

Metabolismi chemiotrofi

PROF. STEFANO DUMONTET – DOTT. SSA NASTRO ROSA ANNA

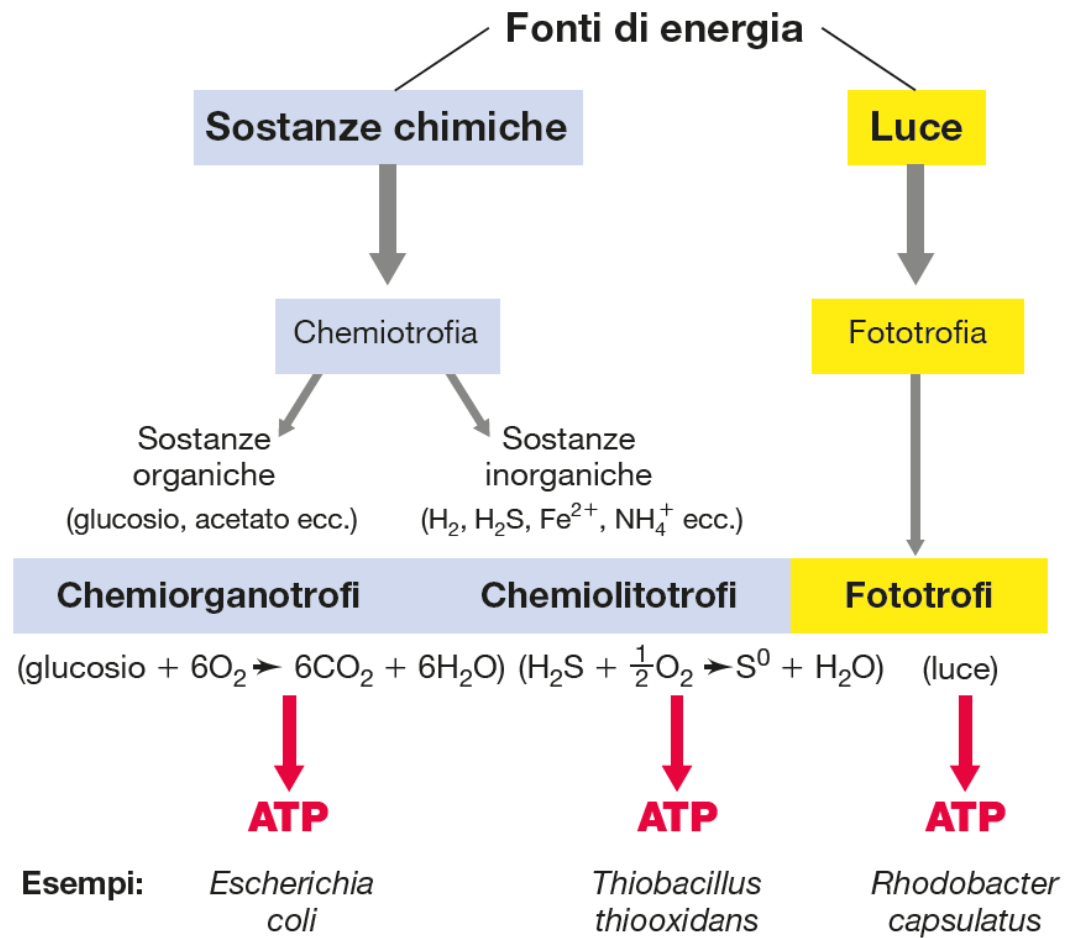


Figura 3.3 Classificazione dei tre tipi di metabolismo in base alle fonti di energia. I microrganismi possono ricavare energia da sostanze chimiche organiche o inorganiche, oppure dalla luce. La maggior parte degli organismi utilizza un solo tipo di metabolismo, ma alcuni microrganismi sono in grado di utilizzare diverse fonti di energia a seconda delle condizioni ambientali.

Reazioni di ossidoriduzione chemiotrofiche

Tutti gli organismi hanno bisogno di **conservare energia** convertendo l'energia chimica o luminosa in ATP. Hanno inoltre bisogno di una sorgente di **potere riducente**, una fonte di elettroni altamente elettronegativi, per compiere reazioni redox. In ultimo, devono raggiungere **l'equilibrio redox** rigenerando i trasportatori di elettroni ossidati (come il NAD⁺) attraverso l'utilizzo di un accettore di elettroni esterno (nella respirazione) oppure riciclando gli elettroni scaricandoli su di un intermedio metabolico ed espellendoli come prodotti di fermentazione (nella fermentazione).

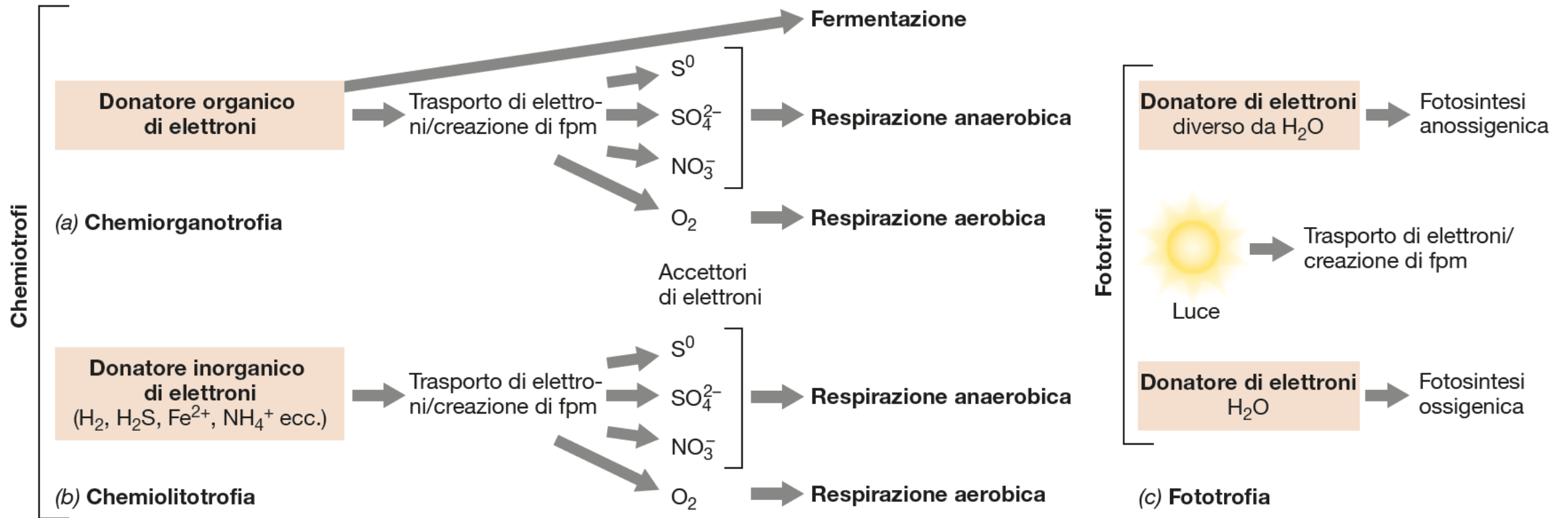
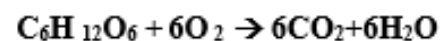


Figura 3.22 La varietà metabolica e la sua relazione con l'ossigeno. (a) I chemiorganotrofi possono essere fermentanti oppure eseguire la respirazione aerobica o anaerobica, mentre

(b) i chemiolitotrofi sono tipicamente respiratori. (c) I fototrofi sono ossigenici se generano O_2 ossidando H_2O , altrimenti sono anoossigenici. fpm: forza proton motrice.

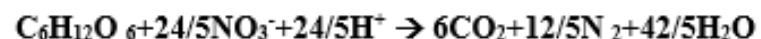
Accettori finali di elettroni

O₂	Respirazione
----------------------	--------------



$$\Delta G'^{\circ} = -686 \text{ kcal}$$

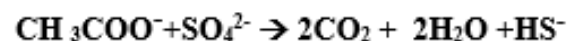
NO₃⁻	Respirazione nitrato
-----------------------------------	----------------------



$$\Delta G'^{\circ} = -649 \text{ kcal}$$

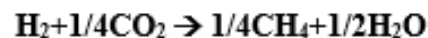
CHO	Fermentazione	<i>Gran varietà di prodotti finali</i>
------------	---------------	----------------------------------------

SO₄²⁻	Respirazione solfato
------------------------------------	----------------------



$$\Delta G'^{\circ} = -9,7 \text{ kcal}$$

CO₂	Metanogenesi
-----------------------	--------------



$$\Delta G'^{\circ} = -8.3 \text{ kcal}$$

RESPIRAZIONE

ACCETTORE DI e⁻ → O₂

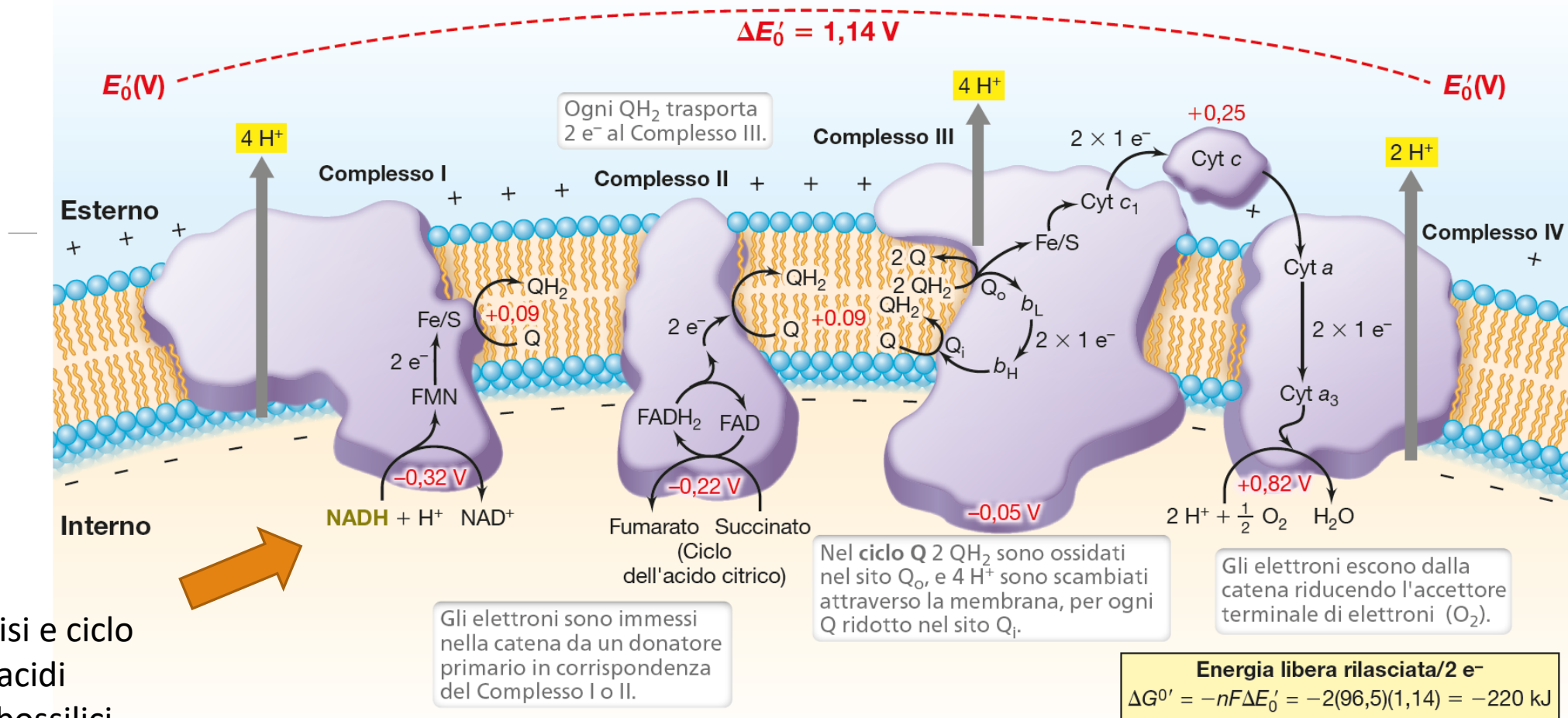
RESPIRAZIONE ANAEROBIA

ACCETTORE FINALE DI e⁻ COMPOSTO
MINERALE DIVERSO DALL' O₂ (NO₃⁻; SO₄²⁻, Fe(III), Mn(IV)...)

FERMENTAZIONE

ACCETTORE FINALE DI e⁻ → Composto organico intracellulare

- ✓ La fermentazione non necessita di un accettore elettronico esterno ma la sintesi di ATP avviene essenzialmente attraverso la fosforilazione a livello di substrato in cui l'equilibrio degli elettroni viene raggiunto riducendo gli intermedi metabolici che vengono poi escreti come prodotti di fermentazione
- ✓ La respirazione richiede un accettore esterno di elettroni e l'ATP è prodotta dalla fosforilazione ossidativa derivante dalle reazioni di trasporto degli elettroni che generano una forza proton-motrice (fpm). L'ATP è prodotto dall'ATP sintasi utilizzando proprio la fpm.
- ✓ La respirazione può essere aerobica, anossica ed anaerobica. In quest'ultimo caso l'accettore finale di elettroni è diverso dall'ossigeno. Gli organismi che utilizzano la respirazione aerobica riescono ad accumulare maggiori quantità di ATP visto l'elevato valore di potenziale della coppia redox coinvolta (O_2/H_2O) pari a +0,82 V.



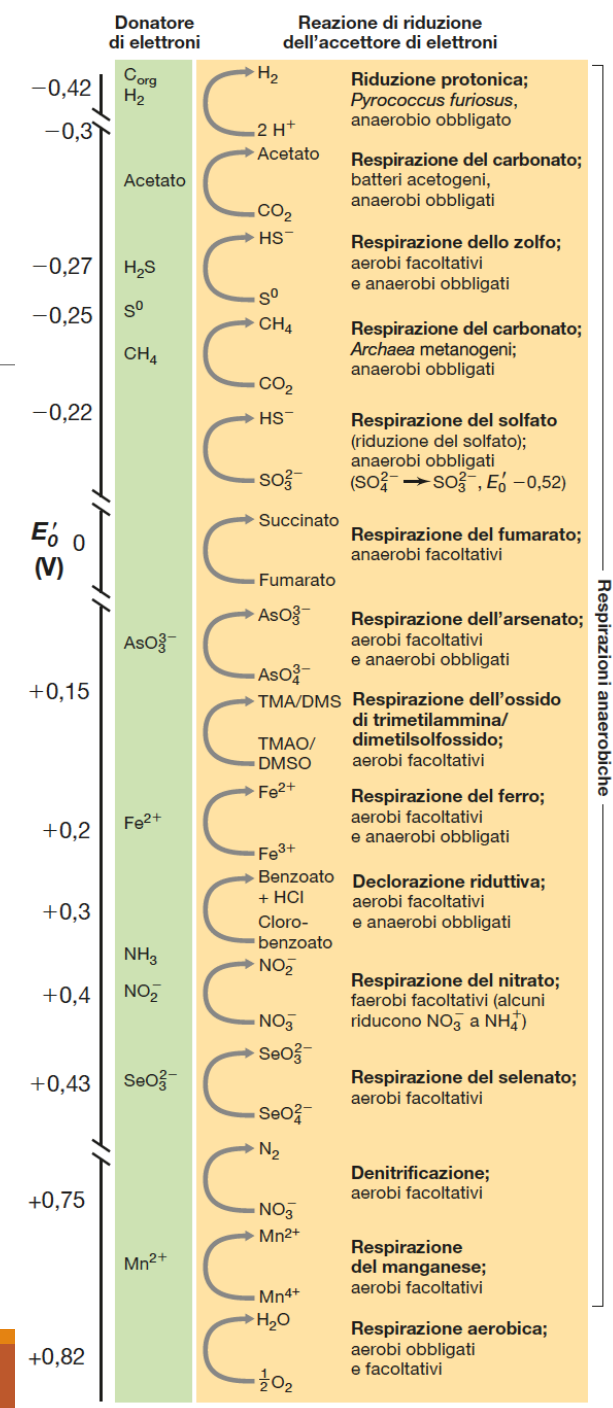
Glicolisi e ciclo degli acidi tricarbossilici

Figura 3.19 Generazione della forza proton-motrice durante la respirazione aerobica. Orientamento dei trasportatori di elettroni nella membrana citoplasmatica del batterio *Paracoccus denitrificans*. Le cariche + e - nel versante interno ed esterno della membrana rappresentano, rispettivamente, H⁺ e OH⁻. **Abbreviazioni:** FMN, flavina mononucleotide; FAD, flavina adenina dinucleotide; Q, chinone; Fe/S, proteina ferro-zolfo; cyt a, b, c, citocromi (b_L e b_H, citocromi di tipo b a basso e alto

potenziale, rispettivamente). Il ciclo Q avviene in corrispondenza del Complesso III (citocromo bc₁). Durante il ciclo Q, due molecole di QH₂ sono ossidate e 4 H⁺ vengono scambiati attraverso la membrana per ogni coppia di e⁻ che attraversa il complesso. Il Complesso II, quello della succinato deidrogenasi, aggira il Complesso I e inserisce gli elettroni direttamente nel pool di chinoni con un E₀' più positivo di quello del NADH (si veda la torre redox nella Figura 3.4).

Metabolismi chemiotrofi

Figura 14.1 Diversità delle reazioni di respirazione. Le coppie redox (riquadro giallo a destra) sono disposte in ordine dall' E'_0 più elettronegativo (in alto) a quello più elettropositivo (in basso), in condizioni di pH neutro. Una reazione esoergonica si verifica quando un donatore di elettroni (riquadro verde a sinistra) cede elettroni a un accettore di elettroni di una coppia redox più elettropositiva (più in basso). Si veda la Figura 3.4 e la Tabella 3.1 per confrontare le rese energetiche di alcune di queste respirazioni anaerobiche. L' E'_0 della coppia Fe^{3+}/Fe^{2+} a pH 2 è +0,77 V. L' NH_3 è rappresentata per indicarne il valore di E'_0 come donatore. C_{org} , composti organici del carbonio (glucosio, etanolo ecc.).



Tra i chemiotrofi, i batteri chemiolitotrofi utilizzano come donatore di elettroni sostanze inorganiche.

Tabella 14.1 Rese energetiche dall'ossidazione di diversi donatori inorganici di elettroni^a

Donatore di elettroni	Reazione chemiolitotrofica	Gruppo di chemiolitotrofi	E'_0 della coppia (V)	$\Delta G^{0'}$ (kJ/reazione)	Numero di elettroni/reazione	$\Delta G^{0'}$ (kJ/2e ⁻)
Fosfito ^b	$4\text{HPO}_3^{2-} + \text{SO}_4^{2-} + \text{H}^+ \rightarrow 4\text{HPO}_4^{2-} + \text{HS}^-$	Fosfito-batteri	-0,69	-91	8	-91
Idrogeno ^b	$\text{H}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}$	Idrogeno-batteri	-0,42	-237,2	2	-237,2
Solfuro ^b	$\text{HS}^- + \text{H}^+ + \frac{1}{2}\text{O}_2 \rightarrow \text{S}^0 + \text{H}_2\text{O}$	Solfo-batteri	-0,27	-209,4	2	-209,4
Zolfo ^b	$\text{S}^0 + 1\frac{1}{2}\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{SO}_4^{2-} + 2\text{H}^+$	Solfo-batteri	-0,20	-587,1	6	-195,7
Ammoniaca	$\text{NH}_3 + 1\frac{1}{2}\text{O}_2 \rightarrow \text{NO}_2^- + \text{H}^+ + \text{H}_2\text{O}$	Batteri nitrificanti	+0,34	-287,6	6	-95,9
Nitrito ^b	$\text{NO}_2^- + \frac{1}{2}\text{O}_2 \rightarrow \text{NO}_3^-$	Batteri nitrificanti	+0,43	-74,1	2	-74,1
Ferro ferroso ^b	$\text{Fe}^{2+} + \text{H}^+ + \frac{1}{4}\text{O}_2 \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$	Ferro-batteri	+0,77	-32,9	1	-65,8

^aDati calcolati sulla base dei valori G_f^0 riportati nella Tabella 3.1 (o delle citazioni ivi inserite) e nella Figura 3.4, e sulla base di calcoli di bioenergetica come descritto nei Paragrafi 3.2 e 3.3; i valori di E'_0 per Fe^{2+} sono a pH 2 e gli altri a pH 7. A pH 7 il valore per la coppia $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ è circa +0,2 V.

^bTutte le reazioni, a eccezione di quella con il fosfito, sono accoppiate a O_2 come accettore di elettroni. L'unica ossidazione nota del fosfito vede SO_4^{2-} come accettore di elettroni. H_2 e la maggior parte dei composti dello zolfo possono essere ossidati in condizioni anaerobiche utilizzando uno o più accettori di elettroni, e Fe^{2+} può essere ossidato a pH neutro in presenza di NO_3^- come accettore di elettroni. Per altre reazioni chemiolitotrofiche dei composti dello zolfo vedi la Tabella 14.2.

Meccanismi di accoppiamento energetico

- Accoppiamento della reazione direttamente con idrolisi di ATP (utilizzato di organismi che compiono reazioni cataboliche altamente esoergoniche)
- Trasporto inverso di elettroni in cui la riduzione endoergonica di NAD(P)^+ o Fd_{ox} è guidata dalla dissipazione della fpm
- Biforcazione degli elettroni in cui avviene in contemporanea la riduzione endoergonica di un accettore di elettroni a basso potenziale (Fd_{ox}) è guidata dalla riduzione esoergonica di un accettore di elettroni a potenziale più elevato (NAD^+). Tale processo è catalizzato da flavoproteine. Tale meccanismo utilizza flavoproteine ed è presente in organismi anaerobi come metabolismo fermentativo, solfato riduttori, batteri acetogeni e metanogeni.

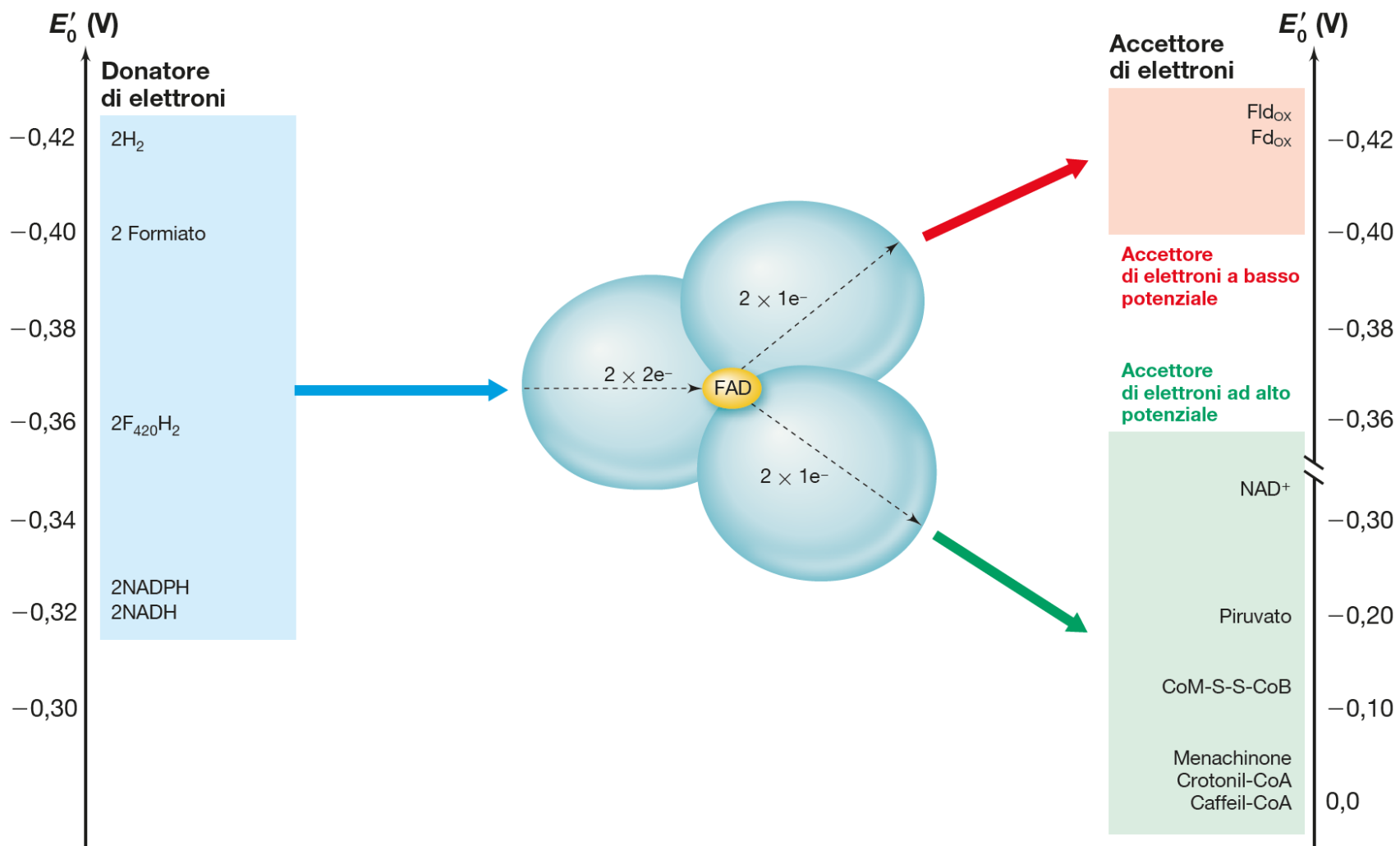


Figura 14.2 Schema di reazione della biforcazione degli elettroni a base di flavina. Molti anaerobi obbligati necessitano di potere riducente sotto forma di ferredossina ridotta (Fd_{red}) o flavodossina (Fld_{red}) per eseguire reazioni metabolicamente impegnative (come la fissazione della CO_2), ma mancano di donatori di elettroni sufficientemente elettronegativi per ridurre la ferredossina. Nella biforcazione degli elettroni a base di flavina, due elettroni vengono trasferiti da un donatore di elettroni (come H_2)

a una flavina (FAD) e un elettrone viene utilizzato per ridurre un accettore di elettroni favorevole (come il NAD^+), il che consente di dirigere il secondo elettrone verso un accettore di elettroni sfavorevole (come la Fd_{ox}). La reazione può essere invertita producendo una *conforcazione di elettroni*; ciò accade per esempio in organismi che hanno bisogno di raggiungere l'equilibrio redox guidando la formazione endoergonica di H_2 da $NADH$.

Processi assimilativi e dissimilativi

I **processi assimilativi** sono utilizzati per convertire nutrienti inorganici in materiale cellulare. Per esempio, riduzione N_2 , NO_2^- , SO_4^{2-} , CO_2 \longrightarrow Avvengono solo per acquisire nutrienti necessari ai processi di biosintesi

I **processi dissimilativi** sono utilizzati per conservare energia e frequenti negli organismi anaerobi \longrightarrow accettori di elettroni ridotti ed escreti dalle cellule

Nell'ambito del ciclo dell'azoto troviamo:

Riduzione assimilativa dei nitrati: è la riduzione del nitrato a NH_4^+ o ad azoto amminico come costituente della cellula $NO_3^- \longrightarrow R-NH_2$

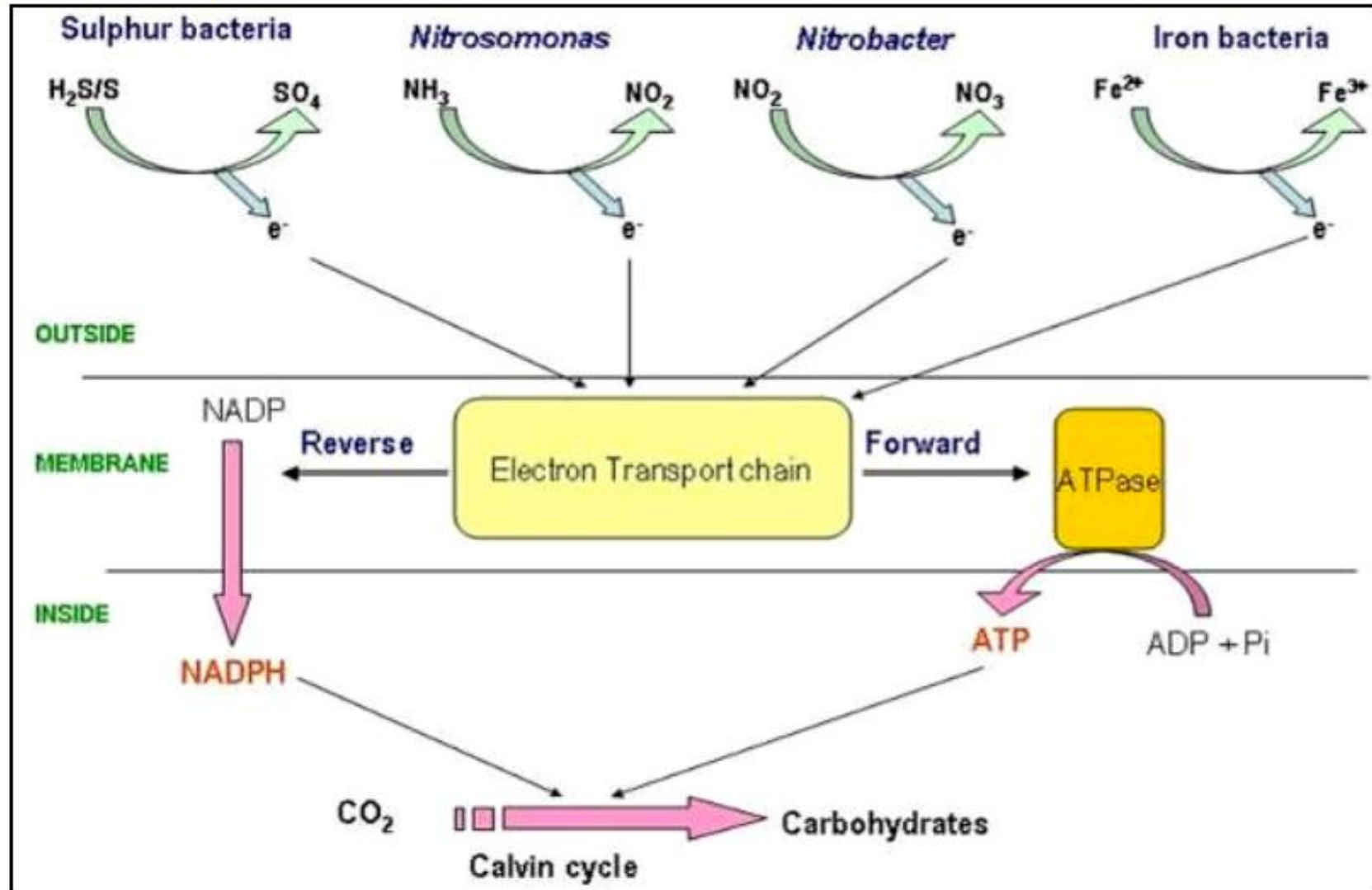
Riduzione dissimilativa dell' NO_3^- : il nitrito funziona come accettore di elettroni con formazione di ammonio: $NO_2^- \longrightarrow NH_4^+$

Meccanismi di fissazione della CO₂

La fissazione del carbonio inorganico in materiale organico (autotrofia) è il prerequisito per la vita e pone il punto di partenza dell'evoluzione biologica. Nella biosfera attuale il ciclo del pentoso fosfato (Calvin-Benson) è il meccanismo predominante con cui molti procarioti e tutte le piante fissano la CO₂.

Nei procarioti esistono cinque alternative che differiscono dal ciclo di Calvin-Benson. Questi cinque percorsi alternativi ruotano attorno all'acetil-coenzima A, il punto centrale del metabolismo, individuando una via gluconeogenica a partire dall'acetil-coenzimaA e dalla CO₂. Sembra che la formazione di acido acetico dal carbonio inorganico rappresenti il passo iniziale verso metabolismo come lo conosciamo oggi.

The following diagram shows energy generation and CO₂ fixation by different chemolithotrophs:



CO₂ è accettore di elettroni

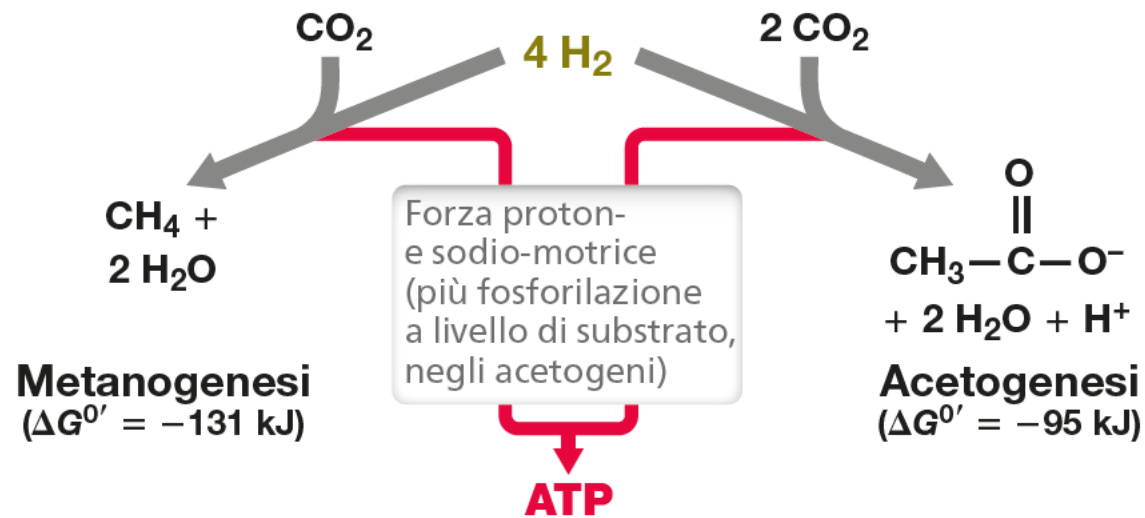


Figura 14.33 Processi della metanogenesi e dell'acetogenesi. Si osservi la differente energia libera rilasciata nelle reazioni.

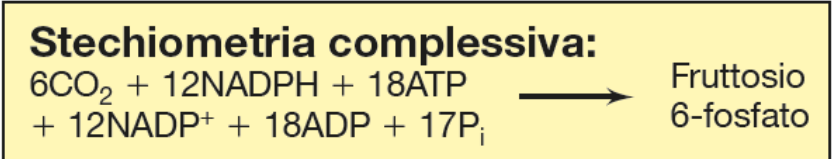
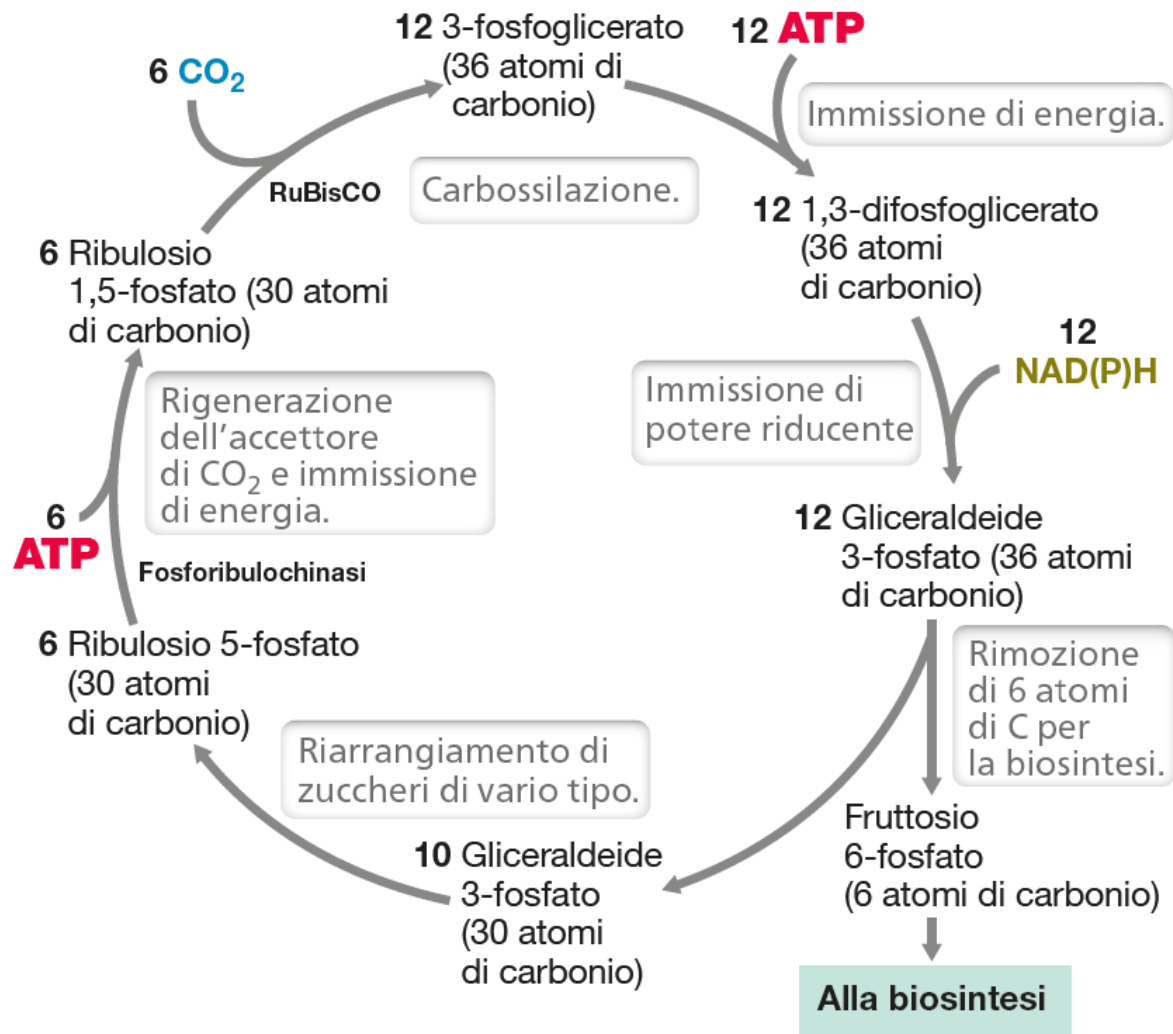
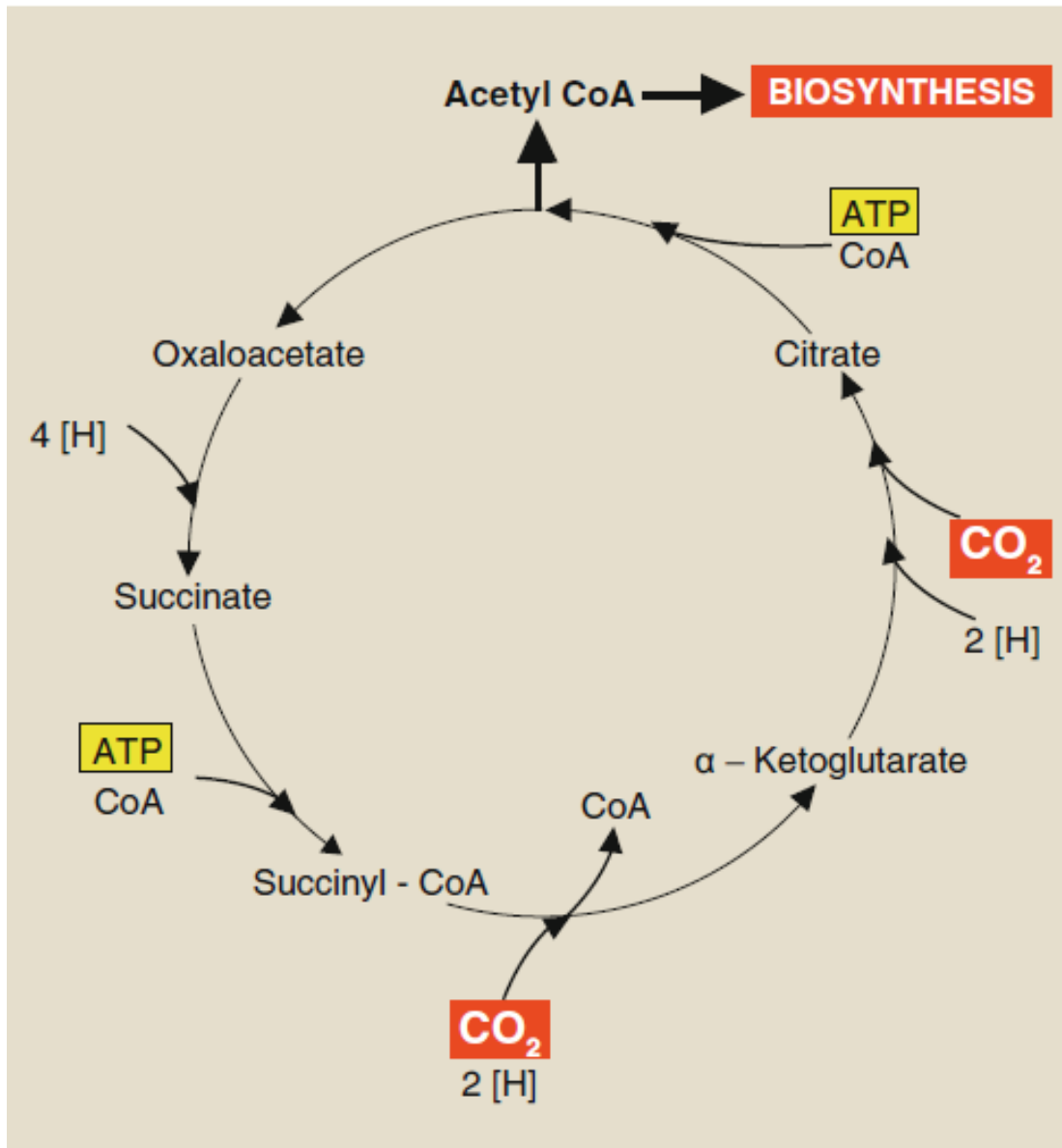


Figura 3.27 Ciclo di Calvin. La figura illustra la produzione di una molecola di zucchero esoso da 6 CO₂. Dall'incorporazione di sei molecole di CO₂ si ottiene una molecola di fruttosio 6-fosfato che può essere utilizzata per la biosintesi. Nei fototrofi, l'energia per produrre ATP proviene dalla luce; nei chemiolitotrofi invece dall'ossidazione di donatori inorganici di elettroni. Nei fototrofi ossigenici, gli elettroni per il NAD(P)H provengono dall'acqua; nei fototrofi anossigenici invece da sostanze ridotte come H₂S. Nei chemiolitotrofi, il NAD(P)H si forma a partire da donatori inorganici di elettroni.



Il ciclo inverso dell'acido tricarbossilico (TCA)

I batteri verdi fototrofici (*Chlorobium*), i batteri idrogenotrofici (*Hydrogenobacter*), i batteri solfato-riduttori (*Desulfobacter*) e gli archea che riducono lo zolfo (*Thermoproteus*, *Pyrobaculum*) fissano la CO₂ mediante il ciclo inverso degli acidi tricarbossilici.

I passaggi dal chetoglutarato al succinato e dal citrato all'ossalacetato sono irreversibili nel normale ciclo di Krebs, ma sono catalizzati da nuovi enzimi e richiedono energia. Ogni ciclo utilizza due ATP e otto equivalenti riducenti per ridurre due CO₂ per ottenere una molecola di acetil-CoA destinato alla sintesi cellulare.

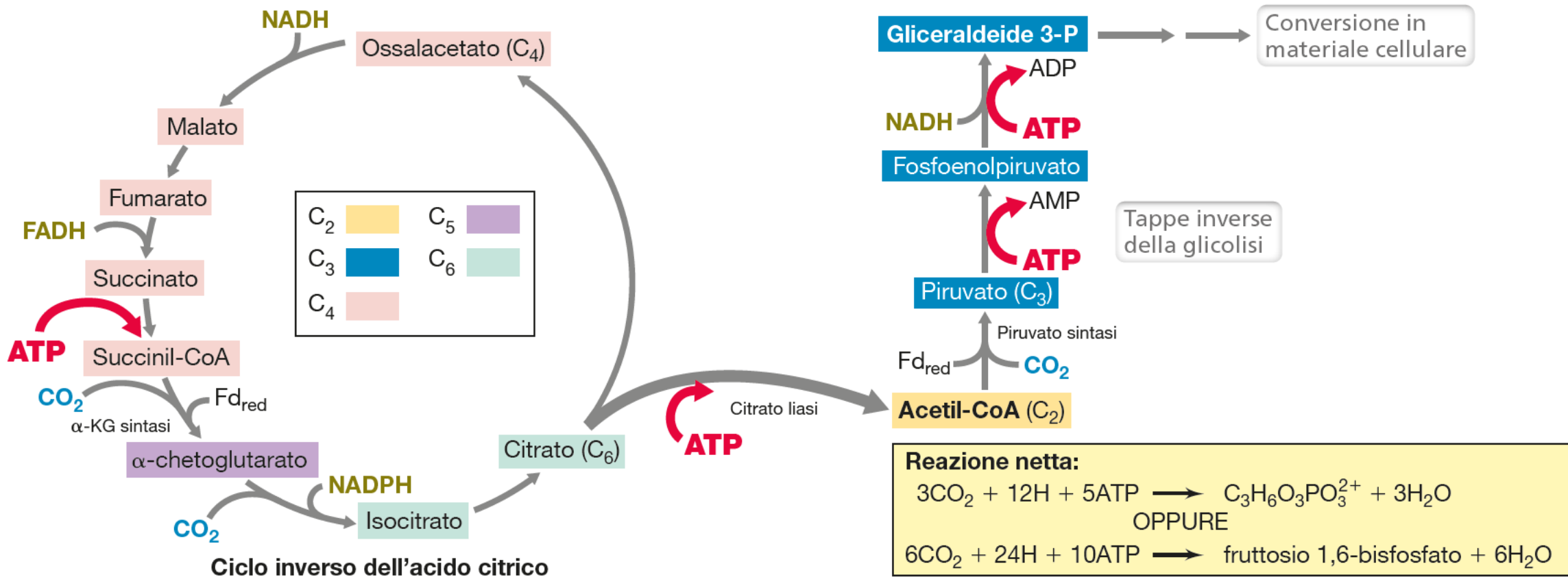


Figura 14.4 Ciclo inverso dell'acido citrico. Il ciclo inverso dell'acido citrico è il meccanismo di fissazione della CO_2 caratteristico dei batteri verdi sulfurei e di molti chemiolitotrofi microaerofili e anaerobi. Fd_{red} indica reazioni di carbossilazione che richiedono ferredossina ridotta. A partire dall'ossalacetato,

ciascun compimento del ciclo si traduce in tre molecole di CO_2 incorporate e nella sintesi di piruvato come prodotto finale. Il piruvato è un metabolita chiave che può alimentare direttamente la via glicolitica, generando zuccheri e altri importanti intermedi biosintetici.

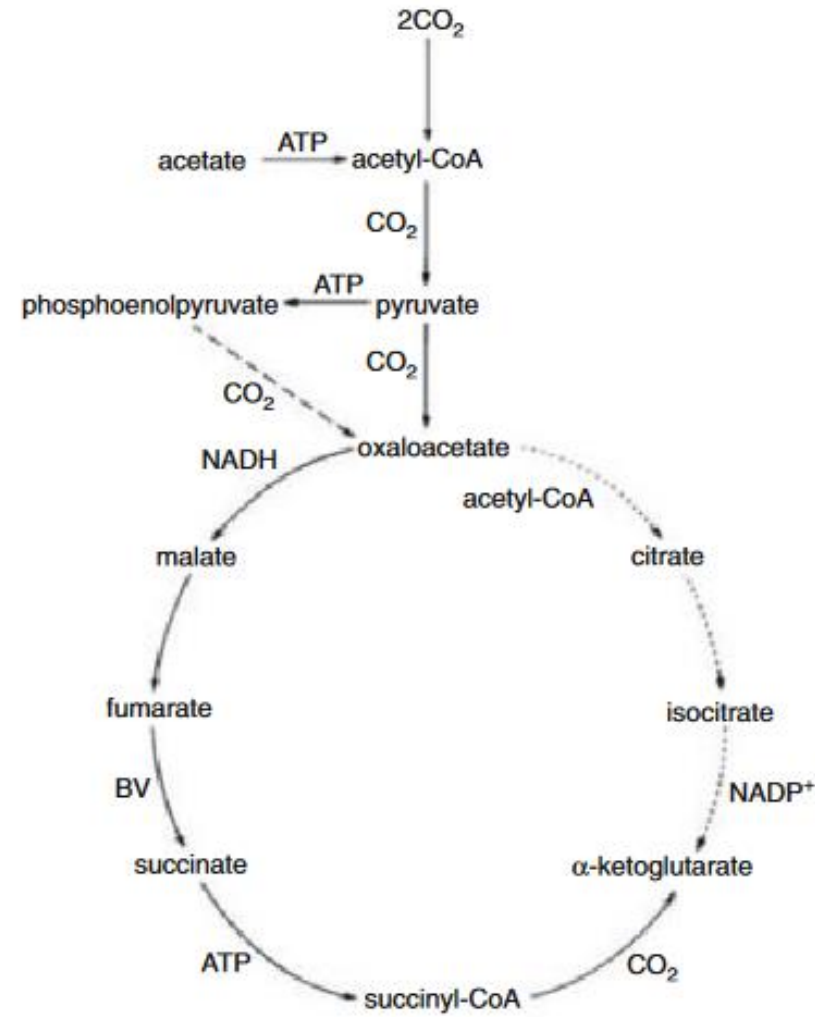


Fig. 13. The pathways of carbon assimilation in methanogens. Solid lines represent the incomplete reductive TCA cycle found in *Methanobacterium thermoautotrophicum* and *Methanococcus maripaludis*. Broken arrows represent the incomplete oxidative TCA cycle found in *Methanosarcina barkeri*. (Shieh and Whitman, 1987.)

Braccio metilico: forma il metile dell'acetato

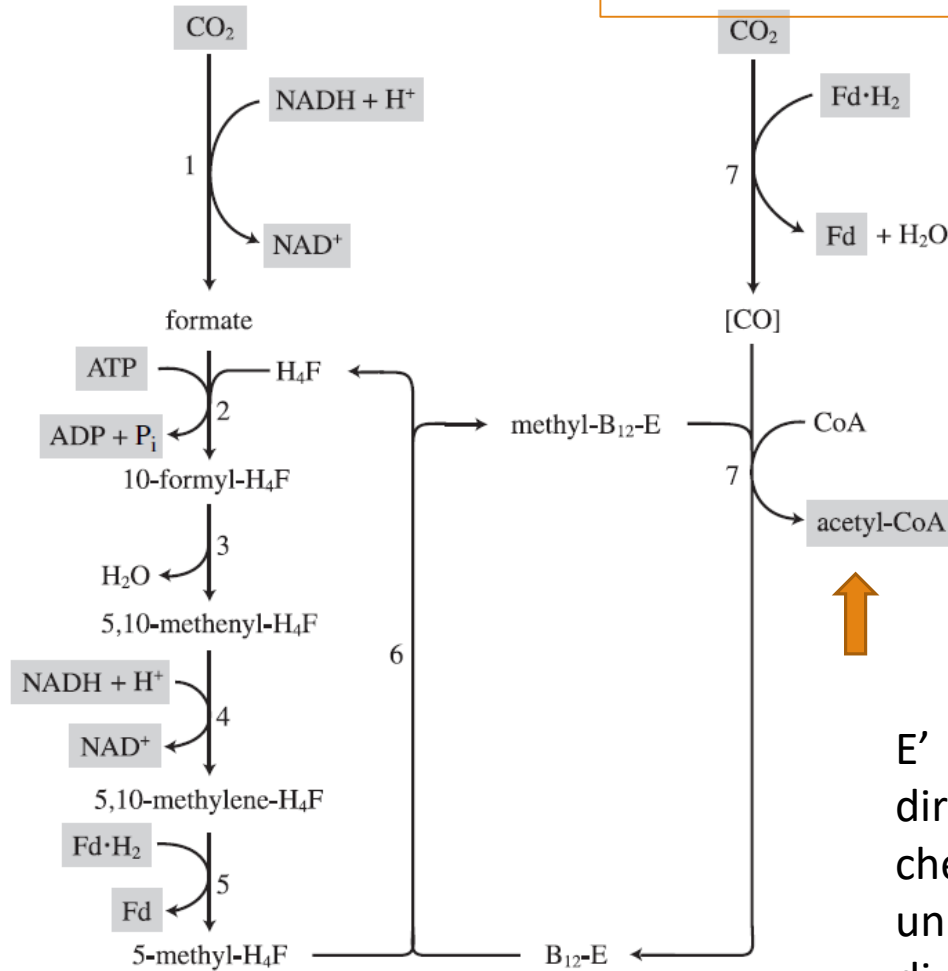
Braccio carbonilico: forma il carbonile dell'acetato

Figure 10.9 The acetyl-CoA pathway – an anaerobic CO₂ fixation mechanism.

The [CO]-bound carbon monoxide (CO) dehydrogenase (7) synthesizes acetyl-CoA with methyl-corrinoid. This pathway is also called the CO dehydrogenase (CODH) pathway, or the Wood–Ljungdahl pathway.

1, formate dehydrogenase; 2, formyl-tetrahydrofolate (H₄F) synthetase; 3, methenyl-H₄F cyclohydrolase; 4, methylene-H₄F dehydrogenase; 5, methylene-H₄F reductase; 6, H₄F:B₁₂ methyltransferase; 7, carbon monoxide dehydrogenase.

[CO], enzyme-bound carbon monoxide; methyl-B₁₂-E, methyl-corrinoid.



Via riduttiva dell'acetyl-CoA o Wood Ljungdhal pathway: l'H₂ è il donatore di potere riducente che permette la riduzione di CO₂ a formato

Presente in Archea (anche metanogeni) e Bacteria anaerobi si pensa che sia una via metabolica molto antica. E' la più efficiente via perché permette di fissare 3 molecole di CO₂ con un ATP, 3 Fd_{red} e 2H₂.

E' l'unico processo di fissazione della CO₂ direttamente accoppiato alla sintesi di ATP che viene realizzata attraverso la creazione di un gradiente cationico (ioni Na+) o protonico di membrana che attiva una ATP – sintasi Na+ o H+ dipendente

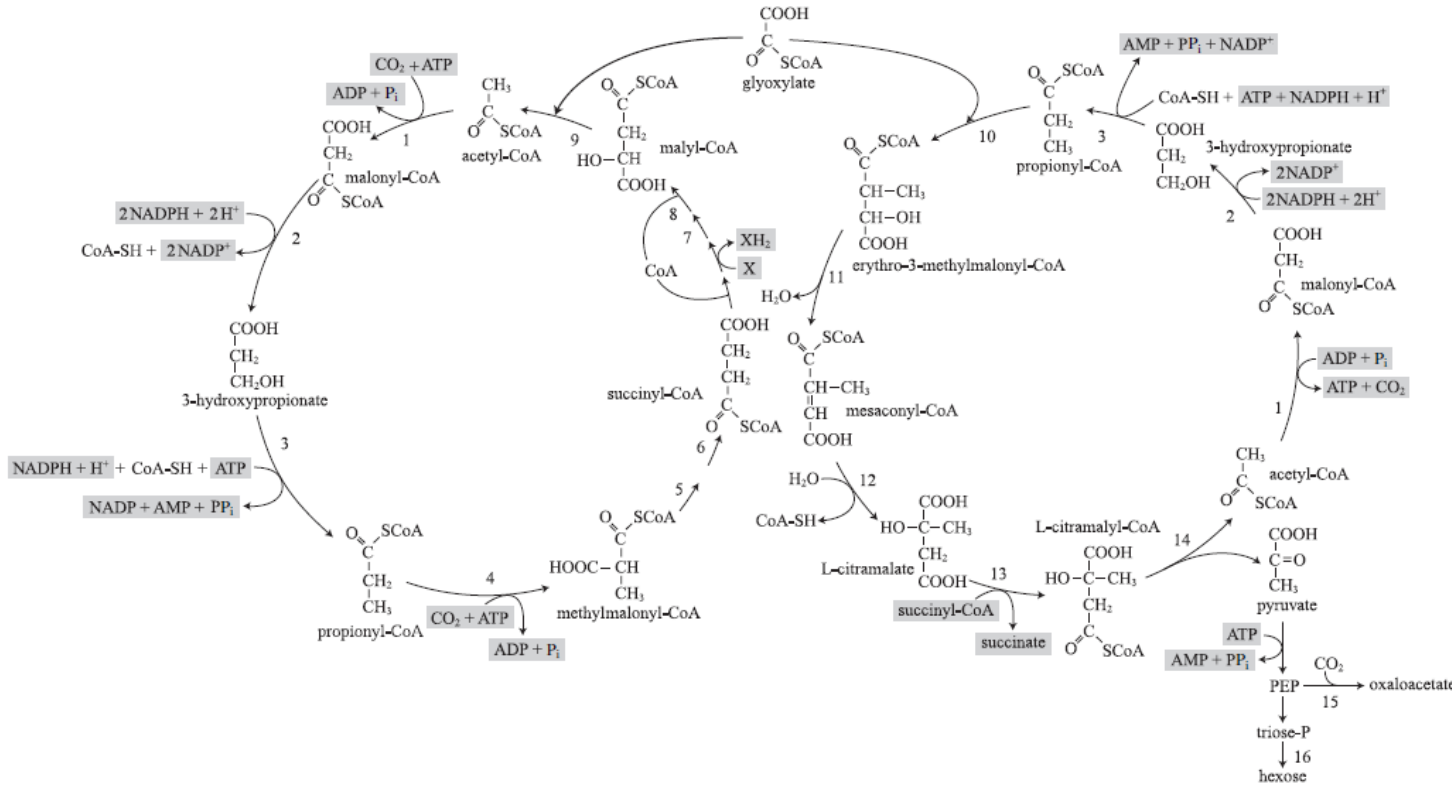


Figure 10.10 CO₂ fixation in photosynthetic *Chloroflexus aurantiacus* through the 3-hydroxypropionate cycle.

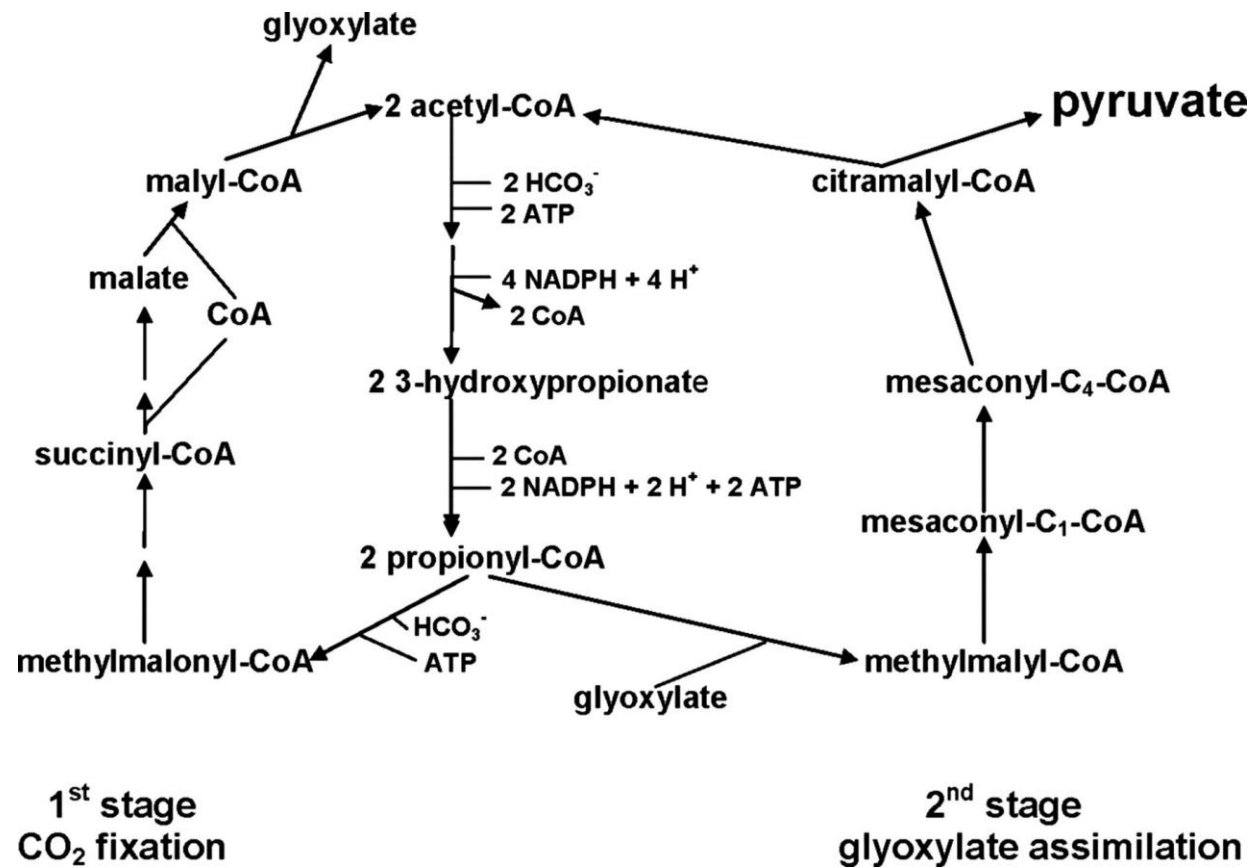
(*J. Bacteriol.* 184:5999–6006, 2002)

(Left) The 3-hydroxypropionate cycle for CO₂ fixation with glyoxylate as the first net CO₂ fixation product. This pathway involves part of the TCA cycle. An intermediate, 3-hydroxypropionate, was isolated and the cyclic pathway was named after this intermediate. (Right) The glyoxylate assimilation cycle. This metabolism is known only in *Chloroflexus aurantiacus* and chemolithotrophic acidophilic archaea such as *Acidianus brierleyi*, *Acidianus ambivalens*, *Metallosphaera sedula*, and *Sulfolobus metallicus*.

1, acetyl-CoA carboxylase; 2, malonyl-CoA reductase (bifunctional); 3, propionyl-CoA synthase; 4, propionyl-CoA carboxylase; 5, methylmalonyl-CoA epimerase; 6, methylmalonyl-CoA mutase; 7, citrate cycle enzymes (succinate dehydrogenase, fumarate hydratase); 8, succinyl-CoA:L-malate CoA transferase; 9, L-malyl-CoA lyase; 10, erythro-3-methylmalyl-CoA lyase; 11, 3-methylmalyl-CoA dehydratase; 12, mesaconyl-CoA hydratase; 13, succinyl-CoA:L-citramalate CoA transferase; 14, citramalyl-CoA lyase; 15, phosphoenolpyruvate carboxylase; 16, gluconeogenesis enzymes.

Questa via metabolica comporta il collegamento tra due diversi cicli, collegati dal giossillato che ne costituisce uno dei prodotti insieme con piruvato .

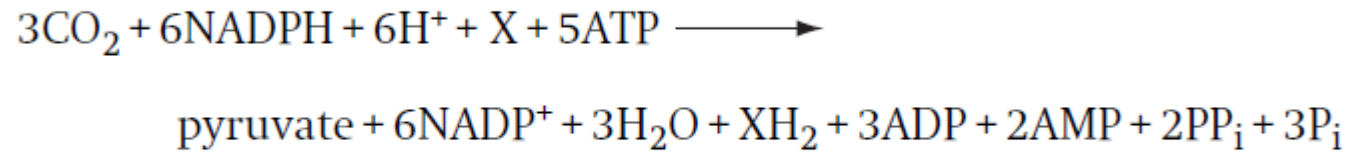
The importance of glyoxylate within microorganisms is in its ability to convert fatty acids into carbohydrates. Numerous types of organisms including bacteria, fungi and plants can utilize glyoxylate for these processes.



Organisms that use Calvin Benson Bassham Cycle (CBB) have a real need for this pathway when growing photoheterotrophically, because excess reducing equivalents from the oxidation of organic carbon are preferentially shunted to CO₂ via the low basal levels of CBB enzymes. Thus, in this instance CO₂ serves as a necessary electron acceptor to balance the redox potential of the cell.

Abridged outline of the completed 3-hydroxypropionate pathway of CO₂ assimilation in Chloroflexus aurantiacus showing two distinct stages. In the first part of this scheme, CO₂ fixation leads to the formation of glyoxylate and acetyl-CoA. The second part of the pathway involves the assimilation of glyoxylate, with propionyl-CoA, to eventually form a dicarboxylic CoA ester, which is then cleaved to generate pyruvate and acetyl CoA. The acetyl-CoA formed in the second stage allows closure of the cycle with the first stage, while the pyruvate produced is used as a precursor metabolite for all subsequent metabolism.

The 3-hydroxypropionate cycle can be summarized as:



X is an unknown electron carrier reduced by succinate dehydrogenase.

This cycle is present in Chloroflexi (green non sulfur bacteria), able to use as a source of electrons H₂ or H₂S and some chemolithotrophic Archea. Pyruvate can be converted into glyceraldehyde 3 phosphate. Results show that the carbon fixation pathway that defines this clade—the 3-hydroxypropionate bicycle—evolved late in Earth history as a result of a series of horizontal gene transfer events.

Gli enzimi coinvolti in questa via metabolica partecipano anche ad altri processi per cui questo ciclo potrebbe assolvere ad altre funzioni cellulari non ancora note

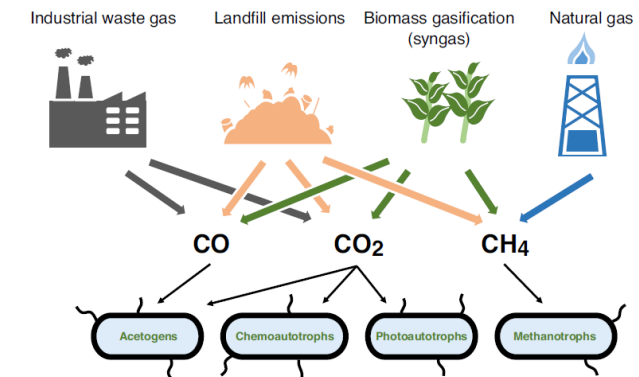
Ciclo del dicarbossilato/4-idrossibutirrato —————> solo in ARCHEA . Include due vie metaboliche collegate in cui la CO_2 o lo ione bicarbonato vengono ridotti ad Acetil-CoA.

La conoscenza delle vie metaboliche alla base dei processi di assimilazione della CO_2 trovano applicazione nel riutilizzo di questo gas per fini industriali e, contemporaneamente alla limitazione delle emissioni antropiche in atmosfera

CO₂: sources and main assimilation pathways

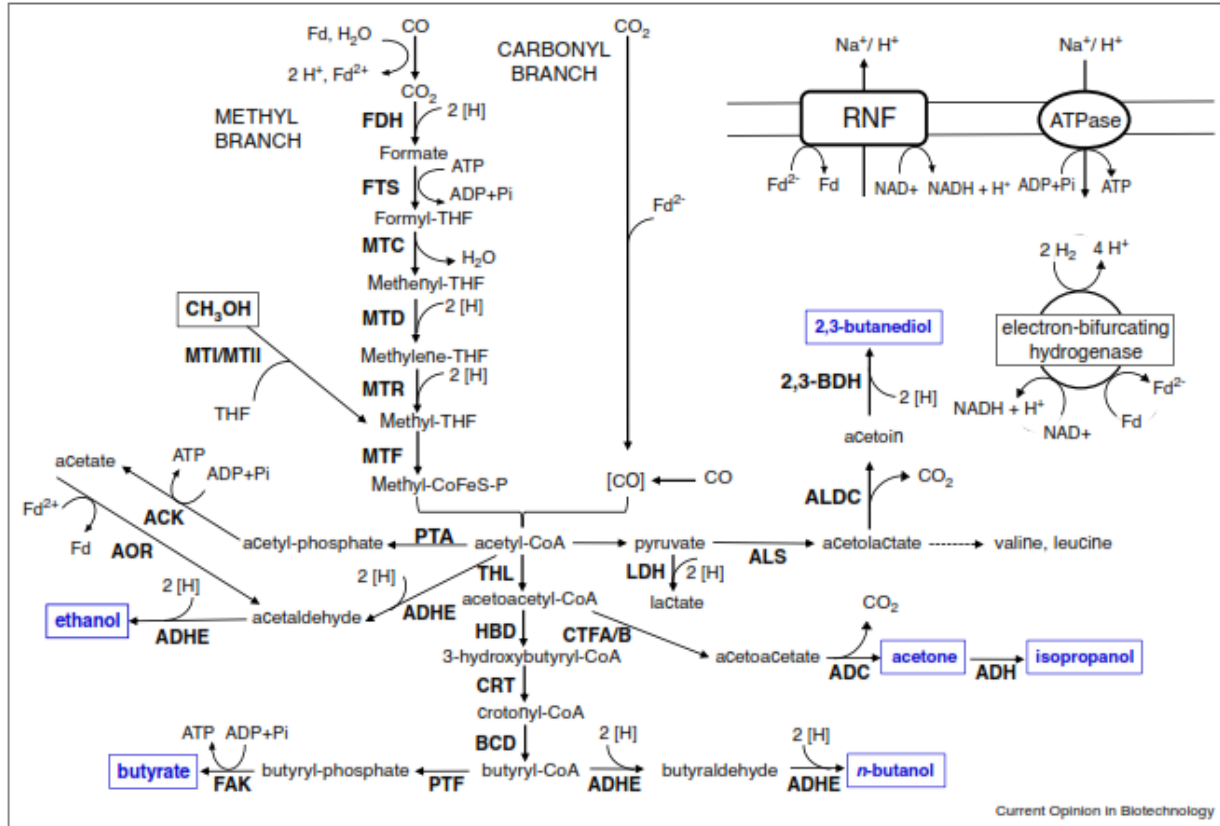
Metabolic pathways:

- ❑ Calvin–Benson–Bassham (CBB) coupled with glucose biosynthesis (photoautotrophs)
- ❑ Calvin–Benson–Bassham (CBB) coupled with Poly-3-hydroxybutyrate (PHB), acetone, isopropanol (*Cupravidus necator* under stress conditions) synthesis
- ❑ Reductive Tricarboxylic Acids Cycle (Clostridium, Methanobacterium, Hydrogenobacter, etc)
- ❑ Fatty alcohols and acids biosynthesis (*Pseudomonas aeruginosa*)
- ❑ Wood–Ljungdahl pathway (homoacetogenic bacteria) (Clostridia)
- ❑ Reversed-pyruvate ferredoxin oxidoreductase (rPFOR)/pyruvate-formate-lyase-dependent (Pfl) carbon assimilation (*Clostridium beijerincki*)
- ❑ ... and some others are being discovered!!



The knowledge about microbial metabolic pathways can lead to the reuse of CO₂ to produce commodity chemicals

The Wood–Ljungdahl pathway*

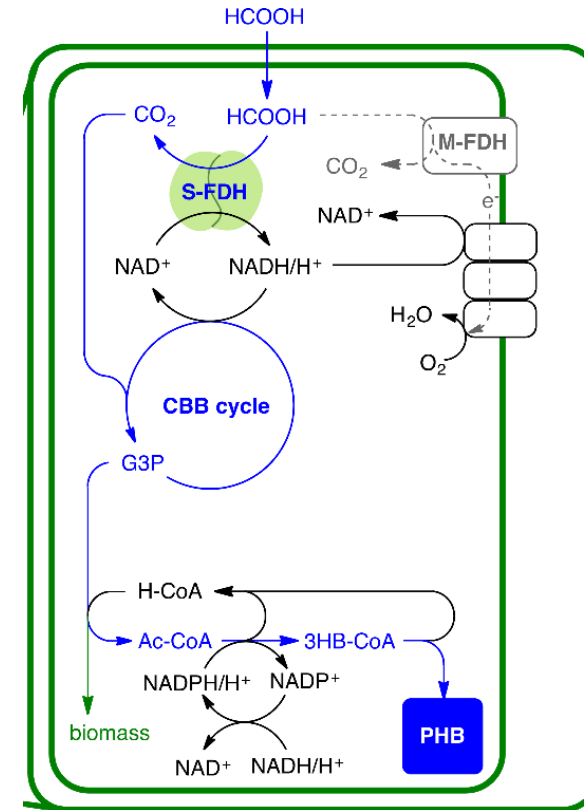


Clostridium spp.

High potentialities!!!

Cupriavidus necator DSM-428

Calvin–Benson–Bassham (CBB) coupled with Poly-3-hydroxybutyrate (PHB)°



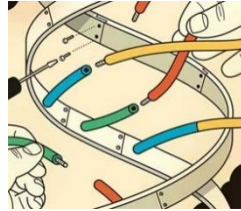
°Al Rowaihi I.S., Paillier A., Rasul S., Karan R., Grötzinger S.W., Takanabe K., Eppinger J. 2018 . PLOS ONE 13(4): e0196079

*Humphreys C.M. and Minton N.P. Current Opinion in Biotechnology 2018, 50:174-181

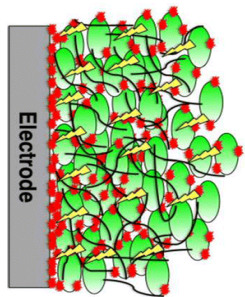
CO₂ conversion improvement and control: Strategies!

Genetic engineering

Synthetic
biology



Metabolic
engineering



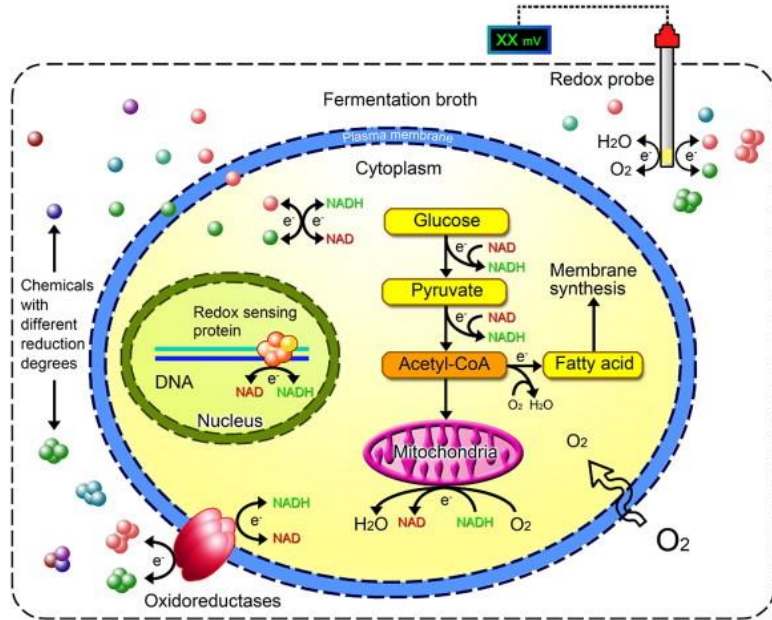
Electrofermentation

Genetic engineering (also called genetic modification) is a process that uses laboratory-based technologies to alter the DNA makeup of an organism. This may involve changing a single base pair (A-T or C-G), deleting a region of DNA or adding a new segment of DNA. For example, genetic engineering may involve adding a gene from one species to an organism from a different species to produce a desired trait.

Synthetic biology is a field of science that involves redesigning organisms for useful purposes by engineering them to have new abilities. It is a growing discipline that has two subfields. One uses unnatural molecules to reproduce emergent behaviors from natural biology, with the goal of creating artificial life. The other seeks interchangeable parts from natural biology to assemble into systems that act unnaturally. The common goal for both subfields is the use of interchangeable parts to develop new systems to meet performance specifications.

Metabolic engineering is the use of genetic engineering to modify the metabolism of an organism. It can involve the optimization of existing biochemical pathways or the introduction of pathway components, most commonly in bacteria, yeast or plants, with the goal of high-yield production of specific metabolites for medicine or biotechnology.

Electro-fermentation: principles and application



- Extracellular redox potential can have a role in intracellular redox homeostasis and metabolism:

“Intracellular Oxido-reduction potential (ORP) affects genes expression and enzyme synthesis, signal sensing and transduction and, then, metabolic profile” (C-G.Liu et al., 2013)

Electro-fermentation (EF) is an upcoming technology that can control the metabolism of exoelectrogenic bacteria (i.e., bacteria that transfer electrons using an extracellular mechanism). The process of EF can be used to optimize metabolic processes taking place in the fermenter by controlling the redox and pH imbalances and by stimulating carbon chain elongation or breakdown to improve the overall biomass yield and support the production of a specific product.

*Humphreys C.M. and Minton N.P. Current Opinion in Biotechnology 2018, 50:174-181

Bhagchandani, D.D.; Babu, R.P.; Sonawane, J.M.; Khanna, N.; Pandit, S.; Jadhav, D.A.; Khilari, S.; Prasad, R. A Comprehensive Understanding of Electro-Fermentation. *Fermentation* **2020**, *6*, 92. <https://doi.org/10.3390/fermentation6030092>

Approfondimento

Altre applicazioni dell'elettrofermentazione: l'elettrosintesi

INTRODUZIONE ALLE CELLE A COMBUSTIBILE MICROBICHE

I Batteri elettroattivi

Gli ultimi 25 anni hanno visto un progressivo intensificarsi della ricerca sulla progettazione e set-up di Sistemi Bioelettrochimici, in grado di operare la conversione diretta dell'energia chimica contenuta in substrati liquidi e solidi in energia elettrica, senza passaggi intermedi come la combustione. Alla base del funzionamento di tali sistemi c'è una particolare categoria di batteri chiamati elettroattivi, in grado di cedere elettroni ad un anodo posto in un ambiente privo di ossigeno (anossico/anaerobico) (Fig.1).



I batteri elettroattivi si trovano nell'ambiente



Si nutrono di sostanze organiche

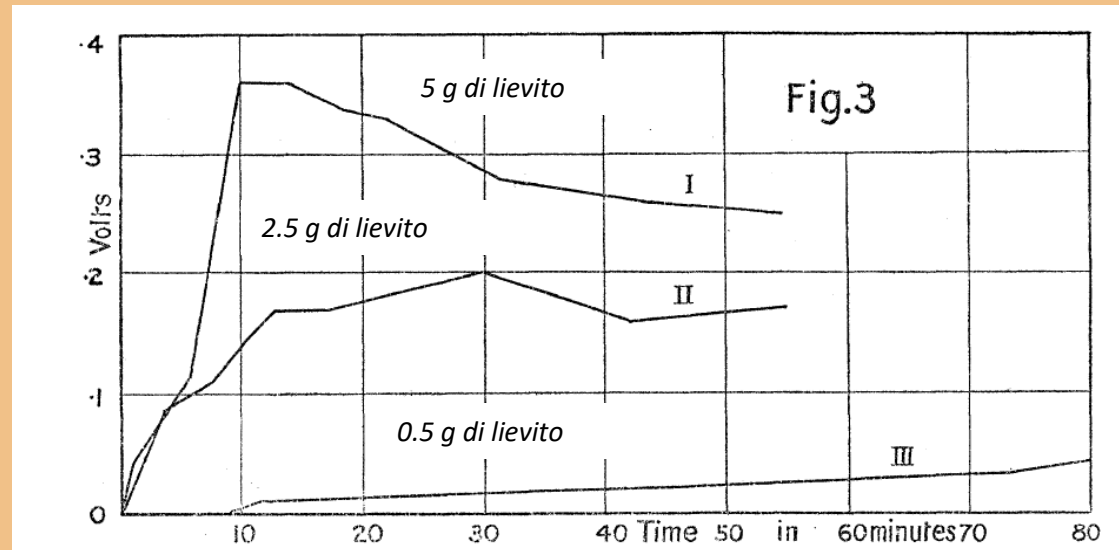


I batteri sono in grado di scambiare elettroni con un accettore esterno (ione metallico oppure un elettrodo)

LA STORIA: 1911- Cella galvanica di Potter

Botanico dell'Università di Durham (UK)

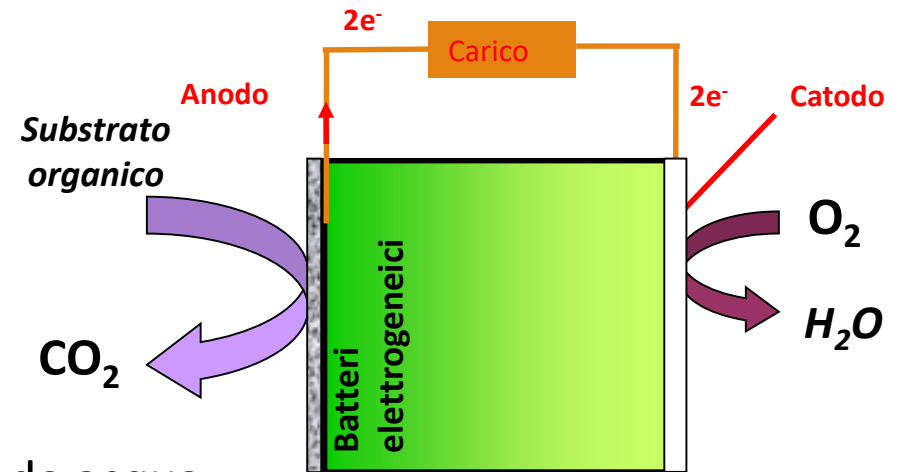
Fenomeni elettrici indotti dagli organismi biologici sono noti già dai tempi di Galvani ed i primi lavori che hanno ipotizzato la possibilità di generare corrente elettrica dalla decomposizione microbica della sostanza organica risalgono ai primi anni del 1900



Coltura di lievito (Saccaromyces cerevisiae e batteri) in soluzione 10 % di glucosio all'anodo e soluzione di glucosio 10 % sterile al catodo.

LE CELLE A COMBUSTIBILE MICROBICHE

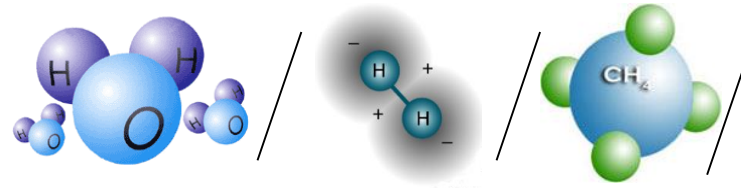
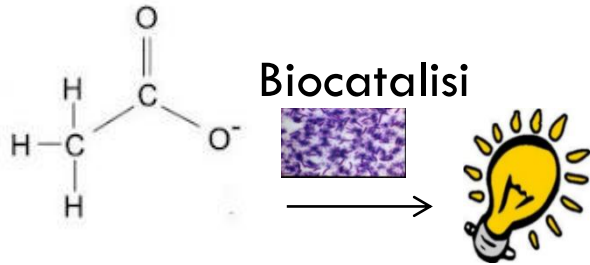
- ❑ I batteri rompono i legami chimici nelle molecole organiche
- ❑ Cedono elettroni ad un anodo
- ❑ Gli elettroni si spostano dall'anodo al catodo
- ❑ Protoni si spostano dall'anodo verso il catodo
- ❑ Elettroni e protoni reagiscono al catodo con l'ossigeno producendo acqua
- ❑ Il movimento di elettroni si traduce in corrente elettrica



Gli elettroni prodotti dai batteri all'anodo possono costituire equivalenti riducenti per la riduzione di composti come la CO_2 da parte di batteri che crescono al catodo

CELLE A COMBUSTIBILE MICROBICHE (MFCs)

....In sintesi...



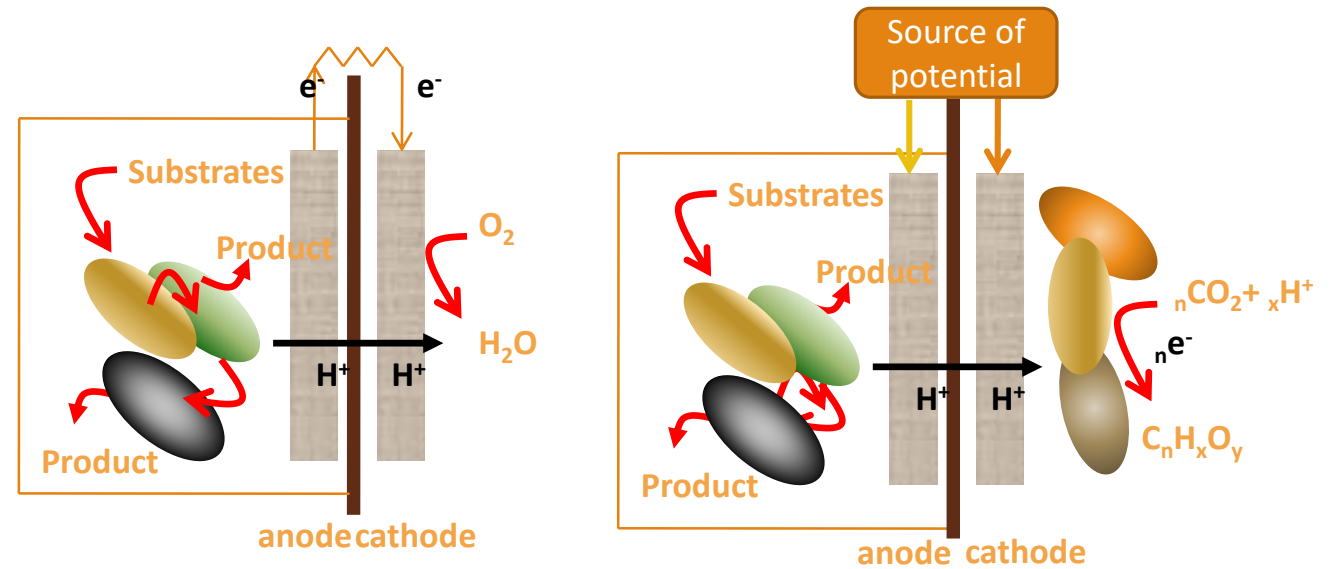
No CO_2

No
catalizzatori

Le celle a combustibile microbiche o Microbial Fuel Cells (MFCs) appartengono all'insieme dei Sistemi Bioelettrochimici in cui si realizza la conversione dell'energia chimica contenuta nelle molecole organiche in energia elettrica, con produzione di acqua come "scarto". Se opportunamente progettate, oltre alla produzione di corrente, è possibile ottenere la sintesi di molecole di interesse industriale quale ad esempio metano, bioidrogeno, acetato (Fig.2).

Electrosynthesis by bioelectrochemical systems (BESs): towards C_1 assimilation and reutilization

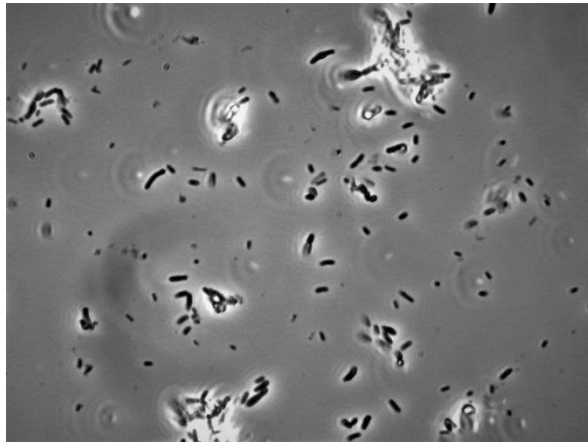
The application of an external redox potential (with a battery for example) or the supply of electrons from the organic compounds in wastewater are at the basis of a new process, the electrosynthesis



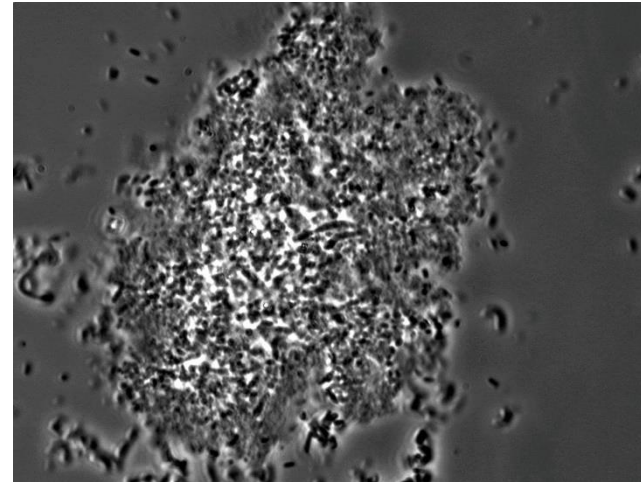
Microbial Fuel Cell GENERIC scheme Microbial BIO (??)-Electrochemical Cell

CO_2 can be assimilated by selected bacteria, like *Clostridium* spp and *Cupriavidus necator*, at the cathode of two-chambers BESs, with production of chemical compounds such as acetate, ethanol, polyhydroxybutyrrates (PHBs)

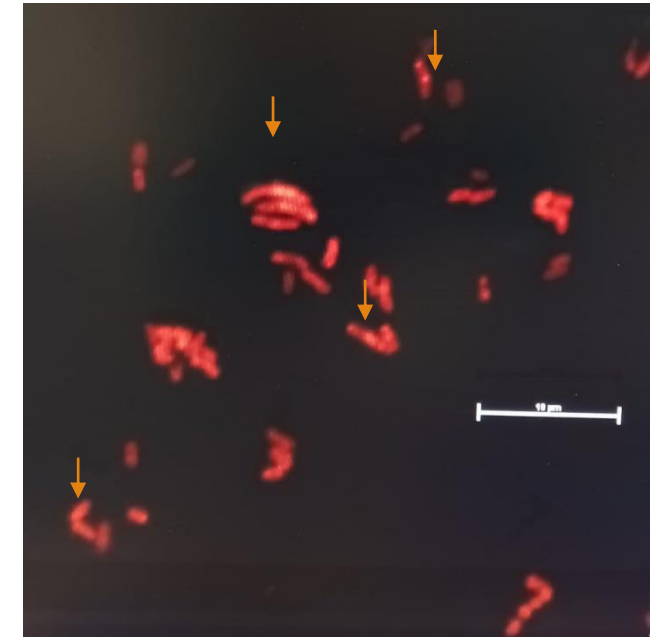
What products?.... *Cupriavidus necator*



C. necator control culture (CO₂ but no electrodes)*

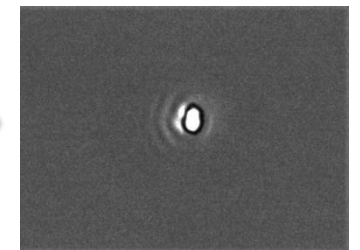


C. necator at the cathode of a BESs with external potential applied*



Granules of PHBs in *C. necator* cells stained with Red Nile. Photo shot at the Fluorescence Confocal Microscope

C. necator cell with PHBs*



*Foto scattate al microscopio ottico a contrasto di fase