijenle ve anottan transfer olan elektronlarla reaksiyona girerek su oluştururlar. Anot/katod bölmelerinde gerçekleşen reaksiyonlar sırasıyla Denklem (1), (2) ve (3)'te gösterilmiştir.



MYH sistemlerinde elektrik akımı saf substratlardan üretilebileceği gibi, endüstriyel veya evsel atık sular gibi daha karmaşık substratlardan da üretebilme potansiyeli dikkat çekici olmuştur. MYH sistemlerinde süt endüstrisi atık sularından arıtma çamurlarına kadar değişen çok farklı atıkların parçalanması sağlanmıştır [27]-[29]. Katot bölgesinde farklı elektron alıcılarının kullanıldığı çalışmalar da mevcuttur [30]. Boyar maddelerin katot bölümünde abiyotik koşullarda elektron alıcısı olarak kullanılması üzerine çalışmalar sınırlı sayıdadır [31],[32].

Bu çalışmada müsilaj biyokütlesinin içeriğinde kirletici barındırması, yüksek su içeriğine sahip olması ve organik içeriğinin yüksek olması sebebi ile MYH sisteminde enerji üretim potansiyeli değerlendirilmiştir. MYH'de biyokütleden elektrik üretimi ile eş zamanlı olarak tekstil sektöründe yaygın bir kirletici grubu olan azo boyar maddesinin katot bölgesinde elektron alıcısı olarak kullanılması sureti ile indirgenmesi de değerlendirilmiştir.

2 Materyal ve metod

2.1 Materyal

Bu çalışmada, Haziran - 2021 Marmara Denizi'nde oluşup yüzeyden deniz süpürgeleri ile toplanan müsilaj biyokütlesi kullanılmıştır. Elde edilen biyokütle oksijensiz ortamda +4 °C'de yaklaşık 9 ay muhafaza edildikten sonra kullanılmıştır. Müsilaj biyokütlesinin süspansiyon katı içeriği 64.56 g/L, pH'ı 6.5 iletkenliği 3.26 mS/cm ve çözünür KOL'si 3760 mg/L olarak belirlenmiştir. Yıldırım ve diğ. [5] tarafından gerçekleştirilen ve yakın zamanlarda toplanan müsilaj biyokütlesi ile gerçekleştirilen çalışmalarında müsilaj biyokütlesinin ayrıntılı karakterizasyonu bulunmaktadır [5].

Sunfix Red S3B (SR-S3B) (C₃₁H₁₉ClN₇Na₅O₁₉S₆) anyonik reaktif azo boya tekstil endüstrisinden elde edilmiş olup herhangi bir saflaştırma işlemi uygulanmadan denemelerde kullanılmıştır.

2.2 Müsilaj biyokütlesine ön işlem

Anot bölgesinde müsilaj biyokütlesi ham ve ön işlem uygulandıktan sonra kullanılmıştır. Ön işlem iki şekilde uygulanmıştır:

- Müsilaj biyokütlesinin pH'ı HCl ile 2.5'e ayarlandıktan sonra 134 °C sıcaklık, 2 atm basınç altında 20 dk. maruz bırakılmıştır. İşlem görmüş biyokütlenin NaOH ile pH'ı 7.4'e ayarlandıktan sonra anot bölgesine alınmıştır. İşlem görmüş biyokütle OTK olarak isimlendirilmiştir,
- Müsilaj biyokütlesinin pH'ı HCl ile 2.5'e ayarlandıktan sonra konvansiyonel ısıtıcıda 20 dakika kaynatılmıştır. İşlem görmüş biyokütlenin NaOH ile pH'ı 7.4'e ayarlandıktan sonra kullanılmıştır. İşlem görmüş biyokütle TK olarak isimlendirilmiştir.

2.3 Deneysel Prosedür

Denemeler iki bölmeli 500'er ml hacme sahip H-tipi cam MYH reaktöründe kesikli olarak yürütülmüştür. Anot ve katod bölmeleri 450 mL çalışma hacminde işletilmiştir. Anot bölgesinde elektron verici substrat olarak müsilaj biyokütlesi, katod bölgesinde elektron alıcı olarak azo boya çözeltisi kullanılmıştır. Katod bölgesinde yaklaşık 15 mg/L konsantrasyonunda pH 3 olan SR-S3B reaktif anyonik azo boyası kullanılmıştır. Anot ve katod bölgesinde 22 cm² düz karbon kumaş elektrot materyali bakır tel ile bağlanarak anot bölgesinde oluşan elektronların katod bölgesine transferi sağlanmıştır. Anot ve katod arasındaki devre 100 Ω direnç kullanılarak kapatılmıştır. Anot ve katod bölmelerini proton geçiren membran (DupontTMNafion® 117) ile ayrılmıştır. Membran 40 °C de 24 sa. 30% H₂O₂ ile şartlandırıldıktan sonra kullanılmıştır. N₂ gazı anot bölgesinde anaerobik koşulların sağlanması için, katod bölgesinde ise oksijenin elektron alıcı olarak azo boya ile rekabet etmesini önlemek için geçirilmiştir. Anot bölgesinde ekzoelektrojenler bakımından zenginleştirilmiş aşı, üç ay süresince substrat olarak gıda endüstrisi arıtma çamurunun kullanıldığı MYH sisteminden alınmıştır. Gıda endüstrisi anaerobik arıtma çamurunun bulunduğu MYH sistemi sodyum asetat ile kesikli olarak beslenerek ekzoelektrojenlerin çoğalması sağlanmıştır. Denemelerde kullanılan anot elektrodu üzerine ekzoelektrojenlerin biyofilm oluşturması amacıyla 2 gün boyunca MYH sistemine yerleştirilerek asetat beslemesi yapılmıştır. Elde edilen biyofilm kaplı anot elektrodu müsilaj biyokütlesi içeren MYH sisteminde kullanılmıştır. Bu şekilde alıştırılmış bir reaktörde elektrotların biyofilm kaplanması sağlanarak ana deney reaktöründe adaptasyon süresinin kısaltılması hedeflenmiştir.

Anot bölgesinde aşı/müsilaj oranı ¼ oranında kullanılmıştır. Anot bölgesinde nütrient ihtiyacı 1 mL NH₄Cl (172.22 mg/L), 1 ml MgCl₂ (55.55 mg/L), 0.5 mL KCl (72.22 mg/L), 1 mL NaCl (64.44 mg/L), 5 mL K₂HPO₄ (1888 mg/L), 8 mL KH₂PO₄ (2600 mg/L) ilavesi ile karşılanmıştır. Ayrıca, 0.5 mL K₂HPO₄ (212.5 mg/L) ve 20 mL KH₂PO₄ (5777 mg/L) tampon olarak katoda ilave edilmiştir. Deney düzeneği Şekil 2'de verilmiştir.



Şekil 2. MYH deneysel düzenek.
Figure 2. MFC experimental setup.

2.4 Analiz

Anot bölgesinde müsilaj biyokütlesinin oksidasyonu sıvı fazda çözünen KOİ analizi ile izlenmiştir. Katot bölgesinde azo boyar maddesinin indirgenmesi spektrofotometre (Hach Lange DR-6000)'de UV ve görünür bölge spektrumu ile belirlenmiştir. Azo boya tayini için maksimum absorbansın gözlemlendiği dalga boyu, 541 nm kullanıldı. Kalibrasyon eğrisi 2-30 mg/L aralığında standart azo boya çözeltileri ile oluşturulmuş, eğrinin korelasyon katsayısı (R^2) değeri 0.9998 olarak elde edilmiştir.

Hücreler arası potansiyel bilgisayara bağlı yazılım ile kontrol edilen bir dijital multimetre (UT181A True RMS Data logging Multimeter) ile 10 dk.'lık aralıklarla ölçüldü. Gerilim, sabit bir harici direnç (R_{dis}) üzerinden ölçülürken, akım (I) Denklem (4)'e göre Ohm yasasından hesaplanmıştır.

$$I = V/R_{dis} \quad (4)$$

Burada; V/R_{dis} , üzerinden ölçülen voltaj olduğunda, I elektrik akımıdır. Güç (P) üretimi Denklem (5)'ye göre hesaplanır ve elektrotun yüzey alanı ile normalize edilir.

$$P = I \times V \quad (5)$$

Güç yoğunluğunu akım yoğunluğunun bir fonksiyonu olarak tanımlayan bir güç eğrisi, polarizasyon eğrisinden hesaplanır. Polarizasyon eğrisi, 100000 ve 10 Ω arasındaki farklı düş dirençlere karşı okunan voltaj düşüşü ile belirlendi.

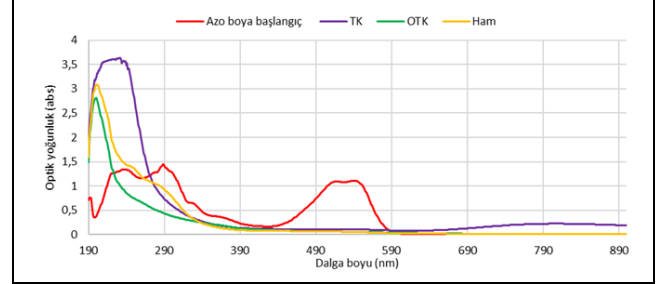
3 Bulgular

3.1 Yükseltgenme-İndirgenme potansiyelinin değerlendirilmesi

Müsilaj biyokütlesinin organik içeriğinin ve iletkenliğinin yüksek olması, MYH sistemlerinde yüksek seviyelerde elektron oluşumunu sağlaması yanı sıra elektronların transferini de kolaylaştırması sebebi ile avantaj sağlamaktadır. Anot bölgesinde yükseltgenme sonucu oluşan elektronların katoda doğru transferi elektrik akımı meydana getirmiştir. Elektrik akımı anot bölgesinde biyokütleden dehidrojenerasyon yolu ile $H^+ + e^-$ çiftinin koparak katoda transferi yolu ile gerçekleşmektedir. Ancak anot bölümünde net KOİ giderimi elde edilememiştir. Müsilaj biyokütlesinin çözünür. KOİ 3760 mg/L değeri, OTK ve TK ön işlemlerinden sonra sırası ile 6660 mg/L ve 6340 mg/L değerlerine yükselmiştir. MYH sisteminde 7 günlük işletim süresi sonunda çözünür KOİ değerleri ham, OTK ve TK biyokütlelerinde sırası ile 4820 mg/L, 8160 mg/L ve 7360 mg/L'ye yükselmiştir. Çözünür KOİ'deki bu artış anaerobik koşulların biyokütlenin biyo-çözünürlüğünü arttırdığı ve işletim süresince oksidasyon ve biyokütlenin çözünmesinin eş zamanlı olarak meydana geldiği şekilde açıklanmıştır. Yüksek molekül ağırlıklı organik maddenin dehidrojenasyonu ile H^+ 'in ayrılması sureti ile organik maddenin bağ yapısı ve biyo-parçalanabilirliği etkilenir. Etkili bir çözünür KOİ gideriminin sağlanabilmesi için CO₂ dönüşümünün gerçekleşmesi gerekmektedir. Ekzoelektrojenler tarafından oluşturulan H^+ , membrandan katot bölgesine transfer olur [14]. Anot bölgesinde oksidasyon süresince ekzoelektrojenlerin $H^+ + e^-$ oluşturması ve bölmeler arasında voltaj farkı oluşturması ile eş zamanlı olarak müsilaj biyokütlesinde biyo-çözünmenin devam etmesi sebebiyle KOİ giderimi elde edilememiştir.

Anot bölgesinde etkili KOİ gideriminin elde edilebilmesi için biyokütlenin MYH sistemine verilmeden önce daha kuvvetli (yüksek sıcaklık, yüksek basınç daha asidik/bazik şartlar) ön

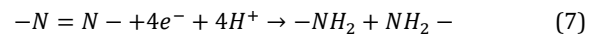
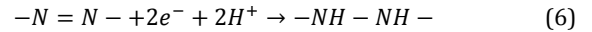
işlem koşulları uygulanarak çözüldürülmesi işleminin tamamlanması önerilmektedir. Kılıç ve ark. [33] sentetik atık su ile gerçekleştirdikleri çalışmalarında 4000 mg/L glukoz konsantrasyonunda %63 KOİ giderimi elde etmişlerdir. Oluşan elektronların %82'sinin elektrik enerjisine dönüştürülebildiği belirlenmiştir. Anot bölgesindeki oksidasyon ile eş zamanlı olarak katot bölgesinde azo boyar maddenin indirgenmesi incelenmiştir. Her üç denemede azo boya çözeltilisinin UV-görünür bölge spektrumu Şekil 3'te gösterilmektedir.



Şekil 3. Ham azo boyanın ve deneyler sonucunda katolitteki kalıntı azo boyaların UV absorbans taraması.

Figure 3. UV absorbance scanning of raw azo dye and residual azo dyes in the catholyte as a result of experiments.

Katoda transfer olan elektronlar, ortamda tek elektron alıcısı olan azo boyasının -N=N- bağı kırarak (Denklem 6-7) görünür bölgedeki absorbansın düşüşüne sebep olmaktadır. Görünür bölge absorbans değerleri dikkate alındığında da ham, OTK ve TK denemelerinde sırası ile %95, %95, %87 renk giderimi elde edilmiştir. Azo boyasının -N=N- bağlarının kırılması sonucu UV bölgesinde pik veren aromatik halkalı yapıların oluştuğu görülmektedir. Azo bağı kırılması sonucu 247 nm'de oluşan pikler hidrazin türevlerinin olduğunu işaret etmektedir [34]. Parçalanma sonucu oluşan aminler 265 nm dolaylarında pik vermektedir [32]. TK biyokütlesinin oksidasyonu sonucu oluşan olası aromatik yapılardan kaynaklanan piklerin çok daha yüksek seviyelerde olduğu gözlemlenmiştir.

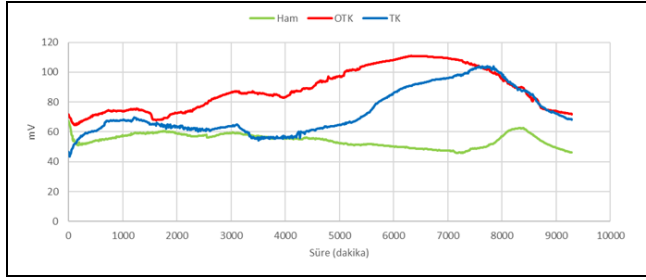


3.2 Elektrik akımının değerlendirilmesi

Ham, OTK ve TK biyokütlelerinin yükseltgenmesi süresince hücreler arası elde edilen voltaj değerleri Şekil 4'te verilmiştir. Şekilde görüldüğü üzere biyokütleye ön işlem uygulaması voltaj değerini artırmıştır. OTK ön işlemi uygulanan biyokütle ile gerçekleştirilen deneyde 100 Ω dirence karşı elde edilen maksimum voltaj 6321'inci dk.'da 110.88 mV olurken TK ön işlemi uygulanan biyokütle ile gerçekleştirilen deneyde maksimum voltaj 7571'inci dk.'da 103.78 mV olarak elde edilmiştir. Ham müsilaj biyokütlesi ile gerçekleştirilen deneyde ise maksimum voltaj 8311'inci dk.'da 62.54 mV olarak oldukça düşük elde edilmiştir. OTK ön işlemi ile yapılan denemede, tüm deney süresince elde edilen voltaj değerleri, ham ve TK ön işlemli deneye göre yüksek değerler elde edilmiştir. Aynı zamanda Şekil 4'te görüldüğü üzere müsilaj biyokütlesine ön işlem uygulanması lag süresini ön işlem uygulanmayan müsilaj ile yapılan deneye göre kısaltmıştır. Ön işlemli deneylerde ham müsilaja göre daha erken sürelerde daha uzun aralıklarda voltaj artışı görülürken ham müsilajın pik voltaj değeri çok daha geç elde edilmiştir.

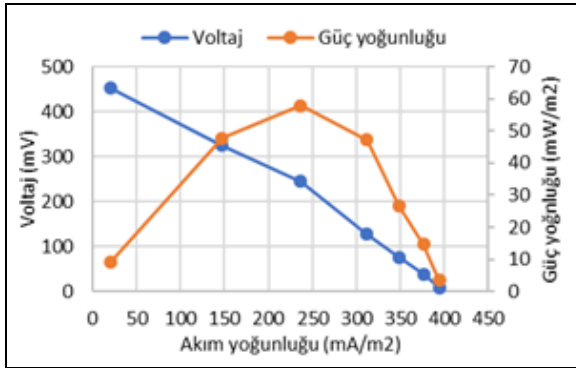
Taşkan ve diğ. [35] tarafından yapılan çalışmada, birden çok anot içeren MYH sisteminde karışık alg biyokütlesi kullanılarak maksimum güç yoğunluğu 2965 mW/m^2 elde edilmiştir [35].

Ham ve OTK biyokütle kullanılan sistemler için polarizasyon eğrisi Şekil 5'te gösterilmektedir. Şekil 5'te OTK biyokütlesinde maksimum güç yoğunluğu 57.9 mW/m^2 , iç direnç ise 536.6Ω olarak elde edilmiştir. TK biyokütlesinde ise maksimum güç yoğunluğu 16.3 mW/m^2 , iç direnç ise 544.1Ω olarak elde edilmiştir. Algar ve diğ. [36] çalışmalarında sediment mikrobiyal yakıt hücresi ile gerçekleştirdikleri polarizasyon eğrileri ile 0. günde 552Ω , 46. günde ise 124Ω iç direnç elde etmişlerdir.

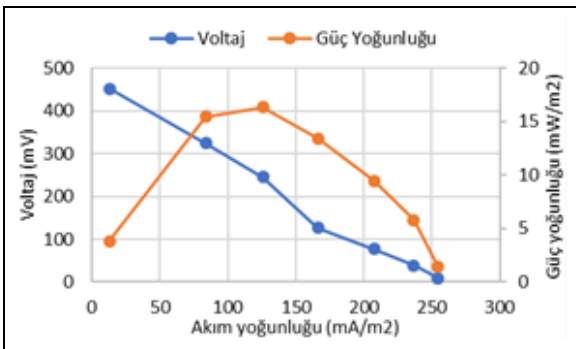


Şekil 4. Ön işlem görmemiş (ham) ve OTK/TK ön işlemi görmüş biyoküteller ile gerçekleştirilen deneyler sonucunda 100Ω dirence karşı elde edilen voltaj grafiği.

Figure 4. Voltage graph obtained against 100Ω resistance as a result of experiments performed with unpretreated (raw) and OTK/TK pretreated biomass.



(a)



(b)

Şekil 5. OTK ön işlemleri. (a): ve ham müsilaj. (b): ile gerçekleştirilen deneylerin polarizasyon eğrileri.

Figure 5. Polarization curves of experiments with OTK pretreated. (a): and raw mucilage (b).

4 Sonuçlar

Organik içeriği yüksek atıkların yönetiminde enerji üretim uygulamaları önemlidir. Hidrofilik karakterdeki müsilaj biyokütlesi yüksek organik yüke sahip olmasına karşın deniz ortamındaki kirleticileri barındırması ve yüksek iletkenliğe sahip olması birçok faydalı alanda kullanımını sınırlamaktadır. Bu nitelikteki atıkların yönetiminde enerji kaynağı olarak kullanımı kabul görmüş bir yaklaşımdır. Bu çalışmada MYH'de elektrik üretimi amacı ile substrat olarak kullanılmıştır. Elde edilen sonuçlar aşağıda sunulmuştur;

- Anot bölgesinde elektron kaynağı olarak kullanılan kompleks yapıdaki müsilaj biyokütlesinden kopan elektronlar katot bölgesinde azo boyasını indirgemmiştir. Ancak anot bölgesinde çözünür KOL giderimi elde edilememiştir. Bu durum anaerobik ortamda substratın dehidrojenizasyon ile birlikte biyoçözünme işleminin eş zamanlı olarak devam ettiği şeklinde yorumlanmıştır. Daha kuvvetli (yüksek sıcaklık, yüksek basınç, yüksek asidik/alkali şartlar) ön işlem koşulları uygulanması ile yükseltgenme potansiyeli geliştirilebilir,
- OTK ön işlemleri biyokütleden elde edilen voltaj değerleri ham ve TK ön işlemleri biyokütleden daha yüksek seviyelerde elde edilmiştir. Ham biyokütleden 16.3 mW/m^2 güç yoğunluğu elde edilirken OTK ön işlemleri sonucunda 57.9 mW/m^2 güç yoğunluğu elde edilmiştir. Ön işlem uygulaması güç yoğunluğunu yaklaşık 3.5 kat arttırmıştır,
- Her üç deney koşulunda elektron akışı olması sebebi ile azo boya indirgenmesi meydana gelmiştir. Azo boyasının azo bağlarının kırılması sonucu %87'in üzerinde renk giderimi elde edilmiştir, bununla birlikte UV spektrumunda pik veren aromatik bileşiklerde artış gözlenmiştir.

MYH sisteminde müsilaj biyokütlesinin yükseltgenmesi sonucu stabilitesi sağlandığı söylenebilir. Ancak MYH sistemlerinin temel amacı atık stabilitesinin ötesinde enerji üretimidir. Ham biyokütlenin elektrik üretim potansiyeli düşük olduğu belirlenmiştir. Bu nitelikteki atıkların organik içeriğinin enerji olarak geri kazanımı için daha sert ön koşulların uygulanması ile enerji üretim verimlerinin artırılması MYH sistemlerinin kullanılabilirliğini yaygınlaştıracaktır.

5 Conclusions

Energy production practices are important in the management of wastes with high organic content. Although mucilage biomass with hydrophilic character has a high organic load, it contains pollutants in the marine environment and has high conductivity, which limits its use in many useful areas. The use of wastes of this nature as an energy source is an accepted approach in waste management. In this study, mucilage biomass was used as a substrate for electricity generation in MFC. Obtained results are presented below;

- Electrons detached from the complex mucilage biomass used as an electron source in the anode compartment reduced the azo dye in the cathode compartment. However, soluble COD removal could not be obtained in the anode chamber. This was interpreted as the dehydrogenation of the substrate and the biodegradation process continuing simultaneously in anaerobic conditions. The oxidation potential can be improved by applying harsher pretreatment conditions,

- The voltage values obtained from the OTK pre-treated biomass were at higher levels than those obtained with the raw and TK pre-treated biomass. While a power density of 16.3 mW/m² was obtained from the raw biomass, a power density of 57.9 mW/m² was obtained as a result of OTK pretreatment. The pre-treatment application increased the power density by about 3.5 times,
- In all three experimental conditions, azo dye reduction occurred due to electron flow. As a result of breaking the azo bonds of the azo dye, more than 87% color removal was obtained, at the same time, an increase in the aromatic compounds that peaked in the UV spectrum was observed.

It can be said that the stability of the mucilage biomass is ensured as a result of oxidation in the MFC system. However, the main purpose of MFC systems is energy production beyond waste stability. It has been determined that the raw biomass has a low electricity generation potential. Implementation of more stringent preconditions for the energy recovery of the organic content of wastes of this nature and increasing energy production efficiencies will increase the usability of MFC systems.

6 Yazar katkı beyanı

Gerçekleştirilen çalışmada Nevim GENÇ fikrin oluşması, tasarımın yapılması, literatür taraması, elde edilen sonuçların değerlendirilmesi ve içerik açısından makalenin kontrol edilmesi başlıklarında katkı sunmuştur. Elif DURNA PIŞKİN deneylerin gerçekleştirilmesi, sonuçların sunulması, yazım denetimi ve içerik açısından makalenin kontrol edilmesinde katkı sunmuştur.

7 Etik kurul onayı ve çıkar çatışması beyanı

Hazırlanan makalede etik kurul izni alınmasına gerek yoktur.

Hazırlanan makalede herhangi bir kişi/kurum ile çıkar çatışması bulunmamaktadır.

8 Kaynaklar

- [1] Giani M, Sist P, Berto D, Serrazanetti GP, Ventrella V, Urbani R. "The organic matrix of pelagic mucilaginous aggregates in the Tyrrhenian Sea (Mediterranean Sea)". *Marine Chemistry*, 132-133, 83-94, 2012.
- [2] Misić C, Schiaparelli S, Harriague AC. "Organic matter recycling during a mucilage event and its influence on the surrounding environment (Ligurian Sea, NW Mediterranean)". *Continental Shelf Research*, 31(6), 631-43, 2011.
- [3] Penna N, Capellacci S, Ricci F, Kovac N. "Characterization of carbohydrates in mucilage samples from the northern Adriatic Sea". *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 376(4), 436-439, 2003.
- [4] Flander-Putrlle V, Malej A. "The evolution and phytoplankton composition of mucilaginous aggregates in the northern Adriatic Sea". *Harmful Algae*, 7(6), 752-761, 2008.
- [5] Yildirim O, Ozkaya B, Demir A. "Evaluation of the biogas potential of mucilage formed in the Marmara Sea". *International Journal of Hydrogen Energy*, 47(34), 1-8, 2022.
- [6] Mecozzi M, Pietrantonio E, Di Noto V, Pápai Z. "The humin structure of mucilage aggregates in the Adriatic and Tyrrhenian seas: hypothesis about the reasonable causes of mucilage formation". *Marine Chemistry*, 95(3-4), 255-69, 2005.
- [7] Tosif MM, Najda A, Bains A, Kaushik R, Dhull SB, Chawla P, Walasek-Janusz M. "A comprehensive review on plant-derived mucilage: characterization, functional properties, applications, and its utilization for nanocarrier fabrication". *Polymers*, 13(7), 1-24, 2021.
- [8] Schenk PM, Thomas-Hall SR, Stephens E, Marx UC, Mussgnug JH, Posten C, et al. "Second generation biofuels: high-efficiency microalgae for biodiesel production". *BioEnergy Research*, 1(1), 20-43, 2008.
- [9] Chisti Y. "Biodiesel from microalgae". *Biotechnology Advances*, 25(3), 294-306, 2007.
- [10] Uma VS, Usmani Z, Sharma M, Diwan D, Sharma M, Guo M, et al. "Valorisation of algal biomass to value-added metabolites: emerging trends and opportunities". *Phytochemistry Reviews*, 22(4), 1015-1040, 2022.
- [11] Assemany P, Marques I de P, Calijuri ML, Lopes da Silva T, Reis A. "Energetic valorization of algal biomass in a hybrid anaerobic reactor". *Journal of Environmental Management*, 209, 308-315, 2018.
- [12] Genç N, Durna E, Sayın FE. "Marmara Denizi yüzeyinden toplanan müsülaj biyokütlesinin suyunun giderilmesi: koagülasyon ve santrifüj proseslerinin optimizasyonu". *Aksaray University Journal of Science and Engineering*, 5(2), 138-157, 2021.
- [13] Çalışkan Eleren S, Öner B. "Sürdürülebilir ve çevre dostu biyoyakıt hammaddesi: Mikroalgler Sustainable and eco-friendly raw materials for biofuels: Microalgae". *Pamukkale Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 25(3), 304-319, 2019.
- [14] Hernández-Fernández FJ, Pérez De Los Ríos A, Salar-García MJ, Ortiz-Martínez VM, Lozano-Blanco LJ, Godínez C, et al. "Recent progress and perspectives in microbial fuel cells for bioenergy generation and wastewater treatment". *Fuel Processing Technology*, 138, 284-97, 2015.
- [15] Zhao Q, Yu H, Zhang W, Kabutey FT, Jiang J, Zhang Y, et al. "Microbial fuel cell with high content solid wastes as substrates: a review". *Frontiers of Environmental Science and Engineering*, 11(2), 1-17, 2017.
- [16] Mohyudin S, Farooq R, Jubeen F, Rasheed T, Fatima M, Sher F. "Microbial fuel cells a state-of-the-art technology for wastewater treatment and bioelectricity generation". *Environmental Research*, 204, 1-14, 2022.
- [17] Zhou M, Yang J, Wang H, Jin T, Hasset DJ, Gu T. *Bioelectrochemistry of Microbial Fuel Cells and their Potential Applications in Bioenergy*. Editors: Gupta V, Tuohy MG, Kubicek CP, Saddler J, Xu F. Bioenergy Research: Advances and Applications, 131-152, Amsterdam, The Netherlands, Elsevier, 2014.
- [18] Özcan E. Mikrobiyal Yakıt Hücrelerinde Membran ve İşletme Şartlarındaki Değişimin Güç Üretimine Etkisi. Yüksek Lisans Tezi, Hacettepe Üniversitesi, Ankara, Türkiye, 2013.
- [19] Hassan SHA, Kim YS, Oh SE. "Power generation from cellulose using mixed and pure cultures of cellulose-degrading bacteria in a microbial fuel cell". *Enzyme and Microbial Technology*, 51(5), 269-73, 2012.

- [20] Çatal T, Bermek H, Li K, Liu H. "Electricity generation from disaccharides using microbial fuel cells". *Itüdergisi/c Fen Bilimleri*, 7, 123-31, 2009.
- [21] Liu Z, Liu J, Zhang S, Su Z. "Study of operational performance and electrical response on mediator-less microbial fuel cells fed with carbon- and protein-rich substrates". *Biochemical Engineering Journal*, 45(3), 185-191, 2009.
- [22] Heilmann J, Logan BE. "Production of electricity from proteins using a microbial fuel cell". *Water Environ Res*, 78(5), 531-537, 2006.
- [23] Ömeroğlu S. Wastewater Sludge in Bioelectricity Generation Using Microbial Fuel Cells. PhD Thesis, Middle East Technical University, Ankara, Turkey, 2019.
- [24] Köroğlu EO. Mikrobiyal Yakıt Hücrelerinde Eysel Atıksulardan Elektrik Üretimi. Yıldız Teknik Üniversitesi.
- [25] Li Y, Wu Y, Puranik S, Lei Y, Vadas T, Li B. "Metals as electron acceptors in single-chamber microbial fuel cells". *Journal of Power Sources*, 269, 430-439, 2014.
- [26] Rahmani AR, Navidjoui N, Rahimnejad M, Alizadeh S, Samarghandi MR, Nematollahi D. "Effect of different concentrations of substrate in microbial fuel cells toward bioenergy recovery and simultaneous wastewater treatment". *Environmental Technology*, 43(1), 1-9, 2020.
- [27] Wang C, Wu Y, Hu W, Li Y. "Autotrophic Denitrification for Nitrate Removal from Groundwater with an Integrated Microbial Fuel Cells (MFCs)-microbial Electrolysis Cell (MEC) System". *International Journal of Electrochemical Science*, 16, 1-11, 2021.
- [28] Jiang C, Yang Q, Wang D, Zhong Y, Chen F, Li X, et al. "Simultaneous perchlorate and nitrate removal coupled with electricity generation in autotrophic denitrifying biocathode microbial fuel cell". *Chemical Engineering Journal*, 308, 783-90, 2017.
- [29] He CS, Mu ZX, Yang HY, Wang YZ, Mu Y, Yu HQ. "Electron acceptors for energy generation in microbial fuel cells fed with wastewaters: A mini-review". *Chemosphere*, 140, 12-7, 2015.
- [30] Durna Pişkin E, Genç N. "Microbial fuel cells in electricity generation with waste treatment; alternative electron acceptors". *Sigma Journal of Engineering and Natural Sciences*, 2022. <https://doi.org/10.5505/pajes.2022.46037>.
- [31] Oon Y-SY-LLS, Ong S-AA, Ho L-NN, Wong Y-SS, Oon Y-SY-LLS, Lehl HK, et al. "Microbial fuel cell operation using monoazo and diazo dyes as terminal electron acceptor for simultaneous decolourisation and bioelectricity generation". *Journal of Hazardous Materials*, 325, 170-177, 2017.
- [32] Liu L, Li FB, Feng CH, Li XZ. "Microbial fuel cell with an azo-dye-feeding cathode". *Applied Microbiology and Biotechnology*, 85(1), 175-183, 2009.
- [33] Kılıç A, Uysal Y, Çınar Ö. "Laboratuvar ölçekli bir mikrobiyal yakıt hücresinde sentetik atıksudan elektrik üretimi". *Pamukkale Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 17(1), 43-49, 2011.
- [34] Ding H, Li Y, Lu A, Jin S, Quan C, Wang C, et al. "Photocatalytically improved azo dye reduction in a microbial fuel cell with rutile-cathode". *Bioresource Technology*, 101(10), 3500-3505, 2010.
- [35] Taşkan B, Bakır M, Taşkan E. "Enhanced power generation from algal biomass using multi-anode membrane-less sediment microbial fuel cell". *International Journal of Energy Research*, 45(2), 2011-2022, 2021.
- [36] Algar CK, Howard A, Ward C, Wanger G. "Sediment microbial fuel cells as a barrier to sulfide accumulation and their potential for sediment remediation beneath aquaculture pens". *Scientific Reports*, 10(1), 1-12, 2020.