

MIKROBIOLOGICZNE OGNIWO PALIWOWE Z KATODĄ Ni-Co I KATOLITEM KMnO₄

Barbara Włodarczyk¹, Paweł P. Włodarczyk¹

¹ Uniwersytet Opolski, Wydział Przyrodniczo-Techniczny, Samodzielna Katedra Inżynierii Procesowej, ul. R. Dmowskiego 7-9, 45-365 Opole, e-mail: barbara.wlodarczyk@uni.opole.pl, pawel.wlodarczyk@uni.opole.pl

STRESZCZENIE

Wzrost poziomu życia powoduje wzrost zużycia energii oraz ilości generowanych odpadów i ścieków. Możliwość jednoczesnego oczyszczania ścieków i produkcji energii elektrycznej zapewniają mikrobiologiczne ogniwa paliwowe. Praca przedstawia możliwość oczyszczania ścieków w mikrobiologicznym ogniwie paliwowym z katodą Ni-Co i katolitem KMnO₄. Pomiarów obejmowały zmiany stężeń ChZT, NH₄⁺ oraz NO₃⁻ w reaktorze bez napowietrzania, z napowietrzaniem oraz przy wykorzystaniu mikrobiologicznego ogniwa paliwowego z katodą Ni-Co i katolitem KMnO₄. Czas redukcji ChZT podczas napowietrzania i wykorzystania mikrobiologicznego ogniwa paliwowego jest porównywalny. Wykazano zatem możliwość wykorzystania katody Ni-Co (w katolicie KMnO₄) mikrobiologicznego ogniwa paliwowego do oczyszczania ścieków. Niestety rozwiązanie to wymaga stałego dostarczania katolitu. W analizowanym ogniwie uzyskano 15 mW mocy oraz gęstość prądu na poziomie 0,23 mA/cm².

Słowa kluczowe: mikrobiologiczne ogniwo paliwowe, odnawialne źródła energii, katalizator Ni-Co, oczyszczanie ścieków, inżynieria środowiska

MICROBIAL FUEL CELL WITH Ni-Co CATHODE AND KMnO₄ CATHOLYTE

ABSTRACT

The improving standard of living causes the increases in energy consumption and waste or wastewater production. The possibility of combining wastewater treatment and electricity production can be accomplished by means of a microbial fuel cell. The possibility of wastewater treatment using the Ni-Co alloy as cathode catalyst with KMnO₄ catholyte for microbial fuel cells was presented in this paper. The measurements covered the comparison of changes in the concentration of COD, NH₄⁺ and NO₃⁻ in the reactor without aeration, with aeration and using a microbial fuel cell (with Ni-Co cathode and KMnO₄ catholyte). The reduction time for COD using a microbial fuel cell with the Ni-Co catalyst (and KMnO₄ catholyte) is similar to the reduction time with aeration. It has been shown that the Ni-Co (with KMnO₄ catholyte) can be used as cathode catalyst in microbial fuel cells. Unfortunately, in this case a constant delivery of catholyte is needed. The cell power of 15 mW and current density of 0.23 mA/cm² were obtained in the analysed MFC.

Keywords: microbial fuel cell, renewable energy sources, Ni-Co catalyst, wastewater treatment, environmental engineering

WPROWADZENIE

Wzrost poziomu życia wpływa zarówno na zwiększenie zapotrzebowania na energię (przede wszystkim elektryczną) jak i wzrost generowanych ścieków. Zagospodarowanie ścieków, jak i osadów ściekowym może być realizowane różnymi metodami [Andersson i Welander 1984; Bień 2012; Bień i Bień 2015; Bień i Gandor 2011; Dąbek i in. 2011; Jelonek i Neczaj 2014; Toledo i in.

2003]. Urządzeniem, które może jednocześnie wytwarzać energię elektryczną i oczyszczać ścieki jest mikrobiologiczne ogniwo paliwowe (MFC – *microbial fuel cell*) [Liu i in. 2004; Lin I in. 1998; Logan i Regan 2006; Logan 2008; Jadhav i Ghangrekar 2009]. MFC wykorzystują substancje organiczne zawarte w ściekach do wytwarzania prądu elektrycznego [Logan 2008; Logan i in. 2006]. Zawartość związków organicznych podanych na rozkład biologiczny w ściekach dopły-

wających do oczyszczalni zawiera się w zakresie 55–70% s.m. [Bień 2012]. W MFC mikroorganizmy podczas odżywiania pełnią jednocześnie rolę biokatalizatorów procesu [Rozendal i in. 2009]. Z tego powodu jako materiał na anodę najczęściej stosuje się materiały węglowe [Logan 2008; Raebaey i Verstraete 2005; Logan i in. 2006]. W przypadku katody istnieje możliwość przyspieszenia reakcji redukcji tlenu poprzez dobór odpowiedniego katalizatora [Logan 2008; Kiswa 2001]. Należy jednak poszukiwać takich materiałów, które charakteryzować się będą wysoką aktywnością katalityczną oraz niską ceną [Bockris i Reddy 2000; Logan 2008]. Badania dotyczące doboru odpowiednich katalizatorów dla elektrod MFC są stale prowadzone. Prace badawcze dotyczą zarówno elektrod węglowych jak również elektrod ze stopów metali [Włodarczyk i Włodarczyk 2015a; Włodarczyk i Włodarczyk 2015c; Włodarczyk i Włodarczyk 2016a; Włodarczyk i Włodarczyk 2015d; Włodarczyk i Włodarczyk 2015e; Włodarczyk i Włodarczyk 2016b; Włodarczyk i Włodarczyk 2016c; Włodarczyk i Włodarczyk 2016d; Zhang i in. 2009]. Dobór odpowiedniego katalizatora może pozwolić na szybszy rozwój technologii MFC. Jednym z takich materiałów może być stop Ni-Co. Jak wykazały wcześniejsze badania autorów, stop Ni-Co może być wykorzystywany jako katalizator dla elektrod MFC [Włodarczyk i Włodarczyk 2016a, Włodarczyk i Włodarczyk 2017]. Praca przedstawia badania nad wykorzystaniem katalizatora Ni-Co wraz z katolitem KMnO_4 do oczyszczania ścieków.

MATERIAŁY I METODY

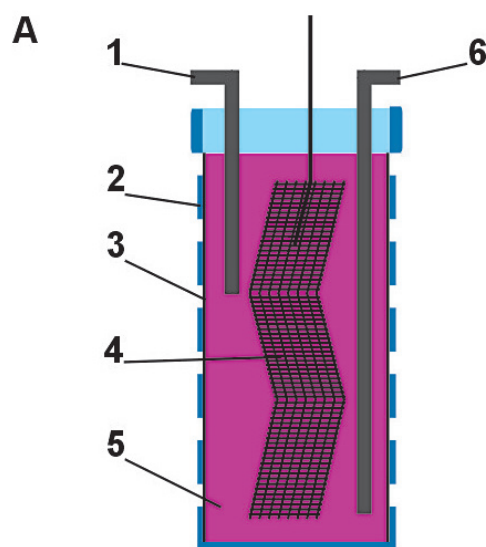
Katodę przygotowano w formie siatki miedzianej (około siatki 0,5mm) z naniesionym katalizatorem Ni-Co. Stop Ni-Co osadzano metodą elektrochemiczną. Siatkę miedzianą odfuszczano w 25% roztworze wodnym KOH, trawiono w kwasie octowym oraz bezpośrednio przed osadzaniem przemywano alkoholem [Włodarczyk i Włodarczyk 2015c]. Skład mieszaniny elektrolitu to przede wszystkim NiSO_4 i CoSO_4 [Włodarczyk i Włodarczyk 2017, Włodarczyk i Włodarczyk 2015b; Włodarczyk i Włodarczyk 2015c; Włodarczyk i Włodarczyk 2016a]. Czas osadzania wynosił 60 minut. Następnie przeprowadzono utlenianie stopu w temperaturze 673K oraz przeprowadzono pomiary szybkości rozkładu H_2O_2 w zależności od czasu utleniania stopu

w celu wybrania stopu o największej aktywności katalitycznej. Skład chemiczny stopu wyznaczono metodą rentgenograficzną (XRD – X-ray diffraction). Do dalszych pomiarów wykorzystano elektrody (w formie siatki) z naniesionym stopem Ni-Co z 50% udziałem Co [Włodarczyk i Włodarczyk 2017].

W następnej kolejności zbudowano katodę. W tym celu opracowano obudowę, którą wydrukowano metodą druku 3D. Do druku wykorzystano materiał ABS (grubość warstwy 0,29 mm). Obudowa zapewnia utrzymanie membrany jonowymiennej oraz utrzymanie katolitu. Jako membranę wymiany protonowej (PEM) wykorzystano Nafion 117 (183 μm). Ze względu na dobre własności utleniające jako katolit wykorzystano roztwór KMnO_4 [Fatiadi 1987, Logan 2008]. Rysunek 1 przedstawia schemat katody, natomiast rysunek 2 widok obudowy katody.

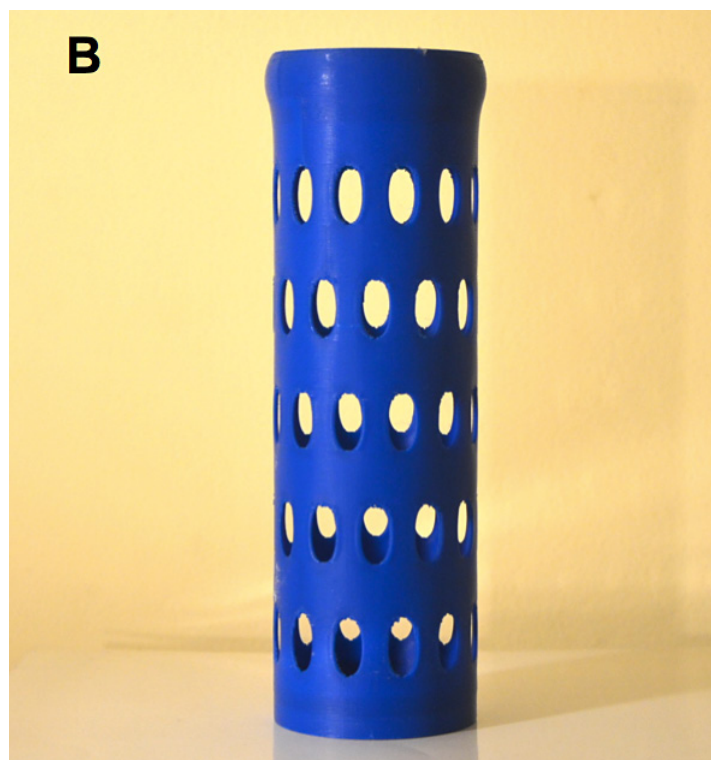
Rysunek 3 przedstawia schemat zbudowanego mikrobiologicznego ogniwa paliwowego wraz z układem pomiarowym oraz obiegiem katolitu KMnO_4 .

Objętość komory anodowej ogniwa wynosiła 15l. Jako anodę wykorzystano materiał węglowy. Ogniwo na stałe obciążono odbiornikiem prądu

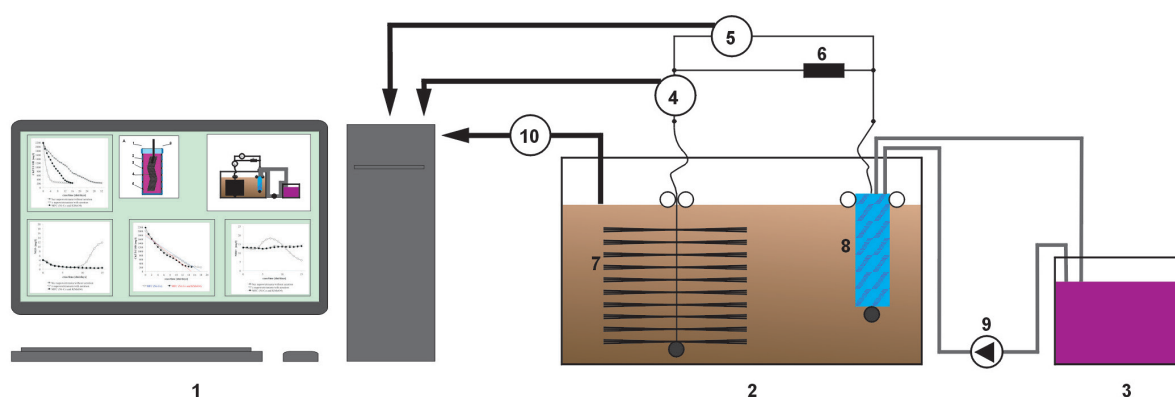


Rys. 1. Schemat katody w obudowie
1 – dopływ katolitu, 2 – obudowa, 3 – membrana wymiany protonowej (PEM), 4 – katoda (Ni-Co, 50% Co), 5 – katolit KMnO_4 , 6 – odpływ katolitu

Fig. 1. Scheme of cathode in cover
1 – catholyte inflow, 2 – cover, 3 – proton exchange membrane (PEM), 4 – cathode, 5 – KMnO_4 catholyte, 6 – catholyte outflow



Rys. 2. Widok obudowy katody
Fig. 2. View of cathode cover



Rys. 3. Schemat mikrobiologicznego ogniwa paliwowego wraz z układem pomiarowym i obiegiem katolitu
1 – komputer, 2 – mikrobiologiczne ogniwo paliwowe, 3 – zbiornik katolitu KMnO_4 , 4 – amperomierz, 5 – woltomierz, 6 – obciążenie elektryczne (rezystor), 7 – anoda, 8 – katoda Ni-Co w katolicy KMnO_4 , 9 – pompa katolitu, 10 – pomiary ChZT, NH_4^+ i NO_3^-

Fig. 3. Scheme of MFC with measuring system and catholyte circuit

1 – computer, 2 – MFC, 3 – reservoir of KMnO_4 catholyte, 4 – amperemeter, 5 – voltmeter, 6 – load (resistor), 7 – anode, 8 – Ni-Co cathode in KMnO_4 catholyte, 9 – catholyte pump, 10 – measurements of COD, NH_4^+ i NO_3^-

elektrycznego o oporze 10Ω . Roztwór KMnO_4 był stale wymieniany podczas pomiarów.

Aby ocenić skuteczność pracy ogniwa dokonano porównania MFC z pomiarem kontrolnym oraz napowietrzaniem ścieków [Huggins i in. 2013; Włodarczyk i Włodarczyk 2015a, Włodarczyk i Włodarczyk 2017]. Pomiary przeprowa-

dzono w jednakowych reaktorach o pojemności 15 l. Pomiar kontrolny przeprowadzono bez napowietrzania podczas naturalnego rozkładu przy udziale bakterii osadu czynnego. W tym wypadku kontakt z powietrzem był tylko przez lustro ścieków. W drugim przypadku ścieki napowietrzano pompą o mocy 5 W i wydajności 270 l/h.

We wszystkich przypadkach tzn. podczas pomiaru kontrolnego, napowietrzania oraz pracy MFC analizowano zmianę stężenia ChZT, NH_4^+ i NO_3^- . Podczas pracy MFC przeprowadzono dodatkowo pomiary mocy ogniwa oraz gęstości uzyskiwanego prądu (rys. 3). Pomiary przeprowadzono w temperaturze 293K. Jako punkt odniesienia założono 90% redukcję ChZT. Parametry ścieków przedstawiono w tabeli 1.

WYNIKI BADAŃ

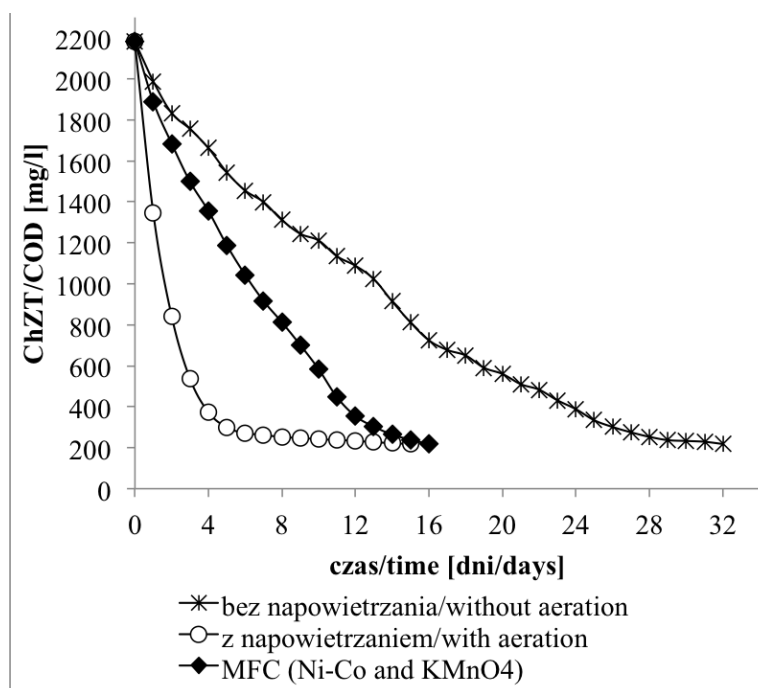
Rysunki 4–6 przedstawiają zmiany stężeń ChZT, NH_4^+ i NO_3^- podczas oczyszczania ścieków w pomiarze kontrolnym, z napowietrzaniem oraz przy wykorzystaniu mikrobiologicznego ogniwa paliwowego z katalizatorem Ni-Co i katolitem KMnO_4 .

Tabela 1. Parametry analizowanych ścieków
Table 1. Parameters of analysed wastewater

Parameter	Value
pH	6.4
ChZT [mg/l]	2185
NH_4^+ [mg/l]	13
NO_3^- [mg/l]	4

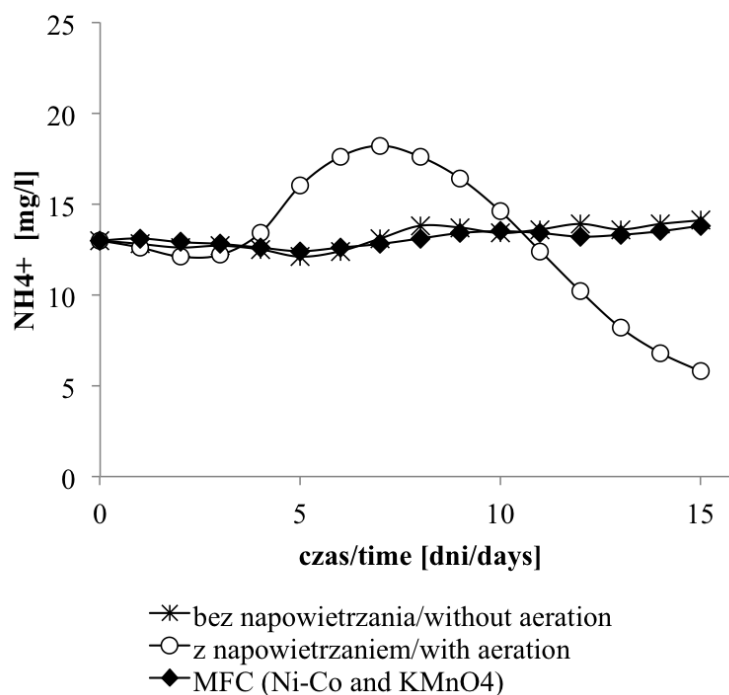
OMÓWIENIE I WNIOSKI

We wszystkich przypadkach uzyskano 90% skuteczności usuwania ChZT (do poziomu 218 mg/l), jednak czas potrzebny na osiągnięcie tej wartości w każdym przypadku był różny (Rys. 4). Dla pomiaru kontrolnego czas na uzyskanie 90% skuteczności wyniósł 32 dni. Dla reaktora z napowietrzaniem 15 dni, natomiast dla reaktora z ogniwem paliwowym 16 dni. W przypadku reaktora z napowietrzaniem największą szybkość usuwania ChZT uzyskano w pierwszych czterech dniach pomiaru. Czas uzyskania 90% skuteczności redukcji ChZT w przypadku reaktora z mikrobiologicznym ogniwem paliwowym był dłuższy od reaktora z napowietrzaniem tylko o jeden dzień. Charakterystyka krzywej dla napowietrzania jest jednak bardziej korzystna ponieważ już po 4 dniach uzyskano 80% skuteczności redukcji ChZT. Porównując szybkość redukcji ChZT w MFC z katodą Ni-Co oraz z MFC z katodą Ni-Co [Włodarczyk i Włodarczyk 2017] i katolitem KMnO_4 należy zauważyć, że zastosowanie katolitu KMnO_4 pozwala na skrócenie czasu redukcji ChZT o dwa dni. Czasy redukcji ChZT przeprowadzono przy porównywalnych stężeniach ChZT – 2013 mg/l przy wykorzystaniu samej katody Ni-Co [Włodarczyk i Włodar-

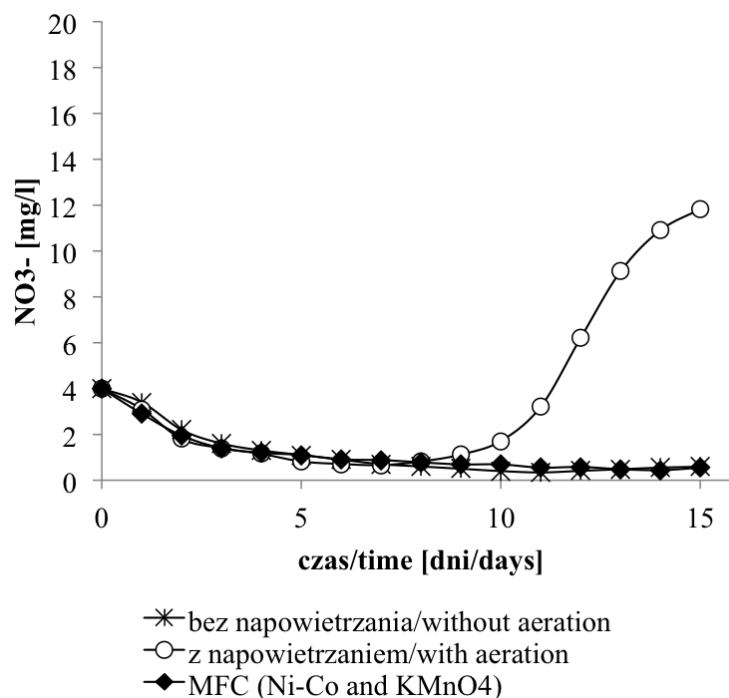


Rys. 4. Zmiana stężenia ChZT podczas oczyszczania ścieków w pomiarze kontrolnym, z napowietrzaniem oraz przy wykorzystaniu mikrobiologicznego ogniwa paliwowego z katalizatorem Ni-Co i katolitem KMnO_4

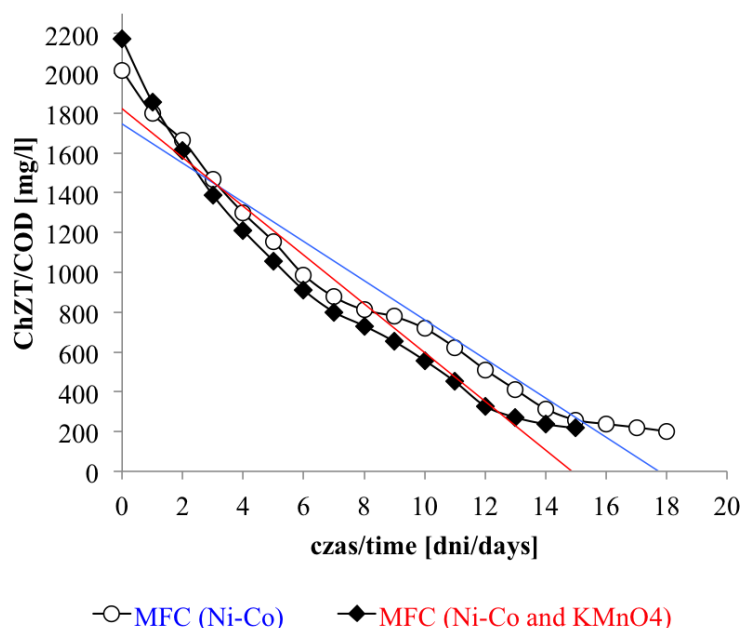
Fig. 4. Change in the COD concentration in wastewater treatment in the control measurement, with aeration and using microbial fuel cell with Ni-Co cathode and KMnO_4 catholyte



Rys. 5. Zmiana stężenia NH_4^+ podczas oczyszczania ścieków w pomiarze kontrolnym, z napowietrzaniem oraz przy wykorzystaniu mikrobiologicznego ogniwa paliwowego z katalizatorem Ni-Co i katolitem KMnO_4
Fig. 5. Change in the NH_4^+ concentration in wastewater treatment in the control measurement, with aeration and using microbial fuel cell with Ni-Co cathode and KMnO_4 catholyte



Rys. 6. Zmiana stężenia NO_3^- podczas oczyszczania ścieków w pomiarze kontrolnym, z napowietrzaniem oraz przy wykorzystaniu mikrobiologicznego ogniwa paliwowego z katalizatorem Ni-Co i katolitem KMnO_4
Fig. 6. Change in the NO_3^- concentration in wastewater treatment in the control measurement, with aeration and using microbial fuel cell with Ni-Co cathode and KMnO_4 catholyte



Rys. 7. Zmiana stężenia ChZT podczas oczyszczania ścieków przy wykorzystaniu MFC z katodą Ni-Co oraz w MFC z katodą Ni-Co i katolitem KMnO_4 – kolorami oznaczono linię trendu
Fig. 7. Change in the COD concentration in wastewater treatment in MFC with Ni-Co cathode and in MFC with Ni-Co cathode and KMnO_4 catholyte – the colours indicate the trend lines

czyk 2017], oraz 2185 mg/l dla katody Ni-Co z katolitem KMnO_4 , nawet pomimo nieznacznie wyższego stężenia ChZT dla pomiarów z katolitem. Rysunek 7 przedstawia porównanie redukcji ChZT w MFC z katodą Ni-Co oraz w MFC z katodą Ni-Co [Włodarczyk i Włodarczyk 2017] i katolitem KMnO_4 .

Dla pomiarów zmian stężeń NH_4^+ stwierdzono, że tylko w przypadku napowietrzania ścieków komunalnych praktycznie wyeliminowano ten parametr. W przypadku pomiarów z wykorzystaniem MFC (z katodą Ni-Co i katolitem KMnO_4) odnotowano minimalny wzrost stężenia NH_4^+ . W czasie pomiaru zmian stężenia NO_3^- w MFC udało się praktycznie wyeliminować w ciągu 15 dni, jednak w 16-tym dniu stężenie NO_3^- zaczęło nieznacznie wzrastać. Wzrost stężenia NH_4^+ wywołany jest przyłączeniem jonu wodorowego do cząstki amoniaku (pojawiającego się np. podczas procesu gnilnego) [Bieleński 2013, Schweda 2014], natomiast wzrost stężenia NO_3^- (rys. 5 i rys. 6) spowodowany jest procesem nityfikacji podczas rozwoju bakterii [Logan 2008, Łomotowski i Szpindor 2002, Ren i in. 2011].

Uzyskana średnia gęstość prądu w zbudowanym MFC z katodą Ni-Co i katolitem KMnO_4 w czasie pracy ogniwa wyniosła 0,23 mA/cm². Ogniwo uzyskiwało maksymalnie 15 mW mocy. Uzyskiwana ilość energii w procesie oczyszczania

ścieków jest co prawda niewielka, jednak pozwala, na oszczędność 100% energii potrzebnej do napowietrzania zbiorników. Wykazano, więc możliwość wykorzystania katody Ni-Co (50% Co) zanurzonej w katolicie KMnO_4 do oczyszczania ścieków. Jednak w tym przypadku trudność stanowi stała wymiana katolitu.

LITERATURA

- Andersson PE., Welander T.G., Wastewater treatment method, Patent US4614587A, 1984.
- Bieleński A., Podstawy chemii nieorganicznej, Wydawnictwo Naukowe PWN (2013).
- Bień J.: Zagospodarowanie komunalnych osadów ściekowych metodami termicznymi. Inżynieria i Ochrona Środowiska, 2012, nr 15 (4), 439–449.
- Bień J., Bień B.: Zagospodarowanie komunalnych osadów ściekowych metodami termicznymi w obliczu zakazu składowania po 1 stycznia 2016r. Inżynieria Ekologiczna, nr 45, 2015, 36–43. DOI: 10.12912/23920629/60592
- Bień J., Gandor M.: Badania kinetyki spalania komunalnych osadów ściekowych w atmosferze wzbogaconej tlenem. Inżynieria i Ochrona Środowiska, 2011, nr 14 (3), 233–244.
- Bockris J. O'M., Reddy A.K.N.: Modern Electrochemistry. Kulwer Academic/Plenum Publishers, New York 2000.

7. Dąbek L., Ozimina E., Picheta-Oles A.: Wykorzystanie węgla aktywnego i nadtlenu wodoru w oczyszczaniu ścieków przemysłowych. *Inżynieria i Ochrona Środowiska*, 2011, nr 14 (2), 181–189.
8. Fatiadi A.: The Classical Permanganate Ion: Still a Novel Oxidant in Organic Chemistry (review). *Synthesis*, 1987, (2), 85–127.
9. Huggins T., Fallgren P. H., Jin S., Ren Z. J., Energy and performance comparison of microbial fuel cell and conventional aeration treating of wastewater, *J Microb Biochem Technol*, S6:002 (2013). DOI: 10.4172/1948–5948.S6–002
10. Jelonek P., Neczaj E.: Wstępne badania nad podczyszczaniem odcieków składowiskowych metodą Fentona: *Inżynieria i Ochrona Środowiska*, 2014, nr 17 (3), 493–502.
11. Jadhav G.S., Ghangrekar M.M.: Performance of microbial fuel cell subjected to variation in pH, temperature, external load and substrate concentration. *Bioresource Technology*, 2009, nr 100 (2), 717–723. DOI:10.1016/j.biortech.2008.07.041
12. Kiszka A.: *Elektrochemia II. Elektrodyka*. Wydawnictwo Naukowo-Techniczne, Warszawa 2001.
13. Lin S.H., Shyu C.T., Sun M.C., Saline wastewater treatment by electrochemical method. *Water Research*, 1998, 32 (4), 1059–1066. DOI:0.1016/S0043–1354(97)00327–8
14. Liu H., Ramnarayanan R., Logan B.E.: Production of electricity during wastewater treatment using a single chamber microbial fuel cell. *Environ. Sci. Technol.*, 2004, nr 38, 2281–2285.
15. Logan B.E.: *Microbial Fuel Cells*. John Wiley & Sons, Hoboken 2008.
16. Logan B.E., Hamelers B., Rozendal R., Schroder U., Keller J., Verstraete W., Rabaey K. *Microbial Fuel Cells: Methodology and Technology*. *Environ. Sci. Technol.*, 2006, nr 40 (17), 5181–5192. DOI: 10.1021/es0605016
17. Logan B.E., Regan J.M., Electricity – producing bacterial communities in microbial fuel cells. *Trends Microbiol.*, 2006, nr 14, 512–518.
18. Łomotowski J., Szpindor A., *Nowoczesne systemy oczyszczania ścieków*, Arkady (2002).
19. Ren Z., Yan H., Wang W., Mench M.M., Regan J.M., Characterization of microbial fuel cells at microbially and electrochemically meaningful time scales, *Environ. Sci. Technol.*, 45 (6) (2011) s.2435–2441.
20. Rozendal R. A., Leone E., Keller J., Rabaey K.: Efficient hydrogen peroxide generation from organic matter in a bioelectrochemical system. *Electrochem. Commun.* 2009, nr 11, 1752–1755.
21. Schweda E., *Chemia nieorganiczna*, Wydawnictwo Medpharm, (2014).
22. Toledo L.C., Silva A.C.B., Augusti R., Lago R.M.: Application of Fenton's reagent to regenerate activated carbon saturated with organochloro compounds. *Chemosphere*, 2003, nr 50 (8), 1049–1054.
23. Włodarczyk B., Włodarczyk P.P.: Porównanie skuteczności elektrotleniania w mikrobiologicznym ogniwie paliwowym z katalizatorem stalowym i napowietrzania w oczyszczaniu ścieków. *Inżynieria i Ochrona Środowiska*, 2015a, nr 18 (2), 2015,189–198.
24. Włodarczyk P.P., Włodarczyk B.: Ni-Co alloy as catalyst for fuel electrode of hydrazine fuel cell. *China-USA Business Review*, 2015b, nr 14 (5), 269–279. DOI: 10.17265/1537–1514/2015.05.005
25. Włodarczyk P.P., Włodarczyk B.: Possibility of using Ni-Co alloy as catalyst for oxygen electrode of fuel cell. *Chinese Business Review*, 2015c, nr 14 (3), 159–167. DOI:10.17265/1537–1506/2015.03.005
26. Włodarczyk B., Włodarczyk P.P.: Electricity production in microbial fuel cell with Cu-B alloy as catalyst of anode. *QUAESTI, Civil engineering*, 2015d, 305–308. DOI 10.18638/quaesti.2015.3.1.211
27. Włodarczyk, P.P., Włodarczyk, B.: Analysis of the possibility of using stainless steel and copper boride alloy as catalyst for microbial fuel cell fuel electrode, *Archiwum Gospodarki Odpadami i Ochrony Środowiska*, 2015e, nr 17 (1), 111–118.
28. Włodarczyk B., Włodarczyk P.P.: Possibility of wastewater treatment using MFC with Ni-Co catalyst of fuel electrode. *Civil And Environmental Engineering Reports*, 2016a, nr 21 (2), 131–145. DOI: 10.1515/ceer-2016–0028
29. Włodarczyk B., Włodarczyk P.P.: Oczyszczanie ścieków w mikrobiologicznym ogniwie paliwowym z anodą Cu-B. Wybrane zagadnienia z zakresu ochrony środowiska i energii odnawialnej, *Wydawnictwo Naukowe TYGIEL*, Lublin 2016b, 89–99.
30. Włodarczyk B., Włodarczyk P.P.: Wykorzystanie stopu NiCo₂O₄ jako katalizatora katody mikrobiologicznego ogniwa paliwowego. *Diagnozowanie Stanu Środowiska, Metody Badawcze – Prognozy, Prace Komisji Ekologii i Ochrony Środowiska Bydgoskiego Towarzystwa Naukowego*, 2016c, nr 10, 193–203.
31. Włodarczyk B., Włodarczyk P.P.: Oczyszczanie ścieków w mikrobiologicznym ogniwie paliwowym z katodą z niklu Raneya. *Diagnozowanie Stanu Środowiska, Metody Badawcze – Prognozy, Prace Komisji Ekologii i Ochrony Środowiska Bydgoskiego Towarzystwa Naukowego*, 2016d, nr 10, 183–192.
32. Włodarczyk B., Włodarczyk P.P.: Wykorzystanie stopu Ni-Co jako katalizatora katody w jednokomorowym mikrobiologicznym ogniwie paliwowym. *Inżynieria Ekologiczna*, 2017, 18 (2), 210–216. DOI:10.12912/23920629/66991
33. Zhang F. Cheng S. Pant D. Bogaert G. V., Logan B. E.: Power generation using an activated carbon and metal mesh cathode in a microbial fuel cell. *Electrochem. Commun.* 2009, nr 11, 2177–2179. DOI: 10.1016/j.elecom.2009.09.024