

## AVANÇOS DOS BIOCATALISADORES USADOS EM CÉLULAS A BIOCOMBUSTIVEL

Gala Rosales Muñoz<sup>1\*</sup>; Jaime Soares Boaventura<sup>1</sup>; Janice Izabel Druzian<sup>2</sup>.

<sup>1</sup>*Instituto de Química, Universidade Federal de Bahia, Campus de Ondina, CEP: 40170115  
Salvador – BA (\*grosalesmtoo@gmail.com)*

<sup>2</sup>*Faculdade de Farmácia, Universidade Federal de Bahia, Campus de Ondina, CEP: 40170115  
Salvador – BA*

### RESUMO

Este trabalho estuda os avanços na tecnologia de células a biocombustível e identifica o tipo de biocatalisadores usados, a través da análise de patentes depositadas no banco de dados do Espacenet. As informações de interesse destas patentes foram colocadas na forma de dados estatísticos e analisadas como gráficos, levando a concluir que é uma tecnologia relativamente nova com aspectos ainda por serem pesquisados e promissórios de obtenção de patentes.

Palavras Chave: Células a biocombustível; biocatalisadores.

### ABSTRACT

This work studies the advances in biofuel cells and identifies the type of biocatalysts used in reading ahead of patents in the database of Spacenet. The information of interest obtained from these patents was placed in the form of statistical data and analyzed as graphs, leading to the conclusion that it is a relatively new technology with aspects still to be researched and promising for obtaining new patents.

Key words: Biofuel cells; biocatalysts.

Área tecnológica: Biotecnologia; Biocombustíveis

## INTRODUÇÃO

Em 1780, Galvani (1953) deu início a suas pesquisas de eletro-fisiologia chegando a observar o movimento das pernas de uma rã devido à aplicação de uma corrente elétrica, investigando assim a relação entre a eletricidade e a vida, para finalmente descobrir o fenômeno da bioeletricidade. Já em 1911 Potter (1911) produz energia elétrica a partir de uma colônia de *E. coli* em contato com eletrodos de platina sendo medido o potencial de saída com um galvanômetro.

Estes foram os primeiros trabalhos que deram início a tecnologia que hoje em dia conhecemos como células a biocombustível ou em inglês Biofuel Cells. Estes dispositivos, compostos por eletrodos que conduzem os elétrons produzidos na reação anódica, são baseados na capacidade catalisadora dos microorganismos ou enzimas isoladas que promove reações de oxidação-redução. Ou seja, a energia química do combustível é transformada e liberada como energia elétrica graças ao transporte dos elétrons desde o anodo até o catodo por meio de um condutor externo.

As células a biocombustível, além da classificação segundo o tipo de biocatalisador (microorganismos ou enzimas), também podem ser classificadas baseados na transferência dos elétrons desde o catalisador até o eletrodo, onde a transferência pode ser direta (DET, Direct Electron Transfer) ou pode ser dirigida por um co-fator ou substância intermediária (MET, Mediated Electron Transfer) (BULLEN, 2006)

Estas células são análogas às células a combustível tradicionais, as quais usam catalisadores a base de metais nobres, em particular a platina pura ou em combinação com outros metais. As biocélulas, como também são chamadas, apresentam várias vantagens em relação às células inorgânicas; por exemplo, diminuição de custos na aplicação em larga escala (elimina o uso de platina), não forma substâncias tóxicas como subprodutos, elevada eficiência da catálise enzimática e uso de condições mais amenas de reação, como temperatura e pH. Estas vantagens, em particular a condição de operação, permitem aplicações mais simples e mais fácil manipulação das biocélulas.

As biocélulas, entretanto, ainda apresentam uma série de desvantagens em relação às células inorgânicas, como baixa geração de potência de saída e de corrente elétrica, baixa estabilidade e reduzido tempo de vida útil da enzima. Mas apesar destes desafios, a aplicação das células a biocombustível é um fato e a procura pela melhora de sua eficiência na produção de energia elétrica é cada dia mais importante (DAVIS, 2006; MOEHLENBROCK, 2008; OLIVEIRA, 2011)

As possibilidades de aplicação para este tipo de dispositivo vão desde o uso de energias mais limpas para o ambiente, visando no futuro substituir o uso das fontes não renováveis, até as contribuições e melhorias na qualidade de vida humana na área de saúde. Exemplos disto são os resultados obtidos em densidades de corrente, por centímetro quadrado, da ordem desde microamperes a dezenas de miliamperes. Correntes estas que permitem às biocélulas gerar um potencial suficientemente alto para substituir as baterias de íon lítio, usadas em aparelhos eletrônicos portáteis como computadores (MEREDITH, 2012)

Na área da saúde já foram desenvolvidas biocélulas implantadas em animais vivos, como ratos e caracóis, que utilizam como combustível a própria glicose dos organismos; estas células são baseadas nos processos naturais de enzimas oxirredutases imobilizadas nos eletrodos. Este desenvolvimento busca no futuro poder substituir dispositivos como marcapassos e bombas de insulina implantadas no homem, que atualmente funcionam com baterias inorgânicas. (HALÁMKOVÁ et al., 2012; CINQUIN et al., 2010)

## DESCRIÇÃO DA TECNOLOGIA

Existe um amplo número de possibilidades de biocatalisadores assim como de substratos a utilizar. Um estudo do tipo de catalisador usado nas células a biocombustível dá uma panorâmica um pouco mais específica das áreas ainda por serem exploradas, no que é factível ainda investir e qual é a tendência no futuro para esta tecnologia.

Segundo as estimativas, o petróleo pode acabar talvez em meados do século 21e o consumo de energia pode aumentar em até 30% no ano 2030, além do uso indiscriminado deste combustível sem nenhuma consciência ambiental que já gerou muitos impactos negativos. Por estes motivos, muitas nações se reuniram com a preocupação de um futuro devastador para o planeta, procurando soluções que permitam a vida nos anos próximos. É assim que indústrias e academias constituídas por pessoas focam seus interesses em energias alternativas, mais dóceis com o ambiente e que possam prometer um futuro mais favorável para os seres vivos no planeta Terra.

As células a biocombustível são uma proposta alternativa promissória da qual já existem protótipos que aplicam esta tecnologia a muitos dispositivos.

No Brasil ainda não existe nenhuma patente para esta tecnologia, fazendo deste assunto um alvo de interesse na nossa academia e no nosso estado.

## ESCOPO

A pesquisa de patentes foi realizada na base de dados do Espacenet na coleção Worldwide. Inicialmente se realizaram combinações entre as palavras chave “ethanol” e “Biofuel cell” (em português, etanol e célula a biocombustível, respectivamente) no espaço título ou resumo, junto com os códigos H01M8 e C12N, correspondentes a células a combustível e microrganismos ou enzimas, na Classificação Internacional de Patentes IPC. A maioria dos resultados produziram valores muito baixos referentes ao tema em procura. Mas a pesquisa utilizando somente os códigos mencionados, sem as palavras chave, apresentou em total 327 resultados (reduzidos a 166 por eliminação das duplicatas reconhecidas pelo próprio sistema do Espacenet), os quais foram analisados em junho de 2012. A tabela 1 amostra o escopo realizado para esta pesquisa.

O foco principal da análise das patentes foi a classificação do catalisador usado, fosse este microrganismo ou enzima, sendo que nenhuma das 166 patentes foi eliminada, pois todas enquadraram no tema em estudo.

Tabela 1: Escopo da pesquisa de patentes na base de dados do Espacenet.

<b>Ethanol</b>	<b>Biofuel cell</b>	<b>H01M8</b>	<b>C12N</b>	<b>EPO</b>
X	X	---	----	2
X	---	X	X	4
---	X	---	X	5
---	---	X	X	166

Fonte: Autoria própria. 2012

Também foi realizada uma pesquisa na base de dados do Instituto Nacional de Propriedade Industrial (INPI) com as mesmas palavras chave em português e os códigos H01M8 e C12N, não encontrando nenhum resultado. Mas quando o termo “célula a biocombustível” foi substituída por “célula a combustível” e combinada com a palavra “etanol”, deu 9 resultados (Patentes não analisadas por não fazer parte do escopo desta pesquisa).

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

Como uma pesquisa da evolução histórica da tecnologia das células a biocombustível, foram lidos os resumos das 166 patentes encontradas com a associação dos códigos acima indicados. Os primeiros depósitos datam de 1961, sendo 4 o número das patentes. Mas se passaram 37 anos para que esta tecnologia gerara um forte interesse no meio da ciência e da indústria. Foi em 1998 que se iniciou um constante e às vezes crescente número de depósito de patentes até a presente data (Figura 1).

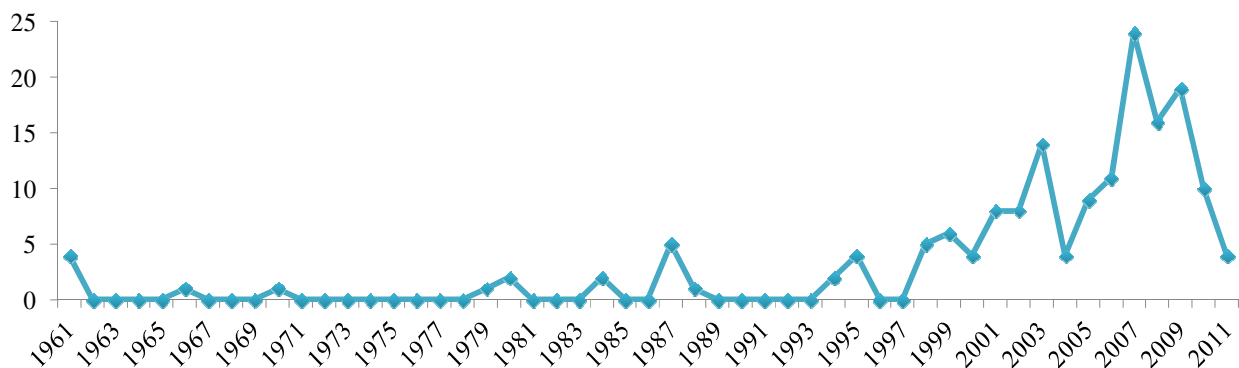


Figura 1: Evolução anual de depósitos de patentes. Fonte: Autoria própria. 2012

Este abrupto começo de depósitos pode estar relacionado à instituição do Protocolo de Quioto, discutido e negociado no Japão em 1997 e ratificado em 1999, o qual consiste num tratado internacional com compromissos para a redução da emissão dos gases que agravam o efeito estufa, onde os países membros, principalmente os desenvolvidos estão obrigados a diminuir esses gases no período de 2008 a 2012, em pelo menos 5,2% respeito aos níveis do ano 1990.

Os países que mais depositaram são o Japão e os Estados Unidos, sendo o primeiro membro do Protocolo de Quioto (Figura 2) Seguidamente estão China, República de Coreia, Alemanha e Espanha com no mínimo 5 depósitos de patentes.

Embora sendo esta tecnologia promissora para a geração de energia mais limpa, devido à limitante de potencial de saída gerada, as pesquisas estão sendo concentradas na implementação destes dispositivos em celulares, iPod's e laptops, dos quais já se possuem protótipos (BIOFUEL, 2008) Ou seja, existe um forte interesse comercial, o que poderia justificar o investimento nesta tecnologia também por parte dos Estados Unidos.

No Brasil, existe desde há vários anos um forte interesse na pesquisa de energias alternativas, chegando a ser este país um modelo pela sua matriz energética para muitos outros. As 9 patentes

mencionadas no escopo fazem parte da pesquisa em células a combustível, ou seja com catalisadores inorgânicos, as quais foram depositadas entre os anos de 2001 e 2009. Cabe ressaltar que estas células funcionam com hidrogênio que é considerado o combustível do futuro, mas no que responde ao uso de microrganismos ou enzimas como catalisadores, não foi encontrado nenhum registro de patente.

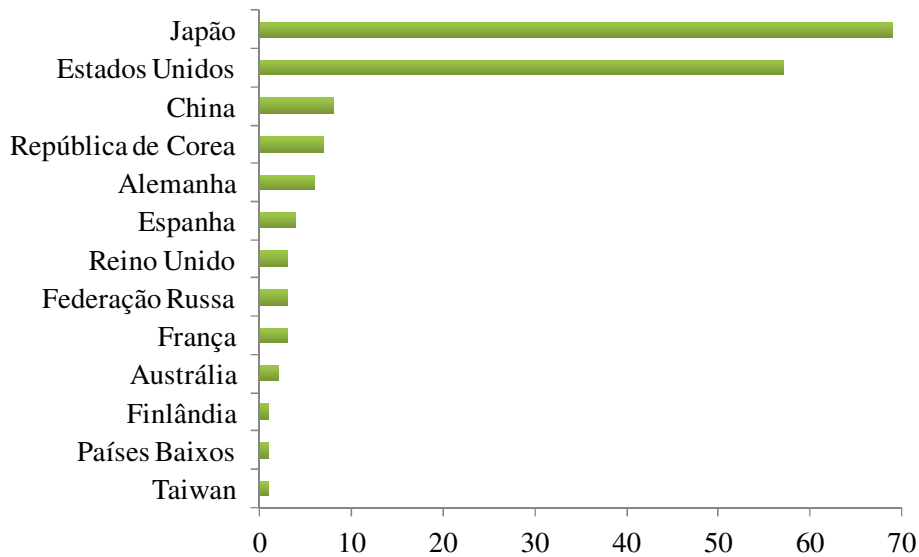


Figura 2: Distribuição por país. Fonte: Autoria própria. 2012

Os inventores que mais patentes possuem são do mesmo jeito na sua maioria do Japão (7 inventores) seguido de 2 mais dos Estados Unidos, cada um com 4 patentes depositadas (Figura 3)

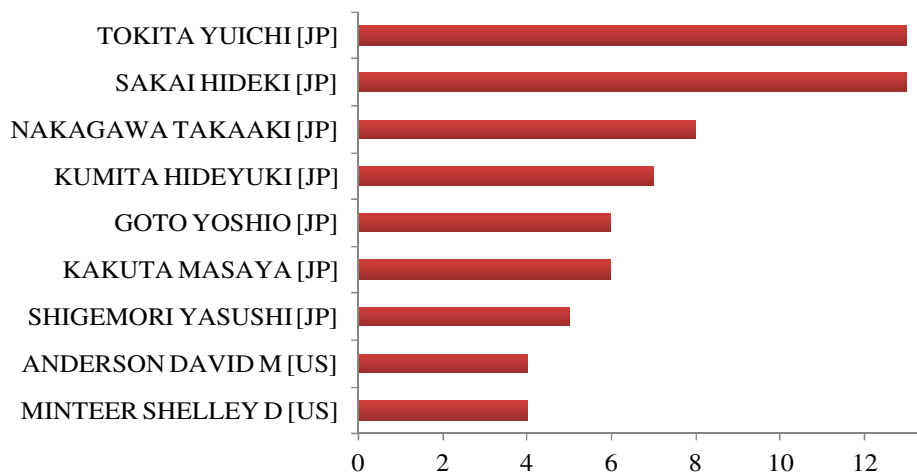


Figura 1: Os principais inventores que patentearam. Fonte: Autoria própria. 2012.

Este fato está correlacionado a Figura 2, onde os principais depositantes eram destes mesmos países, podendo se presumir também que muitos deles estão associados às organizações que se destacam como maiores depositantes, entre eles Sony Corp do Japão (Figura 4).

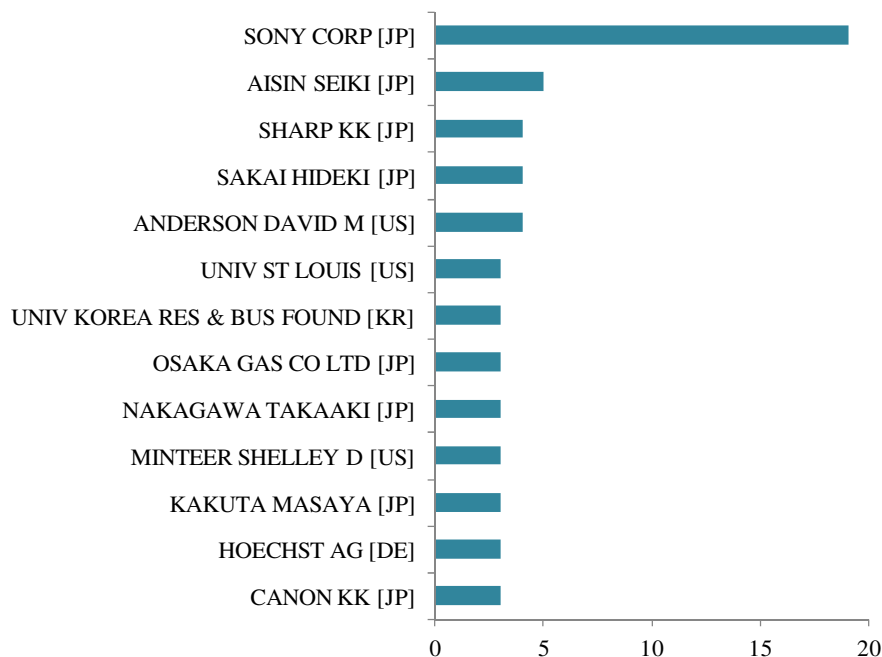


Figura 2: Os principais aplicantes que depositaram patentes. Fonte: Autoria própria. 2012

Destaca-se também à pesquisadora Shelley Minter dos Estados Unidos, quem possui 4 patentes como inventora (Figura 3) e trabalha na Universidade de Saint Louis em Missouri, quem foca suas pesquisas na bioengenharia de caminhos metabólicos enzimáticos naturais para bioanodos em células a biocombustível, dentre outros temas. Esta pesquisadora fundou Akermin, Inc. no ano 2004, com o fim de explorar as aplicações comerciais das suas invenções.

Sony Corporation é uma das empresas maiores do mundo, de origem japonês e um dos fabricantes líder na eletrônica de consumo, áudio e vídeo profissionais, videogames e tecnologias da informação e a comunicação. É por isto mesmo que é um dos maiores depositantes que investe em protótipos como os antes mencionados.

Na Figura 5 novamente se ressalta a importância desta tecnologia na área da indústria com um 35% dos depósitos onde só 9% são da academia. As 56% restantes fazem parte das pessoas físicas que muitas delas trabalham nas mesmas indústrias e institutos ou universidades.

Na Figura 6 observa-se que as 4 primeiras patentes do ano de 1961, depositadas nos Estados Unidos, usam microrganismos como catalisador. O seguinte depósito, no ano 1966 foi a primeira patente que usou uma enzima como catalisador, sendo esta também nos Estados Unidos pela empresa Monsanto CO.

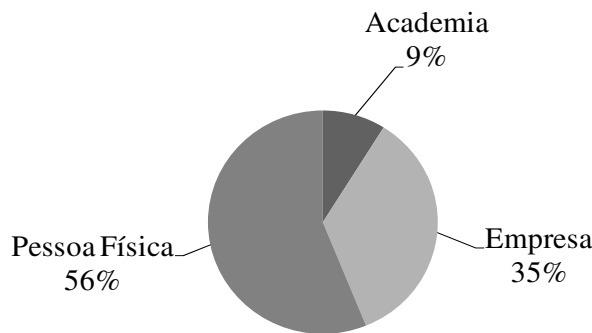


Figura 3: Distribuição por depositantes. Fonte: Autoria própria. 2012

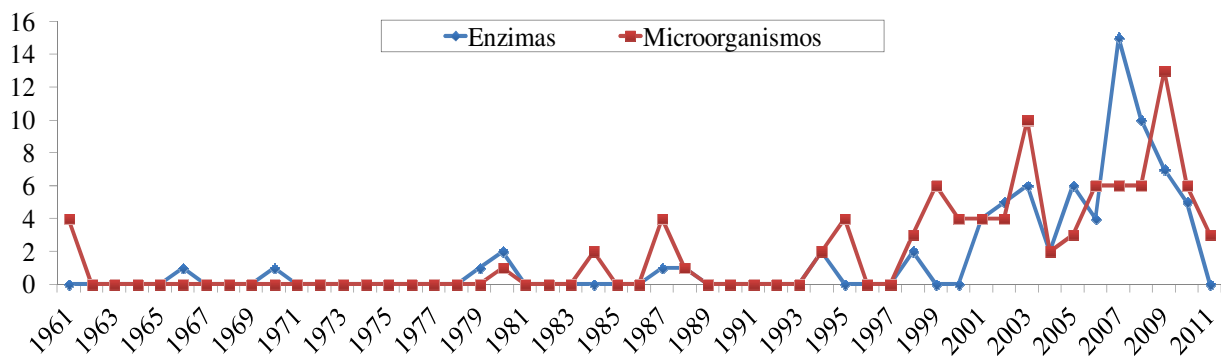


Figura 6: Evolução anual da tecnologia do catalisador usado. Fonte: Autoria própria. 2012

Pode-se observar também que até o ano 1999 foram depositadas em total 27 patentes que usavam microorganismos, e só 11 que usavam enzimas, mas a partir do ano 2000 foram 69 com microorganismos e 64 com enzimas. Ou seja, no século 21 se investiu mais na possibilidade de usar enzimas isoladas como catalisadores sem deixar de pesquisar no uso de microorganismos.

Um dos motivos para o maior uso de microorganismos comparado com as enzimas, é que os primeiros são muito mais baratos e possuem um complexo enzimático que, dependendo das condições ambientais, pode ter muita mais eficiência que a enzima isolada. Por sua vez a enzima é muito cara, pois requer uma série de passos no processo de purificação, que em certos casos fazem os dispositivos ainda economicamente inviáveis.

Embora as enzimas sejam mais caras, muitas vezes por elas se encontrarem puras, ou pelo menos isoladas, fazem com que sejam muito mais eficientes que os próprios microorganismos; os quais podem apresentar subprodutos indesejáveis que podem afetar a reação global.



Além disso, podem ser construídos complexos enzimáticos que misturam várias biomoléculas e geram uma reação em cascata, permitindo o uso de diferentes substratos e a possibilidade do desenvolvimento de biocélulas com maiores potenciais de saída.

Não parece existir uma tendência específica no tipo de catalisadores usados, mas se observam picos isolados no desenvolvimento de tecnologia com enzimas, diferente dos microrganismos os quais parecem mais ou menos constantes no seu uso. Por exemplo, nos anos 2007 e 2008 é forte a pesquisa em enzimas, mas no seguinte ano 2009, vira mais forte a pesquisa com microrganismos. A pesar disso, o uso de enzimas vem tomando lugar importante na pesquisa, pois as porcentagens de patentes para enzimas e microrganismos não diferem significativamente um do outro, como se observa na Figura 7.

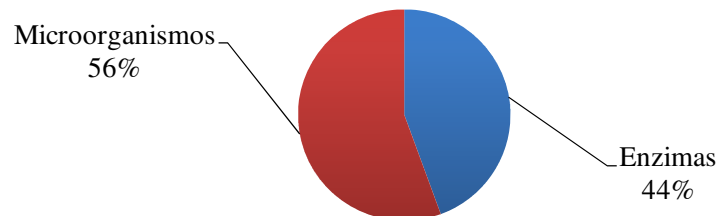


Figura 7: Classificação por tipo de catalisador utilizado.  
Fonte: Autorial própria. 2012

Um fato interessante que não foi quantificado neste trabalho é que foi encontrado a través da leitura das patentes, que as últimas pesquisas apontam ao uso de microrganismos modificados geneticamente e ao uso de nanotecnologia, melhoras que podem gerar uma catálise mais eficiente.

## CONCLUSÃO

A tecnologia das células a biocombustível (biofuel cells) é uma tecnologia relativamente recente, com grande potencialidade de importantes aplicações em futuro próximo e muitos parâmetros ainda por serem melhorados, como a busca de biocatalisadores, sejam estas enzimas ou microrganismos, que gerem um potencial de saída maior. Este fato faz desta tecnologia uma área de muito interesse na procura de patentes e inovação, investindo na melhora da disponibilidade dos catalisadores e na sua eficiência de transformação.

É contundente o investimento desta tecnologia na área industrial, encontrando que Sony Corp. é uma das maiores detentoras desta tecnologia. Mesmo sendo seu uso projetado em níveis portáteis, a área de portes maiores está por pesquisar e seu desenvolvimento é promissor de apropriação tecnológica.

Tudo isto junto com o fato de não possuir nenhuma patente, pode gerar no Brasil um interesse no desenvolvimento e nas melhoras de eficiência na produção de energia elétrica das células a biocombustível, como uma possibilidade de fazer parte da sua matriz energética.



No século 21 houve um interesse significativo nesta tecnologia, consequência da necessidade e o enfraquecimento ambiental que manipulações humanas indiscriminadas fizeram ao planeta.

## PERSPECTIVAS

Uma análise mais detalhada de cada patente encontrada na base de dados do Espacenet, quantificando e categorizando as enzimas e os microrganismos usados permitiria detectar áreas vazias que podem ser desenvolvidas no laboratório com o fim de alcançar uma inovação e até uma patente.

## REFERÊNCIAS

- Biofuel Cell Prototype Promises High Performance. **Power Electronics Technology**, 2008. Disponível em: <<http://powerelectronics.com/mobile/biofuel-cell-prototype-promises-high-performance>>. Acessado em: 9 jun. 2013.
- BULLEN, R. et al. Biofuel cells and their development. **Biosens. Bioelectron.**, v. 21, n. 11, p. 2015-2045, 2006.
- CINQUIN, P. et al. A Glucose BioFuel Cell Implanted in Rats. **PLoS ONE**, v. 5, n. 5, p. 1-7, 2010.
- DAVIS, F.; HIGSON, S. P. Biofuel cells - Recent advances and applications 2006. **Biosens. Bioelectron.**, v. 22, n. 7, p. 1224 - 1235, 2006.
- GALVANI, L. Commentary On The Effect Of Electricity On Muscular Motion. **A Translation by Robert Montraville Green**. Cambridge, Massachusetts: Waverly Press, Inc, 1953. Copyright by Elizabeth Light, 1953.
- HALÁMKOVÁ, L. et al. Implanted Biofuel Cell Operating in a Living Snail. **Journal of the American Chemical Society**, v. 134, p. 5040-5043, 2012.
- MEREDITH, M. T.; MINTEER, S. D. Biofuel Cells: Enhanced Enzymatic Bioelectrocatalysis. **Annual Review of Analytical Chemistry**, v. 5, n. 30, p. 157-179, 2012.
- MOEHLNBROCK, M. J.; MINTEER, S. D. Extended lifetime biofuel cells. **Chem. Soc. Rev.**, v. 37, p. 1188-1196, 2008.
- OLIVEIRA, M. de. Caldo de cana em biocélulas. **Pesquisa Fapesp**, v. 182, p. 72-75, 2011.
- POTTER, M. C. Electrical Effects Accompanying the Decomposition of Organic Compounds. **Proceedings of the Royal Society of London**, v. 84, p. 260-276, 1911.