



Serviço Público Federal
Ministério da Educação
Fundação Universidade Federal de Mato Grosso do Sul



PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DOS MATERIAIS

Construção de eletrodos porosos assistidos por ultrassom e aplicação frente à eletro-oxidação de glucose e eletroredução de O_2

GABRIELLA LUCIA CANEPPELE PEREIRA

Orientador: Prof. Dr. Cauê Alves Martins

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais, do Instituto de Física (INFI), da Universidade Federal de Mato Grosso do Sul (UFMS).

Campo Grande – MS
Fevereiro/2021



AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus por ter me acompanhado nesta caminhada, me dando forças para seguir a cada dia, me iluminando e guiando meus passos ao longo de toda jornada.

Gostaria de agradecer também a orientação do Prof. Dr. Cauê Alves Martins por todo apoio, confiança, paciência, conhecimento e dedicação com a pesquisa e seus alunos, contribuindo de forma significativa para o desenvolvimento desse projeto. Além disso, agradeço a todos os alunos do grupo de pesquisa ERG (*Electrochemistry Research Group*) que como equipe, sempre estão dispostos para ajudar no que for preciso.

Agradeço a minha família, especialmente aos meus pais Marcio Pereira e Ionara Lucia Caneppele Pereira, meus irmãos Vinicius Gabriel Caneppele Pereira e Bruno Rafael Caneppele Pereira por me apoiarem e incentivarem nesta caminhada. Agradeço também ao meu noivo Douglas Correia Salazar que sempre esteve ao meu lado nas tomadas de decisão, sempre de prontidão para tudo, me estimulando a ser perseverante.

Aos professores, colegas, e ao PGCM agradeço por toda oportunidade de trabalho, conhecimento e crescimento intelectual.



LISTA DE ABREVIATURAS E/OU SIGLAS

DAFC – *Direct Alcohol Fuel Cell* (Células a Combustível Diretas a Álcool)

DGFC – *Direct Glucose Fuel Cell* (Célula a Combustível Diretas a Glucose)

μ FC - *Microfluidic Fuel Cell* (Células a Combustível Microfluídica)

GDL – *Gas Diffusion Layer* (Camada de Difusão de Gás)

CB – *Carbon Black*

CP – *Carbon Paper*

MWCNT – *Multi-Walled Carbon Nanotubes* (Nanotubos de Carbono de Paredes Múltiplas)

SWCNT – *Single-Wall Carbon Nanotubes* (Nanotubos de Carbono de Paredes Simples)

CNF – *Carbon Nanofiber* (Nanofibras de Carbono)

NPs – Nanopartículas

hPG – *Highly Porous Gold* (Eletrodos altamente porosos de ouro)

PBS – *Phosphate Buffered Saline* (Tampão Fosfato-Salino)

SBF – Fluido Corporal Simulado

RHE – *Reversible Hydrogen Electrode* (Eletrodo Reversível de Hidrogênio)

ECSA - *Electrochemically Active Surface Area* (Área Superficial Eletroquimicamente Ativa)



OCP – *Open Circuit Potential* (Potencial de Circuito Aberto)

PDMS – Poli (dimetilsiloxano)

FDM – *Fused Deposition Modelling* (Modelagem por deposição fundida)

PLA – Poli (ácido lático)

Lac – Enzima *Laccase*

TvLac – Enzima *Laccase* de *Trametes versicolor*

GOx – Enzima *Glucose Oxidase*

MET - Microscopia Eletrônica de Transmissão

MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura

TGA – Termogravimetria

AFM – Microscopia de Força Atômica

E_{onset} – Potencial de início (*onset potential*)

ΔG^0 – Variação de energia livre de Gibbs da reação

Re – Número de Reynolds

ρ – Densidade do Fluido

U – Velocidade média

Dh – Diâmetro hidráulico



Serviço Público Federal
Ministério da Educação
Fundação Universidade Federal de Mato Grosso do Sul



μ – Dinâmica da viscosidade



LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Dados de OCP, densidade de potência e densidade de corrente para diferentes velocidades de fluxos.....	38
Tabela A1. Dados de células a combustível microfluídica de glucose/O ₂ próximo das condições fisiológicas.....	49
Tabela A2. Dados de células a combustível de glucose/O ₂ próximo das condições fisiológicas.	51



LISTA DE FIGURAS

- Figura 1.** Ilustração da célula microfluídica impressa em 3D. Parte superior da célula (A), parte inferior (B), filme de PDMS (C), e esquema de montagem da célula com os parafusos (D).....23
- Figura 2.** Imagem de Microscopia Eletrônica de Transmissão das NPs de Pt/C (A) e histograma da distribuição do tamanho médio das NPs de Pt sobre o suporte (B).25
- Figura 3.** Perfis voltamétricos em meio ácido entre 0,05 a 0,8 V vs. RHE a 0,05 V s⁻¹. Eletrodos preparados por imersão (A e B) e assistido por ultrassom (C e D). Concentrações das dispersões indicadas na figura.25
- Figura 4.** Região de dessorção de hidrogênio dos eletrodos preparados por imersão (A) e assistido por ultrassom (B). As concentrações de NPs de Pt/C utilizadas no preparo dos eletrodos está indicado na figura.27
- Figura 5.** Imagens de MEV de NPs de Pt/C dispersas sobre CP. Eletrodos preparados na concentração de 5 mg mL⁻¹ por imersão (A) e assistido por ultrassom (B).....28
- Figura 6.** Curvas de TGA de Pt/C/CP preparado por imersão (A) e assistido por ultrassom (B). Taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹.29
- Figura 7.** Imagens de AFM e alguns perfis topográficos para o eletrodo de Pt/C/CP por imersão (A, B) e assistido por ultrassom (C, D).....30
- Figura 8.** Perfil voltamétrico de Pt/C/CP (A). Eletrodo preparado por imersão (B) e assistido por ultrassom (C) na presença de glucose (concentração indicada na figura). Todas as medidas foram realizadas em 0,2 mol L⁻¹ PBS a 37 °C e a corrente normalizada pela área geométrica.....31
- Figura 9.** Reação de redução de oxigênio em Pt/C/CP. Voltamograma em preto representa o eletrodo preparado pelo método de imersão e a curva vermelha, o eletrodo preparado em ultrassom. Medidas realizadas em 0,2 mol L⁻¹ PBS a 37 °C com saturação de O₂. Corrente normalizada pela área geométrica.....32
- Figura 10.** Voltamogramas lineares em 10 mmol L⁻¹ de glucose e oxigênio catalisadas por Pt/C/CP preparados por ambos os métodos. Eletrodo preparado por imersão em cinza e assistido por ultrassom em preto. Experimentos realizados em 0,2 mol L⁻¹ PBS a 37 °C e 0,05 V s⁻¹.33
- Figura 11.** Curva de polarização e de densidade de potência em célula de glucose/O₂ em sistema passivo a 37 °C. Eletrodos de Pt/C/CP preparados em banho ultrassônico foram utilizados como



ânodo e cátodo. As curvas de polarização foram medidas a partir do OCP à 0,05 V a 0,01 V s⁻¹.
Corrente normalizada pela ECSA.35

Figura 12. Curva de polarização e de densidade de potência em célula microfluídica de glucose/O₂. Eletrodos de Pt/C/CP preparados em banho ultrassônico foram utilizados como ânodo e cátodo. As curvas de polarização foram medidas a partir do OCP à 0,05 V a 0,01 V s⁻¹. Corrente normalizada pela área transversal do eletrodo. Fluxos indicados na legenda da Figura, de A a E curvas individuais e em F comparação das curvas com a variação do fluxo.37



RESUMO

Células a combustível alimentadas por glucose possuem dois tipos de catalisadores, biológicos ou abióticos. Catalisadores abióticos vêm ganhando espaço por apresentarem estabilidade eletroquímica e serem biocompatíveis. Esses catalisadores são dispersos em materiais porosos condutores, como *carbon paper* (CP), por diferentes técnicas, dentre as mais usadas estão a imersão e a dispersão por *spray*. A dispersão por *spray* é rápida, reproduzível, mas resulta em muito desperdício, enquanto que a amplamente utilizada técnica de imersão não apresenta desperdícios, mas é lenta e não reproduzível. O interesse na construção de eletrodos porosos se deve à direta correlação entre desempenho e boa distribuição dos catalisadores, independentemente da aplicação. Neste contexto, nós desenvolvemos uma técnica de dispersão em banho ultrassônico e comparamos os resultados com eletrodos construídos por imersão. Para isso, utilizamos nanopartículas de Pt/C dispersas em CP e investigamos a atividade catalítica desses eletrodos frente à eletro-oxidação de glucose e eletro-redução de O₂. As reações foram avaliadas em pH 7 e 37 °C com objetivo de aproximar o sistema de condições fisiológicas, visando a construção de células a combustível biológicas. O método proposto mostrou uma boa distribuição de Pt/C, produzindo uma elevada área superficial eletroquimicamente ativa. A elevada área aumenta o fator de frequência de colisão dos reagentes com os sítios ativos, traduzido em aumento de densidade de corrente. Adicionalmente, o potencial de início da reação de redução de O₂ foi melhorado, resultando em um potencial de circuito aberto teórico de 800 mV. Investigamos também o desempenho de uma célula a combustível passiva de glucose/O₂ do tipo-H, a qual apresentou 834 mV de potencial de circuito aberto, muito próximo àquele encontrado em meia célula. Além disso, os eletrodos preparados em banho ultrassônico foram aplicados em uma célula microfluídica (μFC) de glucose/O₂ simulando as condições fisiológicas, em diferentes fluxos, registrando um potencial de circuito aberto de 63,8 mV e uma densidade de potência máxima de 11,84 μW cm⁻² com o fluxo de 900 μL min⁻¹. Esses resultados sugerem um dispositivo em potencial, principalmente devido à selagem reversível e praticidade de construção comparado aqueles reportados na literatura. Além de operar apenas com Pt/C dispersas sobre eletrodos porosos, é a primeira μFC de glucose/O₂ simulando condições fisiológicas com eletrodos abióticos. O uso de ultrassom auxilia a dispersão de catalisadores,



Serviço Público Federal
Ministério da Educação
Fundação Universidade Federal de Mato Grosso do Sul



sendo assim uma técnica promissora para a construção de eletrodos de porosos de alto desempenho, podendo melhorar a GDL de uma célula a combustível e de eletrolisadores. A estratégia utilizada neste trabalho pode melhorar o desempenho de sistemas eletroquímicos e reduz o tempo investido na produção.



SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	12
1.1	Célula a Combustível.....	12
1.2	Catalisadores.....	13
1.3	Célula a combustível microfluídica.....	16
1.3.1	Biocélula a combustível microfluídica.....	18
2	OBJETIVO.....	19
3	METODOLOGIA.....	20
3.1	Preparo do Eletrodo e Caracterização.....	20
3.2	Medidas eletroquímicas.....	21
3.3	Eletro-oxidação de glucose e eletroredução de oxigênio.....	21
3.4	Medida em célula a combustível de glucose/O ₂ tipo-H.....	21
3.5	Impressão 3D e montagem da célula a combustível microfluídica.....	22
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	24
4.1	Método de preparo de eletrodos porosos assistido por ultrassom.....	24
4.2	Eletro-oxidação de glucose e eletroredução de oxigênio.....	30
4.3	Célula de glucose/O ₂ do tipo-H em sistema passivo.....	33
4.4	Célula a combustível microfluídica impressa em 3D de glucose/O ₂	36
5	CONCLUSÃO.....	41
6	REFERÊNCIAS.....	43
7	APÊNDICE.....	49



1 INTRODUÇÃO

A demanda energética vem aumentando a cada dia, e com ela a busca por fontes de energia limpa e renovável. A energia elétrica, indispensável no modo de vida humana atual, é produzida por grandes hidroelétricas, mas também por equipamentos de pequeno porte que acionam celulares e equipamentos biológicos, como aferidores de glicose para diabéticos e até mesmo um marca-passo.

Atualmente, existem algumas alternativas renováveis, como energia solar, hidrogênio, biomassa, biocombustíveis e células a combustível. Estas são tecnologias promissoras para gerar energia [1]. Dentre as células a combustível, destacam-se as biocélulas a combustível, sistemas que transformam energia química em eletricidade por meio de reações que envolvem etapas bioquímicas, ou até mesmo um sistema que funciona em decorrência de biocatalisadores [2]. A relação entre a biologia e eletricidade começou a ser conhecida por Potter em 1911, quando observou a produção de eletricidade em uma célula com eletrodos de Pt durante a fermentação de uma cultura de bactéria, em que o efeito elétrico resulta da atividade dos micro-organismos[3].

1.1 Célula a Combustível

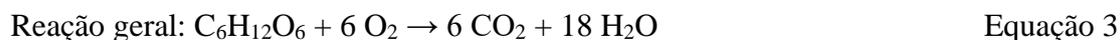
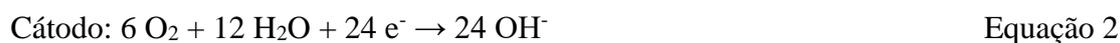
As células a combustível são dispositivos construídos para transformar energia química em energia elétrica. A conversão acontece por meio de duas semirreações eletroquímicas, a oxidação de um combustível no ânodo e a redução de um oxidante no cátodo. Durante a ocorrência destas semirreações os elétrons fluem do ânodo para o cátodo por um circuito externo, gerando corrente elétrica.

Álcoois de cadeia pequena, como o etanol, vem sendo estudados para aplicação como combustíveis em DAFC (do inglês, *Direct Alcohol Fuel Cell*) [4]. Outro combustível limpo, renovável e de grande abundância é a glicose (ou glucose), utilizada em DGFC (do inglês, *Direct Glucose Fuel Cell*), capaz de produzir densidade energética teórica de 4430 Wh/ kg [5]. A molécula de glicose é eletro-oxidada no ânodo, enquanto um oxidante é reduzido no cátodo. A glicose é facilmente encontrada no mercado por preços acessíveis, e também está biodisponível

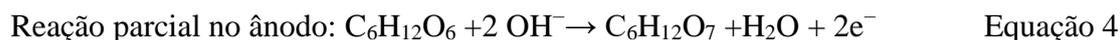


em plantas [6], como na cana-de-açúcar e em fluidos extracelulares no corpo humano como lágrimas [7], suor e saliva [8].

A glucose possui fórmula molecular $C_6H_{12}O_6$ e sua oxidação completa a dióxido de carbono libera 24 elétrons por molécula [9], como mostra a equação 1. Em uma célula a combustível, a eletro-oxidação de glucose é geralmente acoplada à eletroredução de O_2 , como mostra a equação 2. A reação redox (equação 3) envolve variação de energia livre de Gibbs (ΔG°) negativa, com potencial de célula teórico (E°) de 1,24 V. No entanto, com a dificuldade da quebra de ligações C-C, a glucose pode ser parcialmente oxidada e formar ácido glucônico e gluconato, conforme a equação 4 [10], o que muda a reação global.



$$\Delta G^\circ = -2,870 \times 10^6 \text{ J mol}^{-1}, E^\circ = 1,24 \text{ V [9]}$$



Ambas as reações acontecem na superfície de catalisadores dispersos em camadas de difusão de gás (GDL, do inglês *gas diffusion layer*). As GDLs têm como função a distribuição de reagentes no sítio ativo do eletrodo, gestão da água e aprimoramento do contato elétrico. Dessa forma, as GDLs, ex.: *carbon paper* (CP), devem ter boa permeabilidade para facilitar o transporte de reagentes, e elevada condutividade elétrica [11].

1.2 Catalisadores

Biocélulas a combustível alimentadas por glucose podem ser caracterizadas pela natureza do eletrodo: Estes podem ser biológicos, como enzimas [12,13]; abióticos, como nanomateriais metálicos [6,14]; ou híbridos, como nanopartículas metálicas e enzimas [15,16]. Esses tipos de catalisadores vêm sendo estudados para ser aplicados em dispositivos implantáveis operando



com fluídos biológicos, com capacidade de gerar energia elétrica suficiente sem a necessidade de recarga, já que o reagente está biodisponível.

Catalisadores enzimáticos possuem maior densidade energética, porém, a estabilidade limitada das enzimas dificulta a aplicação. Catalisadores abióticos, compostos por metais como Pt e Au, são considerados vantajosos pois possuem estabilidade eletroquímica e biocompatibilidade. No entanto, catalisadores de Pt em DGFCs e biosensores sofrem envenenamento por adsorção de intermediários de reação, como o íon gluconato [17], reduzindo a atividade catalítica. Sendo assim, esses catalisadores precisam ser estudados para reduzir o efeito de envenenamento da superfície [9,10].

Catalisadores não enzimáticos (abióticos) também têm atraído atenção para aplicação em biosensores pela sua simplicidade, alta sensibilidade, baixo custo e compatibilidade [18]. Sheng e colaboradores utilizaram um sistema binário para baratear catalisadores à base de Pt, produzindo um catalisador bimetálico - a adição de um segundo elemento diminui o preço do catalisador [18].

Catalisadores à base de nanopartículas (NPs) de Pt sobre diferentes suportes de carbono, como carvão ativado (C), nanotubos de carbono de paredes múltiplas (MWCNT), e nanofibras de carbono (CNF) foram estudados frente à eletro-oxidação de glucose (2-20 mM) na ausência de enzima, simulando condições fisiológicas, produzindo densidade de corrente por milimol em estado estacionário de 1,07, 1,10 e 0,52 $\mu\text{A mM}^{-1} \text{cm}^{-2}$ para Pt-C, Pt-MWCNT e Pt-CNF, respectivamente [19]. A baixa resposta para as nanofibras de carbono foi inesperada, considerando a elevada área superficial eletroativa. O resultado pode ser atribuído à menor relação de sítio ativo de NPs acessível para a eletro-oxidação de glucose [19].

Alguns dispositivos já foram testados *in vivo* [6,20,21]. DGFCs implantadas em um caracol vivo produziu energia por meio da eletro-oxidação da glucose presente na hemolinfa pela primeira vez [20]. Os autores provaram que a glucose é capaz de se regenerar metabolicamente, “recarregando” a bateria para produção de energia utilizando eletrodos biológicos [20]. Outro exemplo é o trabalho de Cinquin *et al.* que utilizou eletrodos biológicos com mediadores redox



em uma DGFC implantada na cavidade retroperitoneal de um rato, gerando $2 \mu\text{W}$ de potência [22]. Southcott e colaboradores produziram 470 mV de potencial de circuito aberto e 5 mA de corrente em condições similares a do corpo humano [23]. O potencial de 3 V produzido pelo dispositivo foi capaz de ativar um marca-passo conectado a uma célula por uma bomba de carga e um conversor, sendo estes os primeiros autores a demonstrarem o funcionamento de um marca-passo alimentado fisiologicamente [23].

Catalisadores abióticos também já foram implantados *in vivo*. NPs de Pt sobre *Carbon Black* (CB) dispersas sobre um eletrodo de *Carbon Paper* (CP) foram utilizadas como cátodo e $\text{Au}_{80}\text{Pt}_{20}$ -NPs/CB como ânodo de uma DGFC implantada em uma laranja. O dispositivo produziu potência por meio da glucose e frutose presente no suco da fruta, produzindo $1,3 \text{ mA cm}^{-2}$ de densidade de corrente e 182 mW de potência máxima, capaz de ativar um transmissor sem fio [6].

Biocélulas a combustível podem um dia serem implantadas em humanos, convertendo a glucose (79,2 a 110 mg de glucose por dL de sangue) e o oxigênio (0,43 mg de oxigênio por dL de sangue) em eletricidade por meio de reações eletroquímicas [10]. Cadet et. al realizaram testes de produção de energia em 30 amostras diferentes de sangue livre de doenças, gerando uma densidade de potência de $129 \mu\text{W cm}^{-2}$ [24]. Estudos como estes encorajam a comunidade científica na investigação de dispositivos compatíveis com o meio fisiológico. O principal objetivo é atender a demanda energética de marca-passos por meio de um implante de uma DGFC, com fornecimento constante de glucose e O_2 proveniente do sangue, evitando a necessidade de intervenções cirúrgicas.

Dentre as GDLs, o CP se destaca por ser composto essencialmente por carbono, permeável a líquido e a gases, e por apresentar alta flexibilidade, condutividade e estabilidade eletroquímica [25]. Contudo, o material é hidrofóbico, sendo necessário um pré-tratamento para deixá-lo hidrofílico. O CP apresenta elevada capacitância que pode ser observada pela técnica de voltametria cíclica [26]. Adicionalmente, é um material muito fino, podendo ser inserido em pequenos compartimentos como em células microfluídicas [27,28].



Alguns métodos de preparo de eletrodos de CP encontrados na literatura são imersão, assistido por micro-ondas, voltametria cíclica e por cobertura por *spray* [25,28–30], essas técnicas vêm sendo aprimoradas para garantir a eficiência da célula a combustível. Para que os resultados se tornem reprodutíveis, e a técnica garanta uma boa distribuição dos catalisadores sobre o suporte, com baixo custo e que evite o desperdício do material depositado. Neste contexto, investigamos o comportamento do catalisador de Pt/C/CP construído em banho ultrassônico em comparação ao método de imersão. Esses eletrodos porosos foram utilizados para eletro-oxidação de glucose e eletroredução de O₂ em condições próximas às fisiológicas. Adicionalmente às medidas fundamentais, avaliamos o desempenho de uma célula a combustível passiva do tipo-H composta por esses eletrodos e reações.

1.3 Célula a combustível microfluídica

Células a combustível microfluídicas (μ FC) são pequenos dispositivos que produzem energia por meio do fluxo laminar, sem a necessidade de membranas [31]. As μ FCs são capazes de operar dentro de uma estrutura muito pequena como um chip microfluídico. São células a combustível pequenas, máquinas convencionais de conversão de energia miniaturizadas, as quais permitem a produção em densidade de energia mais alta do que algumas baterias quando associados a dispositivos portáteis [31]. O desempenho de uma célula a combustível está relacionado à funcionalidade do catalisador. Dessa forma, o desempenho da célula se beneficia da miniaturização do dispositivo devido à alta proporção de superfície-volume. No entanto, a maior vantagem de miniaturizar uma célula a combustível é o aspecto econômico.

Esse tipo de célula a combustível opera sem membranas para separar o ânodo do cátodo, podendo ser eles catalisadores metálicos ou biológicos. Um fluxo colaminar mantém os reagentes separados, com o contato apenas na interface dos líquidos [31,32]. Dessa forma, os problemas de crossover e queda ôhmica em relação ao uso de membranas são eliminados, reduzindo os custos do dispositivo, quando comparado às células a combustível convencionais que exigem o uso de membranas. Estruturalmente, as configurações mais comuns para uma μ FC são com canais em formato T e Y, com os eletrodos posicionados na parte inferior ou nos lados, e a



configuração *flow-through* de eletrodos porosos em uma μ FC, a qual permite que os reagentes possam fluir e reagir por dentro de eletrodos porosos [31].

Esse tipo de configuração normalmente, utiliza fluxo laminar, o qual é caracterizado por números de Reynolds <1000 , dado por $Re = \rho U D_h / \mu$; onde ρ é a densidade do fluido, U é a velocidade média, D_h é o diâmetro hidráulico e μ é a viscosidade dinâmica. O baixo número de Reynolds assegura o fluxo colaminar, ou seja, quando utilizados dois fluxos sendo o combustível no ânodo e um oxidante no cátodo, o fluxo ocorrerá lado a lado, em um único canal microfluídico, sem que os líquidos se misturem [31]. Adicionalmente, a configuração colaminar permite que a composição das soluções do ânodo e do cátodo sejam escolhidas de forma independente [31].

Normalmente, os microcanais de uma μ FC são fabricados por fotolitografia, e para que o dispositivo tenha o fluxo colaminar, o canal é moldado em PDMS (polidimetilsiloxano) e então, selado em um substrato sólido junto aos eletrodos irreversivelmente, através de um tratamento com plasma. Geralmente, o substrato utilizado é de vidro e os eletrodos são posicionados paralelamente. O tratamento com plasma permite que a peça se torne hidrofílica, promovendo o umedecimento da célula e reduzindo a pressão no canal [33]. No entanto, esse tipo de equipamento possui elevado custo, são raros nas universidades brasileiras, e possuem um protocolo de manipulação criterioso, exigindo a instalação de salas limpas. Adicionalmente, o processo é muito moroso, pois demanda a confecção de uma máscara fotolitográfica e secagem do PDMS, antes de ser selado ao vidro e eletrodos.

A fim de diminuir essas limitações Guima et al. propõem a construção de uma μ FC impressa em 3D [34]. As vantagens deste método são a reprodutibilidade, o baixo custo, menor tempo de produção, e a maior das vantagens em comparação ao método clássico selado com plasma, é a necessidade de um único equipamento para realizar a operação, a impressora 3D do tipo FDM (do inglês, *Fused Deposition Modeling*). No entanto, a célula continua irreversivelmente selada.

Com isso, o grupo mais tarde propôs a reutilização do sistema através da impressão de duas partes da célula, contendo na parte superior as entradas para as soluções e na parte inferior



uma única saída. O microcanal foi feito com uma mistura de PDMS em um molde impresso de 0,5 mm de altura. A célula é formada pela base inferior, o filme de PDMS, os eletrodos com o contato elétrico, e a parte superior da célula [35]. Tudo isso, podendo ser simplesmente parafusado evitando o vazamento das soluções, com um custo total de US\$ 2,5. Como prova de conceito, o grupo utilizou um fotoânodo poroso e um cátodo de Pt/C/CP em uma foto célula a combustível microfluídica impressa em 3D alimentada por um poluente orgânico [35]. Este sistema de aplicação flexível foi utilizado neste trabalho.

1.3.1 Biocélula a combustível microfluídica

Dadas as vantagens da utilização da glucose como combustível na seção 1.1 e suas classificações de acordo com o catalisador na seção 1.2. Trabalhar com um combustível barato em condições fisiológicas em um dispositivo miniaturizado em fluxo, se torna atraente para futuras aplicações em dispositivos como marca-passo, implantes cocleares, neuroestimuladores e sistemas de liberação de drogas em organismos vivos [36].

Neste contexto, já existem alguns trabalhos na literatura (Tabela A1- Apêndice) que utilizam μ FC biológicas com eletrodos enzimáticos e abióticos. Escalona-Villalpando e colaboradores estudaram uma célula a combustível microfluídica de glucose híbrida com o ânodo de GOx/MWCNT-GA e Pt/V como cátodo, simulando as condições fisiológicas na presença de 5 mmol L⁻¹ de glucose, obtendo um potencial de circuito aberto de 720 mV e 610 μ W cm⁻² de densidade de potência máxima.

Beneyton et al. utilizaram Laccase de *Trametes versicolor* e *Glucose Oxidase* sobre nanotubos de carbono de parede simples, TvLac/SWCNT e GOx/SWCNT respectivamente, utilizando TvLac/SWCNT como cátodo e GOx/SWCNT como ânodo, ambos ligados covalentemente. A μ FC de glucose enzimática alcançou 1,57 μ W cm⁻² de densidade de potência máxima e um potencial de circuito aberto de 0,43 V na presença de ABTS como mediador redox em solução tampão acetato [37].

Sabendo dos problemas com estabilidade de eletrodos enzimáticos e dos problemas com envenenamento de eletrodos à base de Pt e Au, Cuevas-Muñiz e colaboradores propõem o uso



de eletrodos bimetálicos de Ag e Au a fim de reduzir o efeito de envenenamento, além de diminuir o custo dos materiais envolvidos [38]. Dessa forma, a μ FC de glucose utilizando apenas eletrodos abióticos foi capaz de produzir $270 \mu\text{W cm}^{-2}$ de densidade de potência máxima utilizando um sistema microfluídico de único fluxo alimentado por uma mistura de glucose/ O_2 em fluido corporal simulado em meio alcalino [38].

Eletrodos de Au/MWCNTs e Pt/V foram utilizados como ânodo e cátodo, respectivamente, e aplicados a uma μ FC de glucose em meio alcalino [39]. Considerando a boa atividade de Au/C já relatada na literatura [40], a utilização de MWCNTs mostrou algumas vantagens sob o carbono comercial, dada pela interação entre o suporte-metal, melhorando a resposta eletrocatalítica. Com isso, o dispositivo alcançou $0,28 \text{ mW cm}^{-2}$ de densidade de potência máxima [39]. Como alternativa aos suportes de carbono, Du Toit et al. utilizaram eletrodos altamente porosos de ouro (hPG) por não serem tóxicos, possuírem alta condutividade, uma elevada área superficial e serem biocompatíveis [41,42]. Assim, eletrodos de GOx/hPG foram utilizados como ânodo e LAC/hPG como cátodo em uma biocélula a combustível microfluídica na presença de 27 mmol L^{-1} de glucose, simulando condições fisiológicas em PBS a $37 \text{ }^\circ\text{C}$. A μ FC de glucose alcançou uma densidade de potência máxima de $1,6 \mu\text{W cm}^{-2}$ e 340 mV de potencial de circuito aberto [41].

Neste contexto, a investigação de biocélulas microfluídicas de glucose possibilita a incorporação de dispositivos *in vivo* sem a necessidade de uma alimentação de combustível externa. Dessa forma, considerando os aspectos discutidos nas seções anteriores, eletrodos porosos preparados pelo método assistido por ultrassom aplicados a uma μ FC de glucose podem demonstrar um bom desempenho. Assim, como prova de conceito, preparamos eletrodos abióticos de Pt/C/CP para o ânodo e cátodo de uma célula a combustível do tipo-H e uma célula microfluídica impressa em 3D alimentada por glucose 10 mM em PBS como combustível e solução saturada de O_2 em PBS como oxidante, ambos em pH 7 a $37 \text{ }^\circ\text{C}$.

2 OBJETIVO



Desenvolver um método reprodutível e eficiente para deposição de nanopartículas metálicas em suportes porosos utilizando ultrassom. Para isso, construímos eletrodos de Pt/C dispersos em *carbon paper* (CP) em banho ultrassônico em comparação ao método de imersão amplamente utilizado. Adicionalmente, esta dissertação objetiva investigar a reação de eletro-oxidação de glucose e eletroredução de O₂ em condições próximas às fisiológicas por medidas fundamentais de meia-célula. Como prova de conceito, avaliamos o desempenho de eletrodos preparados pelo método proposto em uma célula a combustível de glucose/O₂ do tipo-H em sistema estacionário, e em fluxo em uma célula microfluídica impressa em 3D.

3 METODOLOGIA

3.1 Preparo do Eletrodo e Caracterização

Carbon Paper (CP) da Toray[®] (TGP-060) foi preparado em uma superfície plana e limpa, cortado na proporção 1,5 x 15 mm com uma lâmina fina, formando uma área geométrica de 0,225 cm² - utilizada para normalizar a corrente. Foram dispersos 1, 2, 5 e 10 mg do material nanoparticulado de Pt/C (60% E-TEK[®]) em 1 mL de água deionizada, utilizado para a preparação dos eletrodos por imersão e assistido por ultrassom. Após um tratamento térmico (protocolo não divulgado pelo compromisso de manter confidencialidade de informações técnicas com a Simon Fraser University, British Columbia, Canadá) o eletrodo foi imerso na dispersão (tinta) de NPs de Pt/C de modo que uma pequena parte ficasse livre para contato elétrico. Para o método de dispersão assistido por ultrassom, mergulhamos o eletrodo na dispersão e levamos ao banho ultrassônico durante 1 minuto, em seguida foi seco por 4 h a 80°C. Para o método clássico de dispersão por imersão, o eletrodo foi imerso 50 vezes sucessivamente, com intervalos de 3 segundos entre as imersões, seguindo para a secagem na estufa por 4 h a 80°C.

A morfologia e distribuição de tamanho das NPs de Pt/C foram investigadas por Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET), utilizando um FEI HeliosNanoLab 650 SEM/FIB, as imagens foram registradas a 10 kV, 100 pA de feixe de corrente e a 4,9 mm de distância dos eletrodos. Os eletrodos porosos foram investigados por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), utilizando um MEV JEOL modelo JSM6380-LV.



O experimento de termogravimetria foi realizado em um equipamento TGA/DSC Mettler Toledo. Para isso, os eletrodos foram colocados em um suporte de alumina com fluxo de ar de 50 mL min^{-1} a $10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$. As medidas no Microscópio de Força Atômica (AFM) foram feitas utilizando o modo vibracional em AFM Workshop modelo TT-2 SPM. As sondas utilizadas para geração das imagens foram *cantilevers* de silício, fornecidos pela AFM Workshop, com constante de mola de 48 N/m e ponta com raio de curvatura de aproximadamente 6 nm . As imagens do AFM foram tratadas com auxílio do software de análise de dados Gwyddion.

3.2 Medidas eletroquímicas

As medidas de meia célula foram realizadas em uma célula eletroquímica convencional de três eletrodos, onde Pt/C/CP foi utilizado como eletrodo de trabalho, uma placa de Pt como contra eletrodo e como eletrodo referência, Ag/AgCl. Todos os potenciais foram corrigidos experimentalmente para a escala de eletrodo reversível de hidrogênio (RHE). As medidas de caracterização eletroquímica foram realizadas em H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ livre de O_2 , utilizando um Potenciostato/Galvanostato μ Autolab com integrador de corrente, na faixa de potencial de $0,05$ a $0,8 \text{ V vs. RHE}$ a $0,05 \text{ V s}^{-1}$. A área superficial eletroquimicamente ativa (ECSA, do inglês *Electrochemically Active Surface Area*) do eletrodo de Pt foi calculada considerando $210 \text{ } \mu\text{C cm}^{-2}$ como a densidade de carga para dessorção de uma monocamada de hidrogênio sobre Pt.

3.3 Eletro-oxidação de glucose e eletroredução de oxigênio

As medidas foram realizadas simulando condições fisiológicas, a 37°C , contendo o eletrólito de PBS (do inglês, *Phosphate Buffered Saline*) $0,2 \text{ mol L}^{-1}$, em pH 7. Um perfil foi registrado para conferir a limpeza do sistema. A reação de eletro-oxidação de glucose foi investigada em $10, 20, 50$ e 100 mmol L^{-1} em PBS com a solução livre de O_2 , na faixa de potencial de $-0,4$ a $0,7 \text{ V vs. RHE}$ a $0,05 \text{ V s}^{-1}$. Para a redução de oxigênio, realizamos três ciclos voltamétricos em PBS saturado com O_2 .

3.4 Medida em célula a combustível de glucose/ O_2 tipo-H

Para as medidas em célula a combustível de glucose/ O_2 do tipo-H em configuração passiva, utilizamos uma célula de vidro de dois compartimentos separados por uma membrana



polimérica de troca iônica (Nafion424[®]). As medidas foram realizadas em um banho termostático a 37°C, contendo o eletrólito de PBS 0,2 mol L⁻¹, em pH 7. O ânodo foi alimentado com 10 mmol L⁻¹ de glucose. Já o cátodo foi abastecido com solução de PBS 0,2 mol L⁻¹ saturada com O₂. As curvas de polarização foram registradas com um potenciostato/ galvanostato (PalmSens 3, PSTrace) a partir do potencial de circuito aberto (OCP, do inglês *Open Circuit Potential*) até 0,05 V a 0,01 V s⁻¹.

3.5 Impressão 3D e montagem da célula a combustível microfluídica

A impressão em 3D foi feita por modelagem por deposição fundida (FDM, do inglês *Fused Deposition Modelling*) em uma impressora SETHI[®] 3D, modelo S3, com o filamento de impressão de poli (ácido láctico) (PLA). As peças foram modeladas no software Simplify3D[®]. Um molde do microcanal também foi impresso em 3D onde o filme de poli (dimetilsiloxano) (PDMS) foi moldado, de acordo com a referência [35]. O dispositivo possui as dimensões de 42,0 x 32,0 x 5,0 mm. A parte superior da μ FC possui seis buracos de 4,0 mm para fechamento da célula com parafusos e duas entradas de solução de 2,3 mm de diâmetro. Já a parte inferior, além dos seis buracos de 4,0 mm para fechamento da célula, possui uma única saída de solução de 1,5 mm. O filme de PDMS forma um microcanal em formato T de comprimento total de 20,0 mm, com base superior de 26,0 mm e base inferior de 3,0 mm, formando um canal microfluídico de 10 mm. A Figura 1 ilustra o dispositivo utilizado.

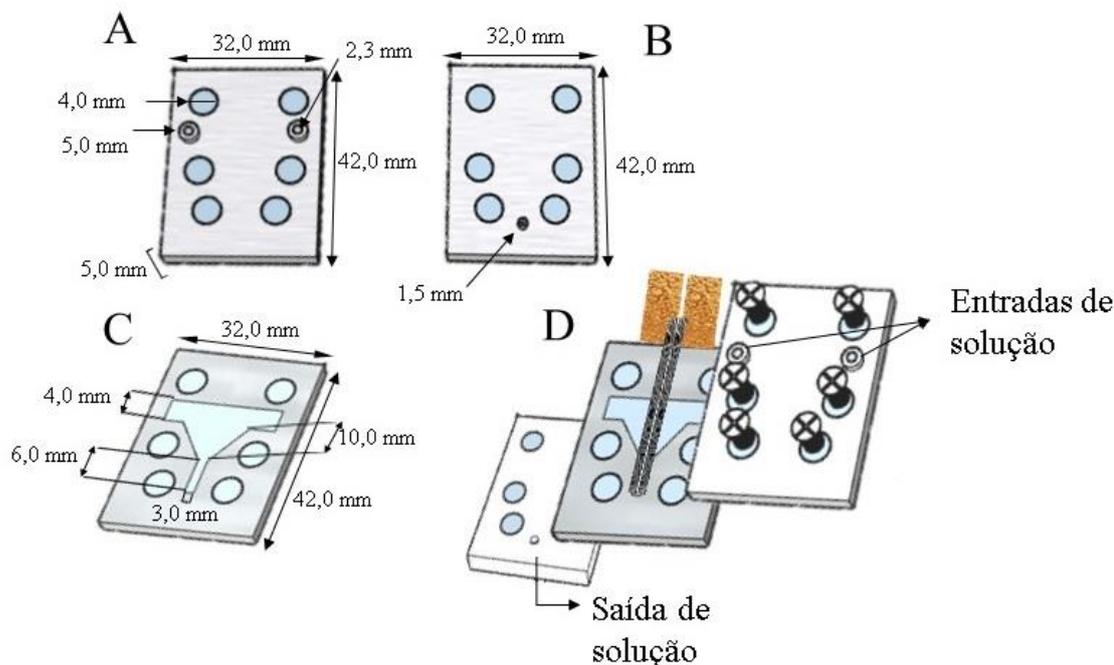


Figura 1. Ilustração da célula microfluídica impressa em 3D. Parte superior da célula (A), parte inferior (B), filme de PDMS (C), e esquema de montagem da célula com os parafusos (D).

Os eletrodos foram preparados pelo método assistido por ultrassom conforme descrito no item 3.1, o CP foi cortado na dimensão 25 x 1 mm para o ânodo e cátodo, e levado a uma dispersão de 17,5 mg Pt/C, 900 μL H_2O , 900 μL MeOH e 200 μL Nafion[®] 5%. Após secos, os eletrodos foram conectados a folhas de cobre para fornecer o contato elétrico utilizando cola epóxi de prata.

A estrutura de montagem da μFC pode ser observada na Figura 1D. Esta foi estruturada com o filme de PDMS sobre a parte inferior da célula, os eletrodos dispostos sobre o filme de PDMS, ficando exposto 14 x 1 mm da superfície para a reação em fluxo. Com essa configuração a célula não necessita de membranas, onde o fluxo laminar ocorre no canal microfluídico. A estrutura é finalizada com a peça superior da célula sendo fechada com os parafusos cuidadosamente. As soluções são conduzidas por uma bomba peristáltica por meio de tubos Tygon[®] na entrada e na saída da célula.



As soluções foram mantidas em um banho termostático acima de 37 °C a fim de que a perda de temperatura fosse minimizada durante a transferência da solução do banho para a célula. Os anólitos foram saturados com gás N₂ em solução de 10 mmol L⁻¹ de glicose em PBS, enquanto os católitos foram saturados com O₂ em solução de PBS (0,2 mol L⁻¹). As seringas foram carregadas livres de bolhas em solução e levadas à bomba peristáltica de duas seringas (KDS Legato, modelo 101), e então conectadas por meio de tubos Tygon[®] nas duas entradas para solução da μ FC (Figura 1D). As curvas de polarização foram coletadas em triplicata registradas a partir do potencial de circuito aberto até 0,05 V a 0,01 V s⁻¹ nos fluxos de 100, 300, 500, 700, 900 μ L min⁻¹ em um potenciostato/galvanostato PalmSens 3. A área da seção transversal do eletrodo de 0,0266 cm² foi utilizada para normalização de corrente e potência.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Método de preparo de eletrodos porosos assistido por ultrassom

A Figura 2A mostra uma imagem de microscopia de transmissão representativa das NPs de Pt/C utilizadas na construção dos eletrodos porosos. Podemos observar que as NPs de Pt estão distribuídas de maneira uniforme sobre o suporte de carbono, sem formar muitos aglomerados. A curva gaussiana mostra estreita faixa de distribuição de tamanho (Figura 2B)[43–45], variando entre 3 e 8 nm, com diâmetro de $4,84 \pm 0,19$ nm.

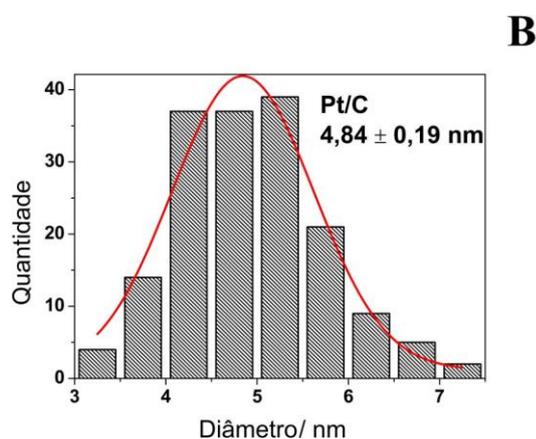
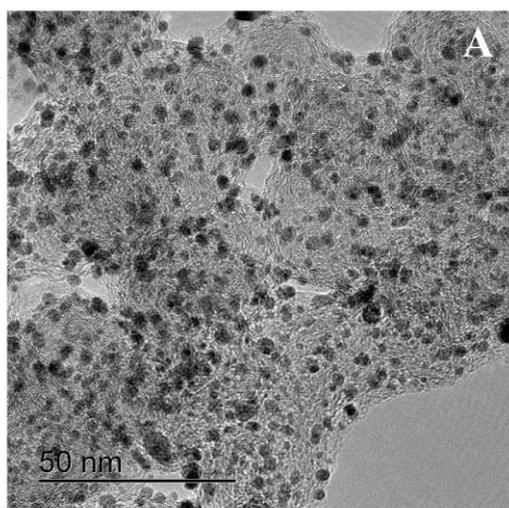




Figura 2. Imagem de Microscopia Eletrônica de Transmissão das NPs de Pt/C (A) e histograma da distribuição do tamanho médio das NPs de Pt sobre o suporte (B).

Comparamos os perfis voltamétricos das NPs de Pt/C dispersas sobre CP a partir do método de imersão e assistido por ultrassom, como mostram as voltametrias cíclicas na Figura 2. As correntes entre 0,05 e 0,3 V vs. RHE se devem à adsorção/dessorção de hidrogênio sobre a superfície de Pt. Esta região foi monitorada para os eletrodos preparados pelos dois métodos em dispersões de Pt/C de 1,0 e 10,0 mg mL⁻¹. As linhas pontilhadas representam o perfil de CP, enquanto as linhas sólidas mostram o comportamento das NPs de Pt/C/CP. O perfil de CP mostra um par redox em torno de 0,65 V, correspondente à oxidação/redução de grupos quinona/hidroquinona da superfície do CP [26].

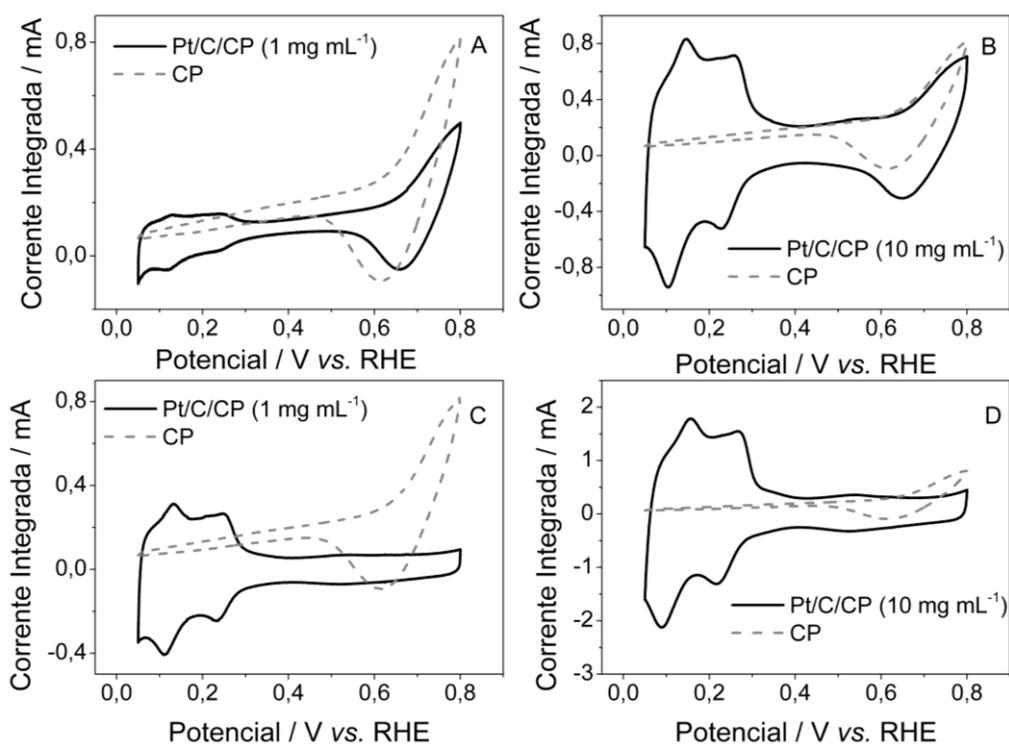


Figura 3. Perfis voltamétricos em meio ácido entre 0,05 a 0,8 V vs. RHE a 0,05 V s⁻¹. Eletrodos preparados por imersão (A e B) e assistido por ultrassom (C e D). Concentrações das dispersões indicadas na figura.



Utilizando o procedimento de imersão, a contribuição das correntes relacionadas à presença do CP se destaca comparada à presença de Pt, mesmo com aumento da concentração de Pt na tinta, como mostram as Figuras 3A e 3B. Por outro lado, a preparação do eletrodo em banho ultrassônico promove uma boa dispersão, mesmo com a tinta de 1 mg mL^{-1} (Figura 3C).

Outra importante característica é a corrente absoluta, resultado dos processos superficiais, de modo que maior corrente é resultado de maior área de Pt disponível. A corrente aumenta com o aumento da concentração da tinta para o eletrodo preparado por imersão (Figuras 3A e 3B). No entanto, o perfil de Pt/C/CP ainda conserva correntes em $\sim 0,65 \text{ V}$, o que sugere alta disponibilidade de CP (Figura 3B). Já utilizando o método de ultrassom, essas correntes são encobertas, mesmo em baixas concentrações da tinta (Figura 3C). Conseqüentemente, com o aumento da concentração de Pt/C a 10 mg mL^{-1} , essa área superficial é aumentada ainda mais (Figura 3D).

A Figura 4 mostra o destaque da região de dessorção de hidrogênio para eletrodos preparados pelos dois métodos usando as concentrações de 1, 2, 5 e 10 mg mL^{-1} de Pt/C. Quando aumentamos a concentração de Pt sobre o CP, espera-se um conseqüente aumento da ECSA. Utilizando o método de imersão, a ECSA aumenta com o aumento de 1 a 2 mg mL^{-1} , mas se mantém aparentemente igual para 5 mg mL^{-1} . Finalmente, as correntes se elevam resultando em alta ECSA utilizando 10 mg mL^{-1} de Pt/C, como mostra a Figura 4A. Isso mostra que não existe uma relação direta entre aumento de área em função do aumento de concentração da tinta para o método de imersão. Por outro lado, o aumento da concentração da tinta resulta no aumento de ECSA para o eletrodo preparado em banho ultrassônico (Figura 4B).

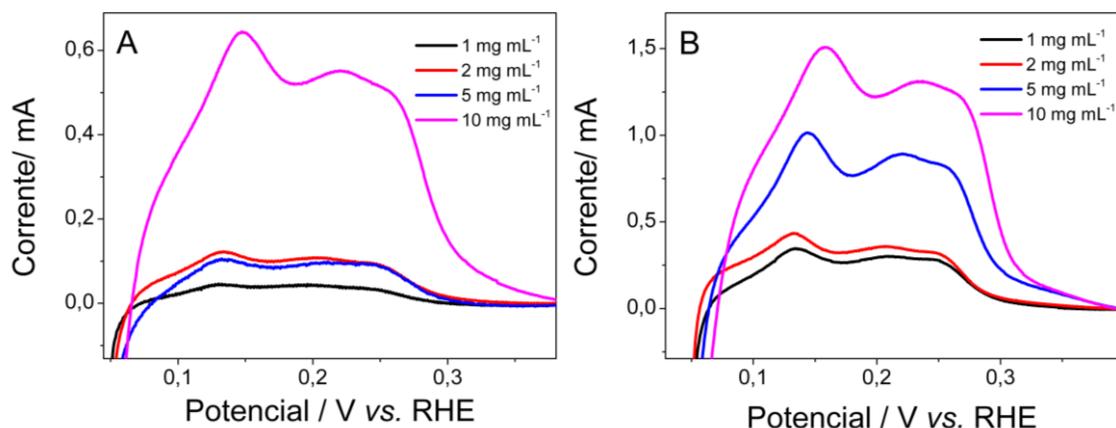


Figura 4. Região de desorção de hidrogênio dos eletrodos preparados por imersão (A) e assistido por ultrassom (B). As concentrações de NPs de Pt/C utilizadas no preparo dos eletrodos está indicada na figura.

É possível observar que na concentração de 10 mg mL⁻¹ a ECSA do eletrodo preparado por ultrassom é muito maior do que para aquele preparado por imersão. No entanto, calculando a ECSA em triplicata, o erro chega próximo de 8 cm², enquanto que para o método por imersão nestas mesmas condições o erro é próximo a 2 cm². Dessa forma, usando concentrações elevadas, o método proposto apresenta um erro de ~ 40%, enquanto o método por imersão ~ 20%, sendo preferível utilizar dispersões menos concentradas, a fim de minimizar essa porcentagem de erro entre as amostras.

Esse aumento de área pode ser observado também através das imagens de MEV. A Figura 5A mostra o eletrodo preparado por imersão e a Figura 5B aquele assistido por ultrassom. Podemos observar que na amostra preparada por sucessivas imersões (Figura 5A) há uma grande faixa sem a deposição do material. Por outro lado, a agitação promovida pelo banho ultrassônico aumenta o recobrimento de Pt/C sobre as fibras, inclusive nos poros, confirmando o aumento da ECSA como resultado da boa dispersão das NPs de Pt/C sobre CP (Figura 5B).

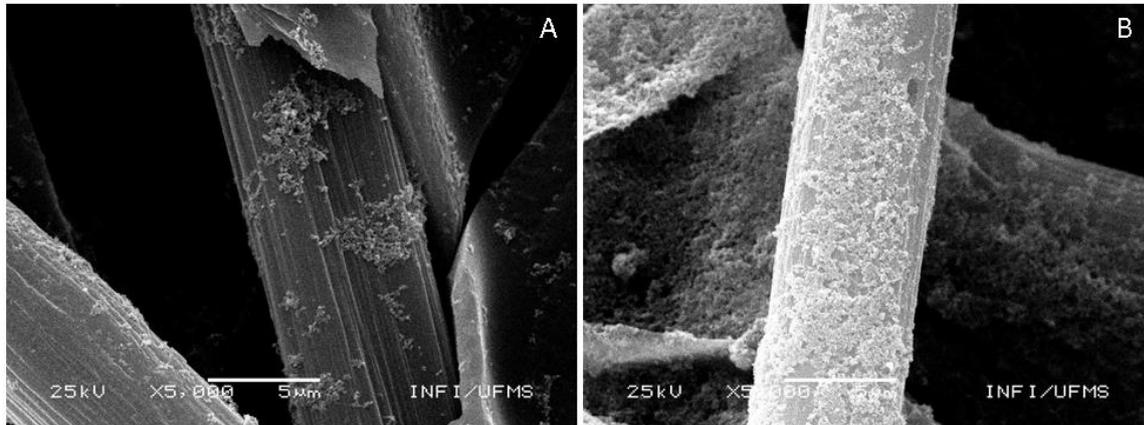


Figura 5. Imagens de MEV de NPs de Pt/C dispersas sobre CP. Eletrodos preparados na concentração de 5 mg mL^{-1} por imersão (A) e assistido por ultrassom (B).

A Figura 6 mostra as curvas de TGA para os eletrodos porosos. Eletrodos preparados por ultrassom e imersão mostram 5,5 % e 5,8 % de massa remanescente após $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ a $10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$, respectivamente. A porcentagem em massa é similar, mostrando que *loading* (carregamento) de Pt sobre as fibras são comparáveis. Uma vez que as mesmas quantidades de Pt/C foram dispersas em CP, o banho ultrassônico induz melhor distribuição das NPs, resultando em maior ECSA em comparação ao método por imersão.

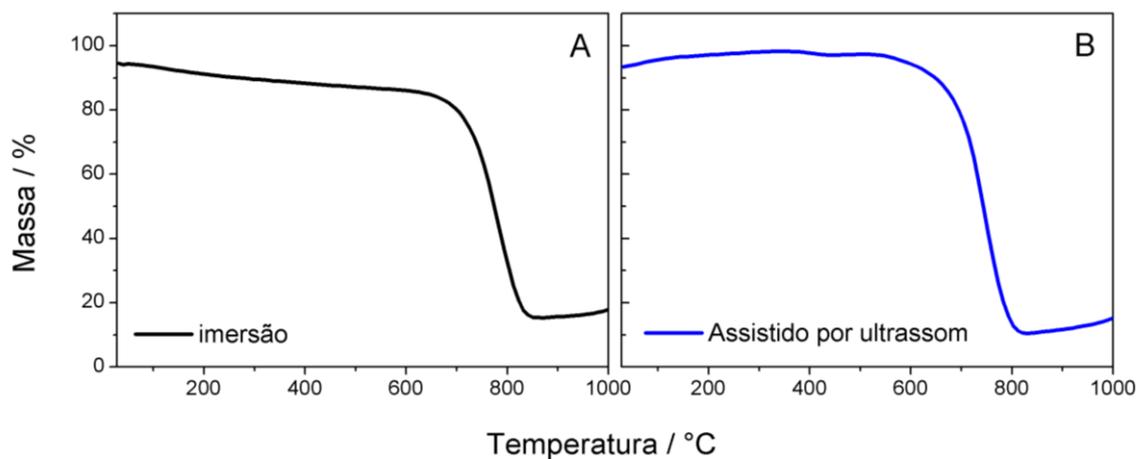




Figura 6. Curvas de TGA de Pt/C/CP preparado por imersão (A) e assistido por ultrassom (B). Taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹.

Por último, caracterizamos os materiais por AFM utilizando regiões de 8 x 8 µm de ambos os eletrodos (Figura 7). Uma região contendo três linhas traçadas em cada eletrodo e seus perfis topográficos foram construídos para o eletrodo preparado por imersão (Figura 7A e 7B) e assistido por ultrassom (Figura 7C e 7D). Observamos poucos aglomerados de Pt/C na topografia traçada sobre o eletrodo preparado pelo método clássico. O perfil 1 (*profile 1*) mostra aglomerados de ~ 90 nm, enquanto o perfil 2 (*profile 2*) mostra aglomerados de ~1 µm (Figura 7A). Por outro lado, o eletrodo preparado por ultrassom mostra uma maior cobertura superficial de NPs de Pt/C. Os perfis topográficos mostram rugosidade superficial com ~ 90 nm de altura (Figura 7D). Esses resultados sugerem maior quantidade de Pt/C sobre o eletrodo poroso quando preparado em banho ultrassônico - efeito responsável pelo aumento da área.

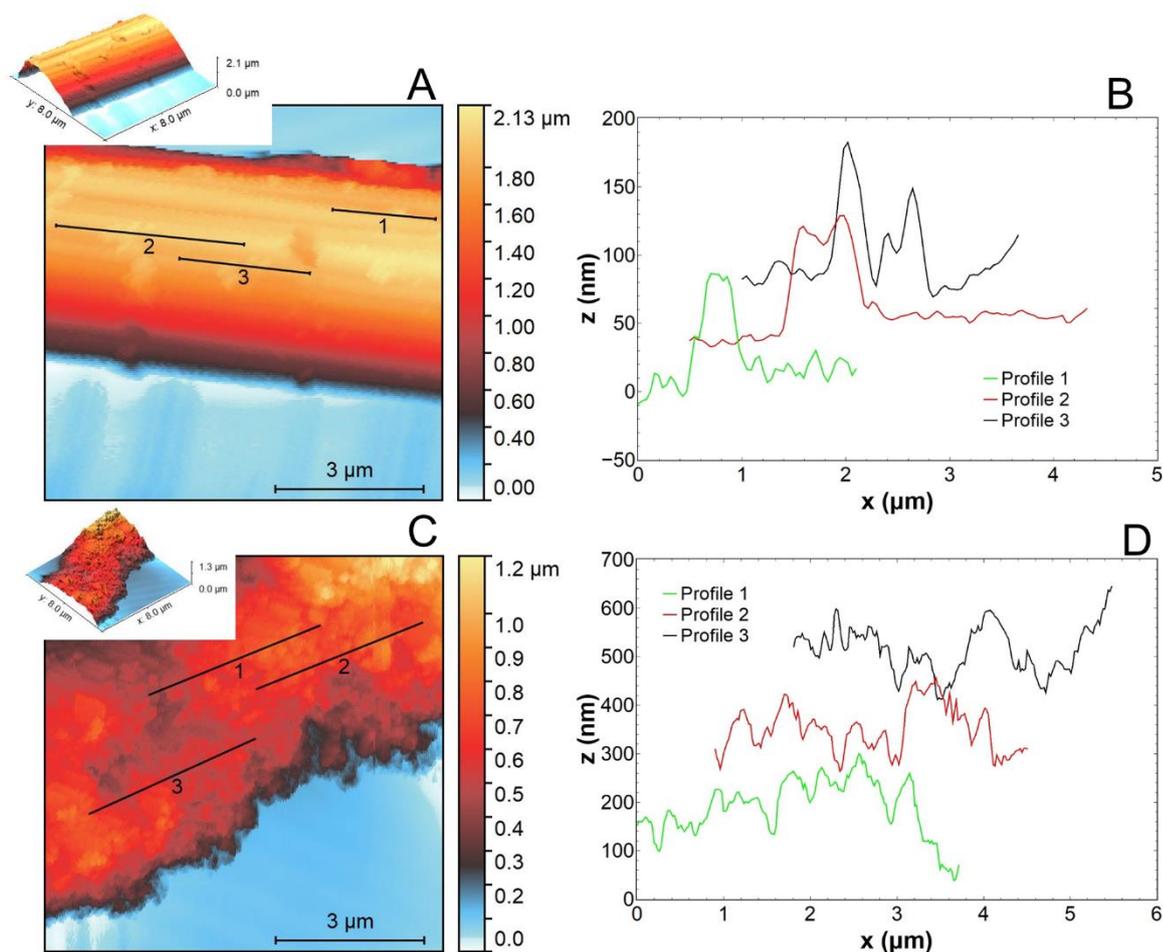


Figura 7. Imagens de AFM e alguns perfis topográficos para o eletrodo de Pt/C/CP por imersão (A, B) e assistido por ultrassom (C, D).

4.2 Eletro-oxidação de glucose e eletroredução de oxigênio

Os eletrodos de Pt/C/CP construídos por ambos os métodos na tinta de 5 mg mL^{-1} foram utilizados para a eletro-oxidação de glucose e eletroredução de oxigênio simulando condições fisiológicas em pH 7 a $37 \text{ }^\circ\text{C}$. Um perfil foi registrado em PBS, assegurando o funcionamento do sistema e confirmando a presença de Pt/C sobre CP, em PBS a $37 \text{ }^\circ\text{C}$ (Figura 8A). Em seguida, estudamos a eletro-oxidação de glucose em soluções de 10, 20, 50 e 100 mmol L^{-1} . Conforme aumenta-se a concentração de glucose, a corrente também aumenta para ambos os eletrodos (Figura 8B e 8C). No entanto, para o eletrodo preparado por imersão esse aumento não é linear. A concentração de 50 mmol L^{-1} alcança correntes maiores do que a de 100 mmol L^{-1} (Figura 8B).



Isso decorre da distribuição limitada das NPs sobre o CP. Esse comportamento já foi relatado em moléculas de cadeia pequena, como o glicerol [46]. O aumento da quantidade de moléculas adsorvidas bloqueia a superfície de Pt, impedindo a chegada de moléculas intactas, o que diminui a densidade de corrente [46].

Já o eletrodo preparado em banho ultrassônico apresenta aumento de corrente proporcional ao aumento de concentração (Figura 8C). Além disso, produz 2,5 vezes mais corrente para a mesma área geométrica. A densidade de corrente em 10 mmol L⁻¹ de glucose foi maior que a observada por Frei et al. utilizando fibras de carbono recobertas por Pt por deposição em pulso em 3 mmol L⁻¹ de glucose em PBS [47]. Embora, a concentração utilizada pelos autores seja menor, as correntes alcançadas não foram maiores que 150 $\mu\text{A cm}^{-2}$ [47]. O aumento da corrente ocorre em consequência do aumento da ECSA devido à boa distribuição de NPs de Pt/C sobre o CP, já que a área geométrica do eletrodo é a mesma. Dessa forma, o combustível acessa sítios ativos de Pt com maior frequência no eletrodo preparado em banho ultrassônico.

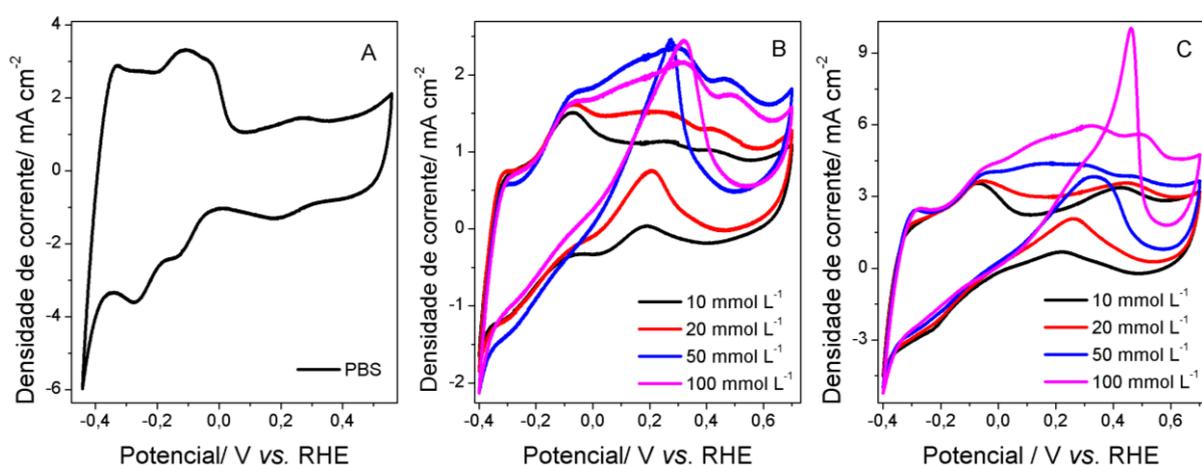


Figura 8. Perfil voltamétrico de Pt/C/CP (A). Eletrodo preparado por imersão (B) e assistido por ultrassom (C) na presença de glucose (concentração indicada na figura). Todas as medidas foram realizadas em 0,2 mol L⁻¹ PBS a 37 °C e a corrente normalizada pela área geométrica.

O potencial de início (E_{onset}) da reação de eletro-oxidação de glucose para ambos os eletrodos é similar. Considerando outros trabalhos com moléculas orgânicas de cadeia pequena,



o E_{onset} não varia se a reação de eletro-oxidação ocorrer sobre catalisadores da mesma composição química [48]. Dessa forma, apesar dos eletrodos serem preparados de modo diferente, ambos têm Pt com mesma morfologia como sítio ativo para as reações em superfície, e por isso a energia de ativação também não muda [48].

A Figura 9 mostra o comportamento de ambos os eletrodos preparados pelo método de imersão e assistido por ultrassom frente à redução de oxigênio. É evidente o aumento da corrente para o eletrodo preparado por ultrassom – correntes negativas três vezes maior. Além disso, o E_{onset} alcançado com o eletrodo preparado por imersão foi de 0,51 V enquanto que para o método proposto foi 0,59 V, uma melhora de 0,080 V. Esse aumento de atividade eletroquímica ocorre devido à boa distribuição de Pt sobre o CP. A distância entre as NPs é fundamental para esse tipo de reação, onde os aglomerados de NPs promovem um efeito de blindagem, tornando inacessível a região dos sítios ativos [49]. Adicionalmente, a maior quantidade de Pt bem distribuída pode diminuir a energia para atingir a proporção adsorbato/superfície, o que permite a reação.

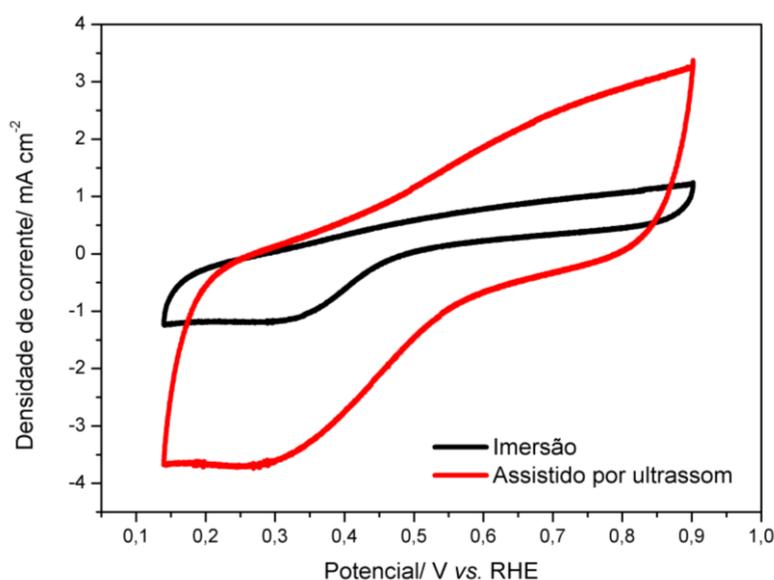


Figura 9. Reação de redução de oxigênio em Pt/C/CP. Voltamograma em preto representa o eletrodo preparado pelo método de imersão e a curva vermelha, o eletrodo preparado em ultrassom. Medidas realizadas em 0,2 mol L⁻¹ PBS a 37 °C com saturação de O₂. Corrente normalizada pela área geométrica.



Portanto, eletrodos porosos preparados pelo método assistido por ultrassom melhoram a atividade para a eletro-oxidação de glucose e redução de oxigênio, quando comparados àqueles preparados pelo método por imersão. Como resultado, o potencial de circuito aberto (OCP, do inglês *Open Circuit Potential*) se torna mais amplo. A Figura 10 mostra uma comparação do OCP teórico estimado pelo E_{onset} das reações estudadas, para ambos os eletrodos em 10 mmol L^{-1} de glucose em PBS a $37 \text{ }^{\circ}\text{C}$. A derivada da voltametria, função d^2E/dt^2 [50,51], mostra $-0,21 \text{ V}$ de E_{onset} para a reação de eletro-oxidação de glucose sobre ambos eletrodos. O eletrodo preparado por ultrassom reduz o E_{onset} na redução de oxigênio, proporcionando um OCP teórico de 800 mV .

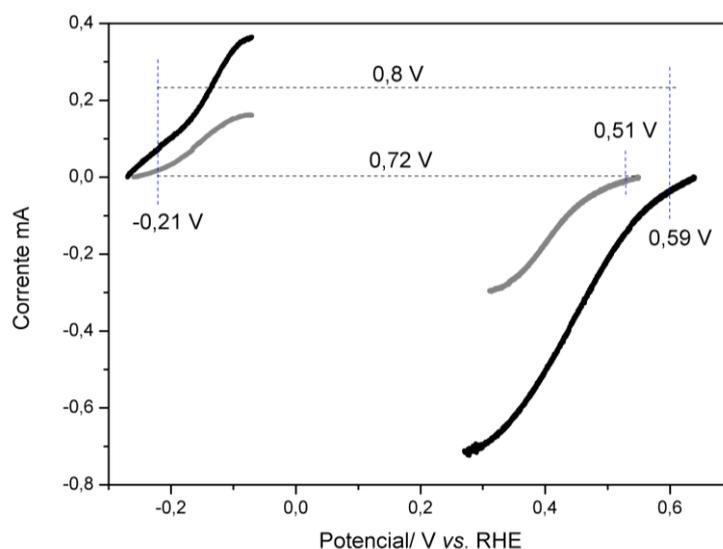


Figura 10. Voltamogramas lineares em 10 mmol L^{-1} de glucose e oxigênio catalisadas por Pt/C/CP preparados por ambos os métodos. Eletrodo preparado por imersão em cinza e assistido por ultrassom em preto. Experimentos realizados em $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ PBS a $37 \text{ }^{\circ}\text{C}$ e $0,05 \text{ V s}^{-1}$.

4.3 Célula de glucose/ O_2 do tipo-H em sistema passivo

A célula de vidro do tipo-H é dividida em dois compartimentos separados por uma membrana de Nafion[®] permeável a íons. A célula a combustível foi construída com o ânodo de Pt/C/CP em 10 mmol L^{-1} de glucose em PBS e cátodo também de Pt/C/CP em solução de PBS saturada de O_2 , ambos a $37 \text{ }^{\circ}\text{C}$. A célula operou de modo passivo, ou seja, foi alimentada e as curvas de polarização em triplicata foram coletadas em sistema estacionário (Figura 11).



Portanto, observamos apenas as contribuições da corrente de difusão. A curva é predominantemente controlada por perda de potencial por queda Ôhmica. A conhecida atividade catalítica de Pt para eletro-oxidação de orgânicos e de eletroredução de O_2 garante pouca perda de potencial por atividade, na região de baixas correntes (Figura 11). No entanto, não há eletro-oxidação completa de glucose, de modo que poucos elétrons são conduzidos pelo circuito externo, o que demanda pouco consumo de oxidante. Desse modo, a densidade de corrente limite não é alcançada, então não há polarização por concentração.

A célula alcançou um máximo de densidade de potência de $20 \mu W cm^{-2}$ a 0,5 V e um máximo de densidade de corrente de $107 \mu A cm^{-2}$ (Figura 11). O OCP medido foi de 834 mV para três medidas nas mesmas condições, sendo muito próximo do OCP teórico alcançado em meia célula. A configuração passiva induz uma densidade de corrente menor do que quando há transferência de massa controlada por convecção forçada. No entanto, os resultados encontrados sob tais condições são similares aos encontrados na literatura, como mostra a Tabela A2 (Apêndice).

A Tabela A2 mostra alguns dados encontrados na literatura referente ao desempenho de DGFCs, como o OCP, densidade de potência máxima e densidade de corrente máxima. Com relação a eletrodos abióticos, Holade et al. usaram eletrodos de $Au_{80}Pt_{20}/C$ sobre CB como ânodo e Pt/C sobre CP como cátodo e produziram $\sim 90 \mu W cm^{-2}$ de densidade de potência máxima e 360 mV de OCP, operando em uma célula de glucose/ O_2 em uma laranja [6]. O grupo de Sharma et al. utilizou eletrodos à base de Pt e alcançaram $530 \mu W cm^{-2}$ de densidade de potência máxima e 314 mV de OCP em uma célula operando com agitação a 40 °C. Os autores também investigaram os eletrodos implantados em um porco, produzindo $10 \mu W cm^{-2}$ de densidade de potência máxima e 250 mV de OCP [21]. Kerzenmacher et al. investigaram o ânodo abiótico de Pt-Bi em uma célula glucose/ O_2 a 37 °C operando em fluxo [14]. Os autores alcançaram $3,3 \mu W cm^{-2}$ de densidade de potência máxima e 337 mV de OCP [14]. Zhiani et al. estudaram o ânodo de Pt/rGO em uma célula alimentada em fluxo por glucose $5 mmol L^{-1}$ no ânodo e PBS no cátodo, ambos na presença de O_2 a temperatura ambiente, como resultado, o OCP foi de 300 mV [52]. Comparando os dados investigados com a literatura, nosso trabalho mostra um modo fácil e



acessível de preparo de eletrodos, e com isso, o funcionamento de uma célula glucose/O₂ em condições fisiológicas em um sistema passivo mostrou um bom desempenho. Utilizando apenas NPs de Pt/C bem dispersas sobre CP, o dispositivo atingiu 20 $\mu\text{W cm}^{-2}$ de densidade de potência máxima. O OCP de 834 mV é até mesmo maior do que uma célula em fluxo de glucose/O₂ com catalisadores de NPG-Pt [53].

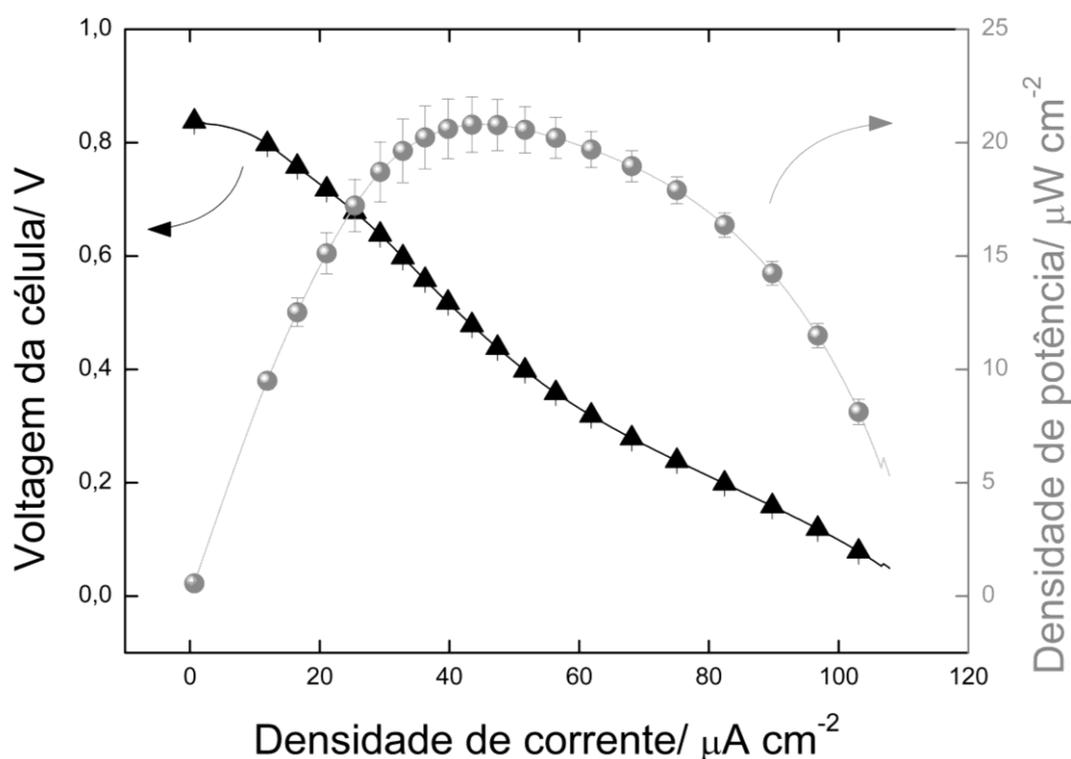


Figura 11. Curva de polarização e de densidade de potência em célula de glucose/O₂ em sistema passivo a 37 °C. Eletrodos de Pt/C/CP preparados em banho ultrassônico foram utilizados como ânodo e cátodo. As curvas de polarização foram medidas a partir do OCP à 0,05 V a 0,01 V s⁻¹. Corrente normalizada pela ECSA.

O método utilizado para preparo de eletrodos porosos demonstrou um papel importante na atividade eletroquímica. Neste trabalho, provamos que a deposição de NPs de Pt/C sobre CP por banho ultrassônico produz um catalisador ativo, mesmo sem modificação de composição química. A boa distribuição de NPs induzida por ultrassom pode melhorar a GDL de uma célula a combustível e de eletrolisadores. Assim, o método de preparo desenvolvido aqui pode ser



utilizado na confecção de catalisadores multimetálicos para melhorar o desempenho de conversores eletroquímicos.

4.4 Célula a combustível microfluídica impressa em 3D de glucose/O₂

A célula a combustível microfluídica não possui uma membrana de separação, o baixo número de Reynolds assegura que o fluxo seja colunar, onde o eletrólito permite a troca iônica. O ânodo é alimentado por 10 mmol L⁻¹ de glucose em PBS e o cátodo com solução de PBS saturada com O₂, ambos aquecidos para que a temperatura seja próxima de 37 °C durante as medidas. As curvas de polarização foram feitas em triplicata em cada fluxo (100, 300, 500, 700 e 900 μL min⁻¹).

As curvas de polarização e de potência em diferentes fluxos são mostradas na Figura 12A-E, e uma comparação entre os fluxos na Figura 12F. As curvas de polarização têm maior efeito de perda de potencial por queda ôhmica, não havendo polarização por concentração, já que a corrente limite não é alcançada (Figura 12). A célula alcançou um OCP de 53 mV a 100 μL min⁻¹ e aumentou até 63,8 mV com o aumento dos fluxos. A densidade de potência máxima foi de 8,66 μW cm⁻², aumentando para 11,84 μW cm⁻² em 900 μL min⁻¹, enquanto o máximo de densidade de corrente aumentou de 200 a 232 μA cm⁻², conforme a variação da velocidade de fluxo como mostra a Tabela 1.

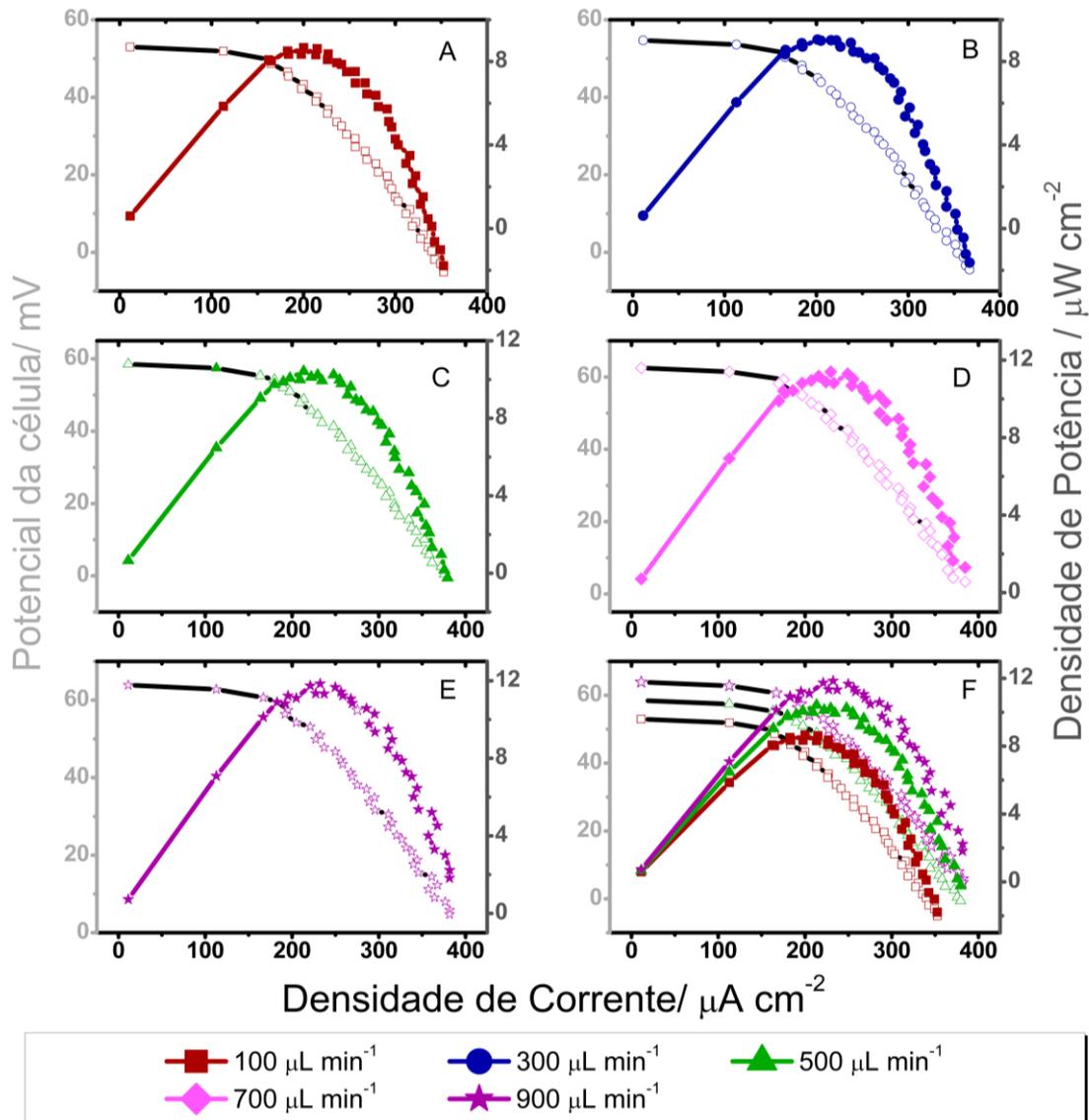


Figura 12. Curva de polarização e de densidade de potência em célula microfluídica de glucose/O₂. Eletrodos de Pt/C/CP preparados em banho ultrassônico foram utilizados como ânodo e cátodo. As curvas de polarização foram medidas a partir do OCP à 0,05 V a 0,01 V s⁻¹. Corrente normalizada pela área transversal do eletrodo. Fluxos indicados na legenda da Figura, de A a E curvas individuais e em F comparação das curvas com a variação do fluxo.

Tabela 1. Dados de OCP, densidade de potência e densidade de corrente para diferentes velocidades de fluxos.



Fluxo	OCP	Densidade de potência máx.	Densidade de corrente máx.
100 $\mu\text{L min}^{-1}$	53 mV	8,66 $\mu\text{W cm}^{-2}$	200 $\mu\text{A cm}^{-2}$
300 $\mu\text{L min}^{-1}$	54,7 mV	9,02 $\mu\text{W cm}^{-2}$	215 $\mu\text{A cm}^{-2}$
500 $\mu\text{L min}^{-1}$	58,6 mV	10,42 $\mu\text{W cm}^{-2}$	213 $\mu\text{A cm}^{-2}$
700 $\mu\text{L min}^{-1}$	62,5 mV	11,40 $\mu\text{W cm}^{-2}$	230 $\mu\text{A cm}^{-2}$
900 $\mu\text{L min}^{-1}$	63,8 mV	11,84 $\mu\text{W cm}^{-2}$	232 $\mu\text{A cm}^{-2}$

A Tabela A1 mostra alguns dados encontrados na literatura referente ao desempenho de μFCs alimentadas por glucose, como o OCP, densidade de potência máxima e densidade de corrente máxima. Com relação a eletrodos abióticos, Guerra-Balcázar et al. usaram eletrodos de Au/MWCNT como ânodo e Pt/V como cátodo em uma μFC de glucose/ O_2 em meio básico, produzindo $\sim 280 \mu\text{W cm}^{-2}$ de densidade de potência máxima e 700 mV de OCP [37]. Eletrodos de Au/C e PtAg/C foram utilizados como ânodo e cátodo, respectivamente, em uma μFC de Glucose/ O_2 em fluido corporal simulado (SBF) em meio básico, produzindo $270 \mu\text{W cm}^{-2}$ e 520 mV de potencial de circuito aberto [38].

A Tabela A1 também mostra resultados de algumas μFCs com eletrodos enzimáticos como a μFC híbrida de um bioânodo de GOx/MWCNT-GA e um cátodo Pt/V em configuração *air-breathing*, isto é, há uma abertura na célula para a entrada de ar como oxidante para o cátodo [36]. A célula foi alimentada por 5 mmol L^{-1} de glucose em PBS com N_2 saturado para ambos eletrodos, produzindo uma densidade de potência máxima de $610 \mu\text{W cm}^{-2}$ e 720 mV de potencial de circuito aberto [36]. Du Toit et al. utilizaram uma μFC em configuração *flow-through* com eletrodos de GOx/hPG como ânodo e LAC/hPG como cátodo na presença de 27 mmol L^{-1} de glucose em PBS aerado, operando à $37 \text{ }^\circ\text{C}$, alcançando uma densidade de potência máxima de $1,6 \mu\text{W cm}^{-2}$ e um OCP de 340 mV [38]. Em uma μFC em formato de Y, Beneyton et al. utilizou TvLac/SWCNT como cátodo, alimentado por tampão acetato saturado com O_2 na presença de



mediador redox, e GOx/SWCNT como ânodo, com 100 mmol L⁻¹ de glucose em PBS com mediador redox, como combustível. Com isso, alcançou 1,57 $\mu\text{W cm}^{-2}$ de densidade de potência máxima e um OCP de 430 mV [37].

Resumidamente, a maior densidade de potência reportada para μFC contendo catalisadores enzimáticos foi de 610 $\mu\text{W cm}^{-2}$ [36], enquanto o estado-da-arte para uma μFC alimentada por glucose em ânodo abiótico foi de 280 $\mu\text{W cm}^{-2}$ [39]. A seletividade da enzima frente à eletro-oxidação de glucose aumenta o desempenho do dispositivo [54,55]; no entanto, há a complexidade de operar com enzimas desde a preparação do eletrodo, manipulação da mesma, a baixa estabilidade eletroquímica, e o baixo tempo de vida relacionado à inativação das enzimas [56]. Por outro lado, alta potência máxima produzida com eletrodos abióticos em uma μFC (280 $\mu\text{W cm}^{-2}$) foi alcançada em baixa concentração de glucose, porém em meio alcalino [39]. O meio alcalino impede a continuação de pesquisa para aplicações futuras em seres vivos. Além disso, a técnica utilizada para preparação dos eletrodos foi a técnica de cobertura por *spray*, a qual possui um elevado custo e grande perda dos materiais depositados [57].

Analisando os dados encontrados na literatura e os experimentos realizados até aqui, observamos que as potências alcançadas pelo dispositivo impresso em 3D possuem vantagens devido à sua praticidade, acessibilidade, baixo custo e principalmente pela possibilidade de reutilização da célula. Os eletrodos preparados pelo método assistido por ultrassom garantem uma boa dispersão das NPs de Pt/C sobre o CP. Estes são facilmente reproduzidos, simplificando a construção do dispositivo. Assim, a proposta de um dispositivo microfluídico impresso em 3D e um bom método de preparo de eletrodos podem diminuir os custos de todo o processo e simplifica-lo. Quando comparado com as referências da Tabela A1, além dos resultados, observando todo o processo de desenvolvimento, a proximidade com as condições fisiológicas em relação a temperatura, meio neutro na presença de glucose próxima das encontradas nos seres humanos, vemos um dispositivo em potencial, podendo ser melhorado com outro tipo de catalisador para aumentar a eficiência da célula. Acredita-se que as enzimas possam melhorar esse desempenho de biocélulas a combustível, porém estudos precisam ser realizados para



Serviço Público Federal
Ministério da Educação
Fundação Universidade Federal de Mato Grosso do Sul



garantir a ativação e estabilidade da enzima em μ FCs a longo tempo, podendo assim seguir para futuras aplicações em seres vivos.



5 CONCLUSÃO

O método de depósito de NPs de Pt/C sobre *carbon paper* assistido por ultrassom produziu catalisadores com elevada área superficial eletroquimicamente ativa se comparado ao método clássico de imersão - visto que os dois métodos produzem eletrodos com a mesma quantidade de Pt/C. A investigação de diferentes concentrações da tinta de Pt/C mostra um aumento proporcional de área para o eletrodo preparado em ultrassom, enquanto o método de imersão não demonstrou controle da área superficial.

Nós simulamos algumas condições fisiológicas com solução tampão em pH neutro a 37 °C, comparando seu funcionamento com eletrodos preparados por imersão e banho ultrassônico. A atividade catalítica frente à eletro-oxidação de 10 mmol L⁻¹ de glucose, usando o eletrodo preparado por ultrassom, alcançou densidade de corrente 2,5 vezes maior do que o método clássico. Isso se deve ao aumento da ECSA, resultando em aumento na frequência de colisão do reagente com um maior número de sítios ativos disponíveis. O mesmo ocorre para a redução de oxigênio, que teve uma melhora no potencial de início da reação de 80 mV e na corrente sendo 3 vezes maior do que o método clássico. Neste contexto, a diferença de potencial entre o ânodo e o cátodo foi de 720 mV para o método por imersão e 800 mV para o método assistido por ultrassom.

Com o bom desempenho dos eletrodos porosos preparados assistido por ultrassom em estudos de meia-célula, construímos uma célula a combustível do tipo-H de glucose/O₂ em sistema passivo contendo Pt/C/CP preparado pelo método assistido por ultrassom como ânodo e cátodo como prova de conceito. A célula mostrou potencial de circuito aberto de 834 mV e densidade de potência máxima de 20 μW cm⁻² a 0,5 V. Vale ressaltar que o desempenho pode ser melhorado com transporte de massa controlado por convecção

No intuito de trabalhar com convecção forçada, como prova de conceito, construímos uma célula a combustível microfluídica de glucose/O₂ com eletrodos de Pt/C/CP preparados por ultrassom como ânodo e cátodo. A célula foi construída por manufatura aditiva, um processo mais barato e rápido do que o uso de *templates* fotolitografadas para construção de células em



PDMS. A célula impressa em 3D possui vantagens, pois propõe um sistema simples sem a necessidade de grandes equipamentos, possui baixo custo de produção, e sua selagem é reversível, onde a célula pode ser facilmente reutilizada. A μ FC de glucose/ O_2 impressa em 3D mostrou um potencial de circuito aberto de 63,8 mV e uma densidade de potência máxima de $11,84 \mu\text{W cm}^{-2}$ com o fluxo de $900 \mu\text{L min}^{-1}$. Esses resultados apresentam potencial pela simplicidade tanto da construção dos eletrodos, sendo eles Pt/C dispersos sobre CP por meio do banho ultrassônico, como da célula impressa em 3D, mostrando resultados comparáveis aqueles de célula de PDMS. Dessa forma, neste trabalho foi possível desenvolvermos o primeiro dispositivo microfluídico de glucose/ O_2 impresso em 3D.

O método de preparo de eletrodos proposto é simples, reduz o tempo de preparação e não tem desperdícios, sendo uma proposta positiva para o uso em camadas de difusão de gás de uma célula a combustível e eletrolisadores, podendo ser explorado para diferentes materiais. Neste contexto, mostramos que eletrodos porosos preparados pelo método assistido por ultrassom demonstraram um bom desempenho em DGFC, podendo ser melhorados para este fim. A estratégia mostrada neste trabalho prova que a parte mecânica da preparação de eletrodos pode melhorar o desempenho de sistemas eletroquímicos. Trabalhos com esta abordagem devem ser incentivados, pois reduzem o investimento de tempo na produção de materiais complexos que possam ter a atividade equivocadamente identificada em sistemas práticos devido à manufatura inadequada.

O trabalho detalhado nesta dissertação gerou uma publicação no periódico *Electroanalysis* (v. 32, Pages 1084-1092. 10.1002/elan.201900625) [57].



6 REFERÊNCIAS

- [1] I. Dincer, Renewable energy and sustainable development: a crucial review, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 4 (2000) 157–175. [https://doi.org/10.1016/S1364-0321\(99\)00011-8](https://doi.org/10.1016/S1364-0321(99)00011-8).
- [2] S. Aquino Neto, A.R. De Andrade, New energy sources: the enzymatic biofuel cell, *J. Braz. Chem. Soc.* 24 (2013) 1891–1912. <https://doi.org/10.5935/0103-5053.20130261>.
- [3] M.C. Potter, A.D. Waller, Electrical effects accompanying the decomposition of organic compounds, *Proc. R. Soc. Lond. Ser. B Contain. Pap. Biol. Character.* 84 (1911) 260–276. <https://doi.org/10.1098/rspb.1911.0073>.
- [4] M.Z.F. Kamarudin, S.K. Kamarudin, M.S. Masdar, W.R.W. Daud, Review: Direct ethanol fuel cells, *Int. J. Hydrog. Energy.* 38 (2013) 9438–9453. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2012.07.059>.
- [5] J. Ryu, H.-S. Kim, H.T. Hahn, D. Lashmore, Carbon nanotubes with platinum nano-islands as glucose biofuel cell electrodes, *Biosens. Bioelectron.* 25 (2010) 1603–1608. <https://doi.org/10.1016/j.bios.2009.11.019>.
- [6] Y. Holade, K. MacVittie, T. Conlon, N. Guz, K. Servat, T.W. Napporn, K.B. Kokoh, E. Katz, Wireless Information Transmission System Powered by an Abiotic Biofuel Cell Implanted in an Orange, *Electroanalysis.* 27 (2015) 276–280. <https://doi.org/10.1002/elan.201400653>.
- [7] M. Falk, V. Andoralov, Z. Blum, J. Sotres, D.B. Suyatin, T. Ruzgas, T. Arnebrant, S. Shleev, Biofuel cell as a power source for electronic contact lenses, *Biosens. Bioelectron.* 37 (2012) 38–45. <https://doi.org/10.1016/j.bios.2012.04.030>.
- [8] M. Falk, D. Pankratov, L. Lindh, T. Arnebrant, S. Shleev, Miniature Direct Electron Transfer Based Enzymatic Fuel Cell Operating in Human Sweat and Saliva, *Fuel Cells.* 14 (2014) 1050–1056. <https://doi.org/10.1002/fuce.201400037>.
- [9] S. Kerzenmacher, J. Ducrée, R. Zengerle, F. von Stetten, Energy harvesting by implantable abiotically catalyzed glucose fuel cells, *J. Power Sources.* 182 (2008) 1–17. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2008.03.031>.
- [10] A. Brouzgou, P. Tsiakaras, Electrocatalysts for Glucose Electrooxidation Reaction: A Review, *Top. Catal.* 58 (2015) 1311–1327. <https://doi.org/10.1007/s11244-015-0499-1>.
- [11] A.M. Kannan, P. Kanagala, V. Veedu, Development of carbon nanotubes based gas diffusion layers by in situ chemical vapor deposition process for proton exchange membrane fuel cells, *J. Power Sources.* 192 (2009) 297–303. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2009.03.022>.
- [12] T. Miyake, K. Haneda, N. Nagai, Y. Yatagawa, H. Onami, S. Yoshino, T. Abe, M. Nishizawa, Enzymatic biofuel cells designed for direct power generation from biofluids in living organisms, *Energy Environ. Sci.* 4 (2011) 5008. <https://doi.org/10.1039/c1ee02200h>.



- [13] S. Calabrese Barton, J. Gallaway, P. Atanassov, Enzymatic Biofuel Cells for Implantable and Microscale Devices, *Chem. Rev.* 104 (2004) 4867–4886. <https://doi.org/10.1021/cr020719k>.
- [14] S. Kerzenmacher, J. Ducrée, R. Zengerle, F. von Stetten, An abiotically catalyzed glucose fuel cell for powering medical implants: Reconstructed manufacturing protocol and analysis of performance, *J. Power Sources.* 182 (2008) 66–75. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2008.03.049>.
- [15] M. Christwardana, Y. Chung, Y. Kwon, Co-immobilization of glucose oxidase and catalase for enhancing performance of membraneless glucose biofuel cell operated under physiological condition, *Nanoscale.* (2017). <https://doi.org/10.1039/C6NR09103B>.
- [16] H. du Toit, M. Di Lorenzo, Glucose Oxidase Directly Immobilized onto Highly Porous Gold Electrodes for Sensing and Fuel Cell applications, *Electrochim. Acta.* 138 (2014) 86–92. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2014.06.074>.
- [17] D. Basu, S. Basu, Performance studies of Pd–Pt and Pt–Pd–Au catalyst for electro-oxidation of glucose in direct glucose fuel cell, *Int. J. Hydrog. Energy.* 37 (2012) 4678–4684. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2011.04.158>.
- [18] Q. Sheng, H. Mei, H. Wu, X. Zhang, S. Wang, A highly sensitive non-enzymatic glucose sensor based on Pt_xCo_{1-x}/C nanostructured composites, *Sens. Actuators B Chem.* 207 (2015) 51–58. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2014.09.079>.
- [19] D. Rathod, C. Dickinson, D. Egan, E. Dempsey, Platinum nanoparticle decoration of carbon materials with applications in non-enzymatic glucose sensing, *Sens. Actuators B Chem.* 143 (2010) 547–554. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2009.09.064>.
- [20] L. Halámková, J. Halánek, V. Bocharova, A. Szczupak, L. Alfonta, E. Katz, Implanted Biofuel Cell Operating in a Living Snail, *J. Am. Chem. Soc.* 134 (2012) 5040–5043. <https://doi.org/10.1021/ja211714w>.
- [21] T. Sharma, Y. Hu, M. Stoller, M. Feldman, R.S. Ruoff, M. Ferrari, X. Zhang, Mesoporous silica as a membrane for ultra-thin implantable direct glucose fuel cells, *Lab. Chip.* 11 (2011) 2460. <https://doi.org/10.1039/c1lc20119k>.
- [22] A. Zebda, S. Cosnier, J.-P. Alcaraz, M. Holzinger, A. Le Goff, C. Gondran, F. Boucher, F. Giroud, K. Gorgy, H. Lamraoui, P. Cinquin, Single Glucose Biofuel Cells Implanted in Rats Power Electronic Devices, *Sci. Rep.* 3 (2013). <https://doi.org/10.1038/srep01516>.
- [23] M. Southcott, K. MacVittie, J. Halánek, L. Halámková, W.D. Jemison, R. Lobel, E. Katz, A pacemaker powered by an implantable biofuel cell operating under conditions mimicking the human blood circulatory system – battery not included, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 15 (2013) 6278–6283. <https://doi.org/10.1039/C3CP50929J>.
- [24] M. Cadet, S. Gounel, C. Stines-Chaumeil, X. Brilland, J. Rouhana, F. Louerat, N. Mano, An enzymatic glucose/O₂ biofuel cell operating in human blood, *Biosens. Bioelectron.* (2016). <https://doi.org/10.1016/j.bios.2016.04.016>.



- [25] M. Sawangphruk, A. Krittayavathananon, N. Chinwipas, Ultraporous palladium on flexible graphene-coated carbon fiber paper as high-performance electro-catalysts for the electro-oxidation of ethanol, *J. Mater. Chem. A*. 1 (2012) 1030–1034. <https://doi.org/10.1039/C2TA00659F>.
- [26] M.-A. Goulet, M. Skyllas-Kazacos, E. Kjeang, The importance of wetting in carbon paper electrodes for vanadium redox reactions, *Carbon*. 101 (2016) 390–398. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2016.02.011>.
- [27] J.W. Lee, J.K. Hong, E. Kjeang, Electrochemical characteristics of vanadium redox reactions on porous carbon electrodes for microfluidic fuel cell applications, *Electrochim. Acta*. 83 (2012) 430–438. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2012.07.104>.
- [28] C.A. Martins, O.A. Ibrahim, P. Pei, E. Kjeang, “Bleaching” glycerol in a microfluidic fuel cell to produce high power density at minimal cost, *Chem. Commun.* 54 (2017) 192–195. <https://doi.org/10.1039/C7CC08190A>.
- [29] N. Arjona, S. Rivas, L. Álvarez-Contreras, M. Guerra-Balcázar, J. Ledesma-García, E. Kjeang, L.G. Arriaga, Glycerol electro-oxidation in alkaline media using Pt and Pd catalysts electrodeposited on three-dimensional porous carbon electrodes, *New J. Chem.* 41 (2017) 1854–1863. <https://doi.org/10.1039/C6NJ03739A>.
- [30] C.-T. Hsieh, W.-M. Hung, W.-Y. Chen, Electrochemical activity and stability of Pt catalysts on carbon nanotube/carbon paper composite electrodes, *Int. J. Hydrog. Energy*. 35 (2010) 8425–8432. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2010.04.125>.
- [31] E. Kjeang, N. Djilali, D. Sinton, Microfluidic fuel cells: A review, *J. Power Sources*. 186 (2009) 353–369. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2008.10.011>.
- [32] M.-A. Goulet, E. Kjeang, Co-laminar flow cells for electrochemical energy conversion, *J. Power Sources*. 260 (2014) 186–196. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2014.03.009>.
- [33] E. Kjeang, A.G. Brolo, D.A. Harrington, N. Djilali, D. Sinton, Hydrogen Peroxide as an Oxidant for Microfluidic Fuel Cells, *J. Electrochem. Soc.* 154 (2007) B1220. <https://doi.org/10.1149/1.2784185>.
- [34] K.-E. Guima, P.-H.L. Coelho, M.A.G. Trindade, C.A. Martins, 3D-Printed glycerol microfluidic fuel cell, *Lab. Chip*. 20 (2020) 2057–2061. <https://doi.org/10.1039/D0LC00351D>.
- [35] K.-E. Guima, L.E. Gomes, J. Alves Fernandes, H. Wender, C.A. Martins, Harvesting Energy from an Organic Pollutant Model Using a New 3D-Printed Microfluidic Photo Fuel Cell, *ACS Appl. Mater. Interfaces*. (2020). <https://doi.org/10.1021/acsami.0c14464>.
- [36] R.A. Escalona-Villalpando, A. Dector, D. Dector, A. Moreno-Zuria, S.M. Durón-Torres, M. Galván-Valencia, L.G. Arriaga, J. Ledesma-García, Glucose microfluidic fuel cell using air as oxidant, *Int. J. Hydrog. Energy*. 41 (2016) 23394–23400. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.04.238>.



- [37] T. Beneyton, I.P.M. Wijaya, C.B. Salem, A.D. Griffiths, V. Taly, Membraneless glucose/O₂ microfluidic biofuel cells using covalently bound enzymes, *Chem. Commun.* 49 (2013) 1094–1096. <https://doi.org/10.1039/C2CC37906F>.
- [38] F.M. Cuevas-Muñiz, M. Guerra-Balcázar, J.P. Esquivel, N. Sabaté, L.G. Arriaga, J. Ledesma-García, Glucose microfluidic fuel cell based on silver bimetallic selective catalysts for on-chip applications, *J. Power Sources.* 216 (2012) 297–303. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2012.05.101>.
- [39] M. Guerra-Balcázar, F.M. Cuevas-Muñiz, F. Castaneda, R. Ortega, L. Álvarez-Contreras, J. Ledesma-García, L.G. Arriaga, Carbon nanotubes as catalyst support in a glucose microfluidic fuel cell in basic media, *Electrochim. Acta.* 56 (2011) 8758–8762. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2011.07.099>.
- [40] M. Tominaga, T. Shimazoe, M. Nagashima, I. Taniguchi, Electrocatalytic oxidation of glucose at gold nanoparticle-modified carbon electrodes in alkaline and neutral solutions, *Electrochem. Commun.* 7 (2005) 189–193. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2004.12.006>.
- [41] H. du Toit, M. Di Lorenzo, Continuous power generation from glucose with two different miniature flow-through enzymatic biofuel cells, *Biosens. Bioelectron.* 69 (2015) 199–205. <https://doi.org/10.1016/j.bios.2015.02.036>.
- [42] L.Y. Chen, T. Fujita, M.W. Chen, Biofunctionalized nanoporous gold for electrochemical biosensors, *Electrochim. Acta.* 67 (2012) 1–5. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2011.12.132>.
- [43] H. Li, G. Sun, N. Li, S. Sun, D. Su, Q. Xin, Design and Preparation of Highly Active Pt–Pd/C Catalyst for the Oxygen Reduction Reaction, *J. Phys. Chem. C.* 111 (2007) 5605–5617. <https://doi.org/10.1021/jp067755y>.
- [44] Z. Wen, J. Liu, J. Li, Core/Shell Pt/C Nanoparticles Embedded in Mesoporous Carbon as a Methanol-Tolerant Cathode Catalyst in Direct Methanol Fuel Cells, *Adv. Mater.* 20 (2008) 743–747. <https://doi.org/10.1002/adma.200701578>.
- [45] W.X. Chen, J.Y. Lee, Z. Liu, Microwave-assisted synthesis of carbon supported Pt nanoparticles for fuel cell applications, *Chem. Commun.* (2002) 2588–2589. <https://doi.org/10.1039/B208600J>.
- [46] J.F. Gomes, C.A. Martins, M.J. Giz, G. Tremiliosi-Filho, G.A. Camara, Insights into the adsorption and electro-oxidation of glycerol: Self-inhibition and concentration effects, *J. Catal.* 301 (2013) 154–161. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2013.02.007>.
- [47] M. Frei, J. Erben, J. Martin, R. Zengerle, S. Kerzenmacher, Nanofiber-deposited porous platinum enables glucose fuel cell anodes with high current density in body fluids, *J. Power Sources.* 362 (2017) 168–173. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2017.07.001>.
- [48] B.D. Ferreira, L.M. Alencar, G.C. da Silva, G. Maia, C.A. Martins, The Contribution of Carbon Supports on the Activity of Pt for Glycerol Electrooxidation: the Importance of Investigating the Derivative Voltammogram and Arrhenius Plots, *Electrocatal.* 9 (2018) 314–322. <https://doi.org/10.1007/s12678-017-0431-5>.



- [49] E. Antolini, Structural parameters of supported fuel cell catalysts: The effect of particle size, inter-particle distance and metal loading on catalytic activity and fuel cell performance, *Appl. Catal. B Environ.* 181 (2016) 298–313. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2015.08.007>.
- [50] A. Murthy, A. Manthiram, Application of Derivative Voltammetry in the Analysis of Methanol Oxidation Reaction, *J. Phys. Chem. C.* 116 (2012) 3827–3832. <https://doi.org/10.1021/jp2092829>.
- [51] G.L. Caneppele, C.A. Martins, Revisiting glycerol electrooxidation by applying derivative voltammetry: From well-ordered bulk Pt to bimetallic nanoparticles, *J. Electroanal. Chem.* 865 (2020) 114139. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2020.114139>.
- [52] M. Zhiani, S. Barzi, M. Gholamian, A. Ahmadi, Synthesis and evaluation of Pt/rGO as the anode electrode in abiotic glucose fuel cell: Near to the human body physiological condition, *Int. J. Hydrog. Energy.* 45 (2020) 13496–13507. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.03.058>.
- [53] X. Yan, X. Ge, S. Cui, Pt-decorated nanoporous gold for glucose electrooxidation in neutral and alkaline solutions, *Nanoscale Res. Lett.* 6 (2011) 313. <https://doi.org/10.1186/1556-276X-6-313>.
- [54] S.B. Bankar, M.V. Bule, R.S. Singhal, L. Ananthanarayan, Glucose oxidase — An overview, *Biotechnol. Adv.* 27 (2009) 489–501. <https://doi.org/10.1016/j.biotechadv.2009.04.003>.
- [55] A. Zebda, J.-P. Alcaraz, P. Vadgama, S. Shleev, S.D. Minteer, F. Boucher, P. Cinquin, D.K. Martin, Challenges for successful implantation of biofuel cells, *Bioelectrochemistry.* 124 (2018) 57–72. <https://doi.org/10.1016/j.bioelechem.2018.05.011>.
- [56] N. Brun, L. Edembe, S. Gounel, N. Mano, M.M. Titirici, Emulsion-Templated Macroporous Carbons Synthesized By Hydrothermal Carbonization and their Application for the Enzymatic Oxidation of Glucose, *ChemSusChem.* 6 (2013) 701–710. <https://doi.org/10.1002/cssc.201200692>.
- [57] G.L. Caneppele, D.D. Reis, A.-M.B. Goncalves, G.C.D. Silva, C.A. Martins, Active Porous Electrodes Prepared by Ultrasonic-bath and their Application in Glucose/O₂ Electrochemical Reactions, *Electroanalysis.* 32 (2020) 1084–1092. <https://doi.org/10.1002/elan.201900625>.
- [58] P. Ó Conghaile, M. Falk, D. MacAodha, M.E. Yakovleva, C. Gonaus, C.K. Peterbauer, L. Gorton, S. Shleev, D. Leech, Fully Enzymatic Membraneless Glucose|Oxygen Fuel Cell That Provides 0.275 mA cm⁻² in 5 mM Glucose, Operates in Human Physiological Solutions, and Powers Transmission of Sensing Data, *Anal. Chem.* 88 (2016) 2156–2163. <https://doi.org/10.1021/acs.analchem.5b03745>.
- [59] G. Slaughter, J. Sunday, A membraneless single compartment abiotic glucose fuel cell, *J. Power Sources.* 261 (2014) 332–336. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2014.03.090>.



Serviço Público Federal
Ministério da Educação
Fundação Universidade Federal de Mato Grosso do Sul



[60] M. Frei, J. Martin, S. Kindler, G. Cristiano, R. Zengerle, S. Kerzenmacher, Power supply for electronic contact lenses: Abiotic glucose fuel cells vs. Mg/air batteries, *J. Power Sources.* 401 (2018) 403–414. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2018.08.101>.

7 APÊNDICE

Tabela A1. Dados de células a combustível microfluídica de glucose/O₂ próximo das condições fisiológicas.

Autor [Referência]	Categoria	Tipo	Características	Combustível	Oxidante	Temperatura	Densidade de potência de pico (mW cm ⁻²)	Potencial de circuito aberto (mV)	Densidade de corrente de pico (mA cm ⁻²)
Escalona- Villalpando [36]	<i>Air-breathing</i> μFC	Enzimático	GOx/MWCNT- GA (ânodo) e Pt/V (cátodo)	5 mM Glucose em PBS saturado com N ₂ . Fluxo= 0.5 mL h ⁻¹	5 mM em PBS saturado com N ₂ . Fluxo= 1.5 mL h ⁻¹	-	0,610	720	~1,5
Beneyton [37]	μFC em formato de Y	Enzimático	TvLac/ SWCNT (cátodo) e GOx/ SWCNT (ânodo)	100mM Glucose em PBS com mediador redox. Fluxo= 0.016 mL min ⁻¹	Tampão acetate saturado com O ₂ com mediador redox. Fluxo=0.016 mL min ⁻¹	25 °C	0,00157	430	~0,0068

Du Toit [41]	μ FC em <i>flow-through</i>	Enzimático	GOx/hPG (ânodo) e LAC/hPG (cátodo)	27 mM Glucose em PBS aerado. Fluxo= 0.35 mL min ⁻¹	27 mM Glucose em PBS aerado. Fluxo= 0.35 mL min ⁻¹	37 °C	0,0016	~340	~0,012
Guerra-Balcázar [39]	μ FC com fluxo laminar	Não enzimático	Au/MWCNT (ânodo) e Pt/V (cátodo)	10 mM Glucose em 0.3 M KOH. Fluxo= 0.042 mL min ⁻¹	0.3 M KOH com O ₂ saturado. Fluxo= 0.110 mL min ⁻¹	25 °C	0,28	700	~0,68
Cuevas-Muñiz [38]	μ FC em formato de Y	Não enzimático	Au/C (ânodo) and PtAg/C (cátodo)	10 mM Glucose em SBF alcalino. Fluxo= 0.400 mL min ⁻¹ .	SBF alcalino com O ₁ saturado. Fluxo= 0.400 mL min ⁻¹ .	-	0,270	520	~0,8
Este trabalho	μ FC em <i>flow-through</i>	Não enzimático	Pt/C/CP (ânodo) e cátodo)	10 mM Glucose em PBS. Fluxo= 0.900 mL min ⁻¹	PBS com O ₂ saturado. Fluxo= 0.900 mL min ⁻¹	~37°C	0,0118	66	0,232

Tabela A2. Dados de células a combustível de glucose/O₂ próximo das condições fisiológicas.

Autores (Ano) [Referencia]	Categoria	Tipo	Características	Combustível	Oxidante	Temperatura	Densidade de potência de pico (mW cm ⁻²)	Potencial de circuito aberto (mV)	Densidade de corrente de pico (mA cm ⁻²)
Kerzenmacher (2008) [14]	Não Enzimático	Célula a combustível em fluxo com membrana de polietersulfona	Pt-Bi (ânodo) e AC (cátodo) operando após 10 dias	Glucose 5 mM em PBS	O ₂ em PBS	37°C	0,0033	337	0,0178
Hálamková (2012) [20]	Enzimático	<i>In vivo</i> (operando em um caracol)	PQQ-GDH (ânodo) e Laccase-modificada (cátodo)	Glucose presente na hemolinfa	O ₂ presente na hemolinfa	Condições fisiológicas	0,030	530	0,170
Holade (2014) [6]	Não Enzimático	<i>In vivo</i> (operando em uma laranja)	Au ₈₀ Pt ₂₀ /CB- modificado em buckypaper (ânodo) e Pt/CB modificado em carbon paper (cátodo)	Glucose presente na laranja	Presença de O ₂ em equilíbrio com o ar	Condições fisiológicas	~0,090	360	~0,6
Yan (2011) [53]	Não Enzimático	Célula a combustível em fluxo com MEA	NPG-Pt 64 (ânodo) e Pt/C (cátodo)	Glucose 0.5 M em PBS	O ₂ em PBS	40°C	0,14	800	~0,300

Conghaile (2016) [58]	Enzimático	Célula amperométrica <i>wall-jet</i> em fluxo	MWCNT, Os(dmbpy)PVI e dgPDH (ânodo) e BOx, AuNPs (cátodo)	Glucose 5 mM em PBS	Ar saturado em PBS	Temperatura ambiente	0,275	-	-
Sharma (2011) [21]	Não Enzimático	Celula em agitação com membrana MPS	Pt/MPS/G (ânodo) e Grafeno reduzido (cátodo)	Glucose 5 mM em PBS	O ₂ em PBS	40°C	5,3	314	~0,034
Sharma (2011) [21]	Não Enzimático	<i>In vivo</i> (operando em um porco)	Pt/MPS/G (ânodo) e malha de aço (cátodo)	Glucose presente no ventrículo direito do porco	O ₂ presente no ventrículo direito do porco	Condições fisiológicas	0,010	250	~0,070
Cadet (2016) [24]	Enzimático	Célula a combustível em agitação	GDH (ânodo) e BOD-Mo (cátodo)	Glucose 5 mM em PBS	O ₂ em PBS	37°C	145,7	700	-
Cadet (2016) [24]	Enzimático	Célula a combustível em agitação (em amostras de sangue humano)	GDH (ânodo) e BOD-Mo (cátodo)	Glucose presente em sangue humano	O ₂ presente em sangue humano	37°C	68,1	650	-
Ryu (2010) [5]	Não Enzimático	Célula a combustível em fluxo com MEAs	3min/IPL/7 min Pt sputtered CNT mat (ânodo e cátodo)	Glucose 0.5 M em PBS	O ₂ em PBS	Temperatura ambiente	768	273	~0,006

Slaughter (2014)[59]	Não Enzimático	Célula de um compartimento sem membrana	Al/Au/ZnO (ânodo) e Pt rod (cátodo)	Glucose 5 mM em PBS	5	* Todas as soluções na presença de O ₂	22	0,111	880	0,016
Frei (2018)[60]	Não Enzimático	Célula a combustível com membrana de polietersulfona	Pt depositada em TEM/Pt camada altamente porosa de cerâmica	3 mM glucose	7 vol% O ₂	-	-	-	560	0,024
Zhiani (2020) [52]	Não Enzimático	Célula a combustível em fluxo com membrana de troca iônica comercial	Pt/rGO (ânodo) e Fe-Co/KB (cátodo)	Glucose 5 mM	5	*Todas as soluções na presença de O ₂	Temperatura ambiente	-	~300	0,024
Este trabalho	Não Enzimático	Célula a combustível estacionária (tipo-H) com membrana Perfluorada de Nafion®	Pt/C/CP (ânodo e cátodo)	Glucose 10 mM em PBS	10	O ₂ em PBS	37°C	0,0204	834	0,053