

BIOCÉLULAS A COMBUSTÍVEL ENZIMÁTICAS NA GERAÇÃO DE ENERGIA ELÉTRICA

Katherine Lozano Untiveros¹; Yamina Coentro Montaldo¹; Sílvia Beatriz Berger Uchôa¹

¹Universidade Federal de Alagoas, UFAL, Maceió, AL, Brasil. (kalou2@hotmail.com)

Rec.: 07.07.2014. Ace.: 12.03.2015

RESUMO

A busca contínua por fontes diferenciadas de energia tem motivado investigações sobre alternativas limpas e eficientes para a produção de energia. As biocélulas a combustível constituem uma subclasse das células a combustível, que possuem grande potencial para aplicação em dispositivos de baixa potência na geração de eletricidade. As células a combustível biológicas empregam biomoléculas, tais como enzimas, para converter energia química em energia elétrica. As biocélulas a combustível enzimáticas oferecem várias vantagens frente às baterias tradicionais, incluindo o uso de componentes renováveis e não tóxicos, flexibilidade de combustíveis, seletividade de reação. De fato, estudos recentes têm demonstrado características promissoras destes dispositivos ao nível tecnológico com o uso de aparelhos elétricos implantáveis que geram pequenos pulsos elétricos. Este trabalho de revisão tem por objetivo identificar e fazer uma análise dos documentos de patentes depositadas a nível internacional, além de fazer a procura em base de dados de revistas indexadas, para que se determine o nível de evolução da presente tecnologia e o estado de avanço na pesquisa, respectivamente. A procura em base de dados de revistas indexadas tem por objetivo fazer uma correlação com os documentos de patentes.

Palavras chave: Biocélulas a Combustível Enzimáticas. Fonte de Energia Sustentável. Imobilização de Enzimas.

ABSTRACT

The continuous search for different energy sources has motivated investigations into clean and efficient alternatives for energy production. Biofuel cells constitute a subclass of fuel cells with promising application in low-power devices. The biological fuel cells employ biological molecules such as enzymes, to convert chemical energy into electrical energy. Enzymatic biofuel cells offer several advantages over traditional batteries, including the use of renewable and non-toxic components, reaction selectivity, biofuel flexibility. In fact, recent studies have shown promising features of these devices to technological level with the use of implantable electrical devices that generate small electrical pulses. This literature review aims to identify and make an exhaustive analysis of documents from international patent databases in addition to looking at the database of indexed journals, in order to determine the development of this technology and the progress in research, respectively. Looking at the database of indexed journal aims to make a correlation with patent documents.

Keywords: Enzymatic Biofuel Cell. Enzyme Immobilization. Sustainable Energy Source.

Área Tecnológica: Energia.

INTRODUÇÃO

A crescente demanda de energia associada com o rápido crescimento da população mundial envolve uma rota muito grande em proporcionar novas alternativas para o consumo de energia. Neste cenário, precisa-se de alternativas eficientes para a produção de energia limpa e renovável. Nas últimas décadas, o estudo das células a combustível, tem sido abordado por um número considerável de pesquisadores. Atualmente, fontes alternativas de combustível como biomassa, biocombustíveis e células a combustível, são algumas das mais promissoras tecnologias disponíveis para gerar energia.

As células a combustível são uma estratégia potencialmente eficaz para a conversão de energia, pois representam uma tecnologia promissora. Existem diferentes tipos de células a combustível, dependendo do tipo de eletrólito e temperatura de operação. Estes dispositivos podem gerar energia elétrica a partir de reações eletroquímicas, envolvendo reações químicas de oxidação e redução. Em geral, as células a combustível tradicionais, utilizam um metal nobre catalisador para gerar elétrons de oxidação do combustível (típicos combustíveis são hidrogênio ou moléculas orgânicas pequenas, tais como metanol, etanol, entre outros).

Esta tecnologia oferece vantagens consideráveis sobre outros processos, tal como a eficiência elevada de conversão. Embora as células a combustível rendam bons resultados, alguns fatores como alto custo e futura escassez de metal nobre como catalisador, limitam a sua aplicação em grande escala (por exemplo; platina é utilizada como catalisador básico em muitos dispositivos de células a combustível). Além disso, a incapacidade de oxidar alguns subprodutos empregados como combustíveis limitam sua aplicação.

As biocélulas a combustível constituem uma subclasse, que possuem grande potencial para aplicabilidade em dispositivos de baixa potência da ordem de micro a mili watts. Ao invés dos tradicionais catalisadores metálicos, as células a combustível biológicas empregam biomoléculas, tais como enzimas, microrganismos, ou organelas para converter energia química em energia elétrica.

A utilização de enzimas ou microrganismos (células de combustível microbianas) como catalisadores, como uma alternativa ao metal nobre, representa uma enorme e interessante rota. Estes dispositivos constituem um sistema que pode transformar diretamente energia química em energia elétrica por meio de reações envolvendo diferentes tipos de células de combustíveis básicos.

A conexão entre enzimas e eletricidade e o conceito de células a biocombustível é conhecido desde 1911, com a utilização de *E.coli* na produção de energia. Yahiro et al. foi o primeiro que descobriu as células biocombustíveis que usam enzimas isoladas sobre a superfície de um eletrodo e mostra que é possível a produção de eletricidade usando a enzima Glicose oxidasa (GOx). A principal vantagem das biocélulas a combustível, é o uso de catalisadores renováveis (enzimas e microrganismos) na produção de energia limpa. Além da possibilidade de uso de diferentes combustíveis para catalisar, já que as enzimas e micro-organismos oferecem diversidade e especificidade.

As enzimas, que são de natureza proteica, compreendem catalisadores biológicos que podem servir para regular uma grande variedade de reações catalíticas. A ideia desta tecnologia é aproveitar a eficiente e específica capacidade catalítica da enzima em processos biológicos para a geração de energia elétrica, usando métodos eletroquímicos. Além disso, esta tecnologia oferece vantagens consideráveis sobre outros processos, tais como a eficiência de conversão elevada e uma densidade de poder substancial no sistema eletrodo enzima.

De outro modo, haveria a necessidade de aparelhos eletrônicos operados por fontes bioeletroquímicas que gerassem energia. A tendência para a miniaturização e a portabilidade de

dispositivos implantáveis ou aplicações que demandam energia e que requerem fontes de energia pequenas, leves, que são capazes de manter a operação durante longos períodos de tempo, são a base de patentes já feitas, além de futuras tecnologias promissoras nesta área.

- ✓ Fonte de energia em baterias pela produção de energia elétrica usando superfície de eletrodos modificados com enzimas;
- ✓ Dispositivo eletrônico adequado para bioimplantação como marca-passos, neuro estimuladores, transportadores de droga sensores de glicose, entre outros.
- ✓ Utilização de resíduos como célula de biocombustível.

Este trabalho tem por objetivo identificar e fazer uma análise dos documentos das patentes depositadas em território brasileiro, e a nível internacional, para que se determine o nível de evolução da presente tecnologia.

O desenvolvimento tecnológico na geração de energia usando enzimas envolve áreas interdisciplinares como a biologia molecular, química, física; porquanto nosso segundo objetivo, está relacionado com a procura em base de dados de revistas indexadas para que se determine o estado de avanço nas pesquisas de maior impacto até o ano 2014, procurando fazer uma correlação com os documentos de patentes.

As biocélulas a combustível enzimáticas operam quando um combustível sofre uma oxidação catalisada por uma enzima imobilizada no lado de ânodo do eletrodo. Esta reação liberta elétrons que atingem o lado cátodo através de um circuito externo. No cátodo, um oxidante é reduzido, produzindo trabalho elétrico. Em outras palavras, a reação catalisada pela enzima envolvendo um combustível (substrato) gera energia através de uma diferença de potencial elétrico.

A imobilização de diferentes tipos de enzimas constitui um dos passos essenciais e cruciais no sucesso desta tecnologia. Apesar das várias vantagens e possíveis aplicações de células de biocombustível enzimáticas, para alcançar um dispositivo prático eficiente, é necessário considerar alguns fatores cruciais no desenvolvimento deste tipo de sistema.

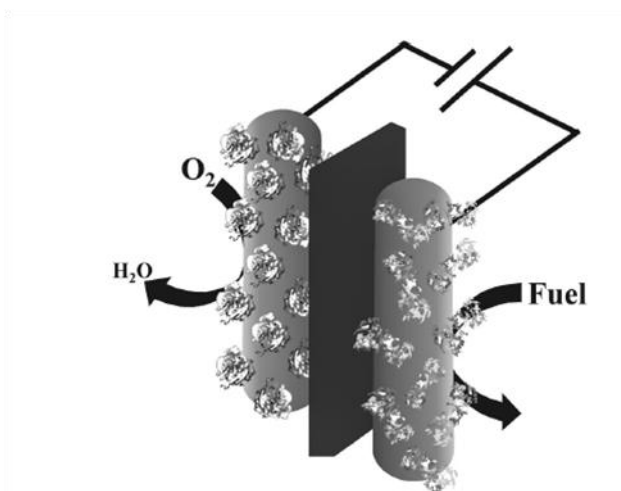
O primeiro grande desafio de fato é lograr uma imobilização sem perda de atividade catalítica da enzima. As enzimas são proteínas; por conseguinte, essas biomoléculas apresentam uma estrutura tridimensional fraca, que deve ser mantida, para garantir que a sua atividade catalítica não seja alterada.

Assim, a sua utilização requer um passo crítico que é imobilizar a enzima para a superfície do eletrodo. Alcançar o contato elétrico entre a enzima e o eletrodo, também é fundamental, pois este é um dos processos mais importantes no campo da bioeletroquímica para a geração de energia.

Atingindo a alta taxa de transferência de elétrons a partir do sítio ativo de uma enzima imobilizada na superfície do eletrodo, é provavelmente o ponto mais crítico na construção das células a biocombustível enzimáticas.

A imobilização enzimática no processo eletroquímico influencia diretamente na eficiência do bioeletrodo e o tempo de vida da enzima. Portanto, o sucesso da geração de energia com uma enzima estável com tempo de vida aumentado, dependerá diretamente da metodologia usada para a imobilização. Por este motivo, nossa procura de literatura científica nas bases de dados de revistas internacionais, estará dirigida a pesquisas que tenham atingido melhoras nestes processos de imobilização enzimática.

Figura 1 - Esquema representativo das biocelulas a combustível enzimáticas



Fonte: SIDNEY; ANDRADE, 2013.

METODOLOGIA OU ESCOPO

Para a realização deste trabalho foi utilizada a base de dados "World intellectual property organization" (WIPO) e "The Derwent World Patents Index" (DERWENT) focando-se, portanto, nos documentos depositados em diferentes países. A Tabela 1 e 2, relaciona os termos utilizados na busca, acompanhados dos operadores booleanos, sendo todos buscados no resumo do documento.

Tabela 1 – Palavras chave utilizadas na base de dados WIPO

Palavras chave		Resultados
<i>enzyme</i>	<i>and biofuel cells</i>	150
<i>enzyme fuel cell</i>	<i>and energy</i>	30
<i>biofuel cell</i>	<i>and electrochemical energy</i>	7
<i>enzyme fuel cell</i>	<i>and electrode</i>	3

Fonte: Autoria própria, 2014.

Tabela 2 – Palavras chave utilizadas na base de dados Derwent

Palavras chave		Resultados
<i>enzyme</i>	<i>and biofuel cells</i>	137
<i>enzyme fuel cell</i>	<i>and energy</i>	20
<i>biofuel cell</i>	<i>and electrochemical energy</i>	5
<i>enzyme fuel cell</i>	<i>and electrode</i>	3

Fonte: Autoria própria, 2014.

As análises de todos os documentos recuperados foram feitas com base nos resumo das patentes e sua aplicabilidade, sendo os mesmos considerados pertinentes ou não ao assunto em discussão no presente trabalho. Com o cruzamento das informações obtidas durante a revisão bibliográfica e a

busca, ficara claro que seria válido incluir algumas das patentes encontradas devido ao seu potencial de aplicabilidade na geração de energia usando como catalisador principal as enzimas.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Na base, ao analisar os documentos das patentes foi recuperado um total de 30 documentos de patente, com a utilização das palavras chave listadas na metodologia deste trabalho. A melhor mistura de palavras-chave que se mostrou nas patentes relacionadas ao principal objetivo do trabalho obteve-se com "Enzyme fuel cell and energy". Das patentes recuperadas observou-se, que apenas 10 processos se relacionavam com o tema aqui discutido, e dentre esses, apenas 7 são aplicados diretamente ao processo de geração de energia usando enzimas como catalisadores principais. Com isso é observado um pequeno número de patentes que se relaciona com a aplicação para dispositivos eletrônicos adequados para bioimplantação.

A seleção de patentes que se ajustam ao principal objetivo do trabalho foi determinada pelo tipo de classificação das patentes.

Figura 2 - Classificação de acordo com aplicabilidade



Fonte: Autoria própria, 2014.

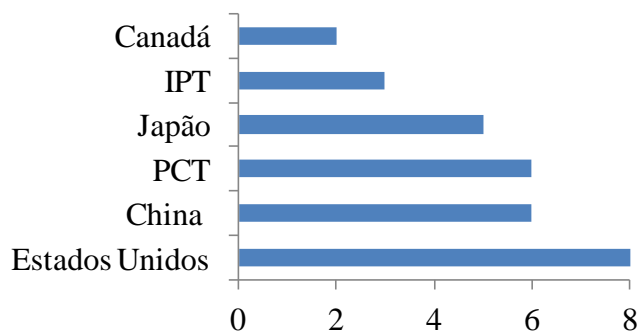
A classificação H01M, C12N, G01N estão encaixadas dentro dos objetivos principais do trabalho que define um tipo de tecnologia de conversão de energia química a energia elétrica como uso de biocombustível, geração de eletricidade e uso de enzimas como catalisador, porém a classificação que melhor se ajustou para a seleção das patentes de interesse são H01M e C12N. A classificação C12N refere-se além do uso das enzimas na geração de energia, a utilização de engenharia genética nas enzimas para melhorar processos de imobilização enzimática sem perda da atividade catalítica.

Então das sete patentes que se encaixam com o uso das biocélulas a combustível enzimática temos diferentes tipos de tecnologias como dispositivos implantáveis que proporcionam uma fonte de energia eletroquímica implantável dentro do corpo humano. Além disso, a obtenção de biobaterias na maioria de patentes depositadas usando como sistema catalisador as enzimas mostra seu sucesso ao fato da melhora na imobilização do sistema eletrodo/enzima com o uso de nano materiais como os nano tubos de carbono (NTC).

O sucesso na imobilização é fundamentado pela alta capacidade redox dos nano tubos de carbono (NTC), além de não formar ligações covalentes com a enzima, melhorando se a retenção de atividade enzimática durante longos períodos. Assim quase o 60% das patentes depositadas usam NTC na imobilização. Além disso também se acho uma patente, que mostra o uso sistemas

eletroquímicos, onde se utilizam diferentes tipos de enzimas além de celas de estoque de combustíveis, tudo acoplado em um mesmo sistema para a construção de biobaterias (Requerente: Sony Corporation)

Figura 3 - Países depositantes de 2004 a 2014



Fonte: Autoria própria, 2014.

Os países de origem onde a presente tecnologia é mais desenvolvida e se mostra como uma tecnologia mais promissora são os Estados Unidos, China, PCT e Japão, sendo o ano 2012, onde se alcançou um maior número de patentes depositadas.

Por referir-se a uma tecnologia que envolve áreas da química, bioquímica, biologia molecular e física. As pesquisas dentro da área são desenvolvidas por empresas e universidades com laboratórios de pesquisa que reúnem grupos importantes de investigação, além de empresas tecnológicas de presença mundial, tais como podemos observar no gráfico 4.

O interesse da "Sony Corporation", "Bayer Corporation", é direcionado, principalmente a biobaterias e aparelhos implantáveis aplicáveis em marca-passos, neuro estimuladores, transportadores de droga, sensores de glicose, entre outros. De outro modo, também existem grupos importantes de patentes depositadas por universidades na China, Japão e Estados Unidos como se pode observar na gráfica 4.

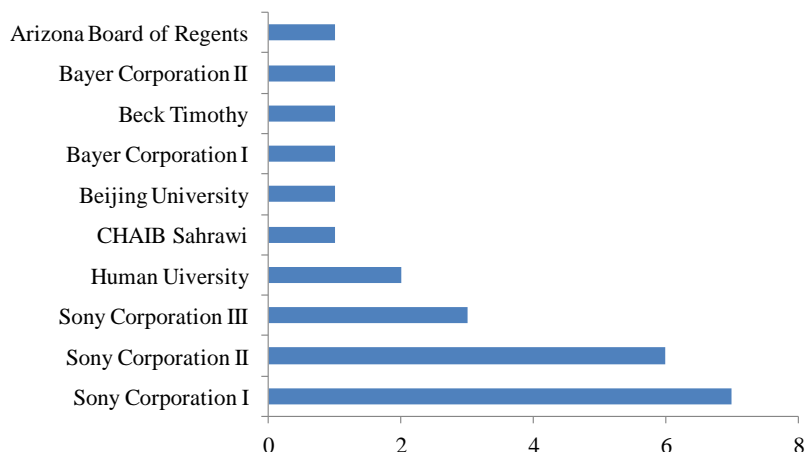
Além da análise das patentes, foi gerada também uma pesquisa em base de dados de revistas indexadas.

Sendo nossas enzimas o foco para o desenvolvimento da futura tecnologia. O processo da imobilização desta resulta crucial e necessária. Por tanto a procura de artigos científicos foram dirigidas para pesquisas onde:

- Não diminuam a atividade catalítica da enzima.
- Não gerem ligações covalentes entre a enzima e o substrato sólida do eletrodo

Lim et al., prepararam nano tubos de carbono em matrizes de sílica sol-gel sobre o eletrodo, com a finalidade de lograr um encapsulamento de enzimas usando como combustíveis Glicose/oxigênio. O encapsulamento da enzima consiste em capturar as moléculas de enzima nos poros da membrana sem modificação alguma na estrutura da enzima.

Figura 4 -: Principais Requerentes



Fonte: Autoria própria, 2014.

Heller et al., mostrou que é possível imobilizar muitas enzimas em hidrogéis poliméricos contendo um centro redox ósmio; os hidrogéis empregadas geralmente consistem de polímeros reticulados com capacidade redox.

Wang et al.; Li Y et al.; Feng W. et al., mostraram a importância e sucesso dos nano materiais aplicados na estrutura anódica do eletrodo como são, os nano tubos de carbono (CNT). Estes têm atraído considerável atenção da comunidade científica desde a sua descoberta em 1991. A elevada condutividade elétrica e sua biocompatibilidade permite sua utilização com o eletrodo para preservar a estrutura conformacional de enzimas imobilizadas. Além disso protocolos de ancoragem que empregam CNT geralmente envolvem interações não covalentes, em vez de processos químicos por isso são uma promissora material para as biocélulas a combustível enzimáticas. Isso se mostra numa variedade de publicações.

A vantagem de uma biocélula a combustível enzimática implantável é que ele pode fornecer continuamente energia elétrica, porque poderia ser substituir continuamente o substrato. A ideia é usar fontes de substrato de nosso corpo assim como carboidratos, glicose, metanol, etanol entre outros que serão oxidados posteriormente por enzimas.

Southcott et al. demonstraram a utilização de uma biocélula a combustível enzimática implantável que imita as condições fisiológicas humanas, conseguiu-se operar de maneira contínua na geração de pulsos elétricos utilizando-se como marca-passo cardíaco.

Falk et al. relatado o uso de uma biocélula a combustível enzimática na geração de energia elétrica significativa em líquido lacrimal humano.

CONCLUSÃO E PERSPECTIVAS

Melhorias significativas em termos de imobilização de enzimas, densidade de potência, a estabilidade, o custo de os materiais empregados, ainda precisa ser alcançado apesar de que esforços têm aumentado o número de patentes e artigos nestas tecnologias.

Sem dúvida uma das tecnologias promissórias e que já mostra duas patentes depositadas correspondem aos dispositivos implantáveis dentro do corpo humano. Estes dispositivos têm que a tirar proveito das substâncias combustíveis naturais encontradas no corpo, para assim continuar a extrair energia durante a vida humana, sendo isso umas das principais vantagens nesta tecnologia.

A quantidade de artigos em revistas indexadas na compreensão da química de enzimas na superfície do eletrodo, representam os mais atuais esforços voltados para o desenvolvimento de metodologias na melhora da imobilização enzimática para atingir uma transferência eletrônica ótima. Quase a totalidade de patentes com aplicação em biobaterias e dispositivos implantáveis, mostram um sistema melhorado de imobilização da enzimas com nano tubos de carbono (NTC).

A quantidade de artigos referendo se a pesquisas dirigidas ao uso das biocélulas a biocombustível enzimático mostram um alto interes na comunidade científica. Porem, se mostra uma baixa correlação destas com a quantidade de patentes depositadas na presente tecnologia.

Conclui-se que, os principais países depositantes na última década foram os Estados Unidos, a China, Japão e Canadá, ficando evidente a supremacia destes países no que se deve ao estado de desenvolvimento industrial dos mesmos, observando ainda que, por se tratarem de países desenvolvidos, as empresas que ali se localiza detêm a disponibilidade de recursos, tanto material, quanto em material humano.

Espera-se ainda que, mais estudos e mais patentes que tratam de energias renováveis, surjam, possibilitando um aumento na implantação de outras novas tecnologias, até mesmo por meio de cooperação internacional e que venham a auxiliar no suprimento futuro, mediante a uma eminente escassez energética.

REFERÊNCIAS

FALK, M.; ANDORALOV, V.; BLUM, Z.; SOTRES, J.; SUYATIN, D. B.; RUZGAS, T.; ARNEBRANT, T.; SHLEEV, S. Biofuel cell as a power source for electronic contact lenses. **Biosens Bioelectron**, v. 37, n. 1, p. 38-45, 2012.

FENG, W.; JI, P. Enzymes immobilized on carbon nanotubes. **Biotechnol. Adv.**, v. 29, n. 6, p. 889-895, 2011.

SIDNEY, A. N.; ANDRADE, A. R. New Energy Sources: The Enzymatic Biofuel Cell. **J. Braz. Chem. Soc.**, v. 24, n. 12, p. 1891-1912, 2013.

SOUTHCOTT, M.; MACVITTIE, K.; HALAMEK, J.; HALAMKOVA, L. A pacemaker powered by an implantable biofuel cell operating under conditions mimicking the human blood circulatory system – battery not included. **Chem. Phys.**, v. 15, p. 6278, 2013.

WANG, Y.; LIU, L.; LI, M.; XU, S.; GAO, F. Multifunctional carbon nanotubes for direct electrochemistry of glucose oxidase and glucose bioassay. **Biosens Bioelectron**, v. 30, n. 1, p. 107-111, 2011.