



UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA – UNB
CAMPUS GAMA – FGA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA BIOMÉDICA

**CÉLULAS A COMBUSTÍVEL COMO FONTE DE ENERGIA EM DISPOSITIVOS
BIOELETRÔNICOS IMPLANTÁVEIS:
UMA REVISÃO SISTEMÁTICA**

WILLIAM CARNEIRO DE MENDONÇA

ORIENTADOR: DR. RONNI GERALDO GOMES DE AMORIM
COORIENTADORA: DRA. GLÉCIA VIRGOLINO DA SILVA LUZ



UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA – UNB

FACULDADE UNB GAMA – FGA



Programa de
Pós-Graduação em
ENGENHARIA BIOMÉDICA

**CÉLULAS A COMBUSTÍVEL COMO FONTE DE ENERGIA EM DISPOSITIVOS
BIOELETRÔNICOS IMPLANTÁVEIS:
UMA REVISÃO SISTEMÁTICA**

WILLIAM CARNEIRO DE MENDONÇA

ORIENTADOR: DR. RONNI GERALDO GOMES DE AMORIM
COORIENTADORA: DRA. GLÉCIA VIRGOLINO DA SILVA LUZ

**DISSERTAÇÃO DE MESTRADO EM
ENGENHARIA BIOMÉDICA**

PUBLICAÇÃO: 172A/2023
BRASÍLIA/DF, JUNHO DE 2023

UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA – UNB
FACULDADE UNB GAMA – FGA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO

**CÉLULAS A COMBUSTÍVEL COMO FONTE DE ENERGIA EM DISPOSITIVOS
BIOELETRÔNICOS IMPLANTÁVEIS:
UMA REVISÃO SISTEMÁTICA**

WILLIAM CARNEIRO DE MENDONÇA

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO SUBMETIDA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA BIOMÉDICA DA UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA, COMO PARTE DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE EM ENGENHARIA BIOMÉDICA.

APROVADA POR:

PROF. DR. RONNI GERALDO GOMES DE AMORIM (UNB)
(ORIENTADOR/PRESIDENTE)

PROF. DR. ROBERTO KENNEDY FERREIRA DA SILVA DE QUEIROZ (SEEDF/DF)
(EXAMINADOR EXTERNO)

PROF. DR. GERARDO ANTONIO IDROBO PIZO (UNB)
(EXAMINADOR INTERNO)

PROF. DR. MARCELO BENTO DA SILVA (UNB)
(EXAMINADOR EXTERNO AO PROGRAMA/SUPLENTE)

BRASÍLIA, 30 DE JUNHO DE 2023

FICHA CATALOGRÁFICA

MENDONÇA, WILLIAM C,

Células a Combustível como Fonte de Energia em Dispositivos bioeletrônicos implantáveis: uma revisão sistemática, [Distrito Federal], 2023.

90p., 210 x 297 mm (FGA/UnB GAMA, Mestrado em Engenharia Biomédica, 2023).

Dissertação de Mestrado em Engenharia Biomédica, Faculdade UnB Gama, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Biomédica.

1. Células a combustível
2. Células a biocombustível
3. Dispositivos médicos implantáveis ativos
4. Biobaterias

REFERÊNCIA

Mendonça, William C. (2023). Células a Combustível como Fonte de Energia em Dispositivos Bioeletrônicos Implantáveis: uma Revisão Sistemática. Dissertação de Mestrado em Engenharia Biomédica, Publicação 172A/2023, Programa de Pós-Graduação, Faculdade UnB Gama, Universidade de Brasília, DF, 90p.

CESSÃO DE DIREITOS

Autor: William Carneiro de Mendonça

Título: Células a Combustível como Fonte de Energia em Dispositivos Bioeletrônicos Implantáveis: uma Revisão Sistemática

Grau: Mestre

Ano: 2023

É concedida à Universidade de Brasília permissão para reproduzir cópias desta dissertação de mestrado e para emprestar ou vender essas cópias somente para propósitos acadêmicos e científicos. O autor reserva outros direitos de publicação e nenhuma parte desta dissertação de mestrado pode ser reproduzida sem a autorização por escrito do autor.

E-MAIL: WMCARBONO14@GMAIL.COM

BRASÍLIA, DF - BRASIL

Dedicatória

À minha família, em especial, ao meu filho Gabriel Williams, pois você é o maior presente desta vida! E aos meus pais por acreditarem em mim e pelo apoio e incentivo irrestrito.

AGRADECIMENTOS

Agradeço à Deus pela oportunidade de realizar mais um sonho!

Aos meus familiares que sempre incentivaram e apoiaram ao longo da jornada.

Em especial, agradeço ao meu filho Gabriel Williams e à Melissa pelo apoio incondicional e incentivo constante.

Ao mestre Davi, que sempre me incentivou e apoiou, ora como tio, ora como pai e ora como avô, sou grato pelo seu carinho, pelo exemplo de homem! Gratidão!

Ao Prof. Dr. Ronni Amorim e à Prof.^a Dra. Glécia Luz por aceitarem me conduzir nessa jornada, atuando como bússola e porto seguro, onde me ajudaram de forma compreensiva e ativa para conclusão desse projeto, verdadeiros líderes, muito obrigado!

Agradeço à coordenação do PPGEB pela atuação e empenho constante. E, em especial, à Denise, nossa secretária da pós-graduação do PPGEB, que em seu nome, parabenizo a todos da secretaria pela atuação, empenho e profissionalismo, sou muito grato!

A todos os amigos, obrigado pelo apoio e incentivo!

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

RESUMO

Introdução: CÉLULAS A COMBUSTÍVEL COMO FONTE DE ENERGIA EM DISPOSITIVOS BIOELETRÔNICOS IMPLANTÁVEIS: UMA REVISÃO SISTEMÁTICA consiste em uma revisão bibliográfica sobre célula a combustível e seu grau de desenvolvimento tecnológico e possíveis aplicações na engenharia biomédica no tocante aos dispositivos médicos implantáveis ativos (DMIA). A célula a combustível é um dispositivo eletroquímico que utiliza gás hidrogênio e gás oxigênio para transformar energia química em energia elétrica, de forma silenciosa. **Objetivo:** Este trabalho explica o que são células a combustível, como funcionam, bem como suas vantagens, limitações e aplicações com ênfase na engenharia biomédica no tocante aos dispositivos bioeletrônicos implantáveis autossustentáveis. **Metodologia:** Pesquisa bibliográfica inicialmente exploratória seguida de revisão sistemática pela estratégia PICO, acrônimo para Paciente, Intervenção, Comparação e “*Outcomes*” (desfecho). A pesquisa foi realizada em plataforma digitais de periódicos: a) Portal de Periódicos da Capes, b) Pubmed, c) Embase, d) IEEE Xplore, e) Scopus. A linha temporal da pesquisa foi entre 2021 a 2022. Para os critérios de inclusão e exclusão de artigos utilizou-se o protocolo PRISMA-2015. **Conclusão:** Com base na literatura consultada constatou-se que células a combustível para dispositivos bioeletrônicos implantáveis se encontra em fase de desenvolvimento, portanto, não estão disponíveis. As pesquisas se encontram em fase de bancada (ensaios *in vitro* e *in vivo*). Contudo, muitas barreiras devem ser superadas para a utilização desses dispositivos eletroquímicos em dispositivos médicos implantáveis ativos. A oferta dessa tecnologia, reduzirá riscos cirúrgicos para os pacientes, diminuição de gastos financeiros com: equipe médica, centros cirúrgicos, além de eliminar tempo de internação em UTI's. **Agradecimento:** O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

Palavras-chave: “Célula a Combustível”, “Dispositivos Médicos Implantáveis”, “Células a Biocombustíveis”

ABSTRACT

Introduction: FUEL CELLS AS A SOURCE OF ENERGY IN IMPLANTABLE BIOELECTRONIC DEVICES: A SYSTEMATIC REVIEW consists of a literature review on fuel cells and their degree of technological development and possible applications in biomedical engineering with regard to active implantable medical devices (DMIA). The fuel cell is an electrochemical device that uses hydrogen gas and oxygen gas to transform chemical energy into electrical energy, silently. **Objective:** This work explains what fuel cells are, how they work, as well as their advantages, limitations and applications with emphasis on biomedical engineering regarding self-sustaining implantable bioelectronic devices. **Methodology:** Initially exploratory bibliographic research followed by a systematic review using the PICO strategy, an acronym for Patient, Intervention, Comparison and “Outcomes” (outcome). The research was carried out on a digital journal platform: a) Portal de Periódicos da Capes, b) Pubmed, c) Embase, d) IEEE Xplore, e) Scopus. The timeline of the research was between 2021 and 2022. For the inclusion and exclusion criteria of articles, the PRISMA-2015 protocol was used. **Conclusion:** Based on the literature consulted, it was found that fuel cells for implantable bioelectronic devices are in the development phase, therefore, they are not available. The studies are in the bench stage (in vitro and in vivo tests). However, many barriers must be overcome for the use of these electrochemical devices in active implantable medical devices. The offer of this technology will reduce surgical risks for patients, decrease financial expenses with: medical staff, surgical centers, in addition to eliminating hospitalization time in ICUs. **Acknowledgment:** The present work was carried out with the support of the Coordination for the Improvement of Higher Education Personnel - Brazil (CAPES) - Financing Code 001.

Keywords: “Fuel Cell”, “Implantable Medical Devices”, “Biofuel Cells”

SUMÁRIO

| | |
|--|-----------|
| 1. INTRODUÇÃO | 2 |
| 1.1- CONTEXTUALIZAÇÃO E FORMULAÇÃO DO PROBLEMA | 2 |
| 1.1.1 CÉLULAS A COMBUSTÍVEL E SUAS APLICAÇÕES | 2 |
| 1.1.2 PROBLEMATIZAÇÃO E JUSTIFICATIVA | 3 |
| 1.2- OBJETIVOS | 6 |
| 1.1.3 OBJETIVO GERAL | 6 |
| 1.1.4 OBJETIVOS ESPECÍFICOS | 6 |
| 2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA | 7 |
| 2.1 FENÔMENOS ELETROQUÍMICOS | 7 |
| 2.1.1 OXIGÊNIO | 12 |
| 2.1.2 HIDROGÊNIO | 14 |
| 2.1.3 A FÓRMULA DA ÁGUA | 15 |
| 2.1.4 CÉLULAS GALVÂNICAS E CÉLULAS ELETROQUÍMICAS..... | 16 |
| 2.2 CÉLULAS A COMBUSTÍVEL | 19 |
| 2.2.1 CÉLULAS A COMBUSTÍVEL DE ÁCIDO FOSFÓRICO | 28 |
| 2.2.2 CÉLULAS A COMBUSTÍVEL ALCALINA..... | 30 |
| 2.2.3 CÉLULAS A COMBUSTÍVEL DE ELETRÓLITO POLIMÉRICO | 30 |
| 2.2.4 CÉLULAS A COMBUSTÍVEL DE METANOL DIRETO | 32 |
| 2.2.5 CÉLULAS A COMBUSTÍVEL DE ETANOL DIRETO | 33 |
| 2.2.6 CÉLULAS A COMBUSTÍVEL DE ÓXIDO SÓLIDO | 34 |
| 2.2.7 CÉLULAS A COMBUSTÍVEL DE CARBONATO FUNDIDO | 35 |
| 2.2.8 CÉLULAS A COMBUSTÍVEL DE ZINCO-AR | 36 |
| 2.2.9 CÉLULA A COMBUSTÍVEL DE CERÂMICA PROTÔNICA | 37 |
| 2.2.10 CÉLULA A COMBUSTÍVEL REGENERATIVA..... | 37 |
| 2.3 OBTENÇÃO DE COMBUSTÍVEIS | 39 |
| 2.4 TRANSIÇÃO ENERGÉTICA E MATRIZ DE HIDROGÊNIO PARA O SÉCULO XXI | 42 |
| 2.5 CÉLULAS A BIOCOMBUSTÍVEL | 44 |
| 2.5.1 CÉLULAS A BIOCOMBUSTÍVEL ENZIMÁTICA | 45 |
| 2.5.2 CÉLULAS A BIOCOMBUSTÍVEL MICROBIANA..... | 49 |
| 2.5.3 CÉLULAS A BIOCOMBUSTÍVEL SUPERCAPACITIVAS | 51 |
| 2.6 DISPOSITIVOS MÉDICOS IMPLANTÁVEIS ATIVOS | 52 |
| 3. METODOLOGIA | 57 |
| 3.1 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA EXPLORATÓRIA | 58 |
| 3.2 REVISÃO SISTEMÁTICA | 58 |
| 4. RESULTADO E DISCUSSÕES | 62 |
| 5. CONSIDERAÇÕES FINAIS | 71 |
| 6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS | 74 |

LISTA DE FIGURAS

| | |
|---|----|
| Figura 1- Esquema de uma célula a combustível. | 2 |
| Figura 2- Diagrama da experiência de Luigi Galvani. | 8 |
| Figura 3- Pilha de Volta apresentada ao imperador Napoleão Bonaparte em 1800..... | 12 |
| Figura 5- FC - Missão Apollo – Nasa | 26 |
| Figura 6 - FC sendo colocadas na Missão Apollo 13 – Nasa..... | 27 |
| Figura 7- Rotas de síntese de H ₂ | 40 |
| Figura 8 - Produção de Hidrogênio Verde. | 43 |
| Figura 10 - Diagrama de uma célula a biocombustível enzimática..... | 46 |
| Figura 11- Esquema de uma Célula a combustível microbiana. | 49 |
| Figura 12- Esquema de uma célula a biocombustível supercapacitivas (SBFC). | 51 |
| Figura 13- Exemplo de Dispositivos Médicos Implantáveis Ativos (DMIA)..... | 53 |
| Figura 14- Protocolo Prisma da RS. | 59 |
| Figura 18- Nuvem das 50 palavras mais recorrentes nos artigos selecionados..... | 67 |
| Figura 19- Mapa indicando a rede de colaboração entre os autores dos artigos selecionados. ... | 68 |
| Figura 20- Mapa de palavras encontradas nos artigos selecionados. Fonte: próprio autor, programa VOSviewer. | 69 |

LISTA DE QUADROS

| | |
|---|----|
| Quadro 1- Esquema de uma célula a combustível..... | 16 |
| Quadro 2- Classificação e principais características das Células a Combustível..... | 25 |
| Quadro 3- Alguns centros de pesquisa em célula a combustível no Brasil..... | 57 |
| Quadro 4- Termos descritores MeSH..... | 60 |
| Quadro 5- Strings de busca..... | 61 |
| Quadro 6-Termos descritores Emtree | 61 |
| Quadro 7-Termos descritores DeCS..... | 61 |
| Quadro 8- Informações dos artigos selecionados para RS | 63 |

LISTA DE TABELAS

| | |
|--|----|
| Tabela 1- Demanda de Potência de diferentes DMIs. | 54 |
|--|----|

LISTA DE GRÁFICOS

| | |
|---|----|
| Gráfico 1- Densidade de Energia das EFCs. | 45 |
| Gráfico 2- Países mais citados..... | 64 |
| Gráfico 3- Países dos Autores Correspondentes | 65 |
| Gráfico 4- Gráfico indicando o grau de desenvolvimento e relevância dos temas recorrentes nos artigos selecionados..... | 66 |

Lista de Siglas

ΔE – Diferença de Potencial Elétrico de um sistema eletroquímico

ΔG – Variação da Energia de Gibbs

ΔH – Variação de entalpia

AFC - (Alkaline Fuel Cell) - Célula a Combustível Alcalina

BFC - Célula a Biocombustível, do inglês *BioFuel Cell*

CNTP – Condições Normais de Temperatura e Pressão

CPTP – Condições Padrão de Temperatura e Pressão

DMFC - (Direct Methanol Fuel Cell) - Célula a Combustível de Metanol Direto

DMI - Dispositivo Médico Implantável

DMIA – Dispositivos Médicos Implantáveis Ativos

FC – Célula a Combustível, do inglês *Fuel Cell*

GD – Geração Distribuída

GEE – Gases de Efeito Estufa

MBFC - Célula a Biocombustível Microbiana, do inglês *Microbial BioFuel Cell*

MCFC - (Molten Carbonate Fuel Cell) - Célula a Combustível de Carbonato Fundido

OMS – Organização Mundial de Saúde

ppm – parte por milhão

PAFC - (Phosphoric Acid Fuel Cell) - Célula a Combustível de Ácido Fosfórico

PCFC - (Protonic Ceramic Fuel Cell) - Célula a Combustível Cerâmica Protônica

PEFC - (Polymer Electrolyte Fuel Cell) - Célula a Combustível de Eletrólito Polimérico

PROSPERO – Base de registro de protocolos de revisões sistemáticas, do inglês

RS – Revisão Sistemática

SOFC - (Solid Oxide Fuel Cell) - Célula a Combustível de Óxido sólido

SBFC – (Supercapacitive Biofuel Cell) – Célula a Biocombustível Supercapacitiva

UTI – Unidade de Terapia Intensiva

APRESENTAÇÃO

A dissertação, ora em tela, apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Biomédica da Universidade de Brasília, Campus Gama – FGA, como requisito para finalização de pesquisa de mestrado, cujo tema foi sobre Células a Combustível como Fonte de Energia em Dispositivos Médicos Implantáveis: revisão sistemática.

O texto está organizado em Introdução, contendo a indicação preliminar do tema, o problema de pesquisa, Objetivo geral e específicos, Justificativa, além de Material e Métodos empregados na pesquisa, além de 3 capítulos, na sequência descritos:

Os dois primeiros capítulos tratam de revisão bibliográfica exploratória, que versam sobre o que são Células a Combustível, como funcionam e em qual estágio de desenvolvimento tecnológicos se encontram.

O terceiro capítulo traz uma revisão sistemática sobre a utilização ou potencial utilização de células a combustível como fonte de energia em dispositivos médicos implantáveis ativos (DMIA)¹.

Por fim, as Considerações Finais apresentam os resultados e as conclusões da pesquisa, as limitações, aplicações do trabalho e possíveis desdobramentos.

¹ Dispositivos Médicos Implantáveis Ativos necessitam de eletricidade para funcionarem.

1. INTRODUÇÃO

1.1- Contextualização e Formulação do Problema

1.1.1 Células a Combustível e suas Aplicações

A célula a combustível (FC)² é um dispositivo eletroquímico galvânico, que através de reações de oxidação-redução fornece elétrons que realizam trabalho elétrico útil. Como regra geral, esse dispositivo eletroquímico utiliza gás oxigênio (do ar) como agente oxidante³ (comburente) e o gás hidrogênio (proveniente de várias fontes específicas) como agente redutor⁴ (combustível), a reação entre esses gases é uma reação de combustão lenta em que resulta água, calor e energia elétrica[1], [2].

Outra característica diferencial desse dispositivo está relacionada aos reagentes, comburente e combustível, pois, ao contrário das baterias convencionais, nas FC os reagentes são externos ao dispositivo, de tal forma, que os reagentes podem ser fornecidos de forma contínua, o que implica em um tempo de vida útil extremamente prolongado. A seguir, a figura 1 apresenta um esquema de construção de uma FC[1].

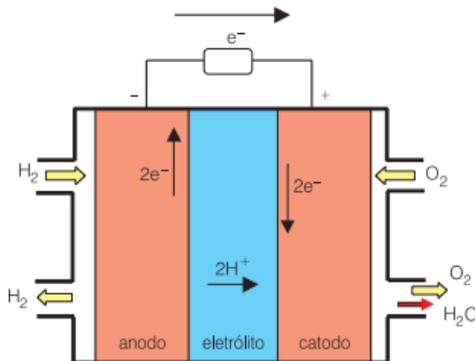


Figura 1- Esquema de uma célula a combustível.

Acesso em maio de 2023: <http://portalbiossistemas.wordpress.com/2012/10/28/o-que-e-celula-a-combustivel/blog-2-2/>

² Célula a combustível, do inglês Fuel Cell, também chamada de Célula de Hidrogênio, quando combinadas em série formam um conjunto denominado de pilha de combustível.

³ Agente oxidante são espécies receptoras de elétrons, tendo em vista que sofrem reação de redução.

⁴ Agentes redutores são espécies químicas doadoras de elétrons, pois sofrem reação de oxidação.

As principais características de uma FC:

- a) não poluente,
- b) baixo índice de falhas,
- c) estrutura modular,
- d) alta eficiência energética.

A FC é uma forte candidata a compor uma matriz energética alternativa[1]–[4], com uma série de aplicações entre elas:

- a) sistemas estacionários de geração de energia elétrica (GD)⁵ – Geração Distribuída - (para aplicação em hospitais, em indústrias, em centros comerciais e residenciais);
- b) sistemas portáteis de geração de energia elétrica (para aplicação em veículos elétricos – carros, motos, caminhões, ônibus e aviões; em baterias para dispositivos eletroeletrônicos portáteis – celulares, *tablets*, *laptops*, filmadoras, *nobreaks*, dispositivos bioeletrônicos e outros)[1-3].

A FC como conversor de energia química em elétrica foi idealizada no século XIX, porém, tendo em vista que a exploração de lenha, carvão e petróleo apresentava resultados crescentes e economicamente satisfatórios, pouca foi a atenção dispensadas às FCs.

1.1.2 Problematização e Justificativa

Devido ao aumento de distúrbios da saúde humana, como diabetes, flutuações da frequência cardíaca, diferentes complicações oculares e auditivas, entre outras, verifica-se um crescente investimento em pesquisas para o desenvolvimento e melhoramento de tecnologias de dispositivos médicos implantáveis e dispositivos médicos vestíveis. Uma das grandes vantagens

⁵ Sistema de Geração de Eletricidade *in locu* dispensando o uso de sistema de transmissão e distribuição.

dessas tecnologias é o fato que elas podem ser utilizadas fora dos centros médicos, uma vez que se integram com o indivíduo[3], [5].

Atualmente, segundo dados do Censo Mundial de Marcapassos e Desfibriladores, cerca de 300 mil brasileiros utilizam marcapassos no país e aproximadamente 49 mil implantes desse tipo são realizados por ano.

Os últimos dados apontam a utilização de 50 a 80 unidades por milhão de habitantes em países subdesenvolvidos, contra 400 a 500 por milhão de habitantes em países desenvolvidos. No Brasil, no ano de 2000, implantaram-se 13.466 unidades, o que passou a conferir a média de 82 aparelhos por milhão de habitantes[6], [7].

A taxa de implante de marcapasso no Brasil é de quatro a cinco vezes mais baixa do que em outros países, inclusive quando comparado com os países latino-americanos. O valor médio do implante de um dispositivo corresponde ao custo de quatro dias de UTI na rede pública, segundo dados do Ministério Público de Contas do Distrito Federal. Se relacionarmos o custo do marcapasso com os anos que ele pode durar, o custo diário fica mais barato que uma aspirina.

Considerando que as baterias que alimentam os dispositivos médicos implantáveis atualmente apresentam tempo de vida útil entre 5 a 7 anos, o que implica em procedimento cirúrgico para troca da bateria. Além de gerar custos com centro cirúrgico e com equipe médica, expõe o paciente a risco cirúrgico[16-17].

Apenas a título de ilustração se um paciente após implante de um marcapasso, apresentar uma sobrevida de 30 anos, significa, que passará, em média, por 5 (cinco) procedimentos cirúrgicos para troca da bateria, cujo gasto médio com cada procedimento oscila entre R\$ 10 mil a R\$ 30 mil reais, sem falar nos riscos cirúrgicos com anestesia e infecção que o paciente fica exposto em cada troca do dispositivo.

Considerando que os DMIA precisam de uma fonte de eletricidade e que atualmente as baterias implantadas em pacientes necessitam de troca entre 5 a 7 anos, a pergunta de pesquisa é: o uso de células a combustível em relação às baterias convencionais nos dispositivos médicos implantáveis é viável e mais eficaz?

Na literatura, são descritos relatos de aplicações dessas células de energia em etilômetros, instrumento de tratamento de feridas e glicosímetros. A integração de células de combustível em DMIA está em fase de pesquisa, porém apresenta um grande potencial e ampla aplicação na medicina de dispositivos implantáveis e vestíveis[7].

A utilização de FC como fonte de eletricidade em DMIA está em fase inicial de testes e os resultados têm sido favoráveis e animadores. Estes estudos estão em fase experimental. Potencialmente apresentam inúmeras vantagens em relação às baterias eletroquímicas convencionais, pois não são descartáveis e apresentam caráter ecossustentável[6]–[8].

Para compor dispositivos médicos implantáveis estão sendo estudadas as FCs que utilizam fluidos corporais como combustível combinados com enzimas ou microrganismos, por isso, são classificadas como células a biocombustível (BFC⁶)[9].

Outro aspecto relevante dessa tecnologia é o impacto econômico na utilização desses dispositivos médicos, já que implicam em menor número de substituições e, conseqüentemente, menor número de procedimentos cirúrgicos por paciente e menor gasto econômico com centro cirúrgico em equipe médica.

No momento que o uso de BFCs em DMIA for uma realidade, estes dispositivos tornar-se-ão autossustentáveis, pois não necessitarão de troca de bateria ou de reagentes externos ao paciente[3], [10].

Vários são os dispositivos classificados como Dispositivos Médicos Implantáveis Ativos (DMIA)[3], [6], são eles:

- Marcapassos cardíacos;
- Cardiodesfibrilador implantável (CDI);
- Ressincronizador cardíaco;
- Desfibriladores;
- Neuroestimuladores;
- Dispositivos de Assistência Ventricular (VADs);
- Implante Cochlear;
- Bombas de infusão;

⁶ Células a Biocombustíveis, do Inglês: BioFuel Cell (BFC).

- Monitores de glicose;
- Bombas de insulina;
- Implantes de retina;
- Micro Sistemas Eletromecânicos (MEMS).

Segundo a OMS⁷, já estão catalogados mais de 8.000 (oito mil) tipos de dispositivos médicos implantáveis disponíveis para uso, tais como: *stents*, marcapassos, cardiodesfibriladores, próteses e órteses, placas e parafusos. Esses dispositivos ou tecidos são inseridos dentro do corpo ou sob a pele. Podem ser constituídos de pele, osso, outros tecidos do corpo e até mesmo metal, plástico ou cerâmica[7], [9].

A maioria destes implantes ou próteses tem por objetivo substituir um membro ou uma parte do corpo. Outros liberam gradativamente medicação, monitoram as funções corporais ou fornecem suporte a órgãos e tecidos.

1.2- Objetivos

1.1.3 Objetivo Geral

Estudar o estado de desenvolvimento tecnológico das células a combustível (FC) e identificar na literatura, através de uma revisão sistemática, se é possível a aplicação de células a combustível em dispositivos médicos implantáveis, tornando-os, dessa forma, autossustentáveis.

1.1.4 Objetivos Específicos

- Definir o que são FC e apontar o atual estágio de desenvolvimento das FC;
- Apresentar os diferentes tipos de células a combustíveis e suas aplicações tecnológicas;

⁷ Organização Mundial da Saúde - : https://www.who.int/medical_devices/publications/mmtf_report/en/

- Avaliar através do estudo de revisão bibliográfica exploratória e sistemática se existem pesquisas e/ou produtos que possibilitem a aplicação das FC nos DMIA, tornando-os autoalimentados e autossustentáveis.

2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 Fenômenos Eletroquímicos

Alguns séculos antes da era cristã, o filósofo Tales de Mileto (625-550 a.C) havia observado que friccionando pedaços de âmbar (uma resina natural) com tecidos de seda, os pedaços de âmbar adquiriam a propriedade de atrair fragmentos de palha. Como o âmbar era conhecido em grego pelo nome de *elektron*, nasceu então a palavra eletricidade[1], [11].

Mais de dois milênios depois, em 1660, Otto von Guericke (1602–1686) inventou a primeira máquina para produzir eletricidade: uma esfera de enxofre dotada de um eixo e um dispositivo mecânico que lhe imprimia um movimento de rotação. Quando friccionada com algum material a esfera tornava-se eletrificada e produzia pequenas faíscas, atraía gotas de água, fragmentos de palha etc. A partir da máquina de von Guericke iniciou-se uma série de investigações sobre cargas elétricas, esse ramo de estudo foi chamado de eletricidade estática[12].

As cargas elétricas geradas por essas máquinas podiam produzir faíscas intensas, suficientes para serem armazenadas em capacitores, então chamados de garrafas de Leiden, todavia, não se conseguia um fluxo contínuo dessas cargas, isto é, uma corrente elétrica. Na segunda metade do século XVIII, Luigi Galvani (1737-1798), professor de anatomia na Universidade de Bolonha (Itália), onde havia se formado em 1759 como médico e filósofo, voltou-se para a aplicação terapêutica da eletricidade, um campo conhecido na época como “eletricidade médica [3], [12]”.

Na década de 1780, dirigiu seus trabalhos sobre o que se chamava de eletricidade animal, termo cunhado pelo médico francês Pierre Bertholon (1741-1800), que juntamente com o italiano Giuseppe Gardini (1740-1816) defendiam uma eletricidade própria dos corpos animais. Em janeiro

de 1781, Galvani trabalhava com uma rã dissecada (figura 2), cujos membros inferiores repousavam sobre a mesa do seu laboratório, junto com alguns equipamentos, entre eles uma máquina eletrostática. Quando um dos seus auxiliares tocou os nervos internos da perna da rã com a ponta de um bisturi, houve uma violenta contração dos músculos da perna do animal morto. Galvani concluiu que tanto a máquina eletrostática, quanto uma garrafa de Leiden poderiam gerar o mesmo efeito[12].

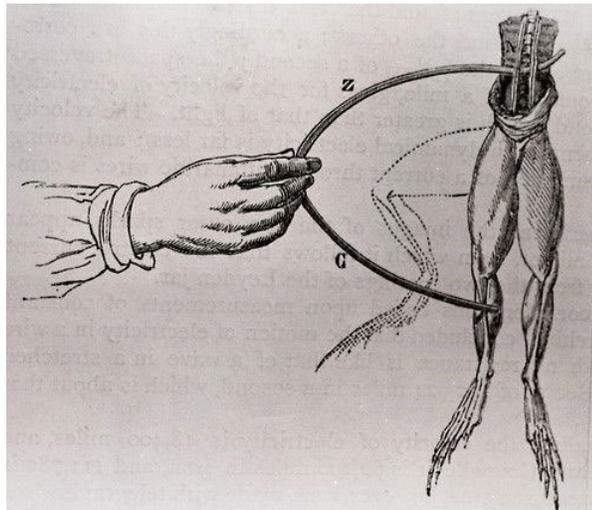


Figura 2- Diagrama da experiência de Luigi Galvani.
Espasmo muscular de uma rã dissecada.

Acesso em 23/05/2023. <http://engineeringhistory.tumblr.com/post/96540039484/diagram-of-luigi-galvanis-experiments-with-animal>

Anos depois, Galvani investigou se as faíscas elétricas produzidas na atmosfera (raios) produziam o mesmo efeito. Através de uma montagem experimental, Galvani observou que durante uma tempestade as pernas dissecadas de uma rã apresentavam contrações associadas a quatro relâmpagos emitidos. Com o objetivo de verificar se a eletricidade presente na atmosfera de um dia calmo também poderia causar as contrações, em setembro de 1786, Galvani pendurou parte do corpo de uma rã dissecada, presa por um gancho metálico, em uma das grades de ferro existentes no balcão de sua casa. Após algum tempo, sem obter resultados, Galvani se aproximou da grade e começou a manipular as partes do corpo da rã. Para sua surpresa, aconteceu um imprevisto: quando

ele pressionou contra a grade de ferro os ganchos metálicos presos nos nervos da rã, uma forte convulsão provocou a contração das pernas do animal morto[3], [12].

Com ligeiras modificações, repetiu as experiências em quartos fechados, em diferentes lugares e condições de tempo, usando diferentes metais. Galvani concluiu que as contrações ocorriam sempre que um semiarco metálico estabelecia contato entre os nervos das pernas dissecadas e os músculos, criando um circuito “similar aquele que ocorre na jarra de Leiden”. Após quase dez anos de pesquisas, as experiências de Galvani foram descritas na monografia *De Viribus Electricitatis in Motu Musculari (Sobre as forças de eletricidade nos movimentos musculares)*, publicada em 1791, editada pelo Instituto de Ciência de Bolonha. Nessa monografia Galvani expôs sua conclusão: a eletricidade detectada tinha origem animal, isto é, os músculos armazenavam eletricidade do mesmo modo que uma jarra de Leiden e os nervos conduziam essa eletricidade [3], [12].

A monografia de Galvani foi amplamente divulgada para os principais centros científicos europeus da época, tendo também chegado às mãos do seu compatriota, Alessandro Giuseppe Anastasio Volta (1745-1827), professor de Física na Universidade de Pávia. A exemplo de outros experimentadores, em 1792 Volta repetiu e confirmou as experiências de Galvani, expressando sua admiração pela grande descoberta da eletricidade animal. Entretanto, à medida que suas pesquisas sobre a questão progrediram nos anos seguintes, Volta aos poucos mudou de ideia e acabou propondo outra explicação para os fenômenos observados. Através de experiências e indagações Volta se deu conta de que a rã era um eletroscópio biológico, extremamente sensível, um “eletrômetro animal” mais sensível que seus próprios instrumentos físicos [3], [12].

Consequentemente, Volta passou a ver o animal mais como um sensor de eletricidade externa do que uma fonte de eletricidade interna (como suposto por Galvani). Gradualmente Volta se deu conta de que um arco bimetálico⁸ era mais efetivo para produzir contrações que um arco monometálico (algo também observado por Galvani, mas não considerado como evidência contra a eletricidade animal). Isto fez com que Volta começasse a considerar a possibilidade de que a

⁸ Dois pedaços de metais diferentes interligados.

eletricidade tivesse uma origem externa e decorresse da diferença dos metais usados para fazer o arco; a rã reagiria a essa eletricidade metálica, como reagia a outras formas de eletricidade artificial externa[23].

Ocorre que um físico suíço, Johann Georg Sulzer (1720-1779), havia realizado uma interessante observação: colocando a língua entre dois discos de metais diferentes (chumbo e prata), quando os discos eram postos em contato, encostando as suas bordas, ele sentia um gosto desagradável e uma sensação amarga. Volta repetiu essas experiências e, indo mais adiante, incluiu em uma delas o seu próprio globo ocular. O resultado foi a sensação de luz quando o contato elétrico foi estabelecido. Esses dados apoiavam a hipótese de Volta de que não era necessário incluir músculos no circuito do fluxo de corrente para excitar a função nervosa [3], [12].

Nos experimentos com a própria língua, Volta observou que a sensação causada pelo arco bimetálico persistia enquanto os metais eram mantidos em contato com os tecidos. Isto fez com que ele pensasse que os metais diferentes eram eles próprios capazes de se comportar como “geradores” de eletricidade (semelhante às máquinas elétricas) em vez de simples condutores. A partir da sua ideia dos contatos metálicos Volta classificou os metais levando em conta suas tendências a gerar eletricidade positiva ou negativa quando em contato recíproco. Apesar de não convencer Galvani, Volta buscou uma evidência decisiva em apoio ao poder dos metais de gerar eletricidade artificial. Após muitas tentativas, ele conseguiu detectar com um eletroscópio a diminuta eletricidade gerada ao se colocar em contato uma lâmina de prata e uma lâmina de zinco [3], [12].

Como consequência lógica, surgiu a ideia de associar pares de metais sob a forma de placas sobrepostas de tal maneira que se tornasse possível a obtenção de uma força eletromotriz de razoável magnitude, comparável à produzida pelas máquinas elétricas. Visando aumentar a força elétrica gerada por um único par bimetálico, ele decidiu empilhar de modo alternado os diversos discos de dois metais diferentes, observou, então, que quando os discos terminais eram do mesmo metal a tensão elétrica desaparecia; e quando os discos terminais eram diferentes, a tensão era

independente do número de pares de discos. Essa descoberta, estudada mais tarde, deu origem às leis de eletrificação por contato[22-23].

Finalmente, considerando a presença de fluidos animais nos experimentos de Galvani, Volta empilhou seus pares de discos metálicos separados por um pedaço de papelão umedecido com água ou, melhor ainda, com solução salina. Notou, então, que as tensões elétricas se somavam; estava inventada a pilha elétrica (Figura 1). Apesar de Volta ter realizado os seus experimentos no segundo semestre de 1799, somente divulgou o seu invento em 20 de março de 1800, através de um comunicado ao presidente da Sociedade Real de Londres, *sir* Joseph Banks (1743-1820), intitulado “Sobre a eletricidade excitada por simples contato de substâncias condutoras de diferentes tipos”, porém o seu trabalho foi publicado no número de setembro de 1800 das *Philosophical Transactions, of the Royal Society of London*, páginas 403 a 431 [3], [12].

Na ocasião ocorreu um fato surpreendente, antes do trabalho de Volta ser publicado, uma outra publicação já fazia referência à pilha de Volta (figura 3), que havia sido usada para decompor, em seus componentes, a água ligeiramente acidulada. *Sir* Banks, mostrou a carta de Volta a alguns conhecidos, entre eles Anthony Carlisle (1768-1840), um cirurgião londrino, que imediatamente passou a informação a um competente cientista amador, William Nicholson (1753-1815), o qual havia fundado sua própria revista, mais conhecida como *Nicholson's Journal*. Imediatamente, Nicholson e Carlisle construíram pilhas usando discos de zinco e moedas de meia-coroa de prata [3], [12].

Eles inseriram fios conectados aos terminais das pilhas em um recipiente contendo água acidulada. Usando fios de cobre, notaram que gás hidrogênio se desprendia sobre um dos fios e que o outro se oxidava. Usando fios de prata ou de ouro, notaram que gás hidrogênio se desprendia sobre um dos eletrodos e gás oxigênio sobre o outro. Nicholson imediatamente anunciou esses resultados no número de julho de 1800 do *Nicholson's Journal*[22-23].



Figura 3- Pilha de Volta apresentada ao imperador Napoleão Bonaparte em 1800.
Acesso em 21 de maio de 2023: <https://museuweg.net/blog/wp-content/uploads/2021/07/Pilha-Voltaica.jpg>

Em 1801, Volta foi convidado a ir a Paris apresentar seu invento e, nesta ocasião, o Imperador Napoleão Bonaparte atribuiu-lhe uma medalha e em sua homenagem mandou doar à Escola Politécnica uma pilha com 600 discos. A partir da pilha de Volta, poucos anos depois, novos elementos químicos foram descobertos por processos eletroquímicos (eletrólise) por Humphry Davy (1778-1829): potássio (K) e sódio (Na) em 1807, cálcio (Ca) e bário (Ba) em 1808.

Em 1812, Davy conseguiu produzir, pela primeira vez, um arco voltaico, usando eletrodos de carvão ligados a uma bateria de muitos elementos. Efetivamente, a invenção da pilha elétrica (Pilha de Volta) - figura 1 - despertou grande interesse, tanto do público leigo como dos cientistas. Assim, Alessandro Volta garantiu o seu lugar de destaque no mundo da ciência e da tecnologia, e os fenômenos eletroquímicos começaram a ser compreendidos e aplicados pela sociedade [3], [12].

2.1.1 Oxigênio

Durante muito tempo o ar foi considerado um elemento químico e só no final do século XVIII reconheceu-se que ele era, na verdade, uma mistura, cujo constituinte ativo é atualmente chamado de gás oxigênio. A descoberta do gás oxigênio teve, historicamente, a contribuição de

três cientistas, são eles: 1) o sueco Carl Wilhelm Scheele (1742-1786), 2) o inglês Joseph Priestley (1733-1804) e 3) o francês Antoine Lavoisier (1743-1794). Com a descoberta desse novo gás, a teoria do flogístico⁹ foi derrubada por Lavoisier e as bases da Química Moderna foram estabelecidas.

O Oxigênio, elemento químico de número atômico 8 e símbolo químico O, pertencente à família 16 (calcogênios) da tabela periódica é o elemento mais abundante da crosta terrestre e dos oceanos, 46,7% e 87%, em massa, respectivamente. Compõe a segunda substância mais abundante na atmosfera, com um teor de 21% em volume. Apresenta 8 prótons no núcleo e assume três formas isotópicas estáveis, são elas: oxigênio-16 (8 prótons e 8 nêutrons), oxigênio-17 (8 prótons e 9 nêutrons) e oxigênio-18 (8 prótons e 10 nêutrons), com abundância isotópica de (99,758%), (0,37%), (0,204%), respectivamente [3], [12].

Na sua configuração eletrônica apresenta 6 elétrons na camada de valência, portanto, quando dois átomos de oxigênio se aproximam formam uma molécula simples diatômica com uma ligação covalente dupla apolar. Nas condições padrão de temperatura e pressão (CPTP: 298 K e 1 atm) o oxigênio molecular é uma substância gasosa, incolor, insípida e inodora.

À temperatura ambiente, a molécula de oxigênio apresenta baixa reatividade, contudo, na presença de substâncias catalisadoras ou de aquecimento, reage com a maioria dos elementos para formar vários compostos; a sua reatividade depende das substâncias correagentes e das condições termodinâmicas e fatores cinéticos. Na baixa atmosfera, sob temperatura ambiente, o oxigênio está presente, principalmente, na forma de moléculas diatômicas, essencial para os organismos vivos [3], [12].

Apresenta densidade levemente superior à do ar. Muito eletronegativo, une-se aos ametais; em condições padrão não reage com o ouro e a platina. Aparece na maioria dos compostos constituintes do solo (silicatos e carbonatos) e das substâncias orgânicas (compostos orgânicos oxigenados). Quando o oxigênio está presente em uma reação química de oxidação-redução e sofre reação de redução (atua como agente oxidante), essa reação é dita reação de combustão e a espécie

⁹ Teoria que tentava explicar a variação de massa observada nos corpos quando passavam por processo de combustão.

química que sofreu oxidação (agente redutor) é chamada de combustível. As reações de combustão podem ser lentas (células a combustível) ou rápidas (fogo) [12].

2.1.2 Hidrogênio

O hidrogênio, símbolo químico H, elemento da primeira família e do primeiro período da tabela periódica, é o elemento mais simples e mais abundante do Universo (estima-se que perfaz 75% da massa e 90% dos átomos universais) [3], [12].

Cada átomo de hidrogênio é formado de um elétron e um próton; na natureza são encontrados átomos de hidrogênio que diferem pelo número de nêutrons, esses átomos são chamados de isótopos. Os isótopos do hidrogênio são: a) prótio (1 próton e 0 nêutron) (abundância de 99,9186%), b) deutério (1 próton e 1 nêutron) (abundância de 0,0184%) e c) trítio (1 próton e 2 nêutrons). Das três formas isotópicas do hidrogênio, apenas o trítio é radioativo.

Do ponto de vista eletrônico, quando os átomos de hidrogênio se aproximam de forma que suas nuvens eletrônicas se interpenetram (*overlap* de orbitais) seus elétrons adquirem estabilidade de ligação, formando uma molécula diatômica de ligação covalente apolar (H_2), que, geralmente está no estado gasoso. Essa substância, somente tem o estado físico alterado, sob baixíssimas temperaturas (inferiores a $-200\text{ }^\circ\text{C}$) e/ou sob elevada pressão (variando de dezenas a centenas de atmosferas) [3], [12].

Alguns cientistas acreditam que o elemento hidrogênio é a fonte de todos os outros elementos químicos, através do processo de fusão nuclear; quando o hidrogênio é atraído por forças gravitacionais das estrelas, ele é convertido (por fusão nuclear) em Hélio (He), sendo esta conversão a fonte da energia solar e das outras estrelas.

A substância hidrogênio ($H_{2(g)}$) tem o maior conteúdo de energia por unidade de massa (120,7 kJ/g) entre os combustíveis conhecidos. Além disso, o gás hidrogênio, quando arrefecido até ao estado líquido, devido a sua baixa massa molecular e densidade, preenche 1/700 do espaço que ocupa quando no estado gasoso[12].

Esta é a razão porque a substância hidrogênio é usada como combustível para a propulsão de naves espaciais, que requerem combustíveis leves, compactos e com um conteúdo de energia elevado.

Quando a substância hidrogênio é queimada com gás oxigênio puro, os únicos produtos da reação são calor e água, portanto, é um combustível limpo, do ponto de vista ambiental, daí o seu relevante papel no novo paradigma energético que a sociedade contemporânea está enfrentando: matriz energética ambientalmente sustentável.

Em condições padrão normais de temperatura e pressão, o gás hidrogênio é um gás incolor, inodoro e insípido. Com uma densidade de 1/14 da densidade do ar, o gás hidrogênio apresenta uma alta efusão e difusão gasosa, exigindo, portanto, um sistema de armazenamento de alta performance.

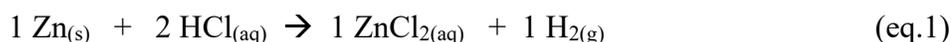
O gás hidrogênio é encontrado em pouca quantidade na atmosfera terrestre (0,5 ppm) em volume. Nas condições terrestres, o elemento hidrogênio, predominantemente, é encontrado na forma combinada, com o oxigênio para formação da água e o carbono para formar metano (CH₄). Já no planeta Saturno, devido às condições termodinâmicas (temperatura e pressão), o gás hidrogênio é encontrado nos estados sólido, líquido e gasoso[12].

Do ponto de vista energético, o hidrogênio não é uma fonte primária de energia, mas, sim, uma forma intermediária, por isso é mais conveniente chamá-lo de vetor energético, já que na Terra o hidrogênio é encontrado, predominantemente, na forma combinada, e para obtê-lo puro é necessário gastar energia de dissociação de uma fonte primária.

2.1.3 A fórmula da água

O químico e físico britânico Henry Cavendish, em 1766, pela primeira vez, isolou e estudou as propriedades físicas de um gás resultante da reação de simples troca (ou de deslocamento simples) de um metal com ácido (eq.1); o gás obtido sob aquecimento e em contato com o ar atmosférico explodia (eq.2), motivo que levou o cientista a chamá-lo de “ar inflamável”[3], [12], [13].

Com o auxílio do químico Joseph Priestley, seu contemporâneo e compatriota, Cavendish observou que após a explosão havia água nas paredes do reator. Juntos investigaram como a água era formada e provaram pela primeira vez que a água era uma substância composta (apresenta mais de um tipo de elemento químico na sua composição). Foi o químico francês Lavoisier quem deu ao “ar inflamável” o nome de hidrogênio, que significa "espírito da água", ou "formador de água", portanto, a água era uma substância composta, formada dos elementos oxigênio e hidrogênio.



2.1.4 Células galvânicas e células eletroquímicas

Eletroquímica é o ramo da Ciência Química que estuda os fenômenos de transferência de elétrons entre diferentes substâncias na interconversão de energia química em energia elétrica e vice-versa[23].

Um sistema eletroquímico, em geral, é constituído por dois eletrodos (condutores eletrônicos) e um eletrólito (condutor iônico) e recebe a denominação de célula unitária, conforme ilustra o Quadro 1 a seguir.

| Condutor Eletrônico | Condutor Iônico | Condutor Eletrônico |
|---------------------|-------------------------|---------------------|
| Metal | Solução eletrolítica | Metal |
| Semicondutor | Sal fundido | Semicondutor |
| Óxido condutor | Óxido | Óxido condutor |
| Polímero condutor | Membrana de intercâmbio | Polímero condutor |

Quadro 1- Esquema de uma célula a combustível.
Fonte: próprio autor.

Em um dos eletrodos (anodo) ocorre uma reação de oxidação, enquanto no outro (catodo) ocorre uma reação de redução. O condutor iônico, ou meio eletrolítico, é responsável por conduzir a corrente elétrica do tipo iônica que ocorre entre os eletrodos [3], [12].

Por outro lado, os elétrons oriundos da reação de oxidação que ocorre no anodo são conduzidos, através do eletrodo-anodo, para o circuito externo realizando o trabalho elétrico útil, ou seja, fornecendo corrente elétrica para um dispositivo elétrico, que após atravessá-lo, os elétrons são conduzidos para o eletrodo-catodo, onde ocorre a redução.

De forma geral, as reações químicas podem ou não ser espontâneas, dependendo da variação de energia de Gibbs (ΔG) associada à reação total de transformação de reagentes em produtos. Os sistemas eletroquímicos podem ser diferenciados uns dos outros pela forma que funcionam.

Quando a reação total de um sistema eletroquímico é espontânea ($\Delta G < 0$), o sistema pode proporcionar trabalho elétrico útil transformando energia química em energia elétrica, sendo denominado célula galvânica. Uma célula galvânica é um sistema eletroquímico que pode gerar energia elétrica útil por meio de uma reação química que ocorre espontaneamente no seu interior. O inverso dessa situação ocorre nas células eletrolíticas, onde a energia fornecida por uma fonte externa, geralmente energia elétrica, é utilizada para provocar uma transformação química não espontânea (reação de eletrólise) ($\Delta G > 0$)[12], [13].

As células galvânicas fornecem uma maneira segura e compacta para o armazenamento de energia elétrica na forma de energia química. E a conversão de energia química em elétrica pode ser feita de forma segura e controlada; ou seja, como uma corrente elétrica gerada por uma diferença de potencial elétrico. Um grande número de reações eletroquímicas pode ser usado em dispositivos práticos, sendo que a escolha é influenciada pela disponibilidade e custo dos materiais, sua estabilidade, temperatura de operação, energia total armazenada por unidade de massa e fatores relativos à segurança [12], [13].

Quando uma espécie química perde elétrons, ela sofre oxidação e é chamada de agente redutor¹⁰; quando uma espécie química recebe elétrons, ela sofre redução e é chamada de agente

¹⁰ Agente redutor, pois ao sofrer oxidação, provoca, necessariamente, a redução de outra espécie química.

oxidante¹¹. Os fenômenos de oxidação-redução são muito comuns na natureza, mas geralmente, os elétrons transferidos não realizam trabalho elétrico útil, já nos dispositivos galvânicos, os elétrons, que são doados pelo agente redutor são utilizados para realizar trabalho elétrico útil (acionar algum dispositivo elétrico) e só depois são recebidos pelo agente oxidante [12], [13].

Depois dos trabalhos de Alessandro Volta outras montagens de pilha foram propostas, entre elas, a pilha de Daniell, construída em 1836, era formada por um anodo (eletrodo de zinco metálico imerso em solução de sulfato de zinco), um catodo (eletrodo de cobre metálico imerso em solução de cobre) que estavam interligados por uma ponte salina (um tubo em forma de U que continha uma solução salina) e por fios metálicos (que saiam dos eletrodos e se ligavam ao dispositivo elétrico que seria colocado em funcionamento) [12], [13].

O funcionamento da pilha de Daniell, pode ser descrito da seguinte forma: no anodo, de cada átomo de zinco (que constitui a placa de zinco), por processo de oxidação, saem 2 elétrons (que são transferidos pelo fio metálico) os quais acionam algum dispositivo elétrico e, em seguida, chegam ao catodo (eletrodo de cobre) e por processo de redução, os íons de cobre da solução são convertidos em átomos de cobre[3], [12].

No processo de oxidação a placa de zinco perde átomos para a solução, ou seja, sofre corrosão, enquanto no eletrodo de cobre, ocorre eletrodeposição, aumento de massa, devido aos íons cobre, que ao se transformarem em átomos de cobre que aderiram à superfície do eletrodo.

Para manter o equilíbrio entre as cargas elétricas nas soluções aquosas, a ponte salina permite o fluxo de cátions e ânions (sem a ponte salina, não há equilíbrio entre o total de cargas elétricas opostas, e o sistema não funciona). O funcionamento da pilha de Daniell tem duração limitada pela quantidade de zinco metálico, que é consumido por oxidação e pela quantidade de íons cobre em solução, que vai diminuindo por redução; a reação global de pilha é o resultado da adição da semirreação de oxidação com a semirreação de redução[3].

Os dispositivos galvânicos ou eletroquímicos não recarregáveis, se tornam descartáveis, uma vez que os reagentes foram consumidos, por isso, são classificados como baterias primárias;

¹¹ Agente oxidante, pois ao sofrer redução, provoca, necessariamente, a oxidação de outra espécie química.

por outro lado, as baterias secundárias são aquelas que podem ser reutilizadas (de centenas e até milhares de vezes para o caso de baterias especialmente projetadas). Como regra geral, um dispositivo galvânico é considerado secundário quando é capaz de suportar 300 ciclos completos de carga e descarga com 80% da sua capacidade[3], [12].

Portanto, as células a combustível são baterias secundárias, com dois diferenciais: a) não apresentam corrosão e nem eletrodeposição nos eletrodos, b) os reagentes são externos ao dispositivo e podem ser fornecidos de forma contínua, tornando esses dispositivos de uso ilimitado[1-3].

2.2 Células a combustível

As células a combustível (FCs) são células galvânicas nas quais a energia de Gibbs de uma reação química é transformada em energia elétrica (por meio da geração de uma corrente elétrica).

Nas FCs os reagentes não estão contidos no interior do sistema, mas sim armazenados externamente, à medida que os reagentes são introduzidos no sistema a corrente elétrica é produzida. O combustível (agente redutor) é oxidado de forma contínua no anodo, enquanto o oxigênio (agente oxidante) é reduzido no catodo[3], [5], [12].

Assim, a reação que ocorre na célula a combustível é uma verdadeira reação de combustão. A circulação de elétrons através do circuito externo permite que se complete a reação e se produza trabalho elétrico útil[5].

As FCs constituem uma nova tecnologia que, após muitos anos de pesquisa e desenvolvimento, está atingindo a fase de comercialização. Esse dispositivo como sistema de conversão de energia foi inventado por *sir* William Grove no século XIX, mais precisamente em 1839[4].

Na época, não havia forças motivadoras para um desenvolvimento significativo dessas células. Já no começo do século XX, a conversão de energia química em energia elétrica tornou-se muito importante devido ao aumento do uso da eletricidade, mas as aplicações práticas das células a combustível apareceram somente nos últimos quarenta anos.

Durante a última década, entretanto, a tendência a uma maior flexibilidade na geração de energia e o crescimento da população mundial contribuíram para o aumento do interesse no desenvolvimento de plantas geradoras de energia de maior potência e descentralizadas. Essas células são dispositivos de conversão de energia limpa e podem ajudar a reduzir as emissões de poluentes na atmosfera[3], [5], [12].

Em 1800, os cientistas britânicos William Nicholson e Anthony Carlisle descreveram o processo de usar a eletricidade (com auxílio da pilha de Volta) para decompor a água (decomposição por eletrólise) em hidrogênio (H_2) e oxigênio (O_2).

A primeira tentativa de fazer a reação inversa, ou seja, reagir gás hidrogênio com gás oxigênio para gerar água e eletricidade, foi realizada, pela primeira vez, em 1801 por Humphrey Davy; mas o precursor das células a combustível foi o advogado e cientista inglês, William Grove (1811-1896), que durante seus experimentos sobre eletrólise da água, imaginou como seria o processo inverso.

Esse dispositivo eletroquímico foi chamado de “Célula de Grove” ou “pilha a gás”, somente, anos depois, os pesquisadores Ludwig Mond e Charles Langer chamaram a “Célula de Grove” de célula a combustível[3], [5].

A pilha de Grove usava um eletrodo de platina imerso em ácido nítrico e um eletrodo de zinco imerso em sulfato de zinco para gerar uma corrente de 12 A e uma tensão de 1,8 V. Grove descobriu que colocando dois eletrodos de platina com um dos lados, de cada eletrodo, imerso num tubo contendo ácido sulfúrico diluído, e os outros dois lados, separadamente, conectados em tubos fechados com oxigênio e hidrogênio, uma corrente contínua circularia entre os eletrodos[3].

À medida que o sistema gerava corrente elétrica, Grove, observou que os tubos isolados e fechados produziam água. Ele construiu uma fonte de energia usando vinte e seis células em série e foi o primeiro a notar e explicitar a dificuldade de produzir altas densidades de corrente elétrica (intensidade corrente elétrica por área de eletrodo) em uma pilha a combustível.

Em 1889 o químico Ludwig Mond, que dedicou a maior parte de sua carreira desenvolvendo tecnologias para a indústria química tal como o refinamento de níquel, juntamente com o assistente

Carl Langer, descreveram suas experiências com células a combustível. Em uma das suas experiências produziu uma corrente elétrica de 6 A, densidade de corrente de 2,8 a 3,5 mA/cm² – numa pequena área de eletrodo de 700 cm² produzindo uma tensão de 0,73 V[3], [5].

A célula a combustível de Mond e Langer usava 0,35 g de finos eletrodos de platina porosos e um eletrólito de ácido sulfúrico. Eles observaram dificuldades utilizando eletrólitos líquidos, pois somente obtinham sucesso utilizando eletrólitos sólidos. Já o cientista e fundador da físico-química, Friedrich Wilhelm Ostwald, contribuiu com muitas teorias para o entendimento das células a combustível.

Em 1893, ele determinou experimentalmente as funções dos vários componentes de uma célula a combustível: eletrodos, eletrólito, agentes de oxidação e redução, ânions e cátions.

William Grove especulava que as reações que ocorriam na sua bateria de gás ocorriam nos pontos de contato entre eletrodos, gás e eletrólito, mas não sabia explicar além disso. Já Ostwald, que desenvolveu a relação entre as propriedades físicas e químicas, resolveu a incógnita do funcionamento da célula a combustível de Grove[5], [12].

Sua pesquisa sobre o funcionamento químico das células foi a base de trabalho para as pesquisas sobre célula a combustível nos anos seguintes por outros pesquisadores.

A primeira célula a combustível bem sucedida aconteceu devido às descobertas do engenheiro Francis Bacon em 1932. Porém, devido a problemas técnicos, adiou-se a sua realização até 1959, quando foi finalmente concluída, por Harry Karl Ihrig.

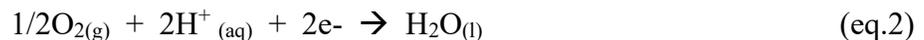
Nesse mesmo período, a NASA – Agência Espacial Americana - precisou pensar em geradores de eletricidade para missões espaciais. O projeto Apollo e as missões espaciais Shuttle fizeram uso das células de combustível. Este foi o pontapé necessário para que esta tecnologia começasse a ser estudada e desenvolvida no mundo[3], [5], [12].

As células a combustível são dispositivos eletroquímicos galvânicos, portanto são formados por condutores eletrônicos (anodo e catodo) que estão separados por um condutor iônico (membrana eletrolítica). A conversão de energia química em elétrica ocorre por meio de semirreação de oxidação no anodo e semirreação de redução no catodo[3], [12].

Para o funcionamento das células a combustível (FC) é necessário a presença de catalisadores (substância química que acelera a velocidade de uma reação, nesse caso, geralmente, platina ou níquel, porém não é consumida quimicamente) para aumentar a eficiência do processo; nas FCs os processos de catálise são: a) processo de catálise anódica – que ocorre no polo negativo (ânodo), onde o gás hidrogênio (H₂) é distribuído através de canais de fluxo, sobre a superfície do catalisador que recobre o condutor iônico, a molécula de hidrogênio é decomposta em dois prótons e dois elétrons:



Os elétrons são conduzidos ao circuito externo, na forma de corrente elétrica contínua, enquanto os prótons, íons com carga elétrica positiva, atravessam a membrana iônica (de permeabilidade, apenas, protônica) em direção ao cátodo; b) processo de catálise catódica - ocorre no cátodo, onde a ligação covalente dupla da molécula de oxigênio é desfeita homoliticamente, ou seja, os elétrons da ligação são separados igualmente para cada átomo, gerando dois átomos de oxigênio, altamente reativos, que ao receberem os elétrons do circuito externo são reduzidos a ânions de oxigênio (O²⁻) divalentes, reagem com os prótons, provenientes da membrana iônica, formando moléculas de água:



Além da transferência de elétrons a reação libera uma certa quantidade de calor, uma vez que esse mecanismo é exotérmico (variação de entalpia menor que zero, $\Delta H < 0$). A circulação de elétrons através do circuito externo (corrente elétrica) permite a realização de trabalho elétrico útil.

Do ponto de vista termodinâmico, a variação de energia de Gibbs (ΔG°) de uma reação de redução-oxidação (redox) relaciona-se com a diferença de potencial da célula (ΔE°):

$$\Delta G^\circ = -nF\Delta E^\circ \quad (\text{eq.3})$$

Sendo n o número de elétrons envolvidos na reação, F a constante de Faraday e ΔE° o potencial termodinâmico de equilíbrio (na ausência de fluxo de corrente); para reagentes e produtos em seus estados-padrão. Para a reação global:



a 25 °C, o ΔG° é igual a -237 kJ/mol. Portanto, o potencial termodinâmico de equilíbrio da célula a combustível (para reagentes e produtos em seus estados-padrão) é:

$$\Delta E^\circ = -\Delta G^\circ / nF \quad (\text{eq. 5})$$

valor que corresponde à diferença dos potenciais de equilíbrio do catodo (E°_C) e do anodo (E°_A):

$$\Delta E^\circ = E^\circ_C - E^\circ_A \quad (\text{eq. 6})$$

A voltagem da célula a combustível corresponde à diferença de potencial dos eletrodos (catodo e anodo). Essa voltagem, em condições de circuito aberto, é igual ao valor do potencial termodinâmico de equilíbrio. Quando circula uma corrente, o sistema realiza trabalho elétrico e a voltagem da célula a combustível desvia-se do potencial de equilíbrio[3], [12].

Esse desvio em relação ao valor de equilíbrio é denominado sobrepotencial. Uma das causas do aparecimento do sobrepotencial é a velocidade finita das reações eletroquímicas que ocorrem nos eletrodos; em outras palavras, as reações eletroquímicas levam um certo tempo para ocorrer, não são instantâneas. Em meio ácido, a contribuição ao sobrepotencial associada à cinética das reações é mais importante no catodo, devido à cinética muito lenta da reação de redução de oxigênio.

Desvios adicionais são produzidos pela resistência interna do sistema (principalmente devida à resistência do eletrólito, dos eletrodos e dos contatos elétricos) e pela velocidade finita do transporte das espécies reagentes (combustível e oxidante) no interior da célula. À medida que os potenciais dos eletrodos são afetados pela velocidade finita das reações, pelos componentes resistivos do sistema e pela velocidade finita do transporte de massa, a voltagem da célula a combustível desvia-se do valor ideal e diminui com o aumento da corrente [3], [12].

Na geração termoelétrica, um combustível é simplesmente queimado para produzir calor, o qual é usado para gerar o vapor que movimenta as turbinas que acionam os geradores elétricos. A eficiência global da conversão de energia química em trabalho foi melhorada até alcançar valores próximos a 35%, mas não se esperam melhorias significativas nesse processo. A porcentagem de eficiência teórica das turbinas a vapor e de dispositivos similares é intrinsecamente limitada pela natureza do processo e pode ser calculada pela expressão [3], [12]:

$$\varepsilon(\%) \leq (T_1 - T_2) / T_1 \quad (\text{eq. 7})$$

onde T_1 é a temperatura (em kelvin) do vapor que entra na turbina e T_2 a temperatura do vapor que sai da turbina. Na prática, T_1 e T_2 são aproximadamente 800 K e 400 K, respectivamente. Portanto, a eficiência teórica máxima esperada é próxima a 50%.

Efeitos no transporte de calor e atritos mecânicos resultam em um valor de eficiência prática muito menor. Em contraste, as células a combustível são muito mais eficientes, na conversão em trabalho, da energia liberada na reação de combustão, porque não são dispositivos regidos pela eficiência termodinâmica de Carnot.

A energia total liberada em uma reação química e o trabalho útil máximo que pode ser obtido relacionam-se à variação da entalpia (ΔH) e à variação de energia de Gibbs da reação (ΔG), respectivamente: ΔH = energia total liberada e ΔG = trabalho útil máximo [3], [12].

A fração da energia química dos reagentes que é transformada em energia elétrica está dada pela relação: ε = (energia disponível para realizar trabalho) / (energia total liberada) [1-3].

Ou seja, a eficiência termodinâmica de conversão eletroquímica é:

$$\varepsilon_T(\%) = (\Delta G / \Delta H) \times 100\% \quad (\text{eq. 8})$$

para a célula a combustível H_2/O_2 tomada como exemplo a 25 °C, e considerando a formação de água líquida, $\Delta H^\circ = -286$ kJ/mol, o que resulta em $\varepsilon_T(\%) = 83\%$.

Nas situações práticas, quando circula corrente, a voltagem da célula a combustível é menor que o potencial de equilíbrio termodinâmico teórico (1,23 V), oriundo da diferença de potencial padrão de redução do oxigênio em relação ao hidrogênio. Em condições de operação, a voltagem da célula a combustível se aproxima de 0,7 V, o que se traduz em uma eficiência prática ao redor de 50% [3], [12].

Embora a alta eficiência das células a combustível seja uma vantagem marcante em relação a outras formas de transformar energia química em energia elétrica, é importante salientar outros aspectos positivos das células a combustível. O resultado do funcionamento da célula é a geração de eletricidade, água como produto e calor gerado pela dissipação do sistema.

Em muitos sistemas, o calor gerado também pode ser aproveitado (a utilização simultânea da eletricidade e do calor produzidos pela célula é denominado cogeração). Ou seja, as células a combustível são dispositivos geradores de energia eficientes e essencialmente não poluentes.

Elas podem ser classificadas conforme a temperatura de trabalho ou conforme a natureza química do condutor iônico – eletrólito (classificação mais comum). A seguir o quadro 2 apresenta as principais características das células a combustível[5], [12].

Quadro 2- Classificação e principais características das Células a Combustível

| Classificação das células | | Sigla da célula (em inglês) | Eletrólito (Espécie que transporta a carga) | Temperatura de operação / °C |
|---------------------------|--------------------------|--------------------------------|---|------------------------------|
| Quanto à temperatura | Quanto ao eletrólito | | | |
| Baixa temperatura | Ácido Fosfórico | PAFC | Próton (H ⁺) | 160 a 220 |
| | Alcalina | AFC | Hidroxila (OH ⁻) | < 100 |
| | Eletrólito polimérico | PEFC | Polímero Nafion®(H ⁺) | 23 a 120 |
| | Metanol direto | DMFC) | Polímero Nafion®(H ⁺) | 60 a 120 |
| Alta temperatura | Óxido sólido | SOFC | Zirconia ZrO ₂ (O ₂ ⁻) | 800 a 1000 |
| | Carbonato fundido | MCFC | Li ₂ CO ₃ / K ₂ CO ₃ (CO ₂ -3) | 600 a 800 |
| | Cerâmica protônica | PCFC | Próton (H ⁺) | 700 |

Portanto, podem ser instaladas sem prejuízo ambiental em regiões com alta densidade populacional, evitando-se o alto custo de instalação de redes de transmissão em longas distâncias. Além disso, as células a combustível utilizam poucas partes móveis e, conseqüentemente, produzem também menor poluição sonora [3], [12].

Somente nas primeiras décadas do século XX, a obtenção de energia elétrica a partir de processos eletroquímicos se tornou muito importante, devido ao aumento no consumo de eletricidade (industrial, comercial e residencial) e o aumento crescente do uso de dispositivos elétricos.

Mais recentemente, a crescente preocupação com o impacto ambiental negativo, resultante da utilização de combustíveis fósseis¹² para a geração de energia de propulsão (em veículos) e elétrica, situação que acabou impulsionando, de forma crescente, nos últimos 20 anos, investimentos bilionários em tecnologias de desenvolvimento e aperfeiçoamento de FC, tanto de alta potência, como de baixa potência[3], [12].

As aplicações práticas das FCs só começaram a ser cogitadas na década de 50, impulsionadas pelo programa espacial americano. As figuras 5 e 6 apresentam fotos das primeiras células a combustível utilizadas na Missão Espacial Gemini e Missão Espacial Apollo da Nasa entre as décadas de 50 a 70.

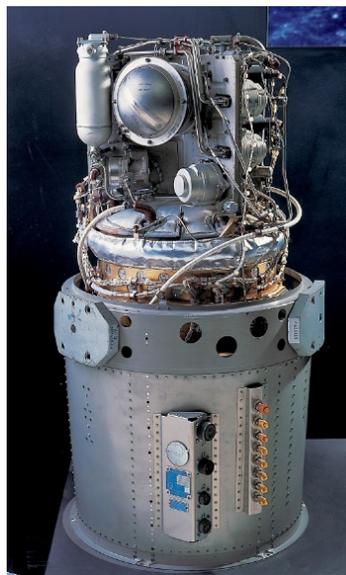


Figura 4- FC - Missão Apollo – Nasa
Acesso em 21/05/2023:

<https://ids.si.edu/ids/deliveryService?id=NASM-99-15155.01&max=900>

¹² A queima de combustíveis fósseis gera óxidos de carbono e enxofre que são substâncias poluentes responsáveis, por exemplo, pelo efeito estufa e a chuva ácida.

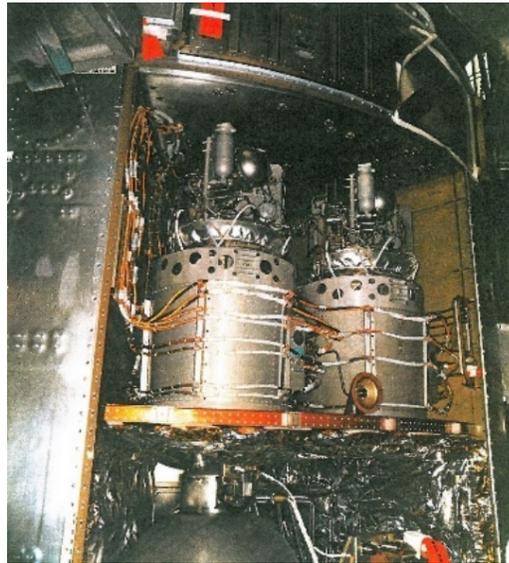


Figura 5 - FC sendo colocadas na Missão Apollo 13 – Nasa
Acesso em 21/05/2023:
https://c1.staticflickr.com/9/8594/16222421434_8a22ef97d6_b.jpg

Durante as décadas de 1980 e 1990, fatores como: a) explosão demográfica mundial; b) crescimento da demanda energética global; c) diminuição crescente das reservas de petróleo; d) economia do petróleo atrelada a fatores geográficos, econômicos, sociais e religiosos; e) a necessidade de maior flexibilidade e distribuição na geração de energia, tornaram a tecnologia de FC uma solução ambiental e economicamente promissora.

Essa tecnologia pode ajudar a reduzir as emissões de poluentes na atmosfera, os chamados gases de efeito estufa (GEE), implicando em diminuição dos impactos ambientais resultantes[5], [14].

A expectativa é que até 2050 a matriz de hidrogênio possa se tornar economicamente viável para a substituição da matriz fóssil, sendo que o principal dispositivo desta transição energética serão as FC.

Grandes são os esforços para baratear e viabilizar a expansão de instalação de pequenas unidades geradoras de eletricidade (GD – geração distribuída) para aplicações estacionárias comerciais, hospitalares e residenciais, a preços competitivos.

Atualmente se verifica um cenário de transição energética global onde se busca alcançar uma matriz energética econômica e ambientalmente viável capaz de substituir a matriz fóssil e, até o presente momento, o principal vetor desta transição energética global é o hidrogênio.

Com isso busca-se uma grande mudança no paradigma do sistema de GD de energia elétrica a nível global. Já para as aplicações em propulsão veicular, as expectativas são enormes, pois, se essa tecnologia se tornar economicamente competitiva, portanto, comercializável, as novas gerações de veículos serão alimentadas por gás hidrogênio ou por combustíveis que possam gerar fornecer gás hidrogênio (álcool da cana-de-açúcar, gás natural, metanol, água e outros). Com essa tecnologia em ação, trocar-se-á milhares de toneladas-ano de óxidos de carbono (CO_2 e CO) e óxidos de enxofre (SO_2 e SO_3) poluentes resultantes da queima dos combustíveis fósseis, por vapor d'água (H_2O), resíduo das células a combustível, uma solução ecologicamente correta e necessária[14].

Pelas características acima mencionadas, essa tecnologia é apontada como revolucionária e acredita-se que irá modificar radicalmente a forma como é gerada e consumida a energia elétrica, principalmente, através do conceito de geração distribuída (GD): que é a geração de energia através de pequenas unidades modulares instaladas no próprio local de consumo, sem a necessidade de caríssimas redes de transmissão e distribuição.

A seguir, estão descritos os principais tipos de células a combustível:

2.2.1 Células a combustível de ácido fosfórico

Células a combustível de ácido fosfórico, PAFC (do inglês - *Phosphoric Acid Fuel Cell*), o eletrólito é o ácido fosfórico concentrado¹³ (90-100% m/m) líquido. Constituem a primeira geração de FCs modernas, quando comparadas a outros tipos de células, a PAFC é a que se encontra em

¹³ m/m relação de título massa de soluto em massa da solução.

estado mais avançado de desenvolvimento. Essas células geram eletricidade com eficiência de 36% a 42%, em alguns casos, até 45%. Podem gerar eletricidade na escala megawatts[2], [12], [13].

Podem atingir, aproximadamente, 85% de eficiência quando há cogeração, aproveitando-se a energia térmica (calor) para gerar mais energia elétrica ou utilizá-la para aquecimento.

Como vantagens da tecnologia de PAFCs tem-se: a) são mais tolerantes ao dióxido de carbono, b) operam em temperatura baixa, porém em temperatura maior que outras células de temperatura baixa (PEFC e AFC), assim, produzem mais calor de exaustão que pode ser utilizado em aplicações de cogeração e c) apresentam um eletrólito de características estáveis, com baixa volatilidade mesmo operando em temperatura relativamente alta (de 200 °C).

As PAFCs apresentam como, principais, desvantagens: a) utilização de platina (catalisador caro) e com baixa tolerância à monóxido de carbono e compostos sulfurosos; b) baixa densidade de corrente, portanto, de potência (quando comparada com outras FCs); c) geralmente tem tamanho e peso grandes; d) utilizam um eletrólito líquido, corrosivo em temperaturas moderadas, que apresenta volatilidade e problemas com vazamento de líquido; e) não reformam internamente combustíveis e f) devem ser pré-aquecidas para entrar em funcionamento [2], [12], [13].

As pesquisas sobre esta tecnologia nos últimos 20 anos mostram que ela é indicada para aplicações estacionárias. PAFCs já estão disponíveis comercialmente. Até o final de 2018, mais de 300 unidades de PAFC já foram instaladas pelo mundo (em hospitais, casas de repouso, hotéis, edifícios comerciais, escolas, terminais de aeroporto, aterros sanitários e plantas de tratamento de água, entre outros), segundo de acordo com a Fuel Cell and Hydrogen Energy Association (FCHEA).

Em 1996, a UTC Fuel Cells, fabricante de células a combustível para a NASA, foi a primeira a disponibilizar comercialmente uma célula PAFC. A potência dessas células é de 200 kW a 20 MW quando instaladas em paralelo. A durabilidade está em torno de 40 mil horas com uma pequena queda de eficiência dos eletrodos no decorrer do tempo [2], [12], [13].

2.2.2 Células a combustível alcalina

Célula a combustível alcalina, ou *AFC* (*Alkaline Fuel Cell*), foram desenvolvidas pela primeira vez na década de 1960 pelo pesquisador britânico Francis Bacon. Desde então, as AFCs foram amplamente estudadas e desenvolvidas para uma variedade de aplicações, incluindo a geração de energia estacionária e móvel, bem como a produção de hidrogênio[1-3].

As AFCs são frequentemente utilizadas em aplicações estacionárias, como geradores de energia para residências e edifícios comerciais, onde a eficiência energética e a longa vida útil são importantes. As AFCs também estão sendo exploradas para aplicações móveis, como em veículos elétricos de célula de combustível, devido à sua alta eficiência e baixa emissão de poluentes.

Além disso, as AFCs têm sido usadas em aplicações espaciais, como em satélites e ônibus espaciais, devido à sua capacidade de operar em temperaturas extremas e condições de baixa pressão. No entanto, as AFCs ainda são relativamente caras em comparação com outras tecnologias de célula de combustível, o que limita sua adoção em larga escala em algumas aplicações [2], [12], [13].

2.2.3 Células a combustível de eletrólito polimérico

Células a combustível de eletrólito polimérico ou *PEFC*¹⁴ (*polymer electrolyte fuel cell*), caracteristicamente, formadas por um eletrólito sólido de natureza polimérica com permeabilidade protônica (H^+), o Nafion® (desenvolvido pela E.I. DuPont). Foram criadas na década de 1960, porém, só foram comercializadas na década de 1990. Tem aplicação em veículos automotivos, sistemas de geração estacionária e dispositivos portáteis[5], [12].

¹⁴ Essas células também podem ser chamadas de PEMFC = Próton Exchange Membrane Fuel Cell (Célula a combustível de membrana de troca protônica) ou eletrólido sólido de polímero.

Apresentam alta eficiência, baixa emissão de poluentes e trabalham entre 60 a 80 °C. Possuem uma membrana de Nafion® - polímero fluorado (ácido orgânico poli-perfluorosulfônico) - que contém grupos sulfônicos fixados na cadeia polimérica. É quimicamente inerte em meios oxidantes ou redutores, não apresenta condutividade eletrônica, porém elevada condutividade iônica - transporte de prótons (H^+). As PEFCs geralmente operam a temperaturas entre 85 °C e 105 °C [5], [12].

Com a evolução nas membranas poliméricas de troca protônica, a densidade de potência da PEFC aumentou, gerando inúmeras aplicações, entre elas : a) espacial; b) militar; c) em veículos elétricos (carros, ônibus e motos); d) na geração estacionária de energia elétrica (para residências, hospitais, comércios e indústrias); e) na geração portátil de energia elétrica para equipamentos eletrônicos (celulares, laptops, filmadoras); f) combustíveis alternativos (através do uso dos reformadores é possível utilizar combustíveis com maior densidade de energia, que o hidrogênio, como a gasolina, o metanol, o etanol, o gás natural e o gás liquefeito de petróleo) [5], [12].

Algumas desvantagens das PEFCs são: a) alto custo da membrana de troca protônica e os catalisadores de platina; b) pureza do hidrogênio combustível (baixa tolerância dos catalisadores de platina com óxidos de carbono e outras impurezas); c) armazenamento de hidrogênio pressurizado em cilindros ou utilização de reformadores (elevação nos custos); d) autonomia do hidrogênio (devido à baixa densidade, em volume, de potência do hidrogênio, é difícil armazenar hidrogênio suficiente para que os veículos elétricos percorram a mesma distância dos carros de combustão interna).

Historicamente a tecnologia PEFC foi desenvolvida pela General Electric (GE) nos anos 50 e foi utilizada pela NASA para fornecer energia para as naves espaciais durante as primeiras missões do Projeto Mercury, no entanto, os voos para a Lua que seriam realizados pelo projeto Apollo necessitavam de uma fonte de energia com duração maior [5], [12].

O principal objetivo do projeto Gemini, era testar equipamentos e procedimentos para o projeto Apollo e as missões que durassem mais de 14 dias (pois, incluíam testes operacionais com células a combustível). As primeiras células a combustível propostas pela GE apresentavam várias

dificuldades técnicas (entre elas: contaminação interna e vazamento de oxigênio), por isso, as aeronaves Gemini 1, 2, 3 e 4 utilizaram baterias elétricas convencionais.

A GE redesenhou a sua PEFC, e um novo modelo foi proposto, atendendo as necessidades da Gemini 5 e serviu adequadamente para os outros voos das Gemini 6 e 7. Apesar do bom desempenho da tecnologia PEFC, as missões Apollo e Space Shuttle utilizaram as FCs alcalinas. Em 1959, Thomas Grubb e Leonard Niedrach, pesquisadores da GE, idealizaram o uso de membranas orgânicas, de troca catiônica, para utilização em células a combustível, foi o início das pesquisas em células PEFC [5], [12].

Em 1969, a segunda geração das células PEFC da GE eram constituídas por um módulo de 350 W, que fornecia energia para o satélite artificial Biosatellite, utilizando o Nafion®, fabricado pela Du Pont. Com os avanços nas tecnologias de eletrólito polimérico da Du Pont, o Nafion® 120, o tempo de vida útil de PEFC aumentou significativamente, chegando a 50 mil horas. Atualmente a potência obtida uma PEFC é de 400 kW [5], [12].

2.2.4 Células a combustível de metanol direto

Célula a combustível de metanol direto, ou *DMFC (Direct Methanol Fuel Cell)*, criada na década de 1990, essas células utilizam as membranas poliméricas de troca protônica, similar à tecnologia PEFC, diferenciando-se pelo fato de utilizar metanol diretamente no anodo, sem a necessidade de reforma de combustível, uma vez que o metanol, em contato, com o eletrodo anódico, é convertido em dióxido de carbono e hidrogênio, este, por sua vez, é transformado em prótons e elétrons, apresentando, a partir daí um funcionamento similar às células PEFC. Essas células operam numa temperatura de 120 °C a 130 °C, que é um pouco maior que a temperatura das células PEFCs e atinge uma eficiência de 40%, aproximadamente[2], [12].

As vantagens das DMFC são: a) armazenamento e manuseio mais fáceis do combustível; b) menor necessidade de infraestrutura; c) funcionamento em temperatura ambiente (aplicações

portáteis); d) utilização de combustível diferente do hidrogênio (sem a necessidade de processo de reforma de combustível).

Por outro lado, algumas desvantagens dessa tecnologia são: a) baixa temperatura de trabalho (implica em maior quantidade de platina, em relação à PEFC, para a conversão do metanol, o que afeta o custo do processo); b) maior quantidade de catalisador (devido à baixa temperatura, produção de hidrogênio fica comprometida); c) baixa eficiência, quando comparada com outras FCs; d) custo elevado; f) dependência do combustível metanol; g) segurança - armazenamento e manuseio do metanol.

Em resumo, embora a DMFC apresente algumas vantagens interessantes, como a facilidade de manuseio do combustível, baixa emissão de poluentes e operação em temperatura ambiente, ela também enfrenta desafios significativos, como baixa eficiência, alto custo e dependência do combustível [2], [12].

2.2.5 Células a combustível de etanol direto

Célula a combustível de etanol direto, ou *DEFC (Direct Ethanol Fuel Cell)*, essa célula está em fase de desenvolvimento, utiliza as tecnologias das células de membrana de troca protônica (PEFC), óxido sólido (SOFC) e carbonato fundido (MCFC). Com funcionamento similar às células de metanol direto (DMFC), o etanol em contato com o eletrodo produz hidrogênio e dióxido de carbono [2], [12].

A quebra da ligação covalente carbono-carbono requer energia considerável, exigindo maior temperatura de trabalho e maior eficiência do catalisador, isso afeta os custos e a eficiência do processo de conversão. Mesmo assim, resultados preliminares já obtidos com catalisadores têm sido bastante encorajadores.

Uma outra opção para a utilização do etanol nas células a combustível, está no processo de reforma a vapor de combustível. As células de óxido sólido e carbonato fundido apresentaram desempenho técnico e econômico viáveis. Estudos demonstram que o etanol tem maior densidade

de energia que o metano (principal componente do gás natural, 90% v/v)¹⁵, isso se deve ao maior número de átomos de hidrogênio produzidos pelo processo de reforma a vapor do etanol quando comparado ao metano [2], [12].

No Brasil, várias indústrias e institutos de pesquisa, com incentivo governamentais, estão trabalhando para desenvolver tecnologia de célula a combustível que utilizem o etanol de forma direta ou por reforma a vapor, para que se possa aproveitar o potencial canavieiro e a rede de distribuição de etanol do país, com isso sistemas de geração de energia elétrica com células a combustível a partir de etanol teriam um mercado garantido e promissor [2], [12].

2.2.6 Células a combustível de óxido sólido

Células a combustível de óxido sólido, ou *SOFC (Solid Oxide Fuel Cell)*, criadas na década de 1950, porém, somente a partir da década de 1980 começou a receber mais atenção em pesquisa. O eletrólito é um óxido sólido condutor de íons. Usualmente, é utilizado um material cerâmico a base de zircônia (ZrO_2) ou um óxido misto contendo 90% de ZrO_2 e 10% de Y_2O_3 (íttria) [2], [12].

As SOFC operam a temperaturas na ordem de 800 °C a 1.000 °C. A eficiência de operação pode alcançar 60% e 85% com cogeração de energia e potência de saída de até 60 MW que opera na Coréia do Sul que fornece energia para uma usina de energia elétrica [2], [12].

Essa tecnologia é altamente promissora, pois, pode ser utilizada em grandes aplicações de alta potência (em indústrias e em estações de geração de eletricidade para centros comerciais, hospitalares e residenciais). Alguns fabricantes veem o uso das células SOFC também em veículos automotores e estão desenvolvendo unidades de potência auxiliares (APU) com esse tipo de célula [2], [12].

¹⁵ Relação de título volume do soluto pelo volume da solução.

2.2.7 Células a combustível de carbonato fundido

Célula a combustível de carbonato fundido, ou *MCFC (molten carbonate fuel cell)*, desenvolvidas na década de 1960, porém, produzida em escala comercial somente a partir de 1990. Nesse tipo de célula o eletrólito é um sal: a) (carbonato de sódio) (NaCO_3); ou b) carbonatos de lítio (Li_2CO_3) ou c) carbonato de potássio (K_2CO_3) ou a combinação desses misturados numa matriz de aluminato de lítio (LiAlO_2) [2], [12].

A temperatura de operação (600 °C a 800 °C) é necessária para aumentar a condutividade iônica da solução salina líquida. Quando aquecido a uma temperatura igual ou superior a 650 °C, os sais se fundem (estado físico líquido) e geram íons carbonato que fluem do catodo para o anodo (diferentemente das PAFC e PEFC onde os íons (H^+) fluem do anodo para o catodo), onde combinam com o hidrogênio para produzir água, dióxido de carbono e elétrons.

As células MCFC podem atingir uma eficiência elétrica de até 60%, podendo atingir uma eficiência térmica total de 85% por cogeração, essas células, quando colocadas em série podem gerar centenas de megawatts de potência [2], [12].

A alta temperatura de trabalho, permite que essas células possam reformar internamente combustíveis (gás natural, gasolina, metanol, propano, gás de aterro sanitário, diesel marinho e produtos simulados da gaseificação do carvão) para produzir (internamente) hidrogênio, isso reduz os custos [2], [12].

Células de carbonato fundido centenas de quilowatts. Unidades demonstrativas com até 2 MW estão sendo utilizadas no Japão e Itália, na geração estacionária de energia elétrica.

Algumas vantagens dessas células são: a) reforma interna e espontânea de combustível (pode-se utilizar uma grande variedade de combustíveis); b) grande eficiência térmica em cogeração de energia; c) cinética reacional elevada (consequência da alta temperatura de trabalho); d) não precisam de materiais nobres como catalisador; e) potência de saída elevada (podem gerar megawatts de potência).

Algumas desvantagens dessas células são: a) processo de corrosão dos eletrodos (aumentado, significativamente, pela temperatura de trabalho); b) baixa tolerância para óxidos de enxofre; c) vazamento (eletrólito líquido, requer manutenção); d) pré-aquecimento (demanda um certo tempo para entrar em funcionamento com estabilidade) [2], [12].

2.2.8 Células a combustível de zinco-ar

Célula a combustível de zinco-ar, ou *ZAFC (Zinc Air Fuel Cell)*, nessa célula, existe um eletrodo de difusão de gás (GDE – Gas Diffusion Electrode), que é uma membrana que permite a passagem de íons hidroxila (OH^-), provenientes da conversão do oxigênio do ar, no catodo; quando os íons hidroxila chegam no anodo, que é formado de zinco, reagem produzindo óxido de zinco[2].

Esse processo gera elétrons que são disponibilizados para o circuito elétrico externo. Quando uma série de células ZAFC são conectadas, o potencial elétrico combinado das mesmas, pode ser usado como fonte de energia elétrica. Esse processo eletroquímico é muito similar ao de uma célula tipo PEFC, mas o reabastecimento de combustível é muito diferente e se assemelha aos acumuladores elétricos (baterias de carro) [2], [12].

Quando o zinco do anodo é totalmente consumido o sistema é conectado à rede elétrica e o óxido de zinco é convertido em zinco puro e oxigênio; o sucesso dessa célula, está no fato do processo de reversão gastar apenas alguns minutos (5 minutos em média), assim o tempo de recarga não é um problema neste sistema. Atualmente a maior potência produzida é de 1 kW, em laboratório [2], [12].

Apesar desses desafios, as ZAFCs têm potencial para serem uma solução de armazenamento de energia limpa, segura e econômica, especialmente para aplicações estacionárias em larga escala. Várias empresas e instituições de pesquisa estão trabalhando em soluções para melhorar o desempenho e a viabilidade das ZAFC's [2], [12].

2.2.9 Célula a combustível de cerâmica protônica

Célula a combustível de Cerâmica Protônica, ou *PCFC (Protoni Ceramic Fuel Cell)*, desenvolvidas na década de 1990, como uma alternativa às células a combustível convencionais, que usam eletrólitos líquidos ou sólidos. As PCFCs usam um eletrólito cerâmico à base de óxido de bário (BaO) dopado com zircônia (ZrO₂) e um catalisador de platina (Pt) para facilitar a reação de oxidação do combustível. Esse novo tipo de célula a combustível está baseado em um eletrólito cerâmico (sólido), que apresenta uma alta condutividade protônica a elevadas temperaturas [2], [12].

A elevada temperatura de operação é necessária para alcançar a alta eficiência elétrica. As células PCFCs oxidam combustíveis fósseis diretamente no anodo produzindo prótons (H⁺), isso elimina a reforma externa de combustíveis [2], [12].

A potência obtida por uma PCFC pode variar muito, dependendo do tamanho da célula, do tipo de combustível utilizado e da eficiência do sistema. No entanto, estudos recentes mostram que as PCFCs têm potencial para produzir até centenas de watts de potência elétrica por metro quadrado de superfície da célula.

As PCFCs têm várias vantagens em relação a outras células a combustível, como a alta eficiência energética, a baixa emissão de poluentes e a capacidade de operar em temperaturas mais baixas do que as células a combustível de óxido sólido convencionais. Além disso, as PCFCs podem ser alimentadas com uma variedade de combustíveis, incluindo hidrogênio, metano e etanol. No entanto, as PCFCs ainda apresentam alguns desafios tecnológicos a serem superados, como a melhoria da estabilidade a longo prazo e a redução dos custos de fabricação [2], [12].

2.2.10 Célula a combustível regenerativa

Célula a combustível regenerativa, ou *RFC (Regenerative Fuel Cell)*, é uma tecnologia, relativamente nova, e vem sendo pesquisada por um número cada vez maior de empresas. Essa

célula utiliza hidrogênio e oxigênio como nas outras células a combustível, a não ser pelo fato de atuarem na forma reversa, fazendo a eletrólise. A água produzida na célula passa por um eletrolisador, dispositivo que obtém energia através de painéis solares e a utiliza para decompor a água (eletrólise) em hidrogênio e oxigênio, que são reaproveitados na célula regenerativa, desta forma, não há necessidade de fornecimento externo de hidrogênio. Este sistema não requer uma tecnologia de célula a combustível específica, mas as mais pesquisadas são a PEFC, AFC e SOFC [2], [12].

A NASA desenvolveu um sistema de célula a combustível regenerativa em um avião chamado Hélios (1998). Este avião voou em altitudes em torno de 30 km (100 mil pés) com carga útil de 50 kg. Com a Hélios o objetivo foi conjugar o sistema de captação solar com o de células combustível regenerativa. Durante o dia, o avião funciona com os painéis solares, o quais também produzem hidrogênio (através do eletrolisador) que alimenta a célula a combustível a noite, esse regime de operação permitiu que o avião se voasse durante semanas ininterruptamente [2], [12].

As células a combustível do Hélios apresentaram um desempenho surpreendente, uma capacidade de energia 10 vezes maior que as baterias chumbo-ácido e duas vezes maior que as baterias químicas convencionais. O Helios era uma aeronave não tripulada com uma envergadura de asa de 75 metros, coberta com painéis solares para gerar energia elétrica para seus motores elétricos. Infelizmente, em 2003, o avião experimental Helios foi destruído durante um voo de teste, o que encerrou o projeto [2], [12].

Não obstante, outra forma de obter hidrogênio para alimentar a RFC pode ser pela eletrólise da água, da reforma a vapor de hidrocarbonetos leves (cadeias carbônicas situadas entre o metano e a nafta), gaseificação de resíduos agrícolas, dissociação do metanol, etanol e do gás natural. Outra forma de produzir energia elétrica em regiões sem rede elétrica seria através de células fotovoltaicas, energia eólica, pequenas centrais elétricas (PCH's), ondas do mar e uma infinidade de outras fontes não constantes [2], [12].

A energia obtida por esses meios aplicada em eletrolizadores produzirá hidrogênio de alta pureza que, uma vez armazenado, poderá ser convertido em energia elétrica através das células a combustível de forma constante.

Com o grande desenvolvimento na área de materiais nos últimos 20 anos, a tecnologia em células de combustível, associada à crescente exigência de baixo impacto ambiental, tornou-se bastante promissora no cenário mundial de energia. Estas representam, já em médio prazo, uma alternativa tanto para motores a combustão (unidades móveis), como para geradores de energia de médio porte (100 kW) e até plantas de alguns MW de potência (unidades estacionárias) [2], [12].

O estudo e desenvolvimento de FC associam outras áreas de conhecimento. A produção de hidrogênio a partir da reforma de outros combustíveis (fósseis, de biomassa, etc.), incluindo-se aí o etanol, estratégico para o Brasil [2], [12].

A seguir segue um quadro onde estão dispostos principais tipos de FCs, temperatura de trabalho, vantagens, desvantagens e aplicações.

2.3 Obtenção de Combustíveis

Os dois principais reagentes da célula de combustível são o oxigênio e o hidrogênio. O primeiro é facilmente obtido, pois se encontra disperso no ar. Já o segundo é mais problemático de se obter. O hidrogênio, embora seja a substância mais abundante no Universo, não é encontrado (em grande quantidade) isolado em nosso planeta. Sempre está associado a outros átomos[1- 2].

Existem várias formas de se obter hidrogênio para uso em células a combustível. Uma delas consiste na eletrólise da água. Infelizmente, este processo demanda uma energia muito alta, maior do que a energia que a célula irá gerar posteriormente. Tornou-se necessário o desenvolvimento de outras tecnologias para a obtenção de hidrogênio.[2]

Um outro método de obtenção de hidrogênio (que vem sendo aperfeiçoado) é a reforma de combustível. Um equipamento chamado **reformador** ou **processador de combustível** que realiza a separação dos átomos de carbono e de hidrogênio do combustível, e produz gás hidrogênio e

dióxido de carbono. Esse método de obtenção de hidrogênio vem sendo bastante utilizado, uma vez que os combustíveis possuem uma densidade de energia muito maior que a do hidrogênio puro, com isso, evita-se a necessidade de grandes tanques de armazenamento de combustível. Dentre os combustíveis mais utilizados, estão o metanol, o gás natural, o propano, o metano, o propanol, a gasolina, o diesel, o biogás e a biomassa [2], [12].

A figura 7 a seguir apresenta o esquema de rotas de síntese de hidrogênio.

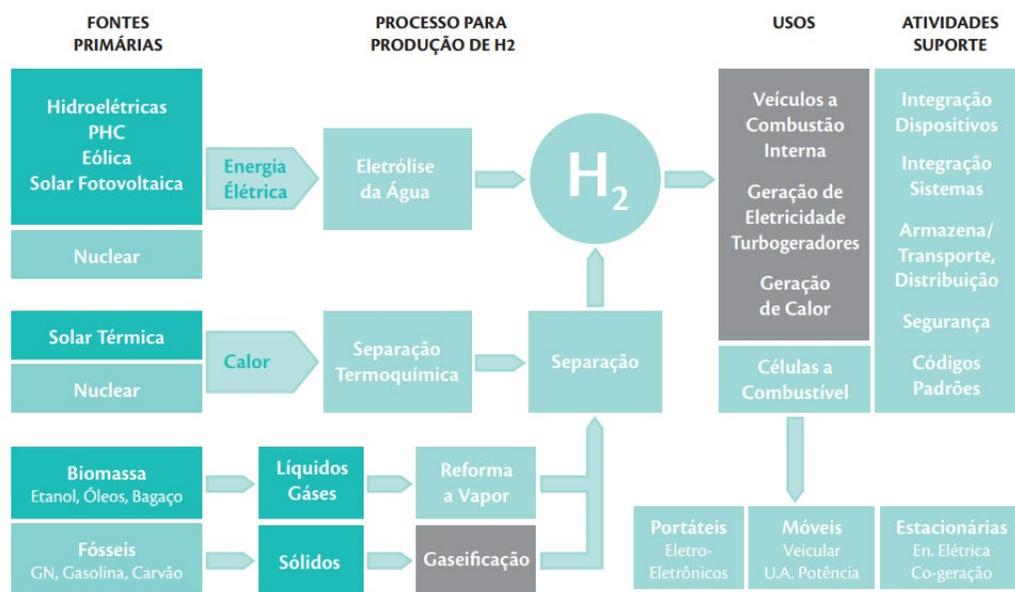


Figura 6- Rotas de síntese de H_2 .
 Fonte: CENEH, 2010, adaptado. < www.cgee.org.br >

A utilização do reformador em uma FC além da obtenção de hidrogênio, visa também eliminar substâncias nocivas a alguns componentes da célula (eletrólito, catalisador e eletrodo).

Em FCs que operam em temperaturas baixas, como as PEFC e PAFC, que utilizam hidrogênio puro, torna-se necessário à utilização de um reformador externo de combustível, além de um sistema purificador, para controlar a concentração de monóxido de carbono [CO] que fica em contato com o eletrocatalisador. O ideal é estar abaixo de 10 ppm. Nas células SOFC e MCFC

o processo de reforma de combustível é facilitado pela alta temperatura de trabalho, com isso, pode-se utilizar um catalisador mais barato (níquel), que é resistente a determinadas substâncias nocivas (óxidos de nitrogênio e carbono), esse processo, é conhecido como reforma interna de combustível [2], [12].

Os grandes reformadores industriais são capazes de processar combustível, gerando hidrogênio suficiente para produzir 1 MW de potência. Para os padrões de tamanho das FCs atuais (potência de 250 kW) o desafio é desenvolver processadores completos de combustível menores, que possam atender a demanda de FCs, incluindo micro-FCs com potência de 1 kW ou inferior.

Existem vários processos de reforma ou produção de hidrogênio. A maior, ainda está ligada à produção para fins industriais. Cerca de 2/3 da produção mundial de hidrogênio provém da reforma do gás natural. Na Inglaterra, 95% da produção de hidrogênio utiliza a tecnologia de reforma a vapor do metano, principalmente, obtido do gás natural [2], [12].

A maior parte do hidrogênio produzido hoje é a partir de fontes de energia convencionais como o gás de carvão gaseificado (90 bilhões de m³), o gás natural (240 bilhões de m³) e a reforma de petróleo (150 bilhões de m³). De acordo com o DEA¹⁶ - Departamento de Energia dos EUA, somente 5% (20 bilhões de m³) do hidrogênio é produzido hoje a partir de fontes renováveis, como o etanol [2], [12].

No Brasil, além da reforma do gás natural para aplicação em FCs, a reforma do etanol está ganhando espaço nas pesquisas. Para a utilização de gás natural nas FCs, estão sendo pesquisadas as seguintes áreas: reforma a vapor do metano; oxidação parcial do metano; oxidação parcial do metano com membranas; reforma autotérmica e pirólise a plasma do gás natural.

No caso do etanol, os principais problemas são a desativação dos catalisadores e a formação de subprodutos. Essa tecnologia ainda está em desenvolvimento. Apresenta como principais vantagens a redução do efeito estufa, menor toxicidade [2], [12].

Os principais métodos de reforma do etanol são: reforma a vapor e reforma por oxidação parcial. Os procedimentos complementares à reforma do combustível contendo metano, são as

¹⁶ DEA – Departamento de Energia dos Estados Unidos.

seguintes: reação de Shift do metano (reação de deslocamento); reação do monóxido de carbono e purificação do hidrogênio (remoção de CO e CO₂) [2], [12].

2.4 Transição Energética e Matriz de Hidrogênio para o Século XXI

Com o advento das máquinas a vapor e dos motores de combustão interna, no século XIX, a queima de combustíveis poluentes (lenha, carvão e, principalmente, o petróleo) tornou-se a base da matriz energética atual. Conseqüentemente a contaminação e degradação ambiental tornaram-se produtos resultantes do processo de desenvolvimento da sociedade.

A exploração da natureza, pelo homem, em busca de recursos energéticos foi inevitável; por um lado, essa exploração trouxe desenvolvimento tecnológico, que por sua vez, ajudou no controle de doenças, aumentou a expectativa de vida, trouxe conforto e comodidade (qualidade de vida), conseqüentemente impulsionou uma explosão demográfica nos últimos cem anos, surpreendente, mas por outro lado, esse mesmo desenvolvimento, trouxe a poluição do solo, da água e do ar; e impacto ambientais, como: efeito estufa, buraco na camada de ozônio, chuva ácida, contaminação de lençóis freáticos e outros, foram inevitáveis [2], [12].

Não obstante, previsões baseadas em estudos geológicos garantem que o auge da reserva de petróleo no planeta, será atingido nas próximas cinco décadas, com isso, a matriz a base de petróleo, não será capaz de suprir a demanda energética global até o fim deste século. Por outro lado, o futuro ambiental do planeta está atrelado ao desenvolvimento de uma matriz energética de impacto ambiental mínimo. Manter a solidez do sistema de produção e permitir um desenvolvimento ambientalmente sustentável, deixou de ser um sonho de ambientalistas e tornou-se uma meta; pelo menos para muitos países e empresas[2-5].

A matriz energética a base de petróleo, alicerce do modelo econômico atual apresenta várias características marcantes, algumas delas são: a) diminuição progressiva na quantidade total de petróleo (fonte não renovável); b) impacto ambiental ocasionado pelo uso do petróleo (efeito estufa); c) economia do petróleo atrelada à fatores geopolíticos (as maiores reservas de petróleo

estão localizadas em regiões com grande instabilidade religiosa, social e econômica), vem promovendo ações com intuito de estabelecer uma matriz energética alternativa.

Através de estudos de viabilidade energética e econômica, várias instituições de pesquisa no mundo, afirmam que essa nova matriz será à base de hidrogênio; esse combustível, apresentaria as seguintes vantagens: a) reserva inesgotável (grande abundância e pode ser explorado a partir de fontes renováveis); b) exploração não atrelada à fatores geopolíticos (hidrogênio não tem dono); c) geração distribuída de energia; d) impacto ambiental nulo ou quase nulo [2], [12].

Um exemplo de obtenção de hidrogênio verde, seria por meio de captação de energia solar que produziria energia elétrica (mecanismo fotovoltaico ou eólico) para realizar a eletrólise da água que produziria hidrogênio e oxigênio. A figura a seguir demonstra o que esquema de produção de hidrogênio por meio de eletrolisadores.



Figura 7 - Produção de Hidrogênio Verde.

Acesso em 23/05/2023:

<https://www.dinamicambiental.com.br/blog/sustentabilidade/hidrogenio-verde-a-energia-do-futuro/>

Estudos de eficiência de conversão energética indicam que o dispositivo tecnológico que melhor utiliza o hidrogênio para produção de energia é a célula a combustível, que transforma a energia química do hidrogênio em energia elétrica.

Outra característica interessante dessa matriz, está no fato de ser flexível: o hidrogênio pode ser produzido a partir de diversas fontes, tais como: biomassa, eólica, fotovoltaica, hidráulica, geotérmica, etanol, pequenas centrais elétricas, por ondas do mar; além de recursos fósseis, tais como: carvão, petróleo e gás natural; e, também, alternativas energéticas, tais como: nuclear e a eletrólise da água [2], [12].

Esses fatos explicam porque vários países, entre eles o Brasil, e empresas estão investindo no desenvolvimento de células a combustível. Desenvolver a tecnologia de utilização do hidrogênio como combustível para substituição da matriz energética atual está no planejamento estratégico de desenvolvimento sustentável de dezenas de países.

2.5 Células a Biocombustível

Célula a biocombustível, ou *BFC (Biofuel Cell)*, são dispositivos que convertem energia química em elétrica, a partir de compostos orgânicos encontrados dentro dos seres vivos, como açúcares ou ácidos orgânicos, em energia elétrica por meio de reações bioeletroquímicas. É uma modalidade de FC que utiliza fluidos corporais (geralmente, moléculas orgânicas) como combustível para produção de eletricidade [15], [16]

As BFCs podem ser classificadas em: a) enzimáticas (EFC – *Enzymatic Fuel Cell*) e b) microbianas (*MFC – Microbial Fuel Cell*).

Nas células EFC, no anodo, onde ocorre a oxidação do substrato por intermédio da ação catalítica das enzimas, enquanto nas MFC, a oxidação se dá por intermédio de microrganismos, geralmente bactérias ou algas. No catodo onde ocorre a redução de um agente oxidante, geralmente, o oxigênio.

As células a biocombustível surgiram na década de 1970, com pesquisas pioneiras que demonstraram a capacidade de microrganismos em gerar eletricidade através da oxidação de substratos orgânicos. Desde então, houve avanços significativos na compreensão dos princípios de funcionamento, desenvolvimento de materiais e otimização desses dispositivos [15], [16].

Quando comparadas com outros tipos de dispositivos eletroquímicos, as BFCs apresentam maior densidade de energia, conforme se pode verificar no gráfico a seguir:

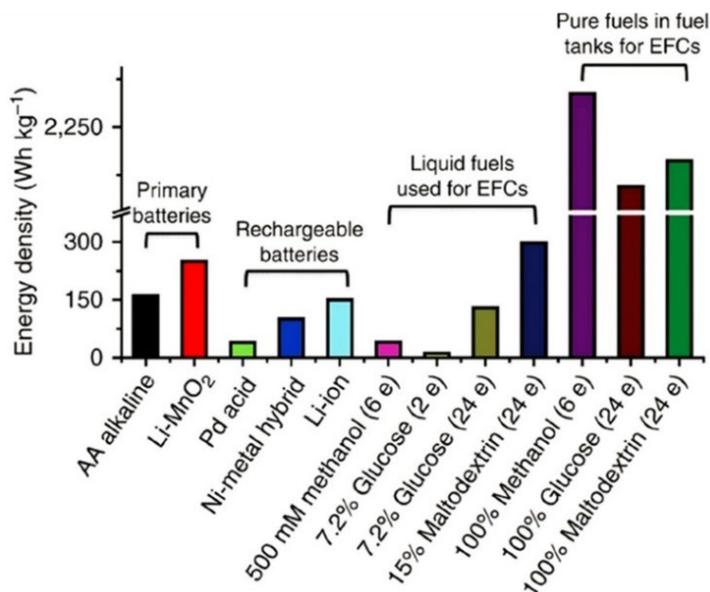


Gráfico 1- Densidade de Energia das EFCs.

As EFCs são alimentadas por 500 mM de metanol, 7,2% p/v de glicose ou 15% p/v de maltodextrina ou combustíveis desidratados ar. a tensão de 0,5 V. Fonte: [9], adaptada.

2.5.1 Células a Biocombustível Enzimática

As células biocombustível enzimática (EBFC) são dispositivos que utilizam enzimas como catalisadores para converter compostos orgânicos em energia elétrica. Elas se baseiam nas propriedades catalíticas de enzimas específicas para facilitar as reações bioquímicas que geram eletricidade [17], [18].

As primeiras EBFCs foram obtidas nas últimas décadas, quando pesquisadores exploraram a capacidade de certas enzimas de transferir elétrons durante reações de oxidação de substratos orgânicos. Um exemplo notável é o uso da glicose oxidase (GOx) como catalisador para a oxidação da glicose, gerando elétrons que podem ser coletados em um circuito elétrico [17], [18].

Atualmente, as EBFCs têm sido alvo de intensa pesquisa para melhorar sua eficiência, estabilidade e aplicabilidade. Os cientistas estão investigando diferentes enzimas, substratos e arquiteturas de eletrodos para maximizar a produção de eletricidade e garantir a viabilidade comercial dessas células.

Diferentes enzimas podem ser utilizadas em EBFCs, dependendo do substrato a ser convertido. Além da glicose oxidase, outras enzimas comumente estudadas incluem a celulase (para degradação de celulose), a lipase (para degradação de gorduras) e a álcool desidrogenase (para oxidação de álcoois) [17], [18].

Otimização dos substratos e condições de reação: os pesquisadores estão investigando a otimização dos substratos utilizados nas EBFCs, bem como as condições de pH, temperatura e concentração para melhorar a atividade e a estabilidade das enzimas. Isso inclui o desenvolvimento de métodos para imobilização de enzimas em eletrodos, melhorando sua eficiência e reutilização.

Outro aspecto importante é o design de eletrodos adequados para a transferência eficiente de elétrons entre a enzima e o sistema de células de combustível. Materiais como carbono, grafite e nanomateriais são utilizados para maximizar a área de superfície e a condutividade dos eletrodos [17], [18]. A seguir um diagrama de uma BFC.

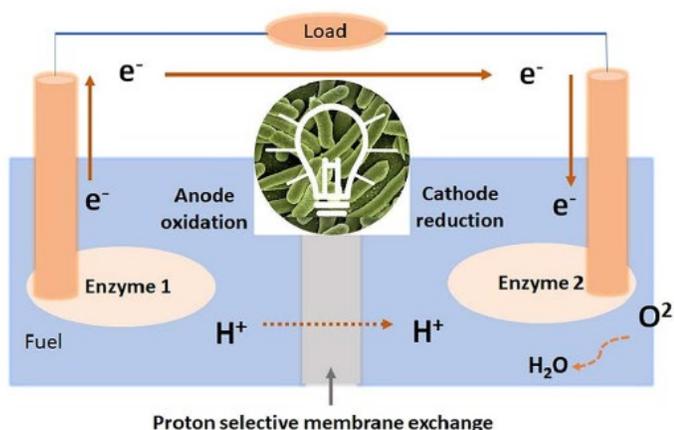


Figura 8 - Diagrama de uma célula a biocombustível enzimática.
Fonte: Ref. [26], Adaptada.

As EBFCs apresentam potencial para diversas aplicações, como dispositivos portáteis de baixa potência, sensores biológicos e sistemas de energia em escala micro e nanométrica. Pesquisas futuras devem se concentrar no aprimoramento da eficiência, na estabilidade e na escalabilidade das EBFCs, bem como na exploração de novas enzimas e substratos.

Embora promissoras, as EBFCs enfrentam desafios significativos, como a baixa eficiência energética em comparação com outras tecnologias de células de combustível. A estabilidade das enzimas e a redução de custos também são áreas de pesquisa em andamento para tornar as EBFCs mais viáveis comercialmente [17], [18]

As EBFCs podem ter aplicações em áreas como dispositivos de monitoramento ambiental, biossensores e implantes médicos. Além disso, elas podem ser utilizadas em processos industriais que requerem a conversão de substratos orgânicos em energia elétrica de forma mais limpa e eficiente.

As pesquisas com EBFCs estão sendo realizadas tanto em ensaios *in vitro* (em laboratório) quanto em ensaios *in vivo* (em organismos vivos). Os estudos *in vitro* permitem um melhor entendimento dos mecanismos e propriedades das enzimas e materiais envolvidos, além de possibilitar a otimização das condições de funcionamento das células. Já os ensaios *in vivo* são importantes para avaliar a viabilidade e eficiência das EBFC em ambientes biológicos mais próximos da realidade [17], [18].

Uma extensa pesquisa está sendo realizada para melhorar a vida útil das células de biocombustível pela colaboração da biotecnologia, tais como: engenharia de enzimas, engenharia de materiais combinadas com outros ramos do conhecimento, como química, física, biologia, engenharia eletrônica, biocomputação. Essas abordagens apontam para criar um microambiente químico adequado para enzimas e outras porções biológicas nas superfícies dos eletrodos [17], [18]

No entanto, as questões a serem resolvidas para desenvolver EBFCs melhoradas estão correlacionadas, pois as estratégias de materiais geralmente adotadas para fins de estabilização são

incapazes de melhorar a eficiência catalítica e, conseqüentemente, resultam em menor desempenho eletroquímico da célula.

A maioria dos experimentos de pesquisa para avaliar o desempenho operacional e a eficiência de EBFCs foi realizada em condições *in vitro*. No entanto, os problemas reais relacionados aos EBFCs a serem implementados em corpos vivos estão aguardando a descoberta de uma estratégia que considere as questões de esterilização e bioincrustação desses dispositivos [17], [18]

Outro desafio crítico está relacionado à biocompatibilidade do dispositivo BFC para sua operação de longo prazo no corpo. Em resumo, o EBFCs deve operar em sincronia com o funcionamento normal do organismo e não apresentar desequilíbrio fisiológico nas reações metabólicas.

Obviamente, deve haver fornecimento de combustível adequado ao dispositivo implantado para um funcionamento viável. Embora existam poucos estudos *in vivo* sobre a esterilização e avaliação de biocompatibilidade de EBFCs, e sem dúvida o cenário atual desses dispositivos é muito longe para desafiar os sistemas de energia baseados no mercado disponíveis, ainda assim as contribuições mais intelectuais nesta direção pode aproximar esses dispositivos do mercado de aplicações clínicas no futuro [17], [18]

Em termos globais, a economia mundial está muito dependente da disponibilidade do fornecimento de energia, que por sua vez não está correspondendo, de forma satisfatória, à demanda energética. Satisfazer a essa necessidade crescente global com baixo impacto ambiental e baixo custo é uma oportunidade de crescimento para a agricultura e tecnologias alternativas.

Com isso, a maioria dos países busca o aumento da segurança energética, a ampliação e diversificação do fornecimento de energia, para assegurar a qualidade do meio ambiente e modernizar a sua infraestrutura energética [17], [18]

Várias pesquisas buscam aprimorar o uso dessas células em DMIA, tornando-os autossustentáveis. Há um grande interesse e investimento da indústria médica no desenvolvimento e aprimoramento desses dispositivos biosustentáveis, pois podem ser utilizados para o

monitoramento de biomarcadores, de doenças e como fonte de eletricidade para dispositivos médicos implantáveis ativos [17], [18].

2.5.2 Células a Biocombustível Microbiana

As células a biocombustível microbiana (MBFC) são dispositivos que utilizam microrganismos, como bactérias ou algas, para converter matéria orgânica em energia elétrica. Elas exploram o metabolismo microbiano, que envolve reações de oxidação e redução, para gerar eletricidade. A figura a seguir demonstra o esquema de uma MBFC.

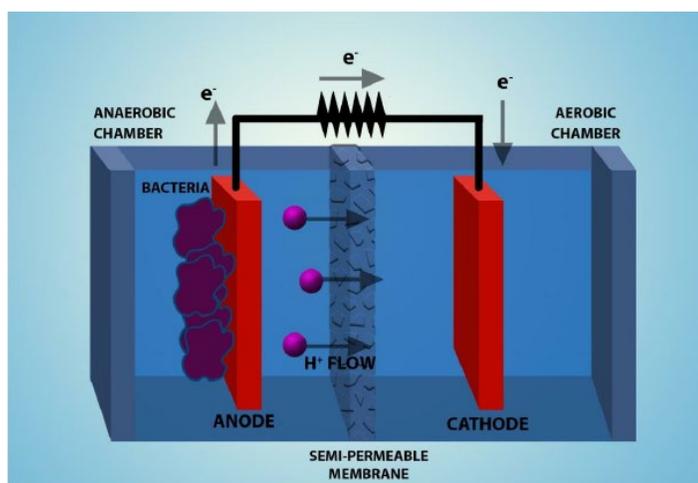


Figura 9- Esquema de uma Célula a combustível microbiana.

Acesso em 23/05/2023. https://www.researchgate.net/figure/Microbial-fuel-cell-schematic-Microbial-fuel-cells-utilize-microbes-to-oxidize-biofuels_fig6_263733888

As primeiras MBFCs foram obtidas no final do século XX, mas a pesquisa nessa área ganhou destaque nas últimas décadas. Uma das primeiras pesquisas significativas foi realizada por Potter em 1911, que demonstrou a geração de eletricidade a partir de bactérias em um sistema de células a combustível [17], [18]

Atualmente, as MBFCs têm sido amplamente estudadas em laboratório e há várias abordagens para melhorar sua eficiência e aplicabilidade. Pesquisadores estão explorando

diferentes microrganismos, otimizando condições de cultivo e projetando eletrodos adequados para aumentar a produção de eletricidade.

Diferentes tipos de microrganismos podem ser empregados em MBFCs, incluindo bactérias exoeletrogênicas, como as do gênero *Geobacter*, e algas fotossintéticas, como as espécies *Chlamydomonas reinhardtii*. Esses microrganismos possuem a capacidade de transferir elétrons para os eletrodos, possibilitando a geração de corrente elétrica [17], [18]

Os pesquisadores estão investigando as melhores condições de cultivo para maximizar a produção de eletricidade pelas MBFCs. Isso inclui otimizar fatores como temperatura, pH, concentração de nutrientes e tipo de substrato orgânico utilizado para alimentar os microrganismos.

Outro aspecto importante é o design de eletrodos adequados para permitir a transferência eficiente de elétrons entre os microrganismos e o sistema de células de combustível. Materiais como carbono, grafite e nanomateriais têm sido explorados para melhorar a condutividade e a área de superfície dos eletrodos [17], [18].

As MBFCs têm um potencial significativo para diversas aplicações. Pesquisas futuras devem se concentrar em aumentar a eficiência energética das células, explorar novos microrganismos com maior capacidade de geração de eletricidade, reduzir custos de produção e explorar a integração de MFCs em sistemas de energia renovável [17], [18]

As MBFCs têm a capacidade de gerar eletricidade a partir de resíduos orgânicos, como águas residuais e resíduos agrícolas. Elas podem ser usadas para fornecer energia em áreas remotas, em sistemas de tratamento de água e até mesmo em dispositivos portáteis de baixa potência.

Embora promissoras, as MBFCs ainda enfrentam desafios significativos. A eficiência energética das células precisa ser melhorada, e a estabilidade e durabilidade das reações também são áreas de pesquisa em andamento. Além disso, os custos de produção e a escalabilidade das MFC's precisam ser aprimorados.

2.5.3 Células a Biocombustível Supercapacitivas

As células a biocombustível supercapacitivas (SBFCs) são dispositivos híbridos que combinam características de células a combustível e supercapacitores. Elas são projetadas para converter energia química em energia elétrica de forma eficiente, combinando os benefícios de alta densidade de energia das células a combustível com a alta taxa de transferência de carga dos supercapacitores [17], [18]

Essas células surgiram como uma alternativa promissora aos sistemas convencionais de armazenamento de energia devido à sua capacidade de fornecer alta densidade de energia e alta densidade de potência. Elas podem utilizar biocombustíveis, como etanol ou metanol, como fonte de energia, onde ocorrem reações eletroquímicas para produzir eletricidade [17], [18]. A seguir o esquema de uma célula a biocombustível supercapacitiva SBFC.

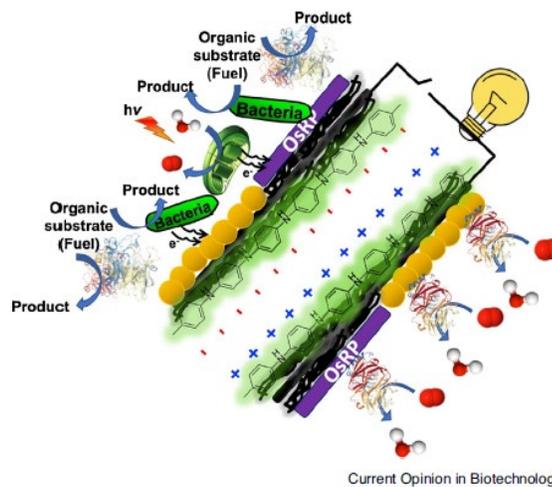


Figura 10- Esquema de uma célula a biocombustível supercapacitivas (SBFC).
Fonte: Ref [7]

O desenvolvimento das SBFCs está em andamento, com pesquisas focadas na melhoria da eficiência, capacidade de armazenamento de energia e vida útil. Vários avanços têm sido feitos em

termos de design de eletrodos, seleção de materiais e otimização de processos para melhorar o desempenho desses dispositivos[19], [20].

As aplicações potenciais das SBFCs abrangem diversas áreas. Elas podem ser usadas como fontes de energia portáteis em dispositivos eletrônicos, sistemas de armazenamento de energia em veículos elétricos e até mesmo como fonte de energia para implantes biomédicos.

Em relação aos parâmetros de desempenho, as características das SBFCs podem variar dependendo dos materiais utilizados e das condições de operação. Em geral, densidades de carga e corrente mais elevadas, juntamente com voltagens mais altas, são almejadas para aumentar a eficiência e a capacidade de armazenamento de energia desses dispositivos.

2.6 Dispositivos Médicos Implantáveis Ativos

Dispositivos médicos implantáveis ativos (DMIA) são dispositivos bioeletrônicos projetados para serem implantados dentro do corpo humano com o objetivo de monitorar, tratar ou fornecer suporte terapêutico e necessitam de energia elétrica para funcionar [8], [21], [22].

Eles são capazes de interagir com o tecido biológico, realizar medições, entregar terapias e fornecer informações valiosas aos médicos para o diagnóstico e tratamento de condições médicas específicas [8], [21], [22]. Alguns exemplos de dispositivos médicos implantáveis ativos incluem:

1. Marcapasso: um dispositivo implantável que ajuda a regular o ritmo cardíaco, fornecendo impulsos elétricos ao coração.
2. Desfibrilador implantável: dispositivo usado para tratar a fibrilação ventricular e outras arritmias cardíacas, fornecendo um choque elétrico para restaurar o ritmo cardíaco normal.
3. Bomba de insulina implantável: dispositivo que ajuda a controlar o diabetes tipo 1, fornecendo uma dose regular de insulina diretamente no corpo do paciente.
4. Neuroestimulador: dispositivo implantável usado para tratar uma variedade de condições neurológicas, como dor crônica, tremores e epilepsia, enviando impulsos elétricos para o sistema nervoso.

5. Implantes cocleares: dispositivos implantáveis usados para ajudar a tratar a surdez, convertendo sinais sonoros em impulsos elétricos que são transmitidos diretamente ao nervo auditivo.

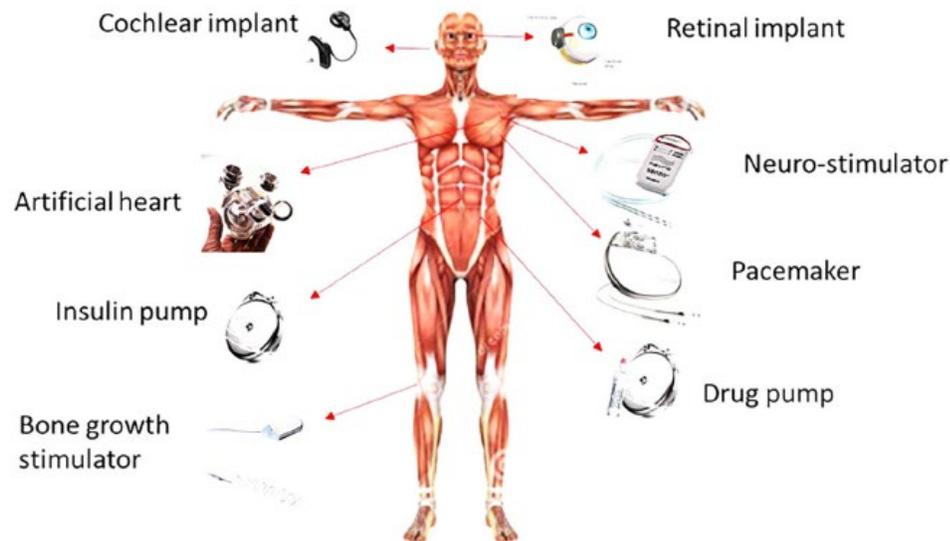


Figura 11- Exemplo de Dispositivos Médicos Implantáveis Ativos (DMIA).
Fonte: Ref[8].

A obtenção dos primeiros dispositivos médicos implantáveis ativos remonta às décadas de 1950 e 1960. Um dos primeiros exemplos notáveis é o marcapasso cardíaco, desenvolvido por Wilson Greatbatch em 1958. Esse dispositivo revolucionou o tratamento de arritmias cardíacas ao regular o ritmo cardíaco por meio de impulsos elétricos [8], [21], [22].

Atualmente, o estado da arte dos dispositivos médicos implantáveis ativos é marcado por avanços significativos em termos de: a) miniaturização, b) eficiência energética, c) comunicação e d) sem fio e recursos inteligentes. Eles são projetados para serem mais compactos, duráveis e capazes de fornecer terapias mais precisas e personalizadas.

As características de potência e tempo de vida útil acaba por definir os tipos de dispositivos em que podem ser utilizados, conforme se pode constatar na tabela a seguir:

Tabela 1- Demanda de Potência de diferentes DMIs.

Comparação com as principais características das baterias modernas. Fonte: [8], adaptada.

| IMD | Power | Battery life time |
|-------------------------|-----------------|-------------------|
| Pacemaker | 10 μ W–30 W | 5–7 years |
| Insulin pump | 70 μ W | Up to 5 years |
| Neurological stimulator | 0.03 mW–3 mW | Up to 3 years |
| Cochlear implant | 0.02 W–1 W | – |
| Artificial Organs | 30 W | Several hours |

Uma área promissora é a dos dispositivos médicos implantáveis para estimulação cerebral profunda (DBS, na sigla em inglês). Esses dispositivos têm sido utilizados no tratamento de distúrbios neurológicos, como a doença de Parkinson e a epilepsia. Pesquisas em andamento visam aprimorar a localização precisa da estimulação e a eficácia terapêutica desses dispositivos [8], [21], [22].

Outra área de desenvolvimento é a dos dispositivos de monitoramento contínuo de glicose para o controle da diabetes. Esses dispositivos implantáveis podem monitorar os níveis de glicose no sangue de forma contínua, permitindo um melhor controle da doença e uma melhoria na qualidade de vida dos pacientes.

As perspectivas futuras dos dispositivos médicos implantáveis ativos são emocionantes. Pesquisas estão focadas no desenvolvimento de dispositivos mais avançados, que possam fornecer terapias mais precisas, coletar dados mais abrangentes e se comunicar de forma mais eficiente com sistemas externos, como smartphones e computadores [8], [21], [22].

Existem muitos centros de pesquisa em todo o mundo que estão desenvolvendo células de biocombustível para uso em dispositivos médicos implantáveis ativos. Alguns dos principais centros de pesquisa incluem:

1. Instituto de Tecnologia de Massachusetts (MIT), nos Estados Unidos;
2. Universidade da Califórnia, em Los Angeles (UCLA), nos Estados Unidos;
3. Instituto de Tecnologia de Karlsruhe, na Alemanha;
4. Universidade de Swansea, no Reino Unido;

5. Universidade de Melbourne, na Austrália;
6. Universidade de Cingapura, em Cingapura;
7. Instituto Tecnológico de Tóquio, no Japão;
8. Universidade de Aalto, na Finlândia;
9. Universidade de Tecnologia de Delft, na Holanda;
10. Universidade de Trento, na Itália;

Esses são apenas alguns exemplos adicionais de centros de pesquisa em todo o mundo que estão trabalhando no desenvolvimento de células de biocombustível para uso em dispositivos médicos implantáveis ativos. A pesquisa nessa área continua em rápido desenvolvimento, e é possível que novos centros de pesquisa se juntem a esses esforços à medida que a tecnologia avança [8], [21], [22].

Atualmente, não há dispositivos médicos implantáveis em uso que utilizam células de combustível de hidrogênio como fonte de energia. A tecnologia de células de combustível ainda está em desenvolvimento e, embora seja promissora para muitas aplicações, incluindo dispositivos médicos, ainda não está amplamente disponível ou comercialmente viável para implantação em humanos.

No entanto, a tecnologia de células de combustível de hidrogênio está sendo estudada para uso em dispositivos médicos, como marcapassos, neuroestimuladores e outros dispositivos implantáveis que requerem fontes de energia de longa duração e alta densidade de energia. Essas células de combustível podem ser mais eficientes e mais seguras do que outras fontes de energia, como baterias de lítio [8], [21], [22].

No momento, a maioria dos dispositivos médicos implantáveis utiliza baterias recarregáveis ou não recarregáveis, que geralmente precisam ser substituídas periodicamente por meio de uma cirurgia. No entanto, à medida que a tecnologia de células de combustível de hidrogênio continua a evoluir, é possível que essa tecnologia seja usada em dispositivos médicos implantáveis no futuro.

Os dispositivos médicos implantáveis ativos são geralmente fabricados com materiais biocompatíveis e são projetados para durar por muitos anos dentro do corpo humano. Eles também

são frequentemente equipados com sensores para monitorar a função do dispositivo e relatar informações ao médico do paciente.

As biobaterias são dispositivos que geram energia elétrica por meio de reações biológicas. Elas utilizam enzimas ou bactérias para converter energia química em energia elétrica, o que as torna uma opção promissora para alimentar dispositivos médicos implantáveis ativos [8], [21], [22].

A utilização de biobaterias em dispositivos médicos implantáveis ativos tem várias vantagens em relação às baterias convencionais. Uma das principais vantagens é que as biobaterias não emitem poluentes e não requerem recarga externa, o que pode ser especialmente benéfico em dispositivos implantáveis de longo prazo, como marcapassos cardíacos [8], [21], [22].

Além disso, as biobaterias podem ser produzidas a partir de materiais biocompatíveis, o que reduz o risco de rejeição pelo corpo do paciente. Elas também podem ser recarregadas naturalmente por meio da ingestão de nutrientes pelo paciente, o que significa que esses dispositivos podem ter uma vida útil mais longa do que as baterias convencionais.

Apesar de suas vantagens, as biobaterias ainda estão em desenvolvimento e ainda precisam de mais estudos para avaliar sua eficácia e segurança em aplicações médicas. No entanto, elas apresentam um grande potencial para melhorar a qualidade de vida dos pacientes que precisam de dispositivos médicos implantáveis ativos.

De acordo com um relatório da empresa de pesquisa de mercado Grand View Research, o mercado global de dispositivos médicos implantáveis ativos cresceu significativamente nos últimos anos e deverá continuar a crescer nos próximos anos [8], [21], [22].

O relatório indica que em 2019 o mercado global de dispositivos médicos implantáveis ativos foi avaliado em cerca de US \$ 23,2 bilhões e prevê que esse mercado alcance US \$ 38,5 bilhões até 2027.

O aumento na prevalência de doenças crônicas, o envelhecimento da população e o aumento da demanda por tratamentos avançados são alguns dos principais fatores que impulsionam o crescimento desse mercado. No entanto, é importante ressaltar que essas são apenas estimativas e

que os números podem variar de acordo com fatores regionais, condições econômicas e avanços tecnológicos.

De acordo com dados de 2018 da Organização Mundial da Saúde (OMS), mais de 1,5 milhão de marcapassos são implantados globalmente a cada ano. No entanto, é importante notar que esses dados podem ter mudado ao longo do tempo. Quanto ao Brasil, segundo dados da Associação Brasileira da Indústria de Alta Tecnologia de Produtos para Saúde (ABIMED), cerca de 80 mil marcapassos são implantados anualmente no país.

Existem diversos centros de pesquisa no Brasil que estão trabalhando em projetos envolvendo células de combustível de hidrogênio. Alguns exemplos incluem:

Quadro 3- Alguns centros de pesquisa em célula a combustível no Brasil

| | |
|---|--|
| Centro de Pesquisa em Energia Inteligente (CPqD) - Campinas, São Paulo | O CPqD tem um programa de pesquisa em células de combustível de hidrogênio para aplicação em veículos e sistemas estacionários de geração de energia. |
| Instituto de Pesquisas Tecnológicas (IPT) - São Paulo, São Paulo | O IPT tem um grupo de pesquisa em células de combustível de hidrogênio com foco em aplicações em transportes. |
| Instituto Nacional de Tecnologia (INT) - Rio de Janeiro, Rio de Janeiro | O INT tem um grupo de pesquisa em células de combustível de hidrogênio com foco em aplicações em energia e meio ambiente. |
| Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS) - Porto Alegre, Rio Grande do Sul | O grupo de pesquisa em energia e meio ambiente da UFRGS trabalha em projetos de células de combustível de hidrogênio para aplicações em transporte e geração distribuída de energia. |
| Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC) - Florianópolis, Santa Catarina | O grupo de pesquisa em células de combustível da UFSC tem foco em aplicações em sistemas de energia renovável e transporte. |

Esses são apenas alguns exemplos de centros de pesquisa em células de combustível de hidrogênio no Brasil, mas há outros grupos e instituições que também estão trabalhando nessa área.

A pesquisa em células de combustível de hidrogênio tem um grande potencial para contribuir com o desenvolvimento de tecnologias mais limpas e sustentáveis no país.

3. METODOLOGIA

Este estudo foi dividido em 2 partes:

- Parte 1: Revisão bibliográfica exploratória sobre o estado da arte das Células a Combustível contemplando origem, desenvolvimento e atual estágio de desenvolvimento tecnológico, indicando a viabilidade de aplicação dessa tecnologia
- Parte 2: Revisão sistemática com o intuito de verificar se é possível utilizar células a combustível em dispositivos médicos implantáveis ativos tornando-os mais eficientes.

3.1 Revisão Bibliográfica Exploratória

Revisão bibliográfica sobre o estado da arte das células a combustível e atual nível de desenvolvimento e aplicações tecnológicas desses dispositivos eletroquímicos.

A metodologia utilizada foi pesquisa bibliográfica exploratória, onde foram consultadas bases de dados, como periódicos, bancos de teses, conferências, congressos, livros. A busca de artigos científicos em plataformas agregadoras através do Portal Periódicos Capes, Google Acadêmico.

Essa pesquisa deu origem aos capítulos 1 e 2 da dissertação, já previamente apresentados, sendo que as buscas foram realizadas a partir da utilização das palavras-chave: Células a Combustível, Aplicações Tecnológicas. De caráter exploratório, esse primeiro levantamento bibliográfico teve como objetivo, essencialmente, criar familiaridade com o tema e com o problema.

3.2 Revisão Sistemática

A Revisão Sistemática (RS) foi delineada pelo protocolo PRISMA-2015. Foram avaliados os estudos dos últimos 5 anos consultando as bases: EMBASE, IEEE Xplore, SCOPUS e PubMed/MEDLINE.

Com fulcro no acrônimo PICO determinou-se:

- a pergunta de pesquisa: “O uso de células a combustível [Intervenção] em relação às baterias convencionais [Comparação] é uma alternativa viável [Desfecho] nos dispositivos médicos implantáveis [Problema]?”
 - A hipótese nula (proposta): As células a combustível não apresentam eficácia/eficiência em substituição as baterias convencionais utilizadas nos dispositivos médicos implantáveis.
 - Hipótese alternativa (proposta): As células a combustível podem ser utilizadas em substituição às baterias convencionais utilizadas em dispositivos médicos implantáveis.
- As Diretrizes Metodológicas para a RS foram observadas para elaboração deste trabalho.

Utilizou-se o Protocolo Prisma-2015 para delimitar o estudo.

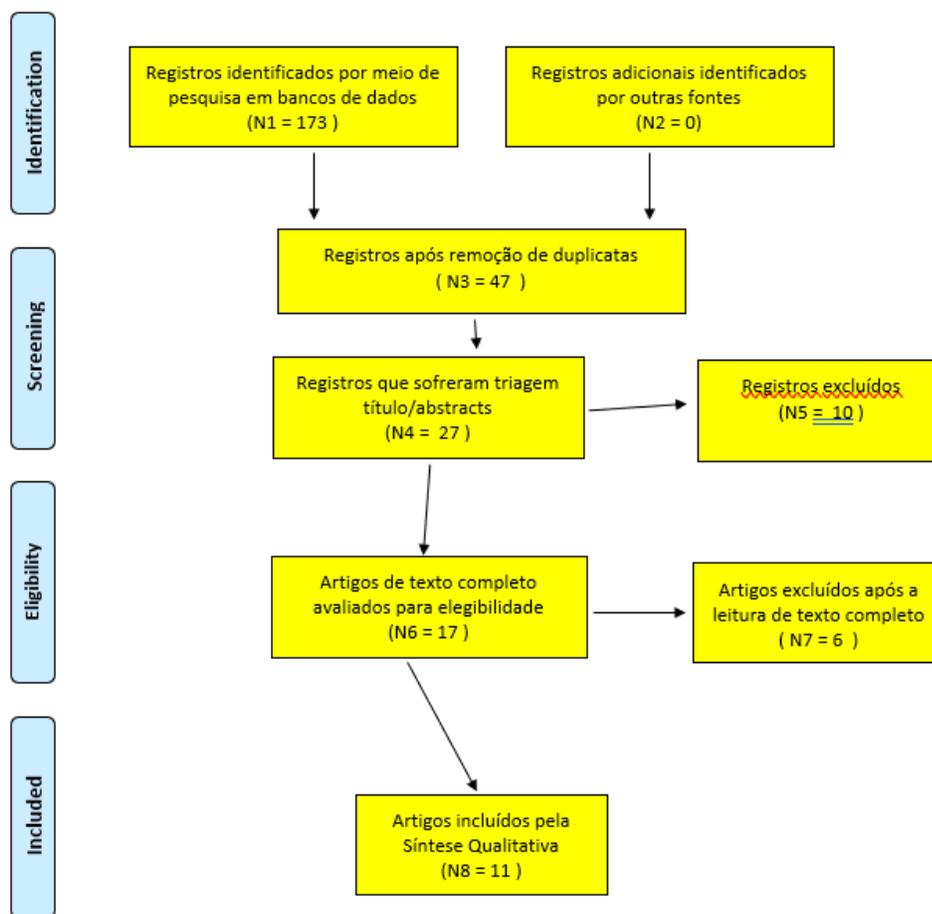


Figura 12- Protocolo Prisma da RS.

Fonte: próprio autor.

Os parâmetros de inclusão e exclusão de artigos estão descritos a seguir:

- a) critérios de inclusão (publicação em inglês; que apresentaram as palavras descritores; disponibilidade na íntegra; publicado nos últimos 5 anos; título e resumo pertinentes ao tema),
- b) critérios de exclusão (artigos duplicados; artigos publicados em idiomas diferentes do inglês; dissertações; resumos; conferências; estudos que não abordaram o tema proposto; cópia completa não disponível).

Para o gerenciamento dos artigos incluídos e excluídos foi utilizado o Mendeley® (Software de Gerenciamento Bibliográfico).

As buscas foram realizadas nos dias: 21/09/2022 e 28/09/2022. Os termos não descritores foram: implanted/implant. Já os termos descritores e sinônimos foram obtidos utilizando o sistema DeCS/MeSH(Medical Subject Headings) juntamente com os operadores booleanos “AND” e “OR”.

Quadro 4- Termos descritores MeSH

| MeSH (Medical Subject Headings) | | | |
|---------------------------------|--------------------------|---------------------------|---------------------------|
| Patient | Batteries | Biomedical devices | Equipment and supplies |
| Client | Electric Power Supply | Supplies and Equipment | Supplies and Equipment |
| Clients | Power Supply, Electric | Apparatus and Instruments | Apparatus and Instruments |
| Patient | Supply, Electric Power | Instruments and Apparatus | Instruments and Apparatus |
| | Power Supplies, Electric | Supplies | Supplies |
| | Power Sources, Electric | Inventories | Inventories |
| | Power Supplies | Inventory | Inventory |
| | Power Supply | Medical Devices | Medical Devices |
| | Electric Power Source | Medical Device | Medical Device |
| | Rechargeable Batteries | Device, Medical | Device, Medical |
| | Power Source, Electric | Devices, Medical | Devices, Medical |
| | Power Sources | Devices | Devices |
| | | Device | Device |
| | | Equipment | Equipment |

Quadro 5- Strings de busca

| Base de dados bibliográfica | Total de Artigos(174) | String de Busca |
|-----------------------------|-----------------------|---|
| IEEE Xplore | 7 | ("all metadata":fuel cell) AND ("all metadata":medical devices) |
| PubMed / MedLine | 13 | (((((Patient) OR (Client)) OR (Clients)) AND (patients)) AND ("Bioelectric Energy Sources")) OR (batteries)) OR ("Electric Power Sources")) AND ("Biomedical devices")) |
| Embase | 6 | ('fuel cell'/exp OR 'fuel cell') AND ('microbial fuel cell'/exp OR 'microbial fuel cell') AND 'biomedical devices' |
| Scopus | 70 | ("fuel cell" OR "biofuel cell" OR "microbial fuel cells") AND ("implantable medical devices" OR "medical devices")) |
| Web of science | 23 | fuel cell (Tópico) AND medical devices (Todos os campos) AND implantable (Todos os campos) |

Quadro 6-Termos descritores EMTREE

| Descritores Emtree | | | |
|--------------------|-----------------|----------------------------------|--------------------------|
| Patient | Batteries | Biomedical devices | Equipment and supplies |
| Patients | Energy Resource | Medical Electronics | Cardiac implant |
| | | Biomedical technology assessment | Cardiovascular equipment |
| | | Biomedical engineering | Medical device |
| | | Nanomedicine | General Medical Device |
| | | | Life Support Equipment |
| | | | Life Support Equipment |
| | | | Diagnostic Equipment |
| | | | Respiratory Equipment |

Quadro 7-Termos descritores DeCS

| DeCS (Descritores em Saúde) | | | |
|-----------------------------|--------------------------|---------------------------|-----------------------------------|
| Patient | Batteries | Biomedical devices | Equipment and supplies |
| Patients | Electric Power Supply | Supplies and Equipment | Surgical Equipment |
| | Power Supply, Electric | Apparatus and Instruments | Apparatus and Instruments |
| | Supply, Electric Power | Instruments and Apparatus | Electrical Equipment |
| | Power Supplies, Electric | Supplies | Supplies Utilization |
| | Power Sources, Electric | Inventories | Supplies Utilizations |
| | Power Supplies | Inventory | Equipment Utilization |
| | Power Supply | Medical Devices | Equipment Utilizations |
| | Electric Power Source | Medical Device | Electronic Equipment and Supplies |
| | Power source | Device, Medical | Appliance |
| | Power Source, Electric | Devices, Medical | |
| | Power Sources | Devices | |
| | Accumulators | Device | |

A biblioteca do PROSPERO foi consultada para verificação da existência de estudos semelhantes, cujo resultado foi negativo. A seleção dos artigos se deu em 2 etapas. Na etapa 1, os autores, em observância aos critérios de elegibilidade, selecionaram os artigos após a leitura do título e do resumo. Não obstante, na etapa 2, após leitura completa dos textos aplicou-se os critérios de exclusão.

Para o levantamento bibliométrico foi utilizado o Programa Estatístico R (Versão 4.3.1) e sua biblioteca (Bibliometrix), a plataforma RStudio, e para obtenção dos gráficos bibliométricos utilizou-se o pacote Biblioshiny. Não obstante, utilizou-se o programa VOSviewer para obtenção do mapa de palavras.

4. RESULTADO E DISCUSSÕES

A partir dos artigos selecionados montou-se quadro com nome dos autores, título do artigo, ano de publicação e total de citações dos artigos e a referência correspondente.

Em seguida, com auxílio do programa estatístico R e sua biblioteca Bibliometrix, da ferramenta Biblioshiny e do programa VOSviewer, obteve-se os seguintes dados bibliométricos na forma de gráfico:

- a) Produção científica por países;
- b) Países dos Autores Correspondentes;
- c) Países dos Autores Correspondentes;
- d) Gráfico indicando o grau de desenvolvimento e relevância dos temas recorrentes nos artigos selecionados;
- e) Nuvem das 50 palavras mais recorrentes nos artigos selecionados;
- f) Mapa de palavras encontradas nos artigos selecionados.
- g) Mapa indicando a rede de colaboração entre os autores dos artigos selecionados.
- h) Mapa de palavras encontradas nos artigos selecionados.

Quadro 8- Informações dos artigos selecionados para RS

| AUTORES | ANO PUB. | TOTAL DE CITAÇÕES | TÍTULO | PALAVRAS-CHAVE(*) | N.º DE REF. |
|---|----------|-------------------|---|---|-------------|
| YU Y;NASSAR J;XU C;MIN J;YANG Y;DAI A;DOSHI R;HUANG A;SONG Y;GEHLHAR R;AMES A;GAO W | 2020 | 243 | Biofuelpowered soft electronic skin with multiplexed and wireless sensing for humanmachine interfaces | Pele eletrônica; Biossensoriamento; Célula a biocombustível; Nanomateriais; Fluido corporal; Analitos; Temperatura; Interface homem-máquina | [23] |
| KUMAR S;KUMAR V;KUMAR R;MALYAN S;PUGAZHENDHI A | 2019 | 67 | Microbial fuel cells as a sustainable platform technology for bioenergy biosensing environmental monitoring and other low power device applications | MFC; Bioeletricidade; Águas residuais; DMIA; Robótica;Biossensores; Biocombustíveis; | [24] |
| WANG L;SHAO H;WANG W;ZHANG J;ZHU J | 2018 | 56 | Nitrogendoped hollow carbon nanospheres for highenergydensity biofuel cells and selfpowered sensing of microrna21 and micro-rna141 | EBFC; Enzimas; Densidade Energética; Energia Verde; DMIA; DET; NTC; PNHCSS; Microondas | [25] |
| MAZAR F;MARTINEZ J;TYAGI M;ALIJANIANZADEH M;TURNER A;JAGER E | 2019 | 33 | Performance of a glucosereactive enzymebased biofuel cell system for biomedical applications | Dispositivos Robóticos; Baterias; Enzimas; Músculo Artificial; Biocombustível; Glicose; Conversão Catalítica; Polímero Eletroativo; Bioeletrodos; Densidade de Potência; Polipirrol; DMIA; Dispositivos Vestíveis | [26] |
| JEON W;LEE J;DASBNYAM K;CHOI Y;KIM T;LEE H;KIM H;KIM H | 2019 | 25 | Performance of a glucosereactive enzymebased biofuel cell system for biomedical applications | EBFC; Glicose; DMIA; Órgãos artificiais; Biossensores; Fármacos; GDH; Enzimas; BOD; Densidade de potência; Glicose; GOD; H2O2; Citocompatibilidade; Cultura de células; Biossensores Órgãos artificiais | [27] |
| PEREIRA A;SEDENHO G;DE S J;CRESPILHO F | 2018 | 24 | Advances in enzyme bioelectrochemistry | Bioeletroquímica; Biomoléculas; Enzimas; DMIA; Energia Verde; Bioenergia; Bioandos; Biocatodos; FC; Biossensores; Dispositivos Bioeletrônicos; Imobilização enzimática; DET; MET; Biocombustíveis | [17] |
| SHARIFI M;POTHU R;BODDULA R;BARDAJEE G | 2021 | 22 | Trends of biofuel cells for smart biomedical devices | Monitoramento de doenças; Diabetes; Frequência cardíaca; Distúrbios oculares; Dispositivos Médicos Vestíveis; DMI; FC; Eletrodo; Reações Bioquímicas; EBFC; Marcapasso; Glicosímetro; Lentes de Contato Inteligentes; Dispositivos Biomédicos Autoalimentados | [28] |
| SONG Y;WANG C | 2019 | 18 | Highpower biofuel cells based on threedimensional reduced graphene oxidecarbon nanotube microarrays | EBFC; Miniaturização; DMIA; NTC; Óxido de Grafeno Reduzido; Biocatalisador; Sistemas Microeletromecânicos de Carbono; Deposição eletroforética; Enzima reduzida; Análise por Elementos Finitos; Alta Densidade de Potência | [29] |
| KHAN H;KIM C;KIM S;GOEL S;DWIVEDI P;SHARMA A;KIM Y;KIM G | 2019 | 12 | Fabrication of enzymatic biofuel cell with electrodes on both sides of microfluidic channel | EBFC; Glicose; DMIA; Dispositivos Microeletrônicos; Arquitetura Microfluídica; MWNTC; GOx; Camada Única | [30] |
| LI Y;XIONG W;ZHANG C;YANG X | 2019 | | Research on flexible thindisk glucose biofuel cells based on singlewalled carbon nanotube electrodes | GBFC; DMIA; Glicose; Fluidos Fisiológicos; Bateriais Convencionais; Eficiência energética; SWCNT (Nanotubos de carbono de parede única); DET; MET GOx; PEM; PDMS (polidimetilsiloxano); DMV (dispositivos médicos vestíveis) | [31] |
| LEE D;YUN J;PARK Y;HYEON J;JANG Y;CHOI Y;KIM H;KANG T;OVALLE R;BAUGHMAN R;KIM S;KEE C;KIM S | 2020 | 6 | Twoply carbon nanotube fibertyped enzymatic biofuel cell implanted in mice | DMIA; BFC; Glicose; Densidade de potência; <i>In vivo</i> ; Camundongos; NTC; Eletrodos; Nafion; EBFC; Densidade de potência; Biocompatibilidade | [32] |

(*) palavras-chaves selecionadas pelo autor durante a leitura do artigo

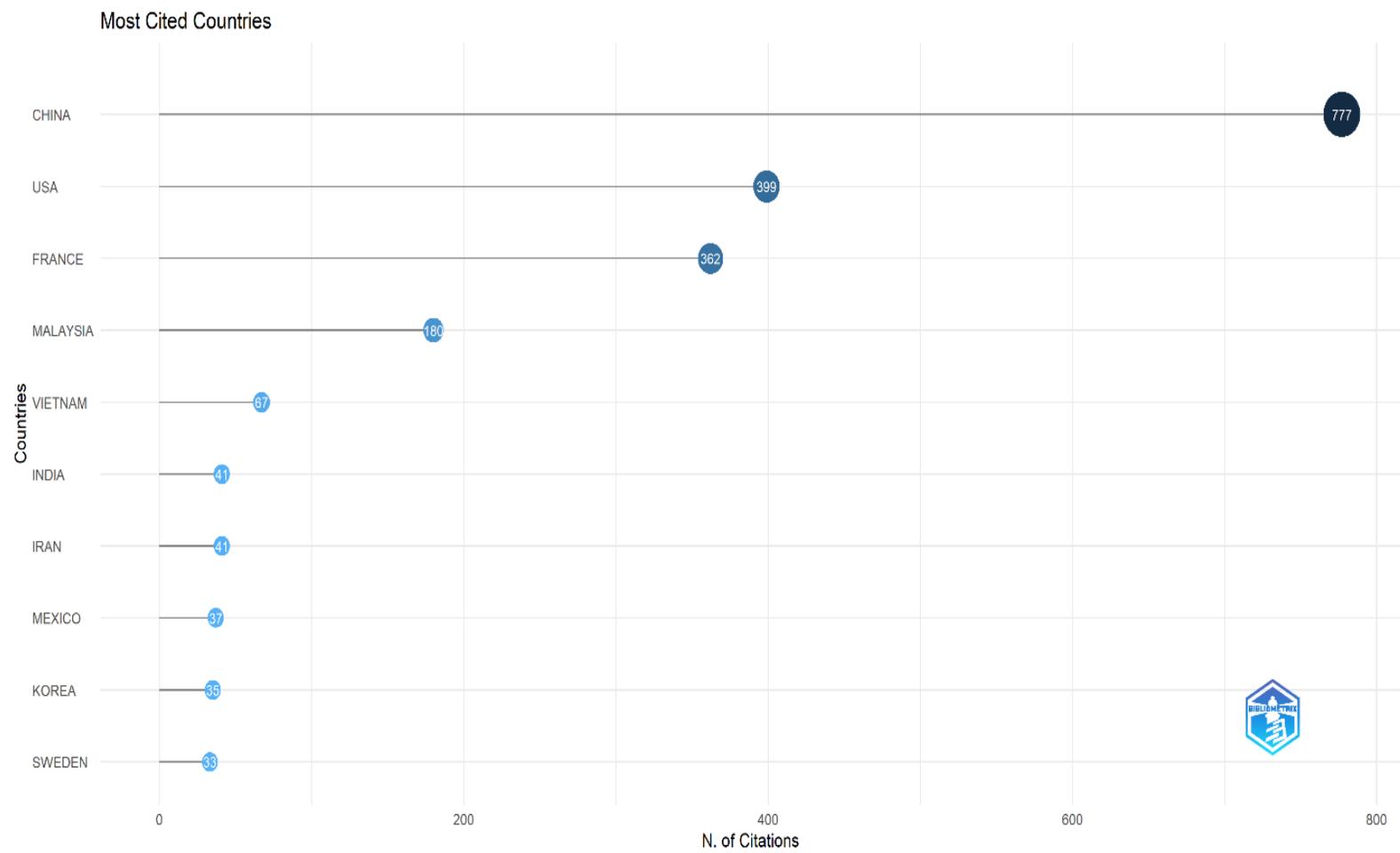
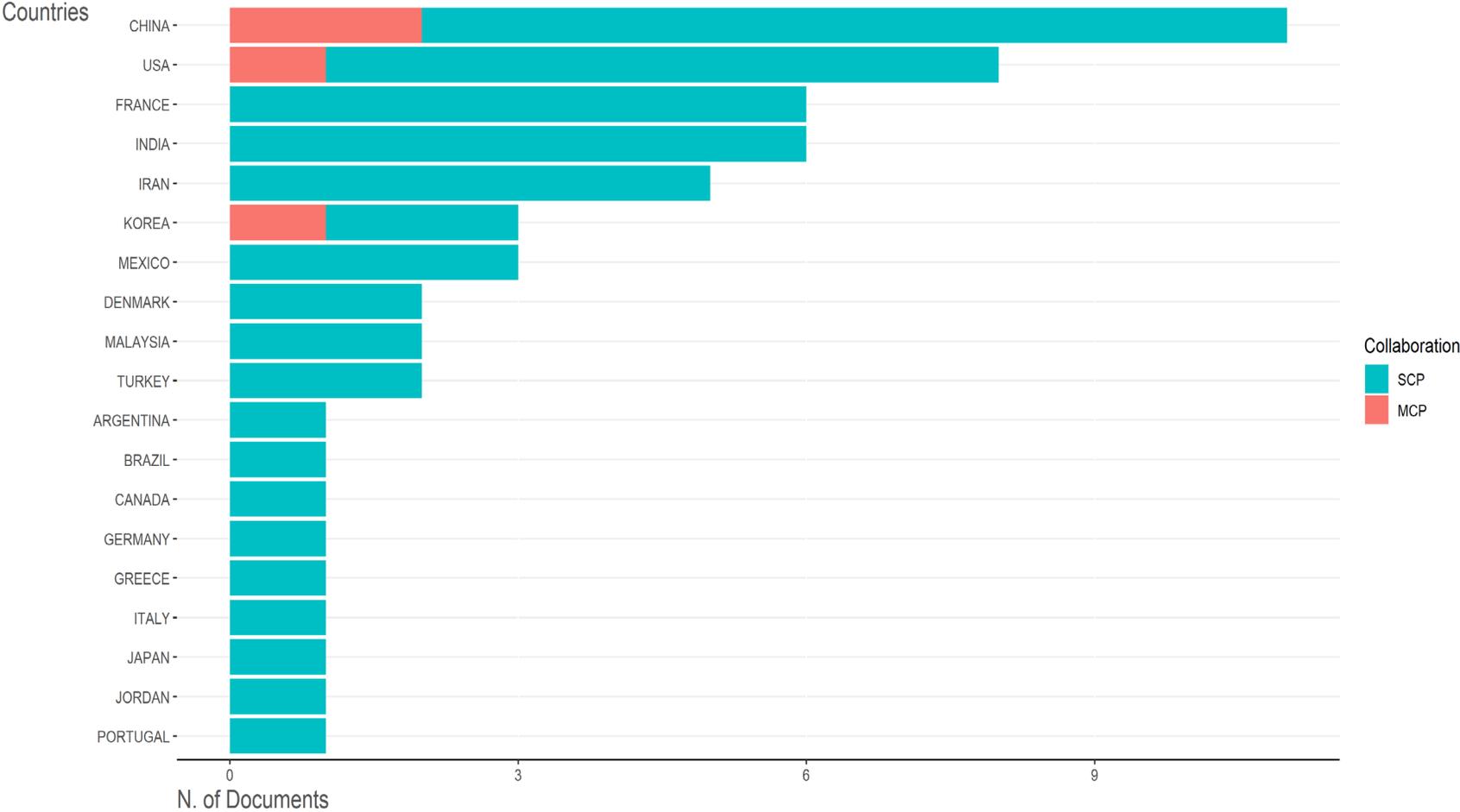


Gráfico 2- Países mais citados

Corresponding Author's Countries



SCP: Single Country Publications, MCP: Multiple Country Publications

Gráfico 3- Países dos Autores Correspondentes

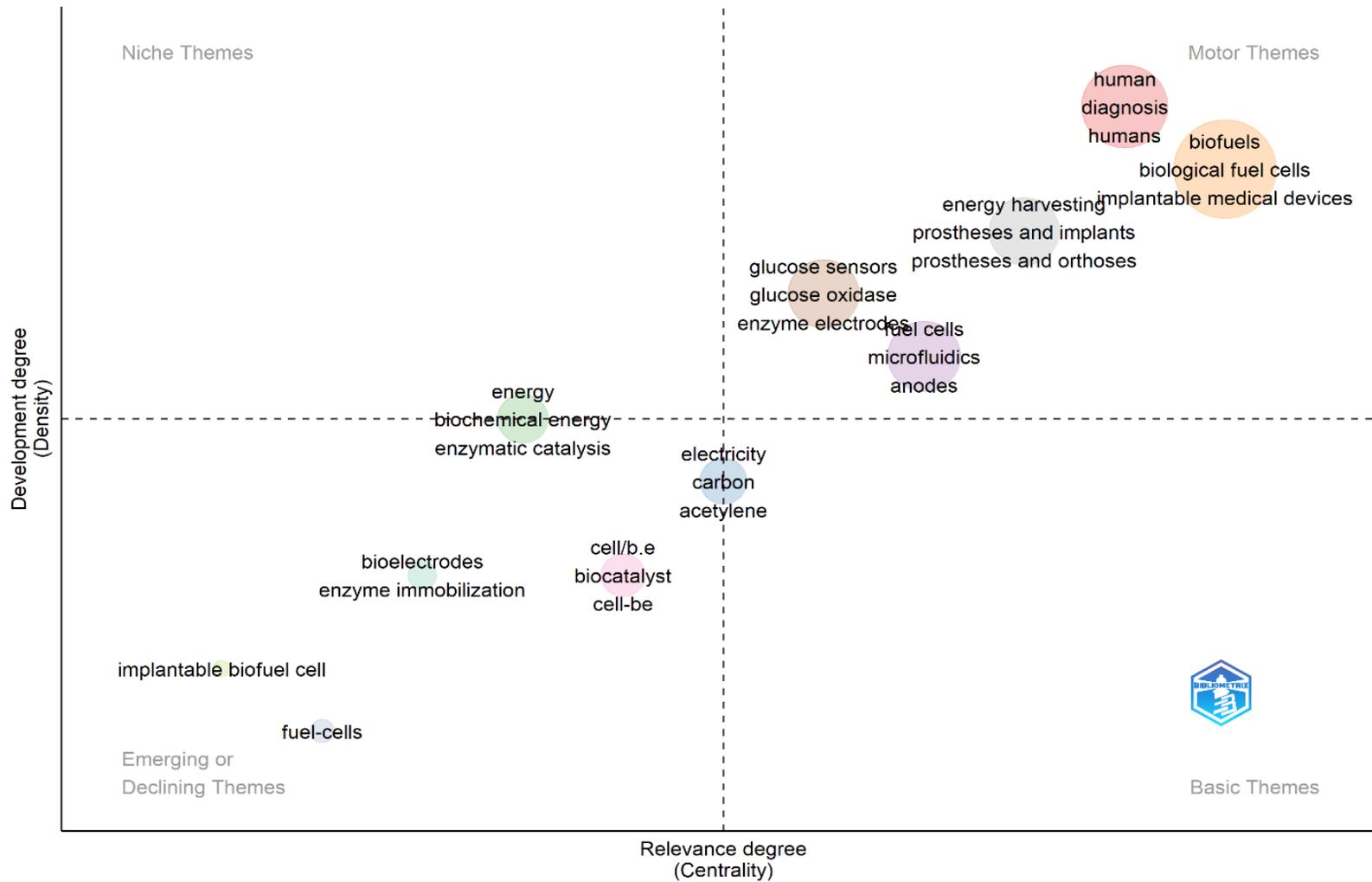


Gráfico 4- Gráfico indicando o grau de desenvolvimento e relevância dos temas recorrentes nos artigos selecionados.

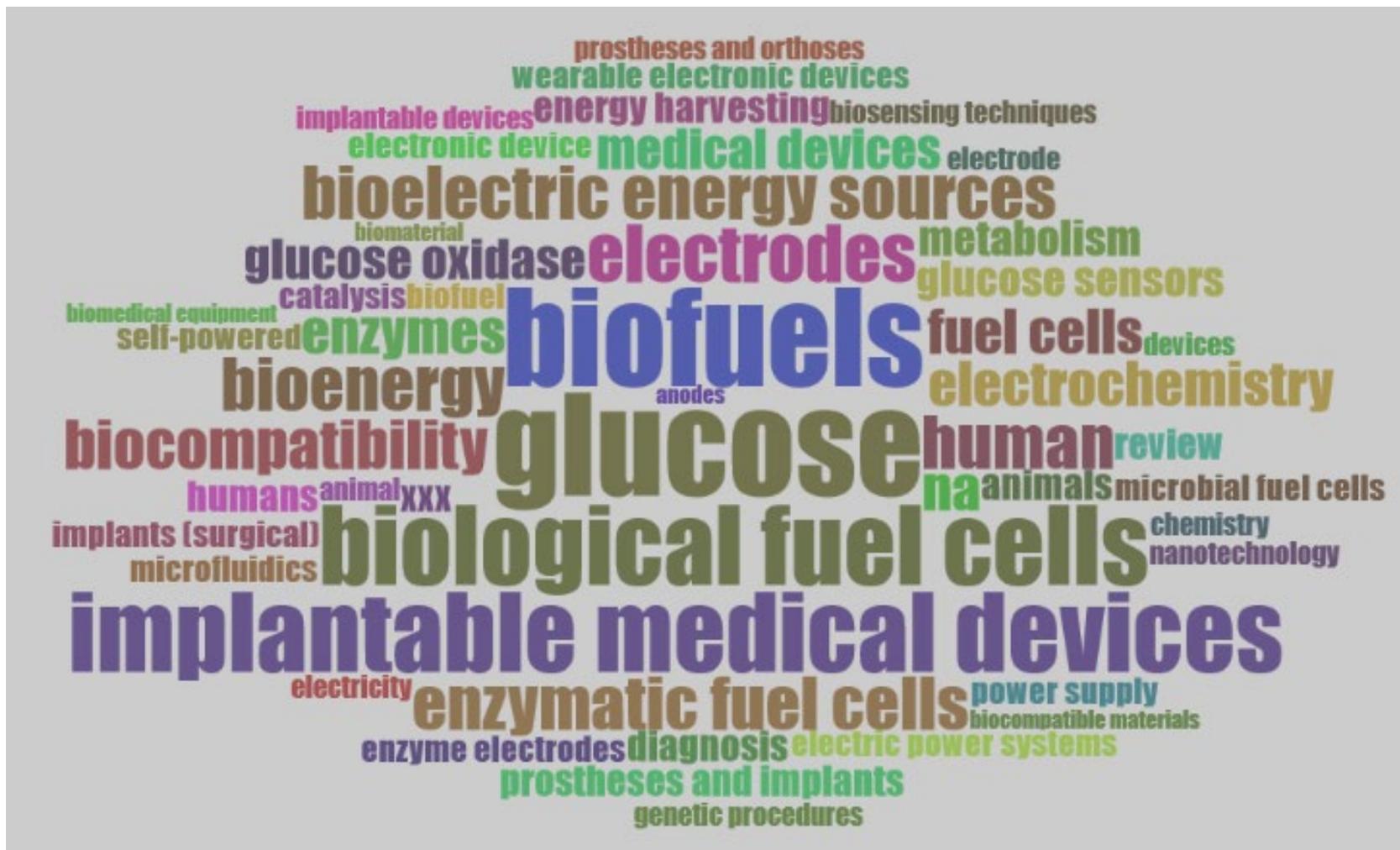


Figura 13- Nuvem das 50 palavras mais recorrentes nos artigos selecionados.

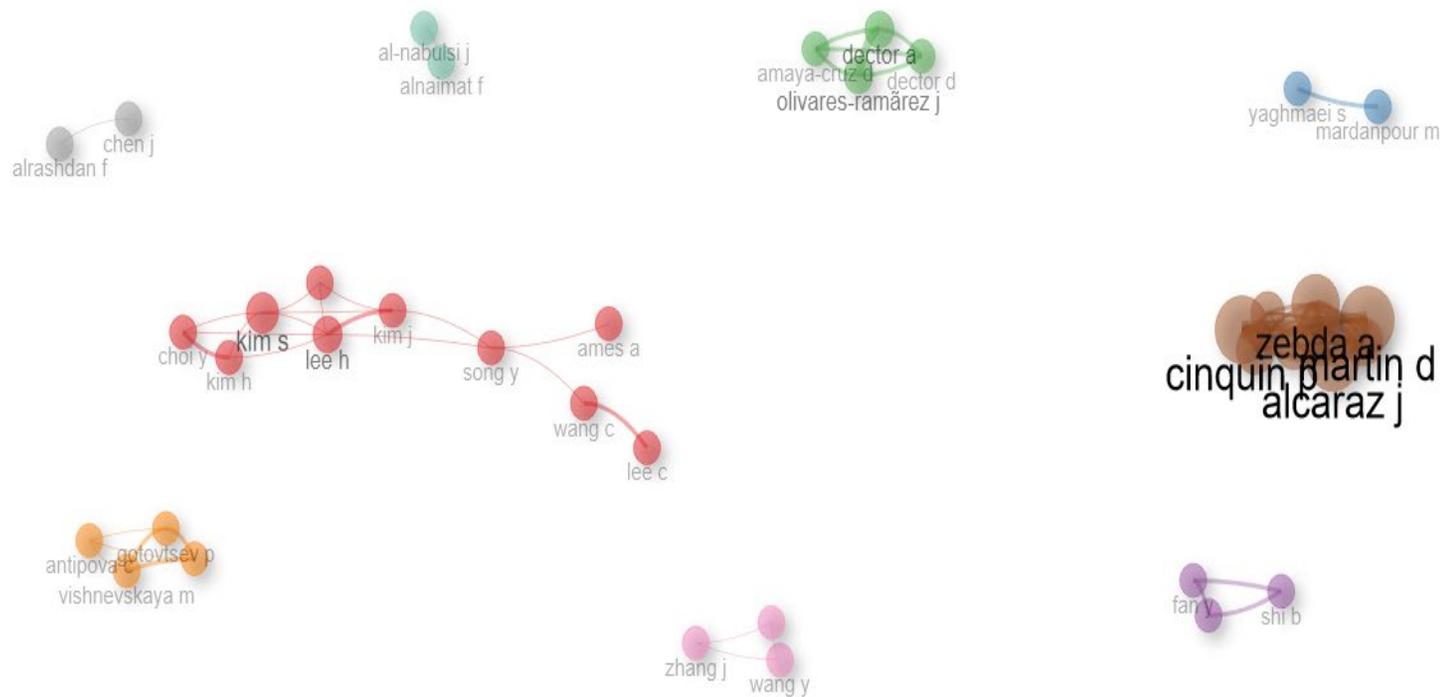


Figura 14- Mapa indicando a rede de colaboração entre os autores dos artigos selecionados.

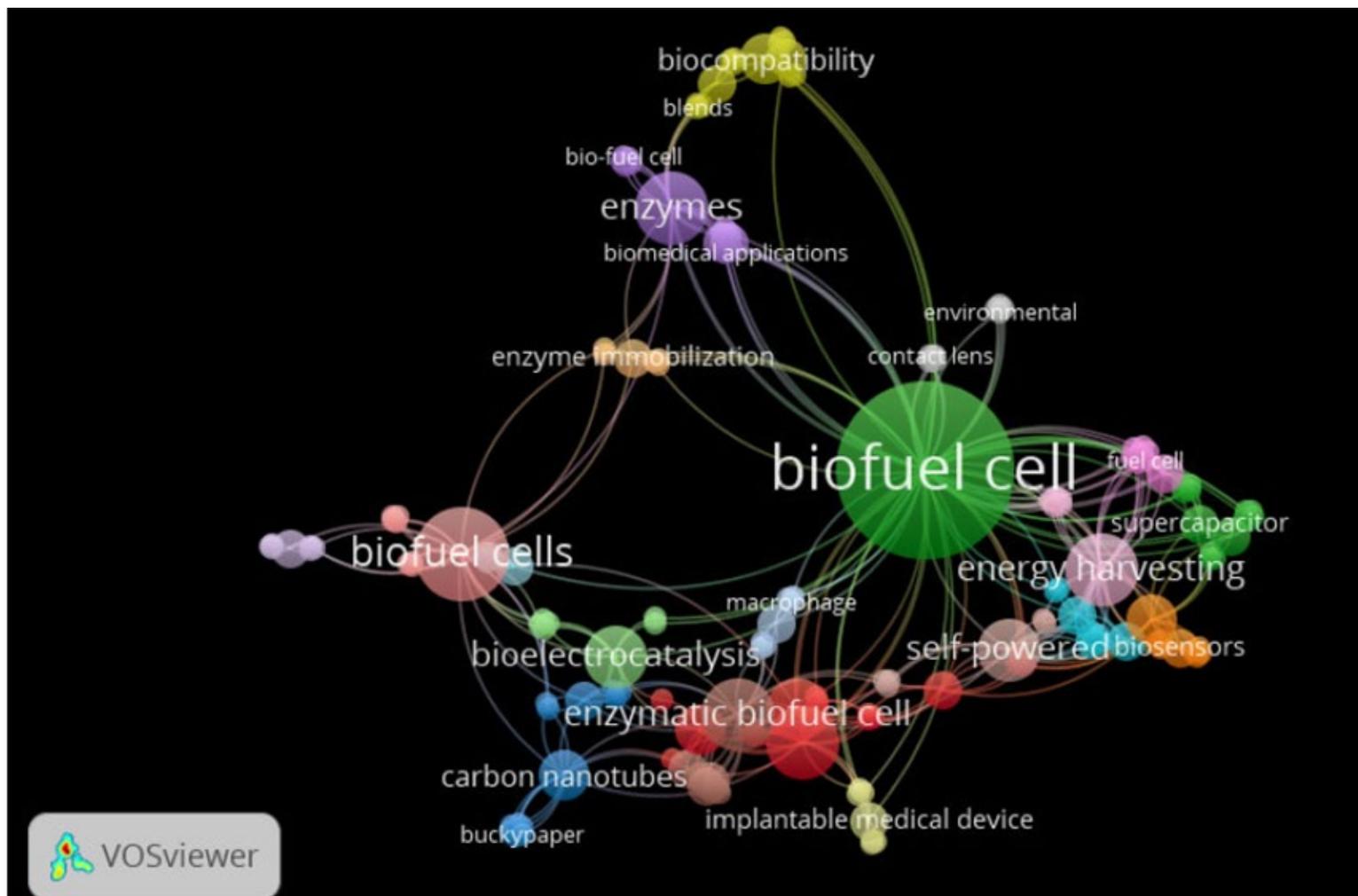


Figura 15- Mapa de palavras encontradas nos artigos selecionados. Fonte: próprio autor, programa VOSviewer.

Ao analisar e comparar os artigos selecionados, observa-se que todos os estudos apontam para a necessidade de se obter uma BFC com alta densidade de potência, densidade de carga, biocompatibilidade, longa vida útil e que utilizem fluidos corporais como combustível para viabilizar a nova geração de dispositivos médicos implantáveis.

Os artigos confirmam os esforços dos vários grupos de pesquisa em BFC no intuito buscar aplicações tecnológica, tais como: construção de pele eletrônica vestível; biossensores implantáveis, biossensores vestíveis para o monitoramento de doenças, tais como uso de lente de contato inteligente para monitorar a diabetes.

Observou-se um aumento crescente no uso de nanotubos de carbono e do grafeno na construção de dispositivos bioeletroquímicos, onde se verifica um aumento considerável da densidade de potência e de carga. Os estudos analisados indicam um cenário favorável para a utilização de enzimas em substituição aos catalisadores metálicos tradicionais, o que além de viabilizar o uso de biocompostos presentes nos organismos vivos, também impacta de sobremaneira os custos catalisadores.

Entre os estudos selecionados o uso de glicose como combustível é evidente e notório em função da sua abundância no sangue, por outro lado o que viabiliza o uso de enzimas como glicose oxidase para composição dos bioeletrodos utilizados na conversão eletroquímica.

A construção de bioeletrodos combinados com nanotubos de carbono e grafeno vem apresentando resultados animadores, tendo em vista que as propriedades desses nanomateriais facilitam a transferência de carga. Outra sinalização que se extrai dos artigos é a recorrente a busca de novas arquiteturas para as BFCs com o intuito de viabilizar a transferência de carga elétrica, tanto na forma de elétrons, quanto na forma iônica. Com isso se busca superar problemas relacionados à estabilidade dos biocompostos, assim como, com a biocompatibilidade dos materiais usados na construção das BFCs.

Outro aspecto importante observado nos artigos selecionados é fase experimental dos dispositivos, pois, vários são os experimentos *in vitro* e *in vivo*. Contudo, observa-se que o período de funcionamento das BFCs está muito aquém do desejável.

Outro aspecto observado nos estudos selecionados reside na escalabilidade dos dispositivos, pois é crucial que a miniaturização das BFCs seja alcançada para a viabilidade de implantes de inúmeros dispositivos tais como neuroestimuladores.

Por fim, a implantação de um dispositivo eletroquímico como uma BFC requer uma abordagem que leva em consideração os problemas de biocompatibilidade, miniaturização, densidade de potência, densidade de carga, estabilidade, vida útil longa, custo de fabricação, entre outros. Os estudos evidenciam dois desafios essenciais para o projeto de uma BFC implantável, que são:

- (i) superar os desafios de engenharia a nível de laboratório para projetar e otimizar bioeletrodos, com superfície e volume aceitáveis, capazes de fornecer a densidade de potência e de carga necessárias para uma vida útil longa e otimizar as condições fisiológicas de funcionamento;
- (ii) superar os problemas de biocompatibilidade, a fim de alcançar a função *in vivo* de longo prazo de uma BFC.

Além disso, a presença das BFCs implantadas em um organismo vivo deve ser bem tolerada pelo corpo e não causar nenhum efeito químico ou biológico indesejado.

Por outro lado, o corpo vivo deve fornecer à BFC substrato suficiente para fornecer viabilidade operacional em primeiro lugar. Descrever os mecanismos de interação da glicose/O₂, a fisiologia do organismo diante de uma BFC implantada continuam sendo os grandes desafios para o desenvolvimento das BFCs implantáveis.

Implantes de longo prazo para diferentes aplicações biomédicas apresentam desafios de engenharia específicos relacionados à minimização do consumo de energia, miniaturização física e otimização de desempenho estável.

5. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Essa dissertação teve como tema se o uso de células a combustível em dispositivos bioeletrônicos implantáveis é viável em substituição às baterias eletroquímicas convencionais.

Como problema de pesquisa, examinou-se o grau de desenvolvimento das FCs que utilizam compostos químicos presentes dentro dos organismos vivos como fonte de combustível para alimentar dispositivos médicos implantáveis.

Verificou-se que existem dezenas de pesquisas de desenvolvimento de BFCs enzimáticas e microbianas com o objetivo de alcançar os parâmetros físicos, químicos e biológicos que as tornem comercialmente viáveis em substituição às baterias convencionais.

Como objetivo geral, buscou-se apresentar o que são FCs, seus tipos e aplicações. Não obstante, como objetivo específico, buscou-se apresentar o que são BFCs e como podem ser usadas em DMIA, tornando-os autossustentáveis. Nesse sentido, apurou-se que até o presente momento nenhuma BFC está em fase comercial, pelo contrário, todas as pesquisas estão em fase de bancada, com o intuito de superar limitações técnico-construtivas tais como: densidade de potência, densidade de carga, biocompatibilidade, vida útil, custo de produção, etc.

Também se verificou que os últimos 20 anos apresentaram um sobressalto em termos de desenvolvimento de melhorias e performance das BFCs parte em função do advento de novas matérias como grafeno, nanotubos de carbono, nanobiotecnologia e o advento de novos dispositivos eletrônicos e novas técnicas construtivas.

Não obstante, a integração de várias áreas do conhecimento se faz necessárias para o desenvolvimento e aperfeiçoamento de novas BFCs, tais como: microeletrônica, bioeletrônica, engenharia de proteínas, nanobiotecnologia do grafeno e dos nanotubos de carbono, biocomputação, engenharia de materiais, bioeletroquímica enzimática, entre outras.

Ficou evidenciado que uma nova geração de dispositivos bioeletrônicos implantáveis estar por vir, dependendo do surgimento de biobaterias autossustentáveis, o que dá aso às BFCs.

A fase de desenvolvimento das BFCs é experimental e o investimento financeiro nesse ramo de conhecimento evidencia a sua importância em termos de saúde e consequentemente, em termos econômicos, pois é um mercado na ordem de bilhões de dólares/ano.

A medicina de dispositivos vestíveis e implantáveis está em pleno desenvolvimento o que se coaduna com os novos ramos da medicina, tais como: a Internet das Coisas Médicas, onde os pacientes poderão ser assistidos e tratados por médicos à distância por intermédios dos dispositivos

médicos implantáveis. À medida que as tecnologias dos DMIA vêm se desenvolvendo, como efeito natural e imediato será no prolongamento e aumento da qualidade de vidas dos pacientes, o que implica no aumento da expectativa de vida.

Como desdobramentos futuros da presente pesquisa, vislumbra-se a necessidade de estudar com mais profundidade as tecnologias oriundas da era do hidrogênio que se anuncia. As próximas duas décadas serão vistas como o ponto de ceta de transição de matriz energética. E, por via oblíqua, toda tecnologia à base de hidrogênio se apresenta como promissora e em sintonia com a nova matriz energética de energia verde.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] R. A. Vargas, R. Chiba, E. G. Franco, and E. S. M. Seo, “Uma Visão da Tecnologia de Células a Combustível.”
- [2] P. Robson, J. E. Rodrigues¹, S. Souza¹, J. Humberto, and M. Tambor, “as células de combustível de hidrogênio: suas aplicações no sistema energético global em equilíbrio com o meio ambiente hydrogen fuel cells: its applications in the global energy system in balance with the environment.”
- [3] S. Shleev, “Quo Vadis, Implanted Fuel Cell?,” *ChemPlusChem*, vol. 82, no. 4. Wiley-VCH Verlag, pp. 522–539, Apr. 01, 2017. doi: 10.1002/cplu.201600536.
- [4] C. Santoro, C. Arbizzani, B. Erable, and I. Ieropoulos, “Microbial fuel cells: From fundamentals to applications. A review,” *J Power Sources*, vol. 356, pp. 225–244, 2017, doi: 10.1016/j.jpowsour.2017.03.109.
- [5] F. S. Braga, J. F. Ribeiro, F. T. G. de Castro, and R. Landers, “Células a combustível: o estado da arte e perspectivas,” *Quim. Nova*, vol. 42, no. 2, pp. 237–251, 2019.
- [6] M. Rasouli and L. S. J. Phee, “Energy sources and their development for application in medical devices,” *Expert Review of Medical Devices*, vol. 7, no. 5. pp. 693–709, Sep. 2010. doi: 10.1586/erd.10.20.
- [7] A. Ben Amar, A. B. Kouki, and H. Cao, “Power approaches for implantable medical devices,” *Sensors (Switzerland)*, vol. 15, no. 11. MDPI AG, pp. 28889–28914, Nov. 13, 2015. doi: 10.3390/s151128889.
- [8] K. Dong, B. Jia, C. Yu, W. Dong, F. Du, and H. Liu, “Microbial fuel cell as power supply for implantable medical devices: A novel configuration design for simulating colonic environment,” *Biosens Bioelectron*, vol. 41, no. 1, pp. 916–919, Mar. 2013, doi: 10.1016/j.bios.2012.10.028.
- [9] R. Singh, N. Kaur, and M. Singh, “Bio-compatible bio-fuel cells for medical devices,” in *Materials Today: Proceedings*, Elsevier Ltd, 2021, pp. 242–249. doi: 10.1016/j.matpr.2020.09.461.
- [10] Y. Han, C. Yu, and H. Liu, “A microbial fuel cell as power supply for implantable medical devices,” *Biosens Bioelectron*, vol. 25, no. 9, pp. 2156–2160, May 2010, doi: 10.1016/j.bios.2010.02.014.
- [11] H. Du Toit, “Development of Miniature Enzymatic Biofuel Cells as Potential Power Sources for Implantable Medical Devices,” *Rejuvenation Res*, vol. 19, no. 3, pp. 256–257, 2016, doi: 10.1089/rej.2016.1845.
- [12] W. Vielstich, H. A. Gasteiger and A. Lamm, “Handbook of Fuel Cells - Fundamentals, Technology and Applications,” 2nd ed. Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, 2018.

- [13] E. Katz, “Implantable biofuel cells operating in vivo: Providing sustainable power for bioelectronic devices: From biofuel cells to cyborgs,” in *Proceedings - 2015 6th IEEE International Workshop on Advances in Sensors and Interfaces, IWASI 2015*, Institute of Electrical and Electronics Engineers Inc., Aug. 2015, pp. 2–13. doi: 10.1109/IWASI.2015.7184958.
- [14] L. Solomon and M. T. Bakpo, “Hydrogen and Microbial Fuel Cells as Alternate Sources of Clean Energy,” *Journal of American Science*, vol. 14, no. 11, pp. 20–27, 2018, doi: 10.7537/marsjas141118.04.
- [15] M. Buaki-Sogó, L. García-Carmona, M. Gil-Agustí, L. Zubizarreta, M. García-Pellicer, and A. Quijano-López, “Enzymatic Glucose-Based Bio-batteries: Bioenergy to Fuel Next-Generation Devices,” *Topics in Current Chemistry*, vol. 378, no. 6. Springer Science and Business Media Deutschland GmbH, Dec. 01, 2020. doi: 10.1007/s41061-020-00312-8.
- [16] N. Maleki, S. Kashanian, M. Nazari, and N. Shahabadi, “A novel and enhanced membrane-free performance of glucose/O₂ biofuel cell, integrated with biocompatible laccase nanoflower biocathode and glucose dehydrogenase bioanode,” *IEEE Sens J*, vol. 19, no. 24, pp. 11988–11994, Dec. 2019, doi: 10.1109/JSEN.2019.2937814.
- [17] A. R. Pereira, G. C. Sedenho, J. C. P. de Souza, and F. N. Crespilho, “Advances in enzyme bioelectrochemistry,” *An Acad Bras Cienc*, vol. 90, no. 1, pp. 825–857, 2018, doi: 10.1590/0001-3765201820170514.
- [18] S. A. Neto and A. R. De Andrade, “New energy sources: The enzymatic biofuel cell,” in *Journal of the Brazilian Chemical Society*, Sociedade Brasileira de Quimica, 2013, pp. 1891–1912. doi: 10.5935/0103-5053.20130261.
- [19] G. Pankratova, P. Bollella, D. Pankratov, and L. Gorton, “Supercapacitive biofuel cells,” *Current Opinion in Biotechnology*, vol. 73. Elsevier Ltd, pp. 179–187, Feb. 01, 2022. doi: 10.1016/j.copbio.2021.08.008.
- [20] H. J. Kil, S. R. Kim, and J. W. Park, “A Self-Charging Supercapacitor for a Patch-Type Glucose Sensor,” *ACS Appl Mater Interfaces*, vol. 14, no. 3, pp. 3838–3848, Jan. 2022, doi: 10.1021/acsami.1c21394.
- [21] “[26] Bio-fuel cell for medical device energy system_ A review”.
- [22] R. Ibrahim, N. Shaari, and A. H. Mohd Aman, “Bio-fuel cell for medical device energy system: A review,” *International Journal of Energy Research*, vol. 45, no. 10. John Wiley and Sons Ltd, pp. 14245–14273, Aug. 01, 2021. doi: 10.1002/er.6741.
- [23] Y. Yu *et al.*, “Biofuel-powered soft electronic skin with multiplexed and wireless sensing for human-machine interfaces,” 2020. [Online]. Available: <http://robotics.sciencemag.org/>

- [24] S. S. Kumar, V. Kumar, R. Kumar, S. K. Malyan, and A. Pugazhendhi, "Microbial fuel cells as a sustainable platform technology for bioenergy, biosensing, environmental monitoring, and other low power device applications," *Fuel*, vol. 255, Nov. 2019, doi: 10.1016/j.fuel.2019.115682.
- [25] L. L. Wang, H. H. Shao, W. J. Wang, J. R. Zhang, and J. J. Zhu, "Nitrogen-doped hollow carbon nanospheres for high-energy-density biofuel cells and self-powered sensing of microRNA-21 and microRNA-141," *Nano Energy*, vol. 44, pp. 95–102, Feb. 2018, doi: 10.1016/j.nanoen.2017.11.055.
- [26] W. Y. Jeon *et al.*, "Performance of a glucose-reactive enzyme-based biofuel cell system for biomedical applications," *Sci Rep*, vol. 9, no. 1, Dec. 2019, doi: 10.1038/s41598-019-47392-1.
- [27] R. Yousefi, M. M. Mardanpour, and S. Yaghmaei, "Fabrication of the macro and micro-scale microbial fuel cells to monitor oxalate biodegradation in human urine," *Sci Rep*, vol. 11, no. 1, Dec. 2021, doi: 10.1038/s41598-021-93844-y.
- [28] M. Sharifi, R. Pothu, R. Boddula, and G. R. Bardajee, "Trends of biofuel cells for smart biomedical devices," *Int J Hydrogen Energy*, vol. 46, no. 4, pp. 3220–3229, Jan. 2021, doi: 10.1016/j.ijhydene.2020.05.111.
- [29] Y. Song and C. Wang, "High-power biofuel cells based on three-dimensional reduced graphene oxide/carbon nanotube micro-arrays," *Microsyst Nanoeng*, vol. 5, no. 1, Dec. 2019, doi: 10.1038/s41378-019-0081-2.
- [30] H. Khan *et al.*, "Fabrication of Enzymatic Biofuel Cell with Electrodes on Both Sides of Microfluidic Channel," *International Journal of Precision Engineering and Manufacturing - Green Technology*, vol. 6, no. 3, pp. 511–520, Jul. 2019, doi: 10.1007/s40684-019-00056-x.
- [31] Y. Li, W. Xiong, C. Zhang, and X. Yang, "Research on flexible thin-disk glucose biofuel cells based on single-walled carbon nanotube electrodes," *J Nanomater*, vol. 2019, 2019, doi: 10.1155/2019/1609579.
- [32] D. Y. Lee *et al.*, "Two-Ply Carbon Nanotube Fiber-Typed Enzymatic Biofuel Cell Implanted in Mice," *IEEE Trans Nanobioscience*, vol. 19, no. 3, pp. 333–338, Jul. 2020, doi: 10.1109/TNB.2020.2995143.