

**“DISEÑO, CONSTRUCCIÓN Y EVALUACIÓN DE
CELDAS DE COMBUSTIBLE MICROFLUÍDICAS
PARA OXIDACIÓN DE GLUCOSA”**

TESIS PRESENTADA POR:

(M. en C.) ANDRÉS DECTOR ESPINOZA

PARA OBTENER EL GRADO DE:

DOCTORADO EN ELECTROQUÍMICA

FEBRERO, 2016

Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico en Electroquímica

ANDRES DECTOR ESPINOZA

Dr. LUIS GERARDO ARRIAGA HURTADO

SINODALES

Dr. Luis Arturo Mora-Tovar
Presidente

Firma

Dr. Abraham Ulises Chávez Ramírez
Secretario

Firma

Dra. Bibiana Cercado Quezada
Vocal

Firma

Dra. Marina Elizabeth Rincón González
Vocal

Firma

Dra. Ilse Cervantes Camacho
Vocal

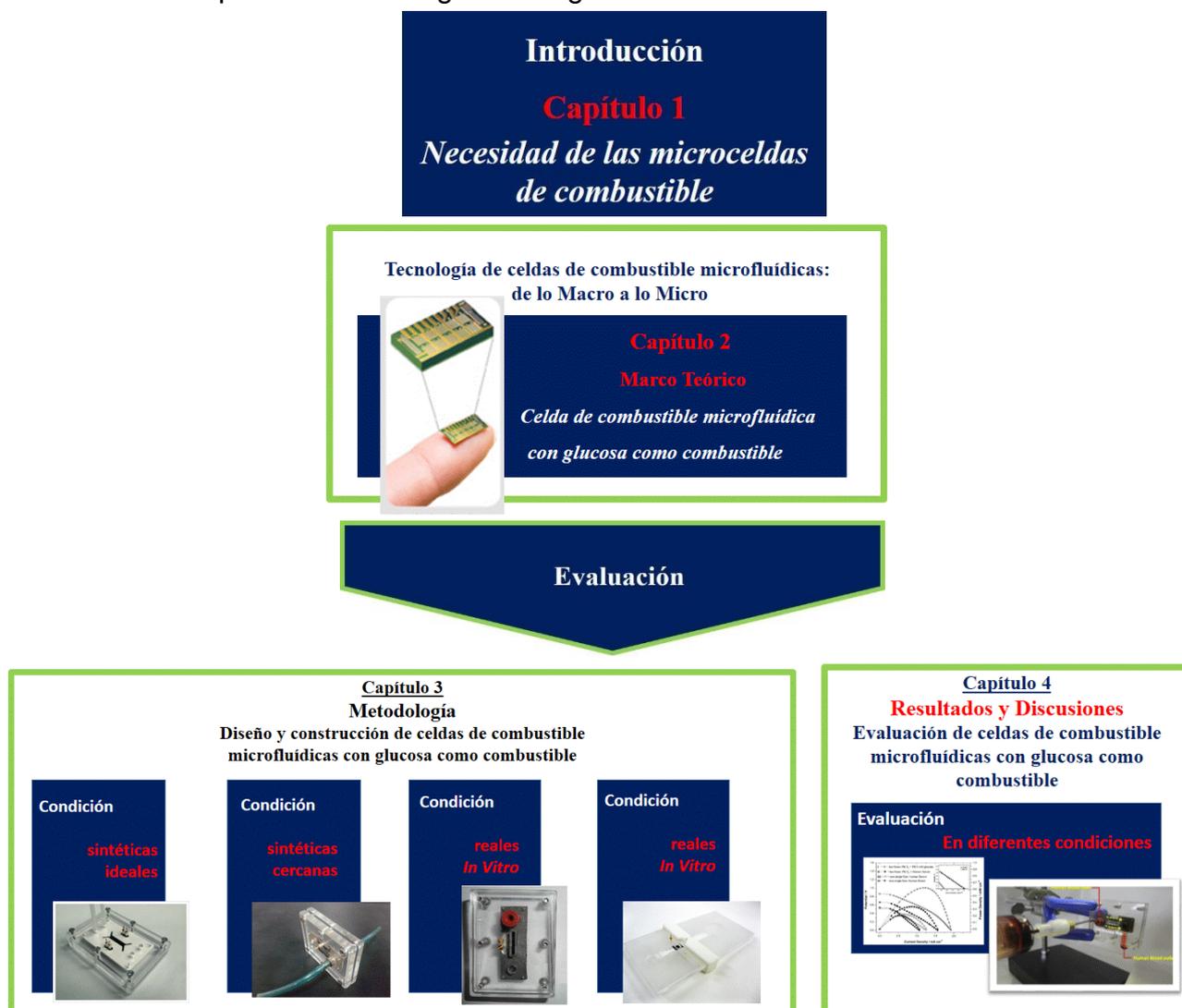
Firma

Dr. Francisco M. Cuevas Muñiz
Vocal

Firma

RESUMEN

En esta tesis se presentan desarrollos y aportes tecnológicos en el campo de celdas de combustible microfluídicas realizados en CIDETEQ. En particular, este trabajo está dedicado al diseño, construcción y evaluación de celdas de combustible microfluídicas basadas en la oxidación de glucosa como fuente de energía. Esta tesis se compone de cuatro capítulos: el capítulo de introducción, el segundo del marco teórico, siguiendo en el tercero la metodología y finalmente el cuarto con los resultados y discusiones de la parte experimental. Una representación gráfica de la organización de esta tesis se presenta en la siguiente Figura.



En el primer capítulo se definen las celdas de combustible microfluídicas y su importancia como posible fuente de poder en dispositivos portátiles, resaltando su uso en dispositivos electrónicos médicos no implantables por la importancia de esta tesis hacia la oxidación de glucosa obtenida de la sangre humana. De igual forma, se plantean la hipótesis, objetivos y justificación del presente trabajo.

El Capítulo 2 se refiere al marco teórico de esta tesis, donde se explican los principios teóricos del funcionamiento de una celda de combustible microfluídica así como los fundamentos de su evaluación electroquímica.

Los Capítulos 3 y 4 están dedicados al diseño, construcción y evaluación de tres celdas de combustible microfluídicas mediante técnicas de microfabricación para oxidación de glucosa. En la primera celda de combustible microfluídica se usaron obleas de silicio para la fabricación de sus componentes con el uso de tecnologías de UV-litografía, mientras los electrodos fueron electrodepositados sobre una fotoresina pirolizada y el electrolito KOH fue mezclado con glucosa, obteniendo así condiciones sintéticas. Este dispositivo se considera como un primer enfoque en el desarrollo de celdas de combustible microfluídicas que permite el uso de tecnologías de microfabricación así como la identificación y medición de parámetros que influyen, en mayor parte, en el rendimiento del dispositivo. De esta manera, la celda de combustible microfluídica se ha probado bajo condiciones de operación estáticas (sin flujo), simulando una posible aplicación real de integración en algún dispositivo, pues no se contaría con bombas de flujos que inyectasen los fluidos a la celda.

La segunda celda de combustible microfluídica presentada en este trabajo es flexible y ligera, además que emplea el aire del medio ambiente para respirar y obtener así el oxígeno que será reducido en el cátodo, además que opera bajo condiciones de suministro de glucosa sintética, cercana a las reales y reales. Una mezcla de glucosa oxidasa, glutaraldehído, nanotubos de carbono de pared múltiple y carbón vulcan (GOx/VC-MWCNT-GA) fue utilizada como el bioanodo. Mientras tanto, la integración de un electrodo expuesto al aire (Pt/C) es usado como cátodo, el cual habilita el suministro directo de oxígeno a partir del aire del medio. El rendimiento de la celda de combustible microfluídica se evaluó utilizando la glucosa obtenida a partir de tres fuentes diferentes: 5 mM en solución amortiguadora pH 7 (sintética cercana a la real), suero humano y sangre humana (éstas últimas son condiciones reales). Además, se midió la estabilidad del dispositivo en términos de recuperación después de varias curvas de polarización, obteniendo excelentes resultados. Aunque esta celda de

combustible microfluídica con respiración catódica requiere mejoras tecnológicas antes de ser probada en un dispositivo biomédico, representa la mejor entrega de potencia hasta la fecha por una celda de combustible microfluídica usando sangre humana como fuente de glucosa.

El tercer diseño de celda de combustible microfluídica construída y evaluada consta de un diseño original, simple y eficiente basado en papel absorbente que trabaja a flujo laterales y sobre la cual los electrodos incorporados usan como base el papel de carbón Toray para inmovilización de glucosa oxidasa en el ánodo y Pt/C en el cátodo, para la oxidación de glucosa usando sangre humana como fuente de combustible, proponiendo que la misma muestra de sangre usada pueda ser empleada para sensor algún parámetro de análisis, así como para proveer potencia a algún dispositivo analítico.

Por último, las conclusiones generales de este trabajo se presentan junto con algunas observaciones sobre las tendencias que seguirán en trabajos futuros.

ABSTRACT

This thesis presents developments and technological contributions to the microfluidic fuel cell field carried out at CIDETEQ. Particularly, this work is dedicated to the design, fabrication and evaluation of microfluidics fuel cells based on glucose oxidation as power sources. The work is organized in four chapters: introduction, theory background, methodology and the final chapter dedicated to results and discussion.

Chapter one is dedicated to the Microfluidic fuel cells definition and their potential as power sources for portable devices, enhancing their use in Not-implantable medical electronic devices due to the glucose oxidation obtained of human blood. In the same way, the hypothesis, objectives and justification are described in the present thesis.

In chapter 2 are explained the theoretical principles of a microfluidic fuel cell, as well as the electrochemical evaluation fundamentals.

The chapters 3 and 4 are dedicated to the desing, fabrication and evaluation of three microfluidics fuel cells using microfabrication technics for the glucose oxidation. In the first microfluidic fuel cell, silicon wafers were used for making components using UV-litography, while the electrodes were electrodeposited on a pyrolyzed photoresin and the electrolyte KOH was mixed with glucose, thus obtaining synthetic conditions.

This device is considered as the first approach for the development of microfluidic fuel cells which allows the use of microfabrication technologies, as well as the identification and measuring of the most relevant parameters in the device performance. The microfluidic fuel cell was tested under static operation (no flow), simulating a real application for possible integration in some electronic device.

The second microfluidic fuel cell presented in this work is flexible and light, which obtains oxygen from the air breathing to operate under conditions close to the real. A mixture of glucose oxidase, glutaraldehyde, carbon nanotubes and multi-walled carbon vulcan (GOx / VC-MWCNT-GA) was used as bio-anode. Meanwhile, the integration of an air-exposed electrode (Pt/ C) is used as cathode, enabling the direct supply of oxygen through an air intake. The performance of the microfluidic fuel cell was evaluated using glucose obtained from three different sources: 5 mM in pH 7 buffer solution, human serum and human blood. Moreover, the stability of the device was measured in terms of its recovery after several polarization curves, showing

excellent results. Although this microfluidic fuel cell with cathodic breathing requires technological improvements before being tested in a biomedical device (Implantable or Not-implantable), it represents the best power delivery to date by a microfluidic fuel cell using human blood as source of glucose.

The third microfluidic fuel cell is a original, simple and efficient design fabricated of absorbent paper and working to lateral flow. On the absorbent paper design are placed two Toray paper electrodes with glucose oxidase and platinum for anode and cathode, respectively to oxidize glucose found in the human blood. Therefore, same blood sample can be used for clinical analysis determination as well as fuel source.



**Este trabajo fue realizado en el Centro de
Investigación y Desarrollo Tecnológico en
Electroquímica (CIDETEQ), bajo la dirección
del**

Dr. Luis Gerardo Arriaga Hurtado

AGRADECIMIENTOS

En las siguientes líneas expresaré mis agradecimientos a todas aquellas personas que contribuyeron de manera personal y académica a que esta tesis fuera posible.

Primero agradezco al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología CONACYT por la beca nacional brindada durante la realización de este trabajo en el CIDETEQ y por el apoyo de beca mixta como parte del desarrollo del proyecto.

Antes que nada, quiero agradecer a mi asesor el Dr. Luis Gerardo Arriaga Hurtado, por creer en mí, por ayudarme académicamente a siempre dar lo mejor de mí y por “muy a su manera personal” (que es lo que más agradezco), enseñarme como debe ser un investigador ante cualquier circunstancia. Agradezco esas pláticas donde intento regañarme y terminaba apiadándose de mí y dándome un consejo muy acertado de amigos y olvidaba el enojo. Agradezco la oportunidad de dejarme crecer y explorar siempre mis ideas en el laboratorio, por creer siempre en lo que hacía y verle el lado bueno a mi investigación, gracias por hacerme autodidacta. Recomiendo totalmente como alumno trabajar con el Dr. Gerardo pues no habría mejor asesor que el.

En especial quiero dar infinitas gracias a la Dra. Janet Ledezma de la UAQ por ser más que una supervisora de mi trabajo, sus consejos académicos y personales siempre atinados. Janet gracias por impulsarme y no escuchar a Gerardo jajajaja creíste en mis locuras siempre. A los demás doctores del grupo de trabajo por sus aportaciones académicas tanto de la UAQ como de CIDETEQ. A mis compañeros del grupo de investigación que aportaron su parte científica a esta tesis: Richy, Bere, Alonso, Diana, Cesar, Juan de Dios, Euth, Pollet, Pine, Raúl y al ahora Dr. Walter Noé; a todos ustedes muchas gracias por compartir este viaje.

Durante el curso de este trabajo quiero agradecer por las puertas abiertas para las diferentes estancias. Agradezco primeramente al Dr. Juan Pablo Esquivel Bojorquez quien siempre con la disposición de recibirme y enseñarme en su laboratorio en el

IMB-CNM (Instituto de Microelectrónica de Barcelona) junto con la Dra. Neús Zabaté y al Dr. Javier Del Campo por haber sido excelentes personas en lo profesional y personal. A la Dra. Sophie por recibirme en el Instituto Europeo de Membranas de la Universidad de Montpellier y tenerme mucha paciencia.

Ahora es momento de agradecer a mi familia, a mi madre que hasta la fecha de hoy no se quiebra, fuerte como un roble, siendo ejemplo para mí en nunca rendirme y lograr mis metas, gracias por tu amor mamá. A mi papá que tuvo que dejarnos, le agradezco por el legado de “los Dector” que me hizo siempre sacar impulso, como siempre nos decías “Los Dector” somos “unos mejores” (en palabras domingueras jajaja). Mariana con Valeria y Paola, gracias por entender la cuestión de estar lejos de ustedes y por siempre recibirme con ese amor incondicional aprovechando los momentos al mil. Diana Dector Espinoza!!!. Siempre mi hermanita favorita y consentida (no le digas a Mariana jajaja) gracias por no sólo ser la mejor si no también por ir juntos en este viaje de la mano con Dios, en este viaje académico, por tu ayuda en sacar la última parte de esta tesis, por dejarme enéñarte en lo académico y personal, por confiar en mí, por tu amor palpable.

Finalmente, agradezco a Diana Amaya. Gracias amor por subirte a mi autobús en este viaje que se llama vida juntos de la mano de Dios, por tu amor, ayuda incondicional, cuidado, cariño, comprensión, apoyo, oraciones, fé en mi y lo que hago..... por tus contribuciones en todos los aspectos durante la elaboración de este trabajo pero principalmente por ser mi razón de vivir. Te amo mi amor mi vida cabezita de chenpachuchil :3.

Índice de contenido

1.1 Celdas de combustible microfluídicas.....	20
Justificación.....	23
Hipótesis.....	24
General.....	25
2 Marco teórico.....	30
2.1 Principios básicos de una celda de combustible de hidrógeno.....	30
2.1.1 Desempeño de una celda de combustible microfluídica.....	31
2.2 Fundamento de las celdas de combustible microfluídicas.....	34
2.3 Diseños.....	37
2.3.1. Dos flujos.....	37
2.3.2 Un flujo.....	38
2.3.3 Fabricación de celdas.....	38
2.4 Celdas de combustible microfluídicas de glucosa.....	42
2.4.1 Tipos de celdas microfluídicas de glucosa.....	42
2.4.2 oxidación de glucosa y principios de operación de una celda de combustible microfluídica (enzimática y abiótica).....	43
2.4.3 Materiales catalíticos (enzimáticos y abióticos) usados en celdas de combustibles microfluídicas como ánodos para oxidación de glucosa.....	45
2.4.4 Oxidación de glucosa y principios de operación de una celda de combustible híbrida.....	46
2.4.5 Desempeños de celdas de combustible microfluídicas de glucosa.....	47
2.5 Celdas de combustible microfluídicas y su aplicación en dispositivos médicos: no implantables.....	51
3 Metodología.....	60
3.1 Celda de combustible microfluídica de hojas poliméricas con electrodos de fotoresina pirolizada.....	60
3.1.1 Diseño y construcción de Celda de combustible microfluídica de láminas poliméricas con electrodos de fotoresina pirolizada.....	61
3.1.2 Evaluación de celda de combustible microfluídica con electrodos de fotoresina pirolizada en condiciones sintéticas ideales de microceldas de combustible de glucosa.....	64
3.2 Celda de combustible microfluídica con respiración catódica.....	66
3.2.1 Diseño y construcción de celda de combustible microfluídica con respiración catódica.....	68
3.2.3 Evaluación de celda de combustible microfluídica con respiración catódica en condiciones sintéticas cercanas a las reales.....	71
3.2.4 Evaluación de celda de combustible microfluídica con respiración catódica en condiciones reales in-vitro.....	72

3.3. Celda de combustible microfluídica a base de papel	74
3.3.1 Diseño y construcción de celda de combustible microfluídica de papel	75
3.3.3 Evaluación de celda de combustible microfluídica de papel en condiciones reales <i>in-vitro</i>	75
4. Resultados y discusiones	84
4.1 Evaluación en condiciones sintéticas ideales de celda de combustible microfluídica con electrodos de fotoresina pirolizada	84
4.2 Evaluación en condiciones sintéticas cercanas a las reales de celda de combustible microfluídica con respiración catódica	86
4.3 Evaluación en condiciones reales <i>in-vitro</i> de celda de combustible microfluídica con respiración catódica	89
4.4 Evaluación de celda de combustible microfluídica de papel en condiciones reales <i>in-vitro</i>	92

Índice de figuras

Figura 1. Satisfacción de demanda energética en dispositivos portátiles y médicos (Implantables y No implantables) empleando celdas de combustible microfluídicas.....	21
Figura 2. Composición de una celda de combustible a base de hidrógeno oxígeno.....	30
Figura 3. Curva de descarga característica de un celda de combustible microfluídica [2].....	32
Figura 4. Curva de polarización característica de un celda de combustible microfluídica [3].....	33
Figura 5. Esquema de una típica celda de combustible microfluídica.....	34
Figura 6. Diseños de celdas de combustible microfluídicas [9].....	37
Figura 7. Técnica de fotolitografía.....	40
Figura 8. Pasos tentativos y productos intermediarios de la reacción de oxidación de glucosa [18]	44
Figura 9. Construcción de electrodos de fotoresina pirolizada (PPF) para la celda de combustible microfluídica.....	62
Figura 10. e) Esquema del armado de la celda de combustible microfluídica con electrodos de fotoresina pirolizada. f) Fotografía de la celda de combustible microfluídica.....	63
Figura 11. Esquema de la celda de combustible microfluídica con ventana de respiración catódica.....	69
Figura 12. Depósito de GOx como ánodo de celda de combustible microfluídica para oxidación de glucosa.....	70
Figura 13. Esquema de la celda de combustible microfluídica con respiración catódica.....	71

Figura 14. Celda de combustible microfluídica con respiración catódica alimentada con un flujo de sangre humana.....	73
Figura 15. Esquema de la celda de combustible microfluídica basada en papel absorbente.	75
Figura 16. Curva de descarga de celda de combustible microfluídica con electrodos de fotoresina pirolizada.	84
Figura 17. Ciclos de descarga de la celda de combustible microfluídica con electrodos de fotoresina pirolizada a flujo cero.	85
Figura 18. Evaluación de la celda de combustible microfluídica con respiración catódica en condición cercana a la real.	86
Figura 19. Estabilidad del potencial de circuito abierto para la celda de combustible microfluídica con respiración catódica en condiciones cercanas a las reales después de cuatro ciclos de descarga.	87
Figura 20. Actividad de la enzima glucosa oxidasa en función de la concentración de sal en la solución amortiguadora de fosfatos.	88
Figura 21. Evaluación de la celda de combustible microfluídica con respiración catódica en condiciones reales.....	89
Figura 22. Estabilidad del potencial de circuito abierto para la celda de combustible microfluídica con respiración catódica en condiciones reales después de cuatro ciclos de descarga.....	90
Figura 23. Estabilidad de la corriente respecto al tiempo para la celda de combustible microfluídica con respiración catódica en condiciones reales.....	91
Figura 24. Evaluación de la celda de combustible microfluídica de papel en condiciones reales	92
Figura 25. Estabilidad del potencial de circuito abierto para la celda de combustible microfluídica de papel en condiciones reales después de cuatro ciclos de descarga	93

Figura 26. Estabilidad de la corriente respecto al tiempo para la celda de combustible microfluídica de papel en condiciones reales.....94

Índice de tablas

Tabla 1. Datos de potencial, corriente y potencia obtenidos para celdas de combustible microfluídicas a base de glucosa	48
Tabla 2. Trabajos de celdas de combustible para oxidación de glucosa in vitro.....	67
Tabla 3. Condición cercana a la real evaluada en la celda de combustible microfluídica con respiración catódica.....	72
Tabla 4. Condición real evaluada in-vitro en la celda de combustible microfluídica con respiración catódica	72
Tabla 5. Condición real evaluada in-vitro en la celda de combustible a base de papel	76

Capítulo I

Introducción

Microceldas de combustible

Introducción

Capítulo 1

Necesidad de las microceldas de combustible

Tecnología de celdas de combustible microfluídicas:
de lo Macro a lo Micro



Capítulo 2

Marco Teórico

*Celda de combustible microfluídica
con glucosa como combustible*

Evaluación

Capítulo 3

Metodología

Diseño y construcción de celdas de combustible
microfluídicas con glucosa como combustible

Condición

sintéticas
ideales



Condición

sintéticas
cercanas



Condición

reales
In Vitro



Condición

reales
In Vitro

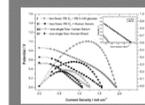


Capítulo 4

Resultados y Discusiones
Evaluación de celdas de combustible
microfluídicas con glucosa como
combustible

Evaluación

En diferentes condiciones



Introducción

1.1 Celdas de combustible microfluídicas

La fabricación masiva de dispositivos electrónicos portátiles como computadoras portátiles, teléfonos móviles, tabletas, sistemas de posicionamiento global, cámaras de fotografía o video, etc., así como la progresiva implantación de microsistemas médicos como marcapasos o sensores, y el desarrollo de sistemas médicos de análisis no implantables, tales como glucómetros o sensores médicos [1-5], ha propiciado la búsqueda de fuentes de alimentación energéticas eficientes, confiables, baratas, ligeras, de bajo impacto ecológico y larga duración; donde dichas fuentes deben ser capaces de suministrar energía de manera sostenida a estos dispositivos para provocar su autonomía, ya que su rendimiento y el funcionamiento de por vida son regularmente limitados por su respectiva fuente de alimentación de energía, por lo general de una batería recargable de ion-litio [5].

En la última década, se ha generado un campo de investigación conocido a nivel mundial como *powerMEMS* (*energía a Sistemas Microelectromecánicos*) [6]. Dentro de este campo, se encuentran actualmente en desarrollo diversos microdispositivos como las microceldas de combustible [6, 7]. Éstas aún en fase de investigación y desarrollo, podrían satisfacer las demandas de dispositivos portátiles o médicos, además las llamadas **celdas de combustibles microfluídicas** (μ FC Microfluidic Fuel Cell, por sus siglas en inglés, referenciado así en esta tesis) merecen actualmente un interés especial debido a sus potenciales ventajas frente a otros microdispositivos y tipos de microceldas [6] (Fig. 1). Entre estas ventajas destacan una alta densidad energética atribuida a los combustibles empleados, posibilidad de trabajar a temperatura ambiente, emisiones no contaminantes, y la posibilidad de eliminar las partes móviles complejas asociadas a otro tipo de dispositivos trabajando a través de un micro canal, lo cual simplifica el proceso de fabricación y reduce las posibilidades de fallo [7].

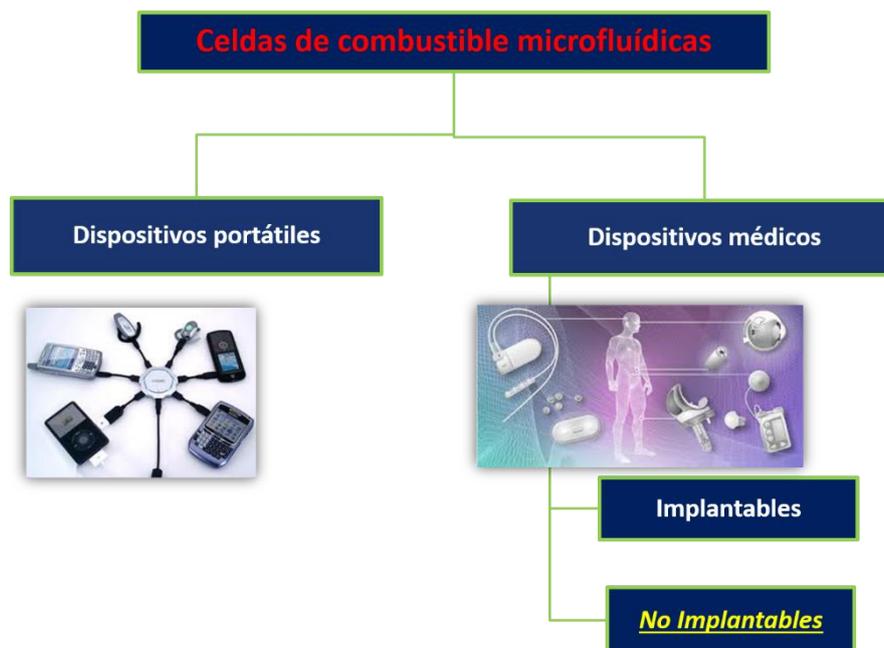


Figura 1. Satisfacción de demanda energética en dispositivos portátiles y médicos (Implantables y No implantables) empleando celdas de combustible microfluídicas.

Dependiendo de la aplicación portátil para la cual se diseñe la celda de combustible microfluídica será el tipo de combustible empleado; entre los combustibles destacan el metanol [5, 6], el ácido fórmico [8-11], el etilenglicol [12], la glucosa [13] y el glicerol [14].

La glucosa sobresale por ser de gran abundancia en la naturaleza, barata y de fácil manejo además de ser menos tóxica que otros combustibles como el metanol, y por encontrarse en fluidos corporales como la sangre de donde podría generarse energía eléctrica ideal para dispositivos médicos implantables o no implantables. Por otra parte, debe mencionarse que dependiendo del combustible elegido para la aplicación en particular, serán los materiales catalíticos empleados para su oxidación en la μ FC.

En los últimos años, la investigación en celdas de combustible microfluídicas que emplean glucosa como combustible (glucosa- μ FC, término empleado para esta tesis) se ha enfocado en su diseño y fabricación usando métodos convencionales, mientras que su evaluación ha sido enfocada en el uso de solución de glucosa sintética como combustible, así como del uso de materiales catalíticos metálicos y enzimáticos para su oxidación [13].

Esta tesis es dedicada al diseño y construcción de celdas de combustible microfluídicas empleando tecnología de microfabricación. El trabajo es centrado en la

evaluación electroquímica de celdas de combustible microfluídicas usando glucosa obtenida en condiciones sintéticas, cercanas a las reales y reales. Lo cual representa un importante avance para aplicaciones médicas, principalmente en dispositivos no implantables.

Este primer capítulo defiende la necesidad de desarrollar celdas de combustible microfluídicas como posible fuente de poder en dispositivos médicos de análisis no implantables mediante la oxidación de glucosa, se destaca el objetivo de esta tesis y se describe su contenido.

Justificación

Entre las fuentes de energía con base electroquímica, las baterías son actualmente las mejor establecidas en el mercado, lo que permite el funcionamiento de los sistemas portátiles que trabajan con éstas, tales como computadoras portátiles, teléfonos móviles, reproductores de mp3, sistemas de posicionamiento global, sensores médicos, etc. Sin embargo, se enfrentan a dificultades para mantenerse al día respecto a la búsqueda de su miniaturización y demanda de potencia. En una aplicación portátil de mano, el tamaño de la fuente de alimentación de energía (batería) está generalmente ocupado por 30-50% del tamaño total del sistema. Convirtiéndose lo anterior en un mayor problema para sistemas implantables o de monitoreo médico (no implantables). En la búsqueda de una microescala, la drástica reducción de las dimensiones de los dispositivos hace que la batería se convierten en la parte más grande del sistema debido a la relación directa entre la capacidad de almacenamiento de energía y el tamaño de los electrodos.

En este sentido, las celdas de combustible microfluídicas prometen proporcionar un mejor tiempo de operación que las baterías debido a la alta densidad de energía asociado a los combustibles empleados sin depender de su tamaño en escalas micro. Puesto que la energía se obtiene siempre que la celda sea alimentada de combustible, se puede llegar a pensar en un depósito de combustible a un lado de la celda de combustible, permitiendo así una recarga instantánea, que es muy conveniente en cuanto a su aplicación como alimentación energética a sistemas portátiles.

Por otra parte, específicamente para el uso de estas celdas de combustible microfluídicas en dispositivos médicos no implantables, el uso del combustible cambia totalmente en cuanto a aplicaciones médicas portátiles se refiere, ya que la molécula orgánica a oxidar para generar energía se encuentra en las mismas fuentes de combustible fisiológicas reales a sensar.

Por lo tanto, la investigación en este trabajo se centra en el desarrollo de celdas de combustible microfluídicas que generen energía por la oxidación de glucosa empleada como combustible y obtenida de fuentes fisiológicas como la sangre humana; pensando en ese futuro donde puedan ser alimentadas mediante una recarga instantánea en futuras aplicaciones médicas no implantables.

Hipótesis

Al emplear celdas de combustible microfluídicas para la oxidación de glucosa en condiciones sintética (KOH + glucosa), cercana a la real (solución amortiguadora de fosfatos pH 7 + glucosa) y real (suero o sangre humana), se obtendrán valores de potencia que permitan proponerlas como posibles fuentes de poder en sistemas portátiles.

Objetivos

General

Diseñar, construir y evaluar celdas de combustible microfluidicas para la oxidación de glucosa obtenida de fuentes sintéticas (KOH + glucosa), cercanas a las reales (solución amortiguadora de fosfatos pH 7 + glucosa) y reales (suero o sangre humana).

Específicos:

- Diseñar y construir tres celdas de combustible microfluidicas empleando técnicas de microfabricación: a) construída con electrodos de foto resina pirolizada, b) con respiración catódica y c) papel absorbente..
- Evaluar los sistemas empleados como celdas de combustible microfluidicas para la oxidación de glucosa en condiciones: sintéticas (KOH + glucosa), cercanas a las reales (solución amortiguadora de fosfatos pH 7 + glucosa) y reales (suero o sangre humana) para generación de potencia.

Referencias Capítulo I

- [1] B. D. McNicol, D. A. J Rand and K. R Williams, *J. Power Sources* 83 (1999)15.
- [2] R. Dillon, S. Srinivasan, A. S. Arico and V. Antonucci, *J. Power Sources* 127 (2004) 112.
- [3] V. Baglio, A. S. Aricó, A. Stassi, C. D'Urso, A. Di Blasi, A. M. Castro Luna and V. Antonucci, *J. Power Sources* 159 (2006) 900.
- [4] S. Venugopalan, *Micro Fuel Cells*, Anamaya Publishers (2006), India.
- [5] E. R. Choban, J. S. Spendelow, L. Gancs, A. Wieckowski and P. J. A. Kenis, *Electrochimica Acta* 50(27) (2005) 5390.
- [6] E. R. Choban, P. Wasczuk and P. J. A. Kenis, *Electrochemical and solid-state letters* 8(7) (2005) A348.
- [7] K. A. Cook-Chennault, *IOPScience* (2008) 17
- [8] J. L. Cohen, A. Westly Daron, A. Pechenik and H. D. Abruña, *Journal of power sources* 139 (1-2) (2005) 96.
- [9] E. R. Choban, L. J. Markoski, A. Wieckowski and P. J. A. Kenis, *Journal of power sources* 128(1) (2004) 54.
- [10] A. Li, S. H. Chan and N. T. Nguyen, *Journal of Micromechanics and Microengineering*; 17 (2007)1107.
- [11] D. Morales-Acosta, G. H. Rodríguez, L. A. Godinez and L. G. Arriaga, *Journal of power sources* 195 (2010) 1862.
- [12] D. Morales-Acosta, L. G. Arriaga, L. Alvarez-Contreras, S. Fraire Luna and F. J. Rodríguez Varela, *Electrochem. Commun* 11 (2009) 1417.
- [13] M. Guerra-Balcázar, D. Morales-Acosta, F. Castaneda, J. Ledesma-García and L. G. Arriaga, *Electrochemistry Communications* 12 (2010) 864.
- [14] A. Dector, F. M. Cuevas-Muñiz, M. Guerra-Balcázar, L. A. Godínez, J. Ledesma-García and L. G. Arriaga, *International Journal of hydrogen energy* 38 (2012) 12617.

Capítulo II

Marco Teórico

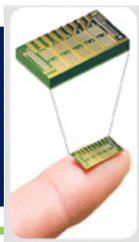
Celda de combustible microfluidica con glucosa como combustible

Introducción

Capítulo 1

Necesidad de las microceldas de combustible

Tecnología de celdas de combustible microfluidicas: de lo Macro a lo Micro



Capítulo 2

Marco Teórico

Celda de combustible microfluidica con glucosa como combustible

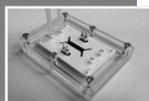
Evaluación

Capítulo 3 Metodología

Diseño y construcción de celdas de combustible microfluidicas con glucosa como combustible

Condición

sintéticas
ideales



Condición

sintéticas
cercanas



Condición

reales
In Vitro



Condición

reales
In Vitro



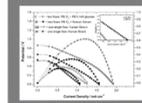
Capítulo 4

Resultados y Discusiones

Evaluación de celdas de combustible microfluidicas con glucosa como combustible

Evaluación

En diferentes condiciones



2 Marco teórico

2.1 Principios básicos de una celda de combustible de hidrógeno

Una celda de combustible es un dispositivo electroquímico que convierte directamente la energía química de los combustibles en electricidad. Por el término "directamente" se entiende que se evita el proceso donde la energía química se convierte en energía térmica y luego en energía eléctrica. Por lo tanto, hay poca producción de calor y por ende es producida una mayor eficiencia en comparación con los motores de combustión interna convencionales [1].

A pesar de que las celdas de combustible y baterías tienen una base electroquímica similar, hay varias diferencias en su rendimiento. A diferencia de las baterías, una celda de combustible funciona mientras el combustible sea alimentado en ella. Lo anterior quiere decir que, la energía se produce continuamente conforme el combustible sea suministrado al ánodo.

Los productos de las reacciones se eliminan de la celda junto con la corriente líquida del combustible agotado. Por lo tanto, es necesario disponer de un sistema que suministre continuamente el combustible y el oxidante a los electrodos. Las celdas de combustible convierten la energía química en energía eléctrica por medio de reacciones electroquímicas. A fin de obtener un flujo neto de electrones, es necesario asegurarse que la oxidación y la reacción de reducción se llevan a cabo por separado. Los elementos que conforman una celda de combustible a base de hidrógeno se muestran en la Figura 2.

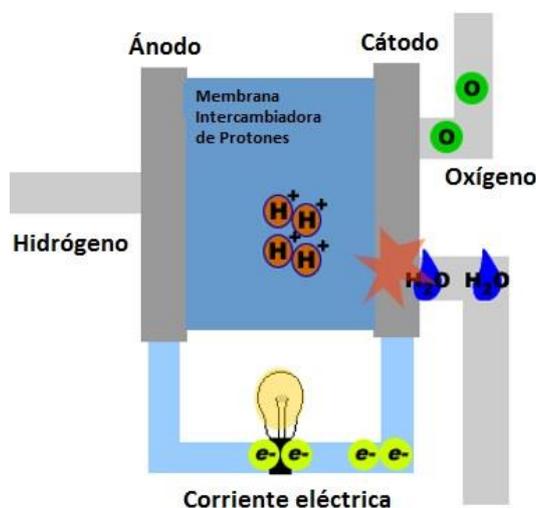


Figura 2. Composición de una celda de combustible usando hidrógeno y oxígeno como combustible y oxidante, respectivamente.

2.1.1 Desempeño de una celda de combustible microfluídica

El rendimiento de una celda de combustible microfluídica es descrito por la curva de densidad de corriente-potencial (I-P) o curva de descarga, donde puede observarse el comportamiento de la celda de combustible microfluídica y obtener la potencia máxima de ésta respecto al potencial demandado con el producto de la corriente por el potencial de la propia celda.

El potencial termodinámico de la celda de combustible está dado por la ecuación de Nernst, la cual describe como los potenciales reversibles de la celda electroquímica varían en función de distintos parámetros, tales como la concentración, presión, etc. La ecuación general toma la siguiente forma:

$$E = E^{\circ} - \frac{RT}{nF} \ln \frac{\prod_{\text{productos}}^{v_i} a}{\prod_{\text{reactantes}}^{v_i} a}$$

Donde E° es el potencial reversible estándar, R es la constante de los gases, T es la temperatura, n el número de moles de electrones transferidos, F la constante de Faraday, a es la actividad de las especies y v_i es el coeficiente estequiométrico de la especie en la reacción.

En tiempo real el potencial obtenido de una celda de combustible microfluídica es inferior al potencial electroquímico asociado a las reacciones químicas que tienen lugar en la celda de combustible microfluídica. Esto sucede por varias pérdidas irreversibles asociadas a diferentes factores físicos. Estas limitaciones dan su forma característica a la curva I-P como se muestra en la Figura 3 y se clasifican en tres tipos como función de la región de la curva donde son evidentes sus efectos:

- 1) Pérdidas de activación. Debido a la reacción electroquímica.
- 2) Pérdidas óhmicas. Debido a la conductividad iónica y electrónica.
- 3) Pérdidas de concentración. Debido al transporte de masa.

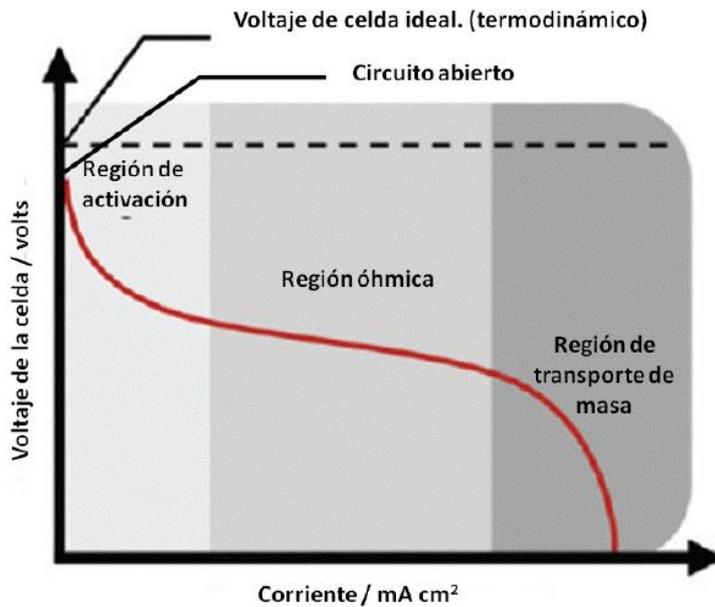


Figura 3. Curva de descarga característica de un celda de combustible microfluídica [2].

Considerando las pérdidas en la celda de combustible anteriormente mencionadas, la fórmula que describe el potencial eléctrico obtenido es el siguiente:

$$V = E_{\text{termodinámica}} - \eta_{\text{act}} - \eta_{\text{ohm}} - \eta_{\text{conc}}$$

Donde E es el potencial de la celda de combustible correspondiente al potencial termodinámico ideal, por otra parte η_{act} , η_{ohmic} y η_{conc} corresponden a las pérdidas de activación, las óhmicas y concentración, respectivamente.

Como se mencionó al principio, la potencia es uno de los aspectos principales para la evaluación de la celda de combustible microfluídica. Tanto la corriente como la potencia son dados por unidad de superficie, densidad de corriente y densidad de potencia respectivamente, con el fin de poder ser comparadas con otros dispositivos. La Figura 4 muestra las típicas curvas de polarización sobre la intensidad de corriente y la intensidad de potencia.

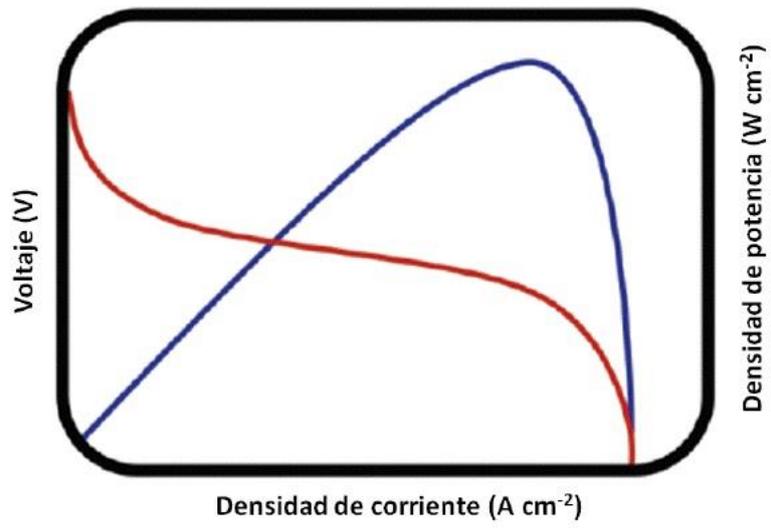


Figura 4. Curva de polarización característica de un celda de combustible microfluídica [3].

2.2 Fundamento de las celdas de combustible microfluídicas

Las celdas de combustible microfluídicas (μ FC) son parte de una clasificación reciente de la tecnología de celdas de combustible capaz de funcionar en el marco de un chip de microfluidos.

Las μ FC, son una rama de la investigación de la generación de energía limpia [4] estos dispositivos aprovechan la naturaleza de flujo laminar para mantener separados los fluidos de combustible y comburente que se introducen en la micro celda [5]. Ésta separación es importante para confinar las reacciones de oxidación y reducción a los electrodos correspondientes [6]. El combustible y el comburente son alimentados a la celda por conductos separados que se unen en un solo canal en las paredes de éste, el combustible interactúa con el ánodo y el oxidante con el cátodo (reacciones de oxidación y reducción respectivamente), ambos producen un potencial en la celda [4]. En la interfase de los fluidos se lleva a cabo el intercambio protónico, mientras que los electrones liberados por la oxidación en el ánodo toman un camino alternativo al fluido, es decir, un circuito electrónico, tal como se observa en la Figura 5.

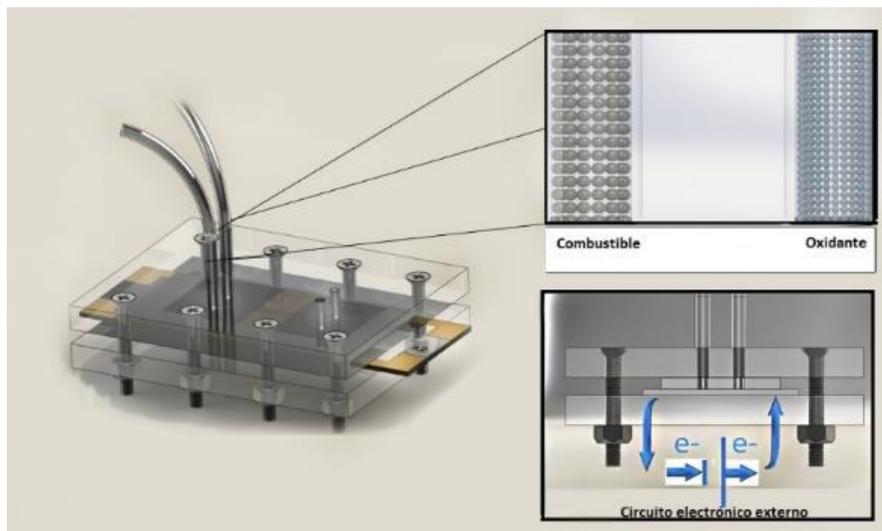


Figura 5. Esquema de una típica celda de combustible microfluídica

El funcionamiento de la celda depende del régimen laminar, si los flujos se cruzan en el interior se presenta un corto circuito químico en el cual, la eficiencia de la celda se ve afectada cambiando su polaridad [4] o simplemente deja de funcionar. Las celdas de combustible microfluídicas se definen dentro de los fenómenos transporte y de los flujos de fluidos como una microestructura en la cual por lo menos una de sus caracteres dimensionales esté dentro de un rango 1 a 100 μ m [7,8]. El flujo de fluidos

en estos dispositivos a micro escala puede esperarse de forma laminar caracterizado por bajos números de Reynolds y efectos viscosos donde dominan la inercia y las fuerzas de superficie.

La celda de combustible microfluídica puede analizarse como un sistema tridimensional, ya que en el interior se presentan varias interfaces, desde la interface sólido-líquido, por el contacto del combustible y oxidante con los electrodos y la interfase líquido-líquido, por el contacto entre los reactantes. El sistema tiene un comportamiento de régimen laminar, por lo que está gobernado por la influencia de números bajos de Reynolds [9,5], donde los efectos de las fuerzas viscosas predominan sobre el sistema de microfluidos [4,10]. La naturaleza del flujo laminar de microfluidos Newtoniano permite que la velocidad de flujo pueda ser calculada resolviendo la ecuación de Navier-Stokes [5,11,12] para la conservación del momentum en 3D [9-13].

$$\rho \left(\frac{\partial \bar{u}}{\partial t} + \bar{u} \nabla \bar{u} \right) = \nabla p + \mu \nabla^2 \bar{u} + \bar{f}$$

Donde ρ representa la presión y \bar{f} engloba las fuerzas externas por unidad de volumen. Para los números bajos de Reynolds, el término convectivo no lineal pueden ser discriminados, teniendo entonces la ecuación modificada de Navier-Stokes [9, 12, 13].

$$\rho \frac{\partial \bar{u}}{\partial t} = -\nabla p + \mu \nabla^2 \bar{u} + \bar{f}$$

Se aplica la ecuación de conservación de masa para flujo de fluidos.

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = \nabla(\rho \bar{u}) = 0$$

Para un flujo de densidad constante, se llega a la condición de incompresibilidad $\nabla \bar{u} = 0$ obteniendo así un perfil de velocidad parabólica característica de un sistema

de régimen laminar [5, 9, 12]. Finalmente, la caída de presión para un flujo de régimen laminar en función de la velocidad a la largo de un canal y el radio hidráulico (D_h) está dada por [14].

$$\nabla p = \frac{32\mu LU}{D_h^2}$$

2.3 Diseños

2.3.1. Dos flujos

Las diversas arquitecturas de las celdas de combustible microfluídicas existentes en la actualidad son presentadas en la Fig. 6. Éstas arquitecturas incluyen las configuraciones comunes donde dos flujos se combinan en un canal horizontal, ya sea de forma “T” o “Y”. En la Figura 6a se muestran los electrodos en el fondo del canal; en la Figura 6b, los electrodos están dispuestos en las paredes del canal en la Figura 6c, se presentan electrodos porosos en el fondo del canal verticalmente y los electrodos se disponen en el fondo y la tapa de la microcelda (Figura 6d). La configuración del canal “F”, permite, de igual manera, el uso de electrodos porosos, específicamente para el cátodo como se presenta en la Figura 6e, arquitectura denominada “air breathing cathode”. En la Figura 6f la celda de combustible microfluídica usa flujos entre electrodos sólidos, estos electrodos libres se encuentran encapsulados en una forma hexagonal. En la Figura 6g los reactivos atraviesan los electrodos de carácter poroso, donde se lleva a cabo las reacciones electroquímicas antes de combinarse las corrientes. La arquitectura de electrodos porosos radiales, utiliza flujo secuencial de combustible y oxidante en un manera concéntrica (Figura 6h).

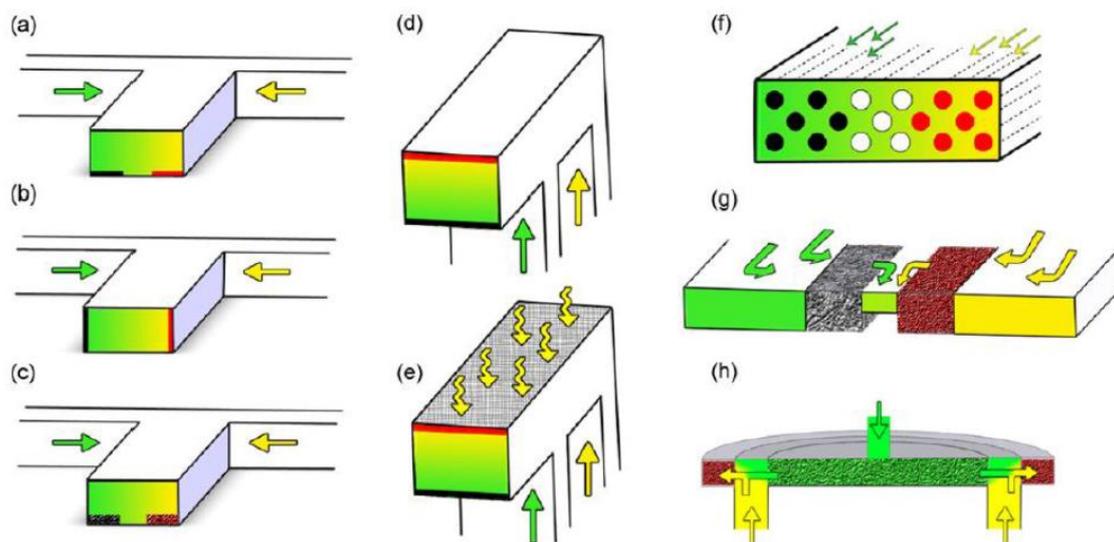


Figura 6. Diseños de celdas de combustible microfluídicas [9].

2.3.2 Un flujo

Por otra parte, una celda de combustible microfluídica puede funcionar manteniendo un solo flujo bajo ciertas restricciones, principalmente que los catalizadores empleados en el ánodo y cátodo sean selectivos al combustible y oxidante, respectivamente, sin el peligro de crear un cruce químico que ponga en riesgo el potencial generado por la misma celda.

Los diseños empleados para un solo flujo suelen ser los mismos que los empleados para dos flujos, en algunos casos suele dejarse una sola entrada para introducir una mezcla de combustible con oxidante.

2.3.3 Fabricación de celdas

En la fabricación de sistemas de microfluidos, la ciencia ha tomado prestadas técnicas aplicadas por la electrónica para la construcción de chips electrónicos; así como los materiales aplicados para la construcción de las mismas. La era actual de la microelectrónica, que se basa en los “chips” de silicio (circuitos integrados) no hubiera sido posible sin las contribuciones de la ciencia de los materiales. Éstas han sido importantes en todas las etapas de desarrollo de la tecnología de circuitos integrados [15]. Se han empleado diversos sustratos para la construcción de las celdas de combustible microfluídicas, entre los más empleados destacan los siguientes junto con las técnicas descritas a continuación.

2.3.3.1 Sustratos

Los microcanales, parte importante de las celdas de combustible microfluídicas, son típicamente fabricados mediante técnicas rápidas como la fotolitografía estándar, litografía suave ó micro mecanizado laser. En algunos diseños de celdas de combustible microfluídicas estos microcanales son fabricados con polidimetilsiloxano (PDMS) y posteriormente este es sellado a un sustrato que contiene los electrodos en la base [16, 17]. Para sellar el canal de PDMS al vidrio se puede utilizar plasma. Además, los canales de PDMS que son tratados mediante exposición de plasma de oxígeno adquieren propiedades hidrofóbicas. Varias características que hacen útil al PDMS para su empleo en dispositivos microfluídicos (rápida fabricación y fácil sellado principalmente), transparencia al sometimiento a radiaciones UV, baja conductividad

eléctrica, elasticidad y bajo costo de fabricación [18]. Además que el PDMS no es flamable al contacto con el agua y ácidos [18]. Debido a la alta solubilidad y permeabilidad del hidrógeno y oxígeno en PDMS ($D_{H_2}=1.4 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ and $D_{O_2}=34 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ en 35°) [19], pueden ser usados sobre este material gases disueltos en ácido sulfúrico o hidróxido de sodio como electrolito [20, 21], donde la densidad de potencia de las celdas usando hidrógeno/oxígeno disuelto [21] e hidrógeno/aire [20] ha sido alrededor de 0.7 mW/cm^{-2} .

El polimetilmetacrilato (PMMA) es otro material polimérico empleado frecuentemente en celdas de combustible microfluídicas [22]. El PMMA es uno de los polímeros termoplásticos, que suelen ser suavizados por la aplicación de calor sobre la pieza [23]. Es por esta principal característica que el PMMA sea un buen sustrato para dispositivos microfluídicos, especialmente para aquellos dispositivos que involucran reacciones químicas [23]. Un sustrato de PMMA puede ser micro mecanizado de muchas formas, una es mediante la técnica llamada “hot embossing”, micromaquinado y mecanizado láser [23].

2.3.3.2 Técnicas litográficas

En el ámbito de la electrónica se define como la técnica utilizada para transferir copias de un patrón a una superficie sólida (oblea de silicio). En general las técnicas litográficas se clasifican en dos grupos: técnicas de escritura directa que es el grabado directo en el sustrato mediante ataques físicos o químicos y técnicas de proyección en las cuales por lo general requiere el uso de una máscara [24].

Éstas últimas técnicas de proyección también son conocidas como litografía óptica, la cual utiliza la luz como medio de transferencia, Se caracteriza por un alto rendimiento y es una pieza clave en la industria de semiconductores, por su aplicación en la tecnología de silicio para fabricación de circuitos integrados [25-27]. El proceso de definir la geometría de la superficie de los diversos componentes de los circuitos mediante fotolitografía es el siguiente: la superficie de la oblea se cubre con una capa fotosensible llamada foto-resina [26]. Al exponer esta capa a la luz, a través de una máscara patrón en un sistema fotográfico, la foto-resina expuesta cambia sus propiedades químicas y se puede eliminar mediante un revelado químico, de modo que el patrón de la máscara se transfiere a la superficie de la oblea. Los motivos resultantes pueden ser usados como moldes para su aplicación en otras técnicas

litográficas como se da en el caso de la litografía suave (Soft Lithography) [3] ilustrada en la Figura 7.

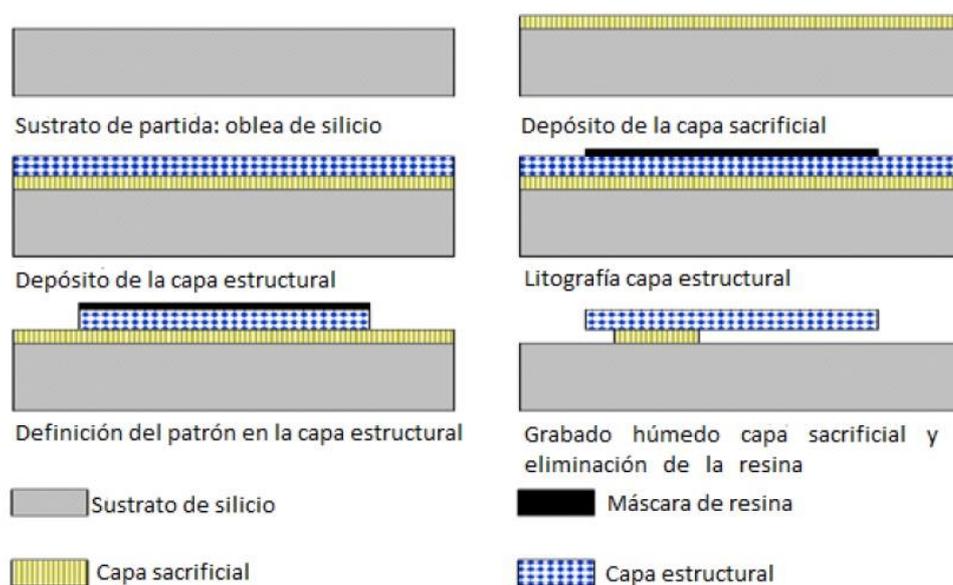


Figura 7. Técnica de fotolitografía.

Para la preparación de la foto resina generalmente se utilizan fotoresinas basadas en la resina EPON SU-8 como la SU-8 25, SU-8 50. Las fotoresinas se pueden obtener con un espesor desde 2 μm hasta 100 μm , dependiendo de su viscosidad [28]. La resina se disuelve en γ -butil cetona, hasta obtener una viscosidad deseada; el cual es un factor importante para el espesor de la foto-resina designada. Se adiciona triaril sulfonio como foto-iniciador o activador, la cantidad que se adiciona es indicada por el proveedor de la misma foto-resina. Al ser expuesto a los rayos UV, los ácidos generados localmente degradan la foto-resina permitiendo liberar el área expuesta [3].

Spin-coating Para crear una capa de fotoresina planar, ésta es sometida a un proceso de spin-coating y su espesor depende de la velocidad de giro y de su viscosidad [29]. Las correlaciones de velocidad y espesor son proporcionadas por el proveedor. El conocimiento de las dimensiones exactas del canal para procesos experimentales es necesario para determinar la velocidad de giro para la fabricación de la pieza [3].

Cocido ligero (Soft bake) Posterior a la generación de la fotoresina, éste tiene una consistencia húmeda debido al solvente de preparación. Para retirar el solvente, la

foto-resina se somete a un proceso de calentamiento escalonado en un plato caliente, el cual debe estar completamente nivelado para mantener una forma plana de la fotoresina. Se mantiene una temperatura inicial de 65 °C para evaporar de manera uniforme el solvente, lo cual permite una mayor fidelidad de las características de la foto-resina, así como su adherencia al sustrato. Posteriormente, se eleva la temperatura hasta el punto de transición vítrea de la foto-resina, esto permite nivelar aquellas zonas de espesor mayor. Durante este proceso las capas de foto-resina son muy sensibles a la contaminación de partículas, esto puede producir el desprendimiento de la foto-resina y generar grumos en la superficie de ésta; para protegerla de sufrir contaminación, se usa un anillo que rodee toda la pieza, colocando sobre éste un tejido de Kimwipe (Kimberly-Clark Professional®) que funciona como filtro, bloqueando las partículas contaminantes que no interfiere con el proceso de evaporación del solvente [3].

Exposición UV (Ultra-Violeta) Uno de los pasos de vital importancia en el proceso de fabricación del sistema de microfluidos, es la exposición de la fotoresina a la luz UV. La exposición de UV de longitudes de onda entre 350 nm a 400 nm, genera ácidos de forma local sobre la fotoresina, permitiendo modificar las propiedades físicas y químicas de la misma y poder remover dichas áreas y liberar las estructuras creadas [29]. La sombra producida por la máscara protege las zonas que no se desea remover. Dosis insuficientes de exposición, son incapaces de realizar una polimerización adecuada del área iluminada a lo largo del espesor de la fotoresina y la transferencia de los motivos no es de alta calidad. Una sobre exposición de luz UV puede separar la fotoresina del sustrato.

2.4 Celdas de combustible microfluídicas de glucosa

La glucosa, con la fórmula molecular $C_6H_{12}O_6$, es un monosacárido. Fue aislada por primera vez en 1747 por Andreas Marggraf. En el estado sólido, la glucosa no existe con la cadena abierta; sino que existe en dos formas cristalinas separadas, conocidas como α -D-glucosa y β -D-glucosa.

La glucosa es un combustible prometedor para celdas de combustible microfluídicas. Tiene un alto contenido de energía (4430 Wh kg^{-1}) (si puede ser completamente oxidado), es abundante en la naturaleza, fácil de extraer o producir, simple para almacenar debido a que es no inflamable, no tóxica y su naturaleza no volátil, y amigable con el ambiente [30]. La glucosa también está disponibles en los fluidos corporales, lo cual hace que sea el combustible mejor considerado para celdas de combustibles microfluídicas en sistemas médicos implantables y no-implantables [31]. Además, la electro-oxidación de la glucosa también ha sido ampliamente estudiada durante varias décadas por el interés en el desarrollo de sensores de glucosa.

2.4.1 Tipos de celdas microfluídicas de glucosa

Hay dos tipos de celdas de combustible microfluídicas a base de glucosa, que se clasifican en función del tipo de catalizador utilizado. El primer tipo es una celda de combustible microfluídica de glucosa enzimática, que utiliza enzimas como catalizadores; tales como glucosa oxidasa o glucosa deshidrogenasa para oxidación de glucosa y laccasa para reducción de oxígeno, en el ánodo y cátodo respectivamente. Su estabilidad a largo plazo ha sido limitada, ya que cambios en las condiciones de temperatura y pH pueden causar fácilmente la desnaturalización de estas. Sin embargo, las enzimas tienen una alta selectividad, en este caso a la glucosa, provocando con eso una alta velocidad de reacción. Esto es ventajoso ya que esto limita cualquier reacción secundaria.

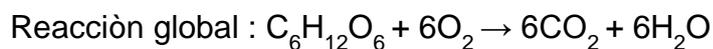
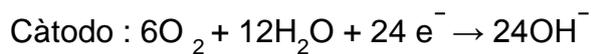
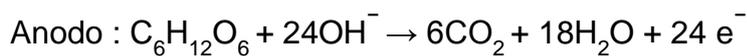
Por último, el segundo tipo de celda de combustible microfluídica de glucosa es la celda de combustible microfluídica de glucosa abiótica, son celdas de combustible microfluídicas que usan catalizadores inorgánicos en ánodo y cátodo respectivamente.

Finalmente podríamos hablar de un tercer tipo de celda de combustible microfluídica de glucosa que surge de una combinación entre el tipo enzimático y el tipo abiótico,

esta celda de combustible microfluídica híbrida se caracteriza por estar formada por un electrodo enzimático y otro metálico. La ventaja de estas celdas de combustible microfluídicas de glucosa híbridas es la estabilidad que ofrecen a la microcelda en el sentido de tiempo de vida y aumento de potencia.

2.4.2 Oxidación de glucosa y principios de operación de una celda de combustible microfluídica (enzimática y abiótica)

Teóricamente, la glucosa puede ser completamente oxidada a dióxido de carbono y agua, con la liberación de 24 electrones por cada molécula de glucosa. En el caso de la oxidación completa, las reacciones que se producen en cada electrodo serán dadas como:



La oxidación completa de la glucosa es un proceso complejo que se produce en varias etapas. La Figura 8 resume las vías de oxidación tentativas y productos de reacción intermedios de la oxidación de la glucosa.

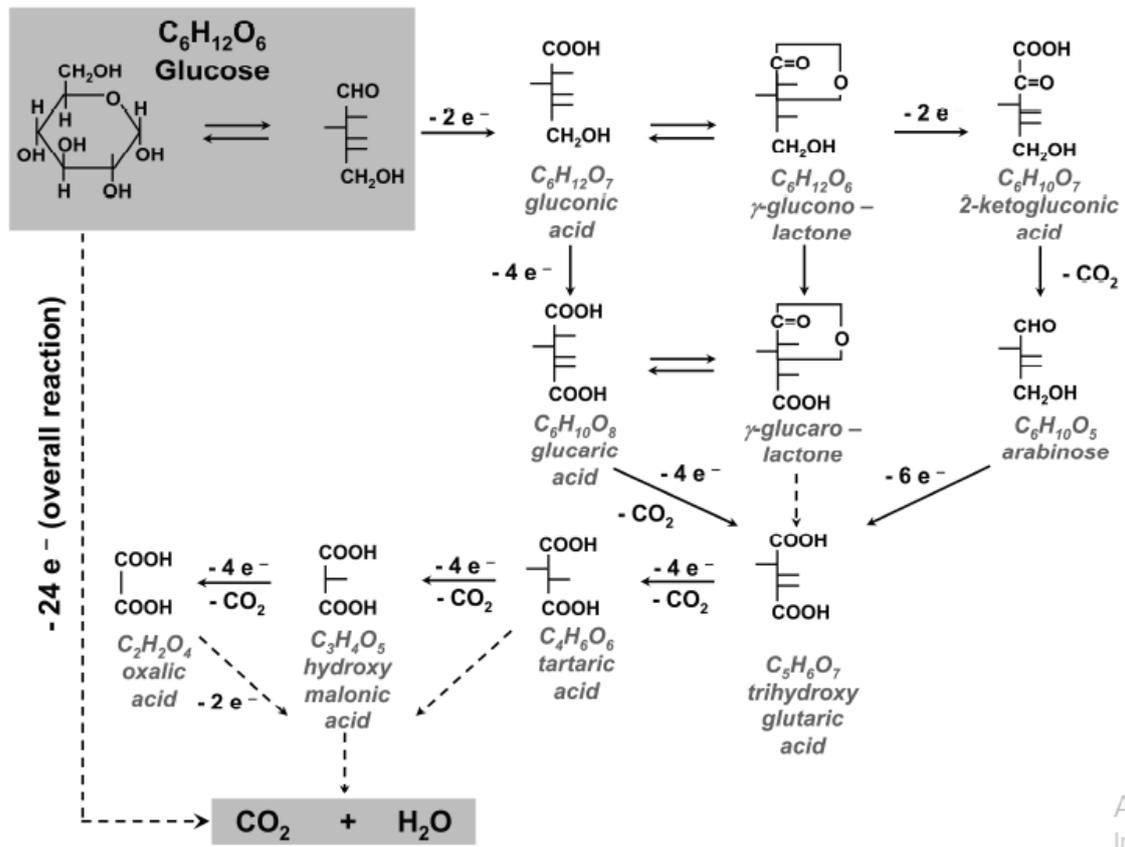
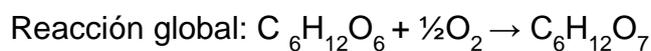
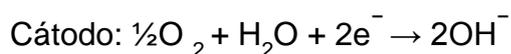
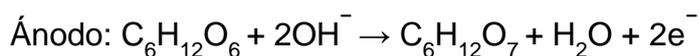


Figura 8. Pasos tentativos y productos intermedarios de la reacción de oxidación de glucosa [18] ..

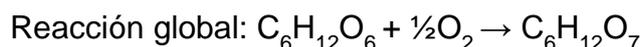
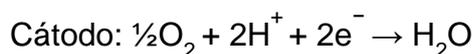
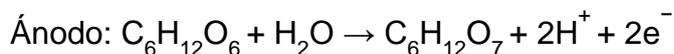
En la práctica, es difícil realizar la oxidación completa de la molécula de glucosa y transferir los 24 electrones [32]. En el caso de electrodos de Pt, Rao et al. [33] han identificado al ácido glucónico (C₆H₁₂O₇) como el único producto de reacción de oxidación de la glucosa en una solución amortiguadora de fosfatos a pH neutro. La oxidación de la glucosa a ácido glucónico sólo produce dos electrones.

Las reacciones en los electrodos correspondientes para el uso de electrolito con iones hidroxilo son:



En ese caso: $\Delta G = -2.51 \times 10^5 \text{ J mol}^{-1}$, $U_0 = 1.3 \text{ V}$.

En caso de usar protones (ácido) en el electrolito, las reacciones de los electrodos de la celda de combustible microflúidica de glucosa donde el ácido glucónico es el producto final se dan como:



2.4.3 Materiales catalíticos (enzimáticos y abióticos) usados en celdas de combustibles microflúidicas como ánodos para oxidación de glucosa

La oxidación de glucosa, cuando es usado un catalizador abiótico, ha sido discutida por diversos autores, en este caso el principal inconveniente es el envenenamiento causado por los subproductos de la oxidación de glucosa, lo cual reduce la superficie electrocatalítica decreciendo la corriente eléctrica y tiempo de vida del ánodo.

Como solución de este problema, diversos catalizadores han sido evaluados para incrementar la cinética y la resistencia al envenenamiento del ánodo de las celdas de combustible microflúidicas a base de glucosa. Metales nobles como el oro [34, 35], platino [36] y paladio [37] han exhibido buen desempeño en la reacción de oxidación de glucosa en medio alcalino. Pero usualmente estos no resisten el envenenamiento antes mencionado.

Otros materiales más específicos desarrollados y probados en celdas de combustible microflúidicas han sido nanoestructuras de oro en formas de flor o semiesféricas.

También, materiales bimetálicos como oro-plata [38] y oro-paladio han sido probados en estas condiciones, incrementando el desempeño y duración del catalizador. En este caso el oro-plata, actúa como un material selectivo para la oxidación de glucosa en medio alcalino, mientras que el oro-paladio incrementa el desempeño de la celda de combustible microflúidica en comparación con el electrocatalizador Au.

Por otra parte, algunas enzimas han sido empleadas en solución para oxidación de glucosa en diseños de celdas de combustibles microflúidicas. Algunas de las principales limitaciones de las celdas de combustible microflúidicas enzimáticas al

usar estas enzimas en solución, es su limitante estabilidad durante unos días [39] , pero principalmente el uso de oxígeno disuelto debido a la baja concentración (~ 0,2 mM) y bajo coeficiente de difusión de oxígeno ($1,97 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ a 20° C) [40]; para resolver esta problemática, algunos autores propusieron el uso de cátodos de respiración catódica en las celdas de combustible microfluídicas [41] y/o la inmovilización de enzimas [39].

La inmovilización de enzimas sobre soportes conductores ha permitido diseños de celdas de combustibles microfluídicas para la oxidación de glucosa. Las enzimas inmovilizadas empleadas por algunos autores han sido la glucosa deshidrogenasa [42] y glucosa oxidasa. La Glucosa oxidasa es una flavoproteína que se extrae de hongos y levaduras que la producen y la excretan en el medio. Esta enzima oxida la Glucosa a gluconolactona y su pH óptimo es de 7.5, cercano al pH de la sangre humana [43]. Esto último la impulsa como una enzima interesante en aplicaciones *in vivo*.

2.4.4 Oxidación de glucosa y principios de operación de una celda de combustible híbrida

Pocos estudios informan el uso de electrodos abióticos (ánodo o cátodo) en una celda de combustible microfluídica de glucosa enzimática con el objetivo principal de proporcionar estabilidad y un mayor rendimiento. B. López-González [44] reportó una celda de combustible microfluídica híbrida para oxidación de glucosa que utiliza un ánodo abiótico y un cátodo enzimático. Esta celda de combustible microfluídica se compone de una lacasa endémica mexicana/ABTS/C como cátodo enzimático y AuAg/C como ánodo inorgánico. En este trabajo se explotó la capacidad de las celdas de combustible microfluídicas de operar en condiciones ideales para cada lado (anódico o catódico); el compartimento anódico se alimentó con una solución alcalina de glucosa 5 mM en 0.3 M de KOH, mientras el compartimento catódico con solución amortiguadora de fosfatos (pH 5) saturada con oxígeno. Los autores atribuyeron el excelente comportamiento al efecto sinérgico entre el extracto crudo usado como biocátodo y la selectividad del ánodo abiótico.

Otras celdas de de combustible microfluídicas híbridas podrían ser fabricadas utilizando un ánodo enzimático y un cátodo abiótico. M. Togo et al. en 2007 [42] reportó una celda de combustible microfluídica para oxidación de glucosa en una

forma híbrida. Fue empleado un ánodo de glucosa deshidrogenasa/PLL-VK3/Dp y un cátodo de Pt recubierto de PDMS para la oxidación y reducción de una molécula de glucosa 5 mM saturada de aire en un sólo flujo.

Por otra parte, fue realizado un estudio en el que se utilizó glucosa oxidasa y nanopartículas de platino, como bioánodo y cátodo inorgánico, respectivamente. En este estudio se empleó como ánodo glucosa oxidasa soportada sobre nanopartículas de magemita (Fe_2O_3), por su eficacia como mediador y propiedades magnéticas que ésta ofrece para la manipulación por la aplicación de un campo magnético externo [45].

Es importante notar que las densidades de potencia alcanzadas por la mayoría de las celdas de combustible microfluídicas híbridas a base de glucosa es mayor que la obtenida con una celda de combustible microfluídica enzimática. Es que probablemente el uso de catalizadores metálicos proporcionan mejor estabilidad a la celda de combustible microfluídicas que se refleja en el rendimiento de la misma.

2.4.5 Desempeños de celdas de combustible microfluídicas de glucosa

Las densidades de potencia obtenidas para las celdas de combustible microfluídicas a base de glucosa abióticas exceden los valores de potencia de otro tipo de celda de combustible microfluídica reportados hasta la fecha. La siguiente Tabla 1, muestra la densidad de potencia obtenida por varios autores para celdas de combustible microfluídicas abióticas, híbridas y enzimáticas para oxidación de glucosa. Todos los dispositivos en casos de condiciones ideales (glucosa en medio básico o solución amortiguadora de fosfatos a pH neutro), y condiciones cercanas a las fisiológicas (niveles de glucosa en soluciones fisiológicas simuladas).

Tabla 1. Datos de potencial, corriente y potencia obtenidos para celdas de combustible microfluídicas a base de glucosa

Celdas de combustible microfluídicas						
Combustible	Ánodo	Cátodo	Potencial (V)	J_{max} (mAcm⁻²)	W_{max} (mW cm⁻²)	Ref.
CELIDAS DE COMBUSTIBLE MICROFLUÍDICAS ABIÓTICAS						
10 mM Glucosa O ₂ disuelto	Au/C	Pt/C	0.51	1.5	0.5	[46]
	Au/Pani	Pt/C	0.59	0.6	0.18	[46]
	AuAg/C	Pt/C	0.55	1.4	0.32	[47]
	Au/MWC NT	Pt/C	0.69	1.24	0.286	[48]
	Au/C	Pt/C	0.60	1.85	0.52	[47]
	Au/C	Pt/C	0.82	1.85	0.45	[49]
50mM Glucosa O ₂ disuelto	AuAg/C	Pt/C	0.670	1.65	0.4	[46]
100mM Glucosa O ₂ disuelto	AgPt/C	Pt/C	0.66	2.1	0.63	[50]
	Au/C	Pt/C	0.66	2	0.62	[49]
100mM Glucosa O ₂ disuelto	PtAg/C	Pt/C	0.66	2.1	0.63	[50]

CELIDAS DE COMBUSTIBLE MICROFLUÍDICAS DE GLUCOSA HÍBRIDAS

Celdas de combustible microfluídicas						
Combustible	Ánodo	Cátodo	Potencial (V)	J_{max} (mAcm ⁻²)	W_{max} (mW cm ⁻²)	Ref.
5 mM glucose	Au ₈₀ Ag ₂₀ / C	Vulcan XC- 72 ABTS Lacasa	1.2	1.7	0.3	[44]
	Au ₈₀ Ag ₂₀ / C	Vulcan XC- 72 ABTS Lacasa Extracto	1.23	1.96	0.51	[44]
	GDH/C	PDMSubierto de Pt		0.13	0.032 (AgAgCl catodo) 0.020 (PDMS cubierto de Pt).	[42]
	GOx/GA- MWCNT	Pt/XC-72	1.2	0.5	0.20	[51]
	GOx/GA- MWCNT	Pt/XC-72	0.62	2.3	0.46	[51]
10 mM glucose	(Fe ₂ O ₃) / GOx	Pt/XC-72	0.3	0.25	0.03	[45]
No especificado	GOx/Fc- C6-LPEI	Lac/MWCNT /TBAB- Nafion		0.29	0.064	[53]

CELDAS DE COMBUSTIBLE MICROFLUÍDICAS ENZIMÁTICAS

Celdas de combustible microfluídicas						
Combustible	Ánodo	Cátodo	Potencial (V)	J_{max} (mAcm ⁻²)	W_{max} (mW cm ⁻²)	Ref.
Enzima en solución 0.5 mg L ⁻¹	Acetata/A BTS	Lac/ABTS/O ₂		0.125	0.025	[53]
	GOx/gluc osa	Lac/O ₂		0.69	0.11	[53]
	GDH/C	BOx /C		0.65	NR	[42]

2.5 Celdas de combustible microfluídicas y su aplicación en dispositivos médicos: no implantables

Para los dispositivos médicos implantables o no implantables, la necesidad de energía es un requerimiento muy importante. Las baterías convencionales empleadas en esos dispositivos sufren de varias desventajas como la necesidad de reemplazo frecuente, tamaño y peso. Existe cada vez más en el mercado una amplia clase de sensores biomédicos y actuadores que necesitan ser energéticamente alimentados, tales como interfaces de máquina-cerebro, marcapasos de la frecuencia cardíaca, o implantes cocleares, glucómetros e inyectores de fármacos.

Varios métodos de recolección de energía se han desarrollado específicamente para ser aplicados en un entorno de dispositivos médicos como la termoelectricidad, la piezoelectricidad y la transferencia de energía inductiva de radiofrecuencia. Sin embargo, debido a desventajas de estos métodos para la recolección de energía dentro y fuera del cuerpo, recientemente ha habido interés considerable en el desarrollo de métodos alternativos, tales como celdas de combustible microfluídicas de glucosa, que son más seguras y tienen una potencia de salida más fiable. Estas celdas de combustible microfluídicas de glucosa son consideradas excelentes candidatos para aplicaciones de implantes biomédicos debido a la abundancia de glucosa en el cuerpo.

Por otra parte, hasta la fecha no existe ninguna celda de combustible de tipo microfluídica que haya sido implantada; aunque si existe en la literatura microceldas de combustibles que usan membranas que han sido implantadas en animales con obtención de potencia relativamente baja.

En última instancia, la implantación de celdas de combustible microfluídicas resulta un tema bastante complicado sin embargo, emplear este tipo de celdas para dispositivos médicos no implantables resulta más prometedor.

La construcción de una celda de combustible microfluídica de papel puede dar una visión de que ésta misma realice funciones analíticas complejas que analicen e interpreten la lectura, donde al mismo tiempo produzca energía eléctrica para llevar a cabo tal medición obtenida del mismo fluido de análisis. En este camino hacia la simplicidad, un dispositivo compacto ha sido presentado recientemente por Acreo Swedish ICT AB (Kista, Suecia). El dispositivo utiliza las ventajas de la electrónica impresa para realizar una prueba amperométrica completamente desechable que

incluye un sensor, la electrónica y una batería impresa en una pequeña tarjeta format. Es importante hacer hincapié en que la disponibilidad de una fuente de energía dentro del mismo sistema de sensado que sea fácil de eliminar y compatible con la tecnología de papel es crucial para hacer realidad esta visión. Esto ha dado lugar a la búsqueda de una nueva generación de fuentes de energía que satisfagan los requisitos tales como alta densidad de potencia, de bajo costo y desechabilidad con mínimo impacto ambiental.

Referencias Capítulo II

- [1] D. Morales-Acosta, H. Rodríguez, L. A. Godinez and L. G. Arriaga, *J. Power Sources* 195 (2010)1862.
- [2] E. Kjeang, N. Djilali and D. Sinton, *Journal of Power Sources* 186 (2009) 353.
- [3] S. Thomas and M. Zalowitz, "Fuel Cells Green Power", Los Alamos National Laboratory, USA (1999).
- [4] D. Morales-Acosta, L. G. Arriaga, L. Alvarez-Contreras, S. Fraire Luna and F. J. Rodríguez Varela, *Electrochem. Commun* 11 (2009)1417.
- [5] J. B. Aimy Ming, *Modelling Microscale Fuel Cells*. B.E; University of Saskatchewan (2003).
- [6] B. John McKechnie, Eng McMaster University, *Fabrication of Microfluidic Devices with Application to Membraneless Fuel Cells*, (2004).
- [7] B. Coq, J. M. Planeix and V. Brotons, *Appl. Catal. A* 173 (1998)175.
- [8] B. D. McNicol, D. A. J. Rand and K. R. Williams, *J. Power Sources* 83 (1999)15.
- [9] S. A. Mousavy Shaegh, N-T Nguyen and S. H. Chan, *International journal of hydrogen* 36 (2011) 5675.
- [10] E. Kjeang, B. Roesch, J. McKechnie, D. A. Harrington, N. Djilali and D. Sinton, *Microfluidic-Nanofluidic* 3 (2007) 403.
- [11] E. Kjeang E, *Microfluidic Fuel Cells*. M.Sc., Umeå University (2004).
- [12] B. Liu, H. Y. Li, L. Die, X. Zhang, Z. Fan and J. H. Chen, *J. Power Sources* 186 (2009) 62.
- [13] V. Ranald V, Giles, *Mecánica de Fluidos e Hidráulica*.
- [14] R. S. Jayashree, D. Egas, J. S. Spendelow, D. Natarajan, L. J. Markoski and P. J. A. Kenis, *Electrochemical and solid state letters* 9 (2006) A252.
- [15] E. Kjeang, A. G. Brolo, D. A. Harrington, N. Djilali, D. Sinton and N. Djilali, *Electrochimica acta* 54 (2008) 698.
- [16] Lee J.N, Park C, Whitesides G.M (2003) *Analytical chemistry* 75:6544-54

- [19] T. C. Merkel, V. I. Bondar, K. Nagai, B. D. Freeman and I. Pinnau, Journal of polymer science, part B: Polymer physics 38 (2000) 415.
- [20] S. M. Mitrovski, L. C. C. Elliot and R. G. Nuzzo, Lab on chip 6 (2006) 353.
- [21] S. M. Mitrovski, L. C. C. Elliot and R. G. Nuzzo, Langmuir 20 (2004) 6974.
- [22] N. T. Nguyen and S. H. Chan, Journal of micromechanics and microengineering 16 (2006)12.
- [23] S. H. Chan, N. T. Nguyen, Z. Xia and X. Wu, Journal of micromechanics and microengineering 15 (2005) 231.
- [24] S. Quake and Scherer, Science 290 (2000)1536.
- [25] R. Donald, Askeland: Ciencia en Ingeniería de los Materiales.
- [26] P. V. Luis, Circuitos y Dispositivos Electrónicos, Fundamentos de Electrónica. Capítulo 10 sección 5, 387.
- [27] W. F. Smith, Fundamentos de la Ciencia e Ingeniería de los Materiales.
- [28] <http://www.imbiomed.com.mx>
- [29] MICROCHEM. Negative Tone Photoresist Formulation 50:100.
- [30] P. Schechner, E. Kroll, E. Bubis, Sh. Chervinsky and E. Zussman, Journal of The Electrochemical Society 154(2007), B942.
- [31] S. Kerzenmacher, J. Ducreé, R. Zengerle and F von Stetten, Journal of Power Sources 182 (2008) 1.
- [32] J. R. Rao and G. Richter, Naturwissenschaften, 61 (1974) 200.
- [33] L. D. Burke and P. F. Nugent, Gold Bull. 31 (1998) 39-50.
- [34] M. Pasta, R. Ruffo, E. Falletta, C. M. Mari and C. Della Pina, Gold Bull. 43 (2010) 57.
- [35] K. J. Chen, C. F. Lee, J. Rick, S. H. Wang, C. C. Liu and B. J. Hwang, Biosensors and Bioelectronics 33 (2012) 75.
- [36] Z. X. Cai, C. C. Liu, G. H. Wu, X. M. Chen, X. Chen, Electrochim. Acta 112 (2013) 756.

- [37] F. M. Cuevas-Muñiz, M. Guerra-Balcázar, F. Castaneda, J. Ledesma-García and L. G. Arriaga, *J. Power Sources*, 196 (2011) 5853.
- [38] R. A. Bullen, T. C. Arnot, J. B. Lakemanc and F. C. Walsh, *Biosensors & Bioelectronics* 2 (2006) 2015.
- [39] S. C. Barton, *Electrochimica Acta* 50 (2005) 2145.
- [40] R. S. Jayashree, L. Gancs, E. R. Choban, A. Primak, D. Natarajan, L. J. Markoski and P. J. A. Kenis (2005) *Journal of the American Chemical Society* 127 (2005) 16758.
- [41] M. Togo, A. Takamura, T. Asai, H. Kaji and M. Nishizawa, *Electrochimica Acta* 52 (2007) 4669.
- [42] R. Wilson and A.P.F. Turner, *Biosens. Bioelectron.* 7 (1992) 165.
- [43] B. López-González, A. Dector, F. M. Cuevas-Muñiz, N. Arjona, C. Cruz-Madrid, A. Arana-Cuenca, M. Guerra-Balcázar, L. G. Arriaga and J. Ledesma-García, *Biosens. Bioelectron.* 62 (2014) 221.
- [44] R. Galindo, A. Déctor, L. G. Arriaga, S. Gutierrez and P. Herrasti, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 38 (2012) 671.
- [45] M. Guerra-Balcázar, D. Morales-Acosta, F. Castaneda, J. Ledesma-García and L. G. Arriaga, *Electrochemistry Communications* 12 (2010) 864.
- [46] F. M. Cuevas Muñiz, M. Guerra Balcázar, F. Castaneda, J. Ledesma García and L. G. Arriaga, *Journal of Power Sources* 196, (2011) 5853.
- [47] M. Guerra-Balcázar, F. M. Cuevas-Muñiz, F. Castaneda, R. Ortega, L. Álvarez-Contreras, J. Ledesma-García and L.G. Arriaga, *Electrochimica Acta* 56 (2011) 8758.
- [48] F. M. Cuevas-Muñiz, M. Guerra-Balcázar, J. P. Esquivel, N. Sabaté, L. G. Arriaga and J. Ledesma-García, *Journal of Power Sources*, 216 (2012) 297.
- [49] M. Guerra-Balcázar, F. M. Cuevas-Muñiz, L. Álvarez-Contreras, L. G. Arriaga and J. Ledesma-García, *Journal of Power Sources* 197 (2012) 121
- [50] R. A. Escalona-Villalpando, A. Dector, D. Dector, A. Moreno-Zuria, S. M. Durón-Torres, M. Galván-Valencia, L. G. Arriaga and J. Ledesma-García, Submitted
- [51] A. Zebda, L. Renaud, M. Cretin, F. Pichot, C. Innocent, R. Ferrigno and S. Tingry, *Journal of Power Sources* 193 (2009) 602.

[52] K. G. Lim & G. T. R. Palmore, *Biosensors & Bioelectronics* 22 (2007) 941.

[53] M. J. Gonzalez-Guerrero, J. P. Esquivel, D. Sanchez-Molas, P. Godignon, F. X. Munoz, F. J. del Campo, F. Giroud, S. D. Minter and N. Sabate, *Lab Chip* 13 (2013) 2972.

Capítulo III

Metodología

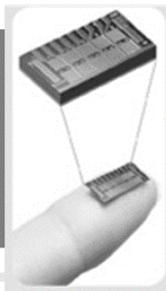
Diseño y construcción de celdas de combustible microfluídicas con glucosa como combustible

Introducción

Capítulo 1

Necesidad de las microceldas de combustible

Tecnología de celdas de combustible microfluídicas: de lo Macro a lo Micro



Capítulo 2

Marco Teórico

Celda de combustible microfluídica con glucosa como combustible

Evaluación

Capítulo 3 Metodología

Diseño y construcción de celdas de combustible microfluídicas con glucosa como combustible

Condición

sintéticas
ideales



Condición

sintéticas
cercanas



Condición

reales
In Vitro



Condición

reales
In Vitro

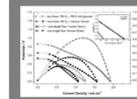


Capítulo 4

Resultados y Discusiones
Evaluación de celdas de combustible microfluídicas con glucosa como combustible

Evaluación

En diferentes condiciones



3 Metodología

3.1 Celda de combustible microfluídica de hojas poliméricas con electrodos de fotoresina pirolizada

La tecnología llamada “Lab-on-a-chip” (LoC) consiste en la integración de dispositivos diseñados para una o varias funciones de laboratorio en un solo chip. LoC es un subgrupo de la tecnología basada en sistemas micro electromecánicos (MEMS), que a menudo son llamados "micro sistemas de análisis total" (μ TAS) [1-3]. Algunos autores coinciden en que las celdas de combustible microfluídicas son una fuente de poder atractiva para dispositivos móviles con pequeños requerimientos de energía, incluyendo los μ TAS [4-8].

Por ejemplo, Takeshi Ito *et al.* [4] integraron dos micro celdas de combustible de metanol para dar energía a un biosensor. Esta investigación demostró que las micro celdas de combustible podrían facilitar la miniaturización y la simplificación de los sistemas de detección, aumentando así su capacidad y la eliminación de baterías en estos dispositivos. En consecuencia, las celdas de combustible microfluídicas exhiben ventajas frente a otros tipos de micro celdas de combustible, tales como la eliminación del uso de membranas. La fabricación de estos dispositivos es más sencilla y se puede miniaturizar fácilmente; además, el uso de pequeñas cantidades de combustibles líquidos con una alta densidad de energía es ventajoso [9].

Muchos estudios se han centrado en la miniaturización de μ FC utilizando tecnologías de microfabricación [10-12]. Una manera fácil de fabricar μ FC baratas y funcionales es utilizar electrodos con una película de fotoresina pirolizada (PPF) y varias láminas de diferentes materiales poliméricos tales como un Lab-on-a-Foil, que son sistemas que se caracterizan por su bajo consumo de material y materiales de bajo costo (delgadas y películas flexibles) y son por lo tanto atractivos para la producción de un alto volumen de chips desechables e independientes [13]. La síntesis del PPF empleada en este estudio se ha reportado anteriormente [14, 15]. El PPF tiene varias ventajas: es un material de carbono amorfo estrechamente relacionado con carbono vítreo [17], es fácilmente modelado mediante litografía [18, 19], y es más fácil y menos costoso de producir [20]. Las características anteriores indican que el PPF supera a los otros sustratos de electrodos que se utilizan normalmente en μ FC es decir, al grafito [12], Au mediante pulverización catódica [10, 21], papel o tela de carbono [22, 23] y carbón vulcan colocado directamente sobre un sustrato [6]).

Las celdas de combustible microfluídicas de glucosa (G- μ FC) utilizando catalizadores abióticos se han reportado con anterioridad [24-27]. La arquitectura de estas celdas de combustible incluye un canal "Y": dos corrientes que se combinan en posición horizontal, mientras que los electrodos están situados en la parte inferior o en los lados del canal [24-27].

Un problema común para este tipo de dispositivos es el cruce del combustible y el oxidante [28, 29]. Se han realizado algunas aproximaciones hacia la reducción de este problema. Cuevas *et al.* sintetizó un electrocatalizador PtAg a través de métodos químicos para su uso como cátodo en una μ FC con una alta tolerancia hacia la glucosa [27, 30]. Arjona *et al.* [31, 32] han reportado la síntesis electroquímica de Au (100) con numerosas formas y PtAg; Para estas síntesis, las técnicas electroquímicas han sido usadas por su rapidez y facilidad al momento de sintetizar materiales [31, 33]. Debido a que el PPF presentan buenas propiedades eléctricas, la electrodeposición es un método interesante para la fabricación de electrocatalizadores directamente sobre sustratos PPF.

El objetivo de este trabajo es el uso de métodos electroquímicos simples y eficaces para preparar electrodos utilizando metales relativamente económicos, como la plata. Es presentada la síntesis electroquímica de Au y PtAg usando electrodos PPF como sustrato. Ambos electrocatalizadores se probaron utilizando un nuevo diseño de celda de combustible microfluídica basada en la tecnología "Lab-on-a-foil" funcionando a velocidad de flujo cero.

3.1.1 Diseño y construcción de celda de combustible microfluídica de láminas poliméricas con electrodos de fotoresina pirolizada

La celda de combustible microfluídica presentada en esta sección es construida a partir de electrodos de fotoresina pirolizada (PPF) y varias láminas de material polimérico empalmadas una sobre otras, como se describe a continuación: La síntesis de PPF fue reportada como metodología realizada en el Centro Nacional de Microelectrónica de Barcelona (CNM-B), en esta tesis solo se explicará el método en que fueron obtenidos los electrodos de la celda de combustible microfluídica [14]. Las formas de los electrodos fueron modeladas utilizando una técnica de fotolitografía sobre una oblea de silicio recubierta con una resina fotosensible (AZ4562) de 17 μ m de espesor, la cual fue aplicada mediante recubrimiento por centrifugación a 1600

rpm y calentada a rampa suave a 11 °C durante 20 min (Figura 9a y b). Después, la pirólisis se produjo mediante un aumento de la temperatura a 1000 °C a una velocidad de 140 °C min⁻¹. Esta temperatura fue mantenida durante 1 h para permitir una grafitización más completa de la capa protectora (Figura 9c). Posteriormente, los sustratos de silicio que contienen el PPF fueron cortados en rectángulos (microchips) de aproximadamente 2 cm x 2 cm antes de que las nanopartículas de los electrodos de Au y PtAg fueran electrodepositadas sobre las estructuras de PPF (Figura 9d).

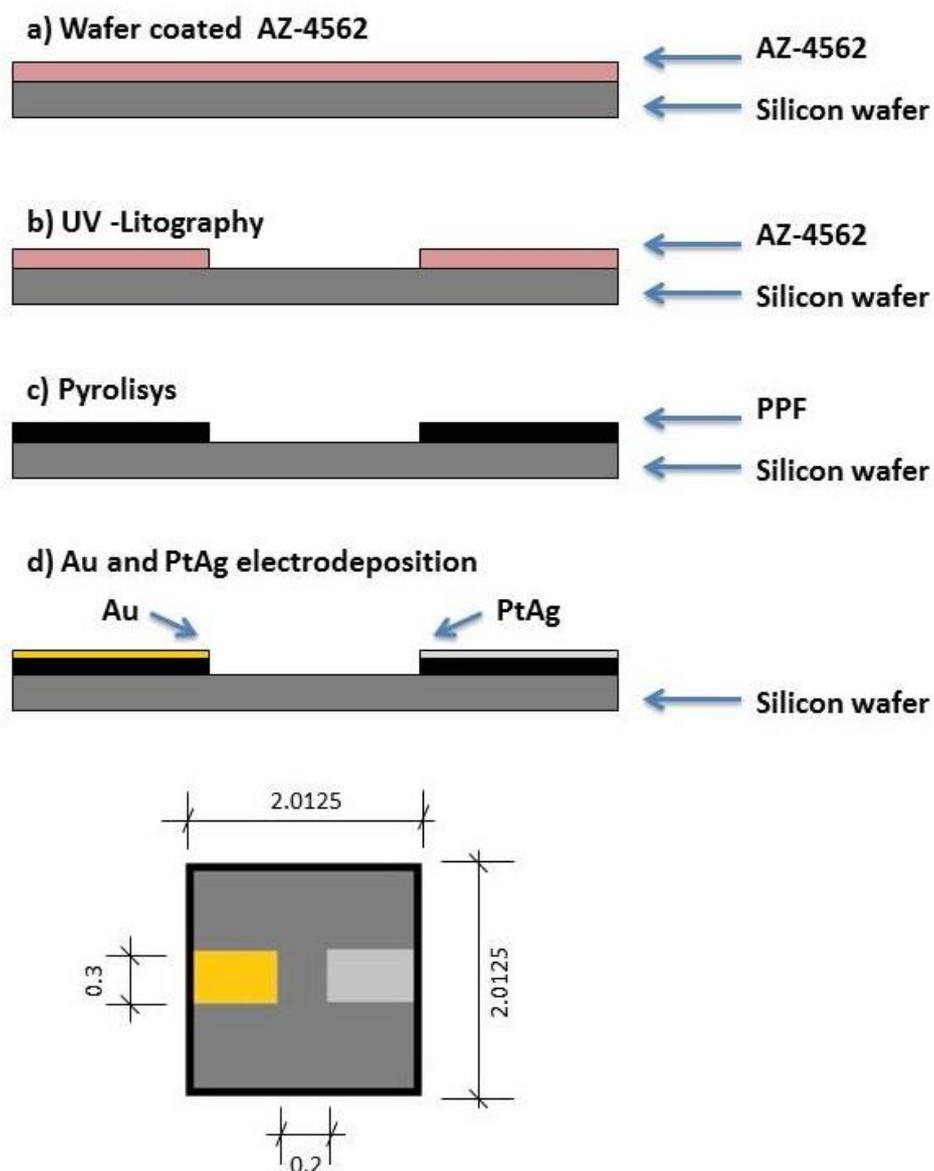


Figura 9. Construcción de electrodos de fotoresina pirolizada (PPF) para la celda de combustible microfluídica.

Los pasos de construcción para la celda de combustible microfluídica se presentan en la figura 10e. En primer lugar, una capa de 160 micras de papel adhesivo de una sola cara (ARcare® 8259, Adhesives Research Ltd) y una capa de la película Zeonex

188 micras de espesor (ZE14-188, Zeonex GmbH) se cortaron utilizando un Plotter de corte Roland GX-24 plotter, los cuales fueron alineados para formar el marco de chip (2.5 cm x 4.0 cm). Este marco forma un cuadro central de 0.5 mm de profundidad para el chip; el chip-PPF fue montado en el centro. A continuación, el canal cortado fue hecho de un polímero de silicona: este microcanal tiene 3 mm de ancho, 2 mm de largo y 0.5 mm de alto. Por último, la parte superior se compone de una capa de 100 micras de espesor Zeonex (ZF14-100, Zeonex GmbH) y 99 micras de polipropileno adhesivo de una cara (AR9067, Adhesives Research Ltd., IE). El dispositivo fue montado para su caracterización mediante la alineación de las capas y el chip-PPF; un montaje completo de la celda de combustible microfluídica se muestra en la Figura 10f.

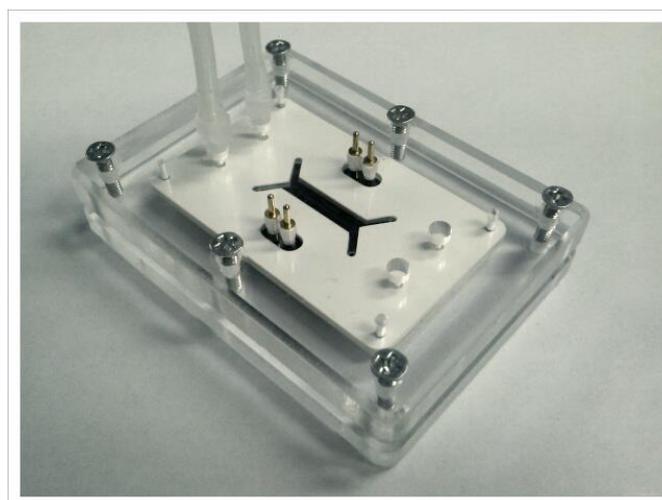
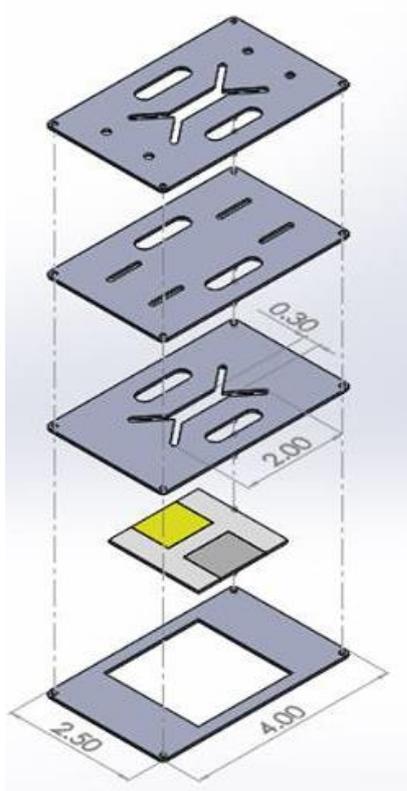


Figura 10. e) Esquema del armado de la celda de combustible microfluídica con electrodos de fotoresina pirolizada. f) Fotografía de la celda de combustible microfluídica.

Las nanopartículas de Au y PtAg fueron sintetizadas electroquímicamente en una celda de vidrio de tres electrodos estándar utilizando un AutoLab PGSTAT300 Potenciostato/Galvanostato. La configuración de la celda para ambos procesos de

síntesis incluyó lo siguiente: placas PPF (4.5 mm²) utilizados como el electrodo de trabajo, un electrodo de Hg/Hg₂SO₄ como electrodo de referencia, y un alambre de Pt fue el contra-electrodo. La electrodeposición de PtAg utilizó 1 mM de (NH₄)₂PtCl₆ (Sigma-Aldrich, reactivo ACS) y AgNO₃ (JT Baker 100%) como precursores, así como HNO₃ 0.1 M (JT Baker 70%) como el electrolito en presencia de gas nitrógeno (99,999%, Infra) a temperatura ambiente. La voltametría cíclica se utilizó para sintetizar el PtAg electroquímicamente desde -0.1 a 1.85 V vs NHE a 100 mVs⁻¹ a más de 20 ciclos. Además, el proceso de electrodeposición de Au utiliza 4 mM de HAuCl₄·3H₂O (Aldrich, 99,9%) como un precursor en 0.1 M HClO₄ (69% JT Baker) con nitrógeno como un gas inerte. La técnica de amperometría de pulso diferencial fue utilizada como una técnica electroquímica que aplica dos impulsos: 0.783 y 1.238V vs NHE como el potencial de baja y alta, respectivamente. Estos pulsos se aplicaron más de 500 segundos, con duración de pulso de 0.1 s.

3.1.2 Evaluación de celda de combustible microfluídica con electrodos de fotoresina pirolizada en condiciones sintéticas ideales de microceldas de combustible de glucosa

En esta celda de combustible microfluídica se utilizó como anolito 100 mM de D-(+)-glucosa disuelta en 0.3 M de KOH en ausencia de una fuente externa de nitrógeno o de oxígeno, por otra parte como catolito fue empleada una solución de 0.3 M de KOH con aire saturado (oxígeno del aire). La celda de combustible microfluídica con electrodos de PPF se evaluó con flujos estáticos. La evaluación consistió en siete ciclos de tres etapas por cada ciclo. En la primera etapa, la celda se llenó con ambas fuentes líquidas de ánodo y cátodo, y se mantuvo en un flujo estático, es decir sin dejar que los flujos salieran del sistema. En la segunda etapa, después de 5 min, se midió el valor de voltaje correspondiente al potencial de circuito abierto. En la tercera etapa, se realizó una voltametría lineal para obtener la curva de polarización. Después de esto, se realizaron el segundo y los siguientes cinco ciclos. El voltaje y la corriente se controlaron usando un Biologic SAS (Science Instruments, Modelo VSP) potencióstato/galvanostato.

Las densidades de corriente y potencia reportados fueron calculados de acuerdo con el área geométrica plana de los electrodos en los microcanales (0.015 cm²). Todas las pruebas se realizaron a 25 °C. Para cada caso, se han creado una serie de curvas

de polarización y densidad de potencia, y es mostrada la que describe el mejor rendimiento para cada prueba.

3.2 Celda de combustible microfluídica con respiración catódica

Las celdas de combustible para oxidación de glucosa con ánodos enzimáticos han cobrado auge ultimamente y podrían convertirse en una importante alternativa para la producción de energía con el fin de suministrarla a dispositivos biomédicos o sensores activos, principalmente no-implantables [33,34]. Sin embargo, las celdas de combustible para oxidación de glucosa desarrolladas actualmente todavía producen bajas densidades de corriente y potencia y poca estabilidad con un corto tiempo de vida debido principalmente a la inmovilización ineficiente [35,36]. Celdas de combustible microfluídicas híbridas son una alternativa estudiada a partir de un catalizador enzimático y un material abiótico, que combina las mejores propiedades de ambos tipos de catalizadores y supone que el material abiótico funciona correctamente en condiciones fisiológicas (pH 7) [37]. Además, para convertirse en implantable, las celdas de combustible híbridas deben resolver otros problemas como: el uso de un biomaterial y la capacidad para funcionar a las concentraciones de glucosa y oxígeno disponible en la sangre u otros fluidos corporales. En este contexto, la glucosa oxidasa (GOx) se ha utilizado para fabricar el bioanodo debido a su alta actividad catalítica y selectividad para oxidar glucosa bajo condiciones fisiológicas [38]. El Pt ha sido seleccionado como un catalizador abiótico para el cátodo debido a su alta actividad de reducción de oxígeno. El Pt es también biocompatible y opera de manera eficiente en el cuerpo humano [39,40]. Algunos trabajos que han evaluado celdas de combustibles enzimáticas para oxidación de glucosa en condiciones fisiológicas reales se enumeran en la Tabla 2. El máximo rendimiento fue informado por Pan Caofeng et al. [42] en 0.03 mW cm^{-2} utilizando solución salina de fosfato (PBS) como electrolito; sin embargo, en el mismo trabajo se encontró una disminución crítica de potencia cuando la celda de combustible fue probada usando sangre humana ($0.0056 \text{ mW cm}^{-2}$). Un comportamiento similar ya había sido presentado por Xiaoju Wang *et al.*, [43] que realizó una prueba adicional utilizando plasma. Un mejor rendimiento se logró [44 -46] y correspondió principalmente al enriquecimiento de glucosa a 10 mM en las soluciones, que no es natural para una concentración de sangre o suero humano (3 a 5 mM). Sin embargo, la sustitución de suero humano con suero bovino [37,38,44] bajó el rendimiento. Adicionalmente, utilizar mediadores [48] es típico cuando se evalúa celdas de combustible con enzimas inmovilizadas, lo cual representa una limitación importante para la implantación de Bio Celdas de Combustible, pero no para su uso en dispositivos no-implantables.

Tabla 2. Trabajos de celdas de combustible para oxidación de glucosa *in vitro*

Ánodo	Cátodo	Solución	Periodo de operación	OCV V	J mAc ^m - ²	W mWcm ⁻²	Celda	Ref.
GDH- PolyBC B-SWNT	BOD- SWNT	40mM Glucosa PB pH 7 Albúmina de suero bovino	NS	0.73 0.63	0.120 0.023	0.0539 a 0.50 V 0.005 a 0.45 V	Vaso	[45]
CtCDH/ Au NP	MvBOx/ AuNP	PB pH 7.4 5mM Lactosa Sangre humana Plasma Humano	12 h 3 h 8 h	0.68 0.66 0.63	NS NS NS	0.0149 a 0.52 V 0.0028 a 0.45 V 0.003 a 0.37 V	Un- comparti- miento Un- comparti- miento Un- comparti- miento	[43]
CtDH	MvBOx	PBS pH 7.4 Suero Humano	6 h < 2 h	0.62 0.58	NS NS	0.003 a 0.37 V 0.004 a 0.19 V	Sin- comparti- miento Sin- comparti- miento	[52]
GOx- CNTs	Lac	PBS pH 7.0 Sangre humana	NS	0.23 0.12	0.388 0.155	0.03 0.0056	No especifica- do No especifica- do	[42]
GoX/ DNA- SWNTs	Lac/ DNA- wrapped -SWNTs	Suero bovino + glucosa 10 mM in O ₂	Aprox 1 semana	0.55	NS	0.190	Vaso	[47]
GOx- PPy-	Lac- PPy-	PB pH 7.4 10 mM glucosa 37°C	NS	0.51	~ 0.003	0.0031	Sin- comparti- miento	[44]

FHFP- PQQ	SDP- RuPy	Suero humano 37°C	NS	0.38	0.0014	0.0016	Sin- comparti- miento		
MWCNT	MWCNT	PB pH 7.4 10 mM glucosa 37°C	NS	NS	NS	0.11 a 0.167V	Sin- comparti- miento	[48]	
s-GOx- PQQ	s-Lac- ABTS	Suero humano Suero 5mM glucosa 37°C	NS	NS	NS	0.069 a 0.151V	Sin- comparti- miento		
PPy- CNTs- Gox	PPy- ABTS- Lac	PB 10 mM glucosa (37°C) Suero fetal bovino Suero + PBS (1:1 v/v) + glucosa10mM	15 mL Solución en celda NS	0.68	6.67	2.9	1.33 a 0.38 V 0.64 a 0.34 V	NS NS	[46]

La siguiente sección de este trabajo reporta una celda de combustible microfluídica híbrida con respiración catódica, compuesta por componentes microfabricados que incorporan un bioanodo y un cátodo abiótico como electrodos. El rendimiento del dispositivo híbrido se evalúa en la presencia de glucosa como combustible, que se obtiene a partir de tres fuentes: solución amortiguadora de fosfatos, suero humano y sangre humana; y el oxígeno tomado directamente del aire como oxidante que es una gran ventaja para aumentar el reactivo limitante que normalmente se encuentran en estas celdas de combustible microfluídicas. Los resultados alentadores obtenidos hacen de este microdispositivo fácilmente construido un candidato prometedor para el uso como una fuente de alimentación para aplicaciones no-implantables debido a su alto rendimiento.

3.2.1 Diseño y construcción de celda de combustible microfluídica con respiración catódica

En esta sección es presentado otro diseño de celda de combustible microfluídica que respira el aire del medio ambiente del lado correspondiente al cátodo (respiración catódica). Esta celda de combustible microfluídica con respiración catódica es ensamblada a partir de una película de polímero de silicona definida mediante un

plotter de corte (Graphtec America Inc.) de 3 micras de espesor (3,0 cm de largo, 1,0 cm de ancho) con un microcanal cortado en medio (0.1 cm × 0.9 cm).

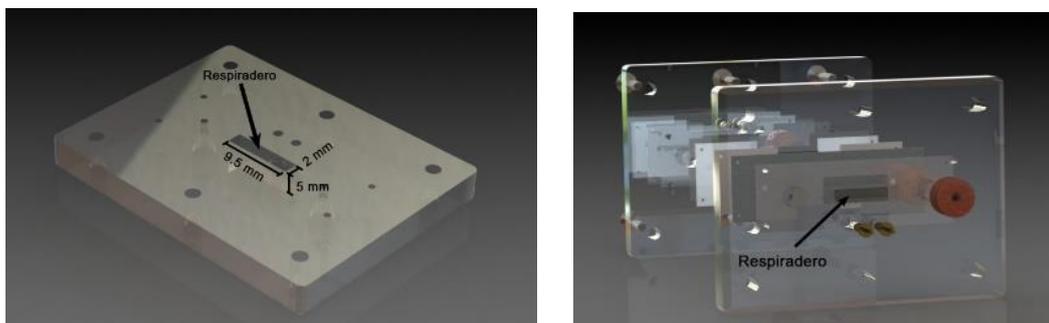


Figura 11. Esquema de la celda de combustible microfluídica con ventana de respiración catódica

El microcanal está intercalado entre el ánodo y cátodos donde son depositados los materiales catalíticos. Los electrodos tienen las mismas dimensiones que el canal silicona; siendo de esta forma, las áreas activas (superficie catalítica) de 0.09 cm^2 .

El bioanodo fue construido a partir de dos elementos importantes: un sustrato biocompatible hecho de ARcare[®]8890 (Adhesivos Research Inc) cubierto por 0.66 cm^2 de papel de grafito adhesivo (Fig 12a') y un doble depósito de GOx/VC-MWCNT-GA. La tinta catalítica de glucosa oxidasa fue preparada usando la enzima (GOx) (5 mg ml^{-1}) disuelta en 0.1 M de solución amortiguadora de fosfatos (PB) a pH 7 e inmovilizada con 1% de glutaraldehído (GA). En un proceso paralelo, los nanotubos de carbono de pared múltiple (MWCNT) se limpiaron por reflujo en 9 M HNO_3 durante 24 h antes de dispersarse en alcohol isopropílico a través de ultra-sonicación durante una hora. Finalmente, la solución GOx-GA se mezcló con MWCNT 10 mg mL^{-1} y Carbón Vulcan (Vulcan XC-72 de E-TEK) y se dispersó a través de sonicación (Fig. 12b'). Posteriormente, 220 ml que corresponden a un doble depósito de GOx/VC-MWCNT-GA fue adsorbido físicamente en la superficie del electrodo de grafito adhesivo. A continuación, esta superficie se secó a temperatura ambiente durante 14 h (Fig. 12c'). Una representación esquemática del bioanodo se muestra en la Fig. 12b. Por otra parte, el cátodo de respiración catódica se preparó empleando papel de carbón Toray[®] micro-poroso con $20 \mu\text{m}$ de espesor (Technoquip Co Inc TGPH-120) y se cubrió con una tinta que contiene 7 ml de Nafion[®] 5% (Sigma Aldrich), 73 ml de alcohol isopropílico (JT Baker) y 1 mg de Pt/C comercial (30 wt.% sobre Vulcan XC-72 de E-TEK), depositado usando un aerógrafo adaptado a un CNC Mini (control

numérico por ordenador), sistema empleado para asegurar una deposición homogénea con una carga de metal final de 1 mg cm^{-2} sobre toda la superficie. Un esquema del depósito final de la Gox es mostrado en la Figura 12b.

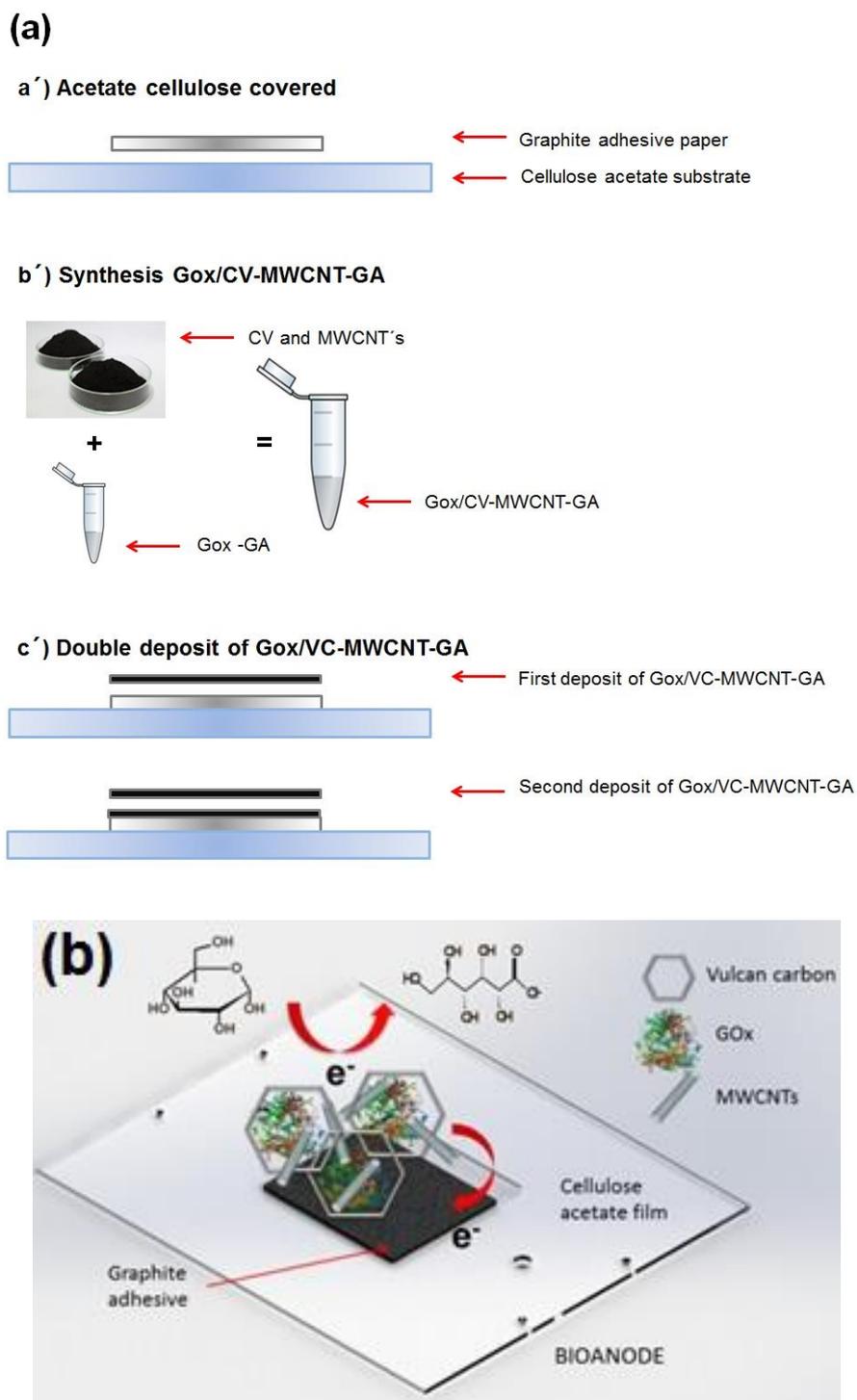


Figura 12. Depósito de GOx como ánodo de celda de combustible microfluídica para oxidación de glucosa.

Finalmente, el micro dispositivo se colocó entre dos placas fabricadas de poli(metil metacrilato) (PMMA) utilizando un sistema de micro fresado CNC. Unos pins de oro

fueron empleados para mejorar la conductividad eléctrica. Por último, una ventana en la tapa de PMMA correspondiente al cátodo (9.5 mm x 2 mm) se abrió como una toma de corriente de aire (Fig. 11). Un esquema del armado final de la celda de combustible microfluídica es mostrado en la Figura 13.

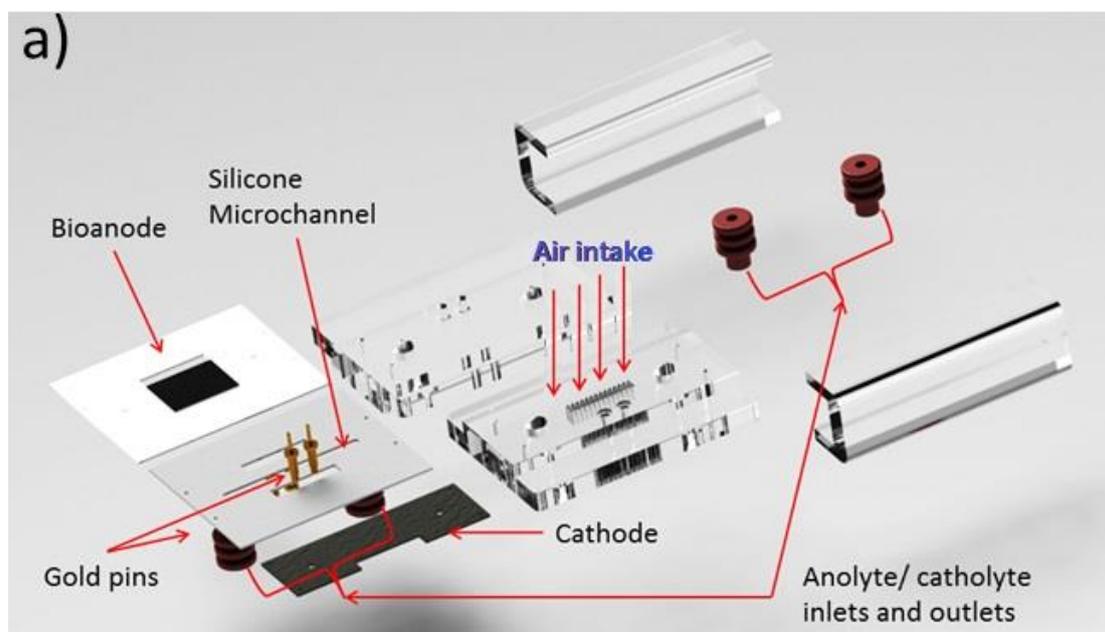


Figura 13. Esquema de la celda de combustible microfluídica con respiración catódica.

3.2.3 Evaluación de celda de combustible microfluídica con respiración catódica en condiciones sintéticas cercanas a las reales

La celda de combustible microfluídica con respiración catódica se evaluó en condiciones cercanas a las reales, debido al electrolito usado en la preparación de las soluciones. En esta celda de combustible microfluídica con respiración catódica el católito y anólito consistieron de una solución amortiguadora de fosfatos (PB) a pH 7.0 preparado a partir de fosfato dibásico de sodio anhidro (Na_2HPO_4) y fosfato monobásico de potasio (KH_2PO_4) comprado de JT Baker[®] en agua a alta pureza. La diferencia esencial para el anólito es la adición de 5 mM de glucosa. En este estudio, la celda de combustible microfluídica con respiración catódica se evaluó en una condición cercana a las reales que se describe en la Tabla 3. Para esta única Condición I, la solución del católito consta de PB a pH 7 sin oxígeno saturado, y el anólito fue 5 mM de glucosa en PB a pH 7 saturada con nitrógeno.

Tabla 3. Condición cercana a la real evaluada en la celda de combustible microfluídica con respiración catódica

Condición	Anolito	Catolito
I	PB pH7 Glucosa 5mM	PB pH 7

3.2.4 Evaluación de celda de combustible microfluídica con respiración catódica en condiciones reales in-vitro

En la celda de combustible microfluídica con respiración catódica también se evaluaron condiciones reales, esto por el suero y sangre humana como fuente de glucosa para las pruebas, mostradas en la Tabla 4.

Tabla 4. Condición real evaluada in-vitro en la celda de combustible microfluídica con respiración catódica

Condición	Anolito	Catolito
II	Suero humano	PB pH 7
III	Suero humano	
IV	Sangre humana	

La sangre humana se extrajo de un voluntario varón usando tubos de muestra BD Vacutainer® con heparina (NJ EE.UU.). El suero humano se preparó usando tubos de suero de BD Vacutainer para suero con activador de Coagulación (NJ EE.UU.) de acuerdo con el proceso empleado en la bibliografía [45]. La sangre y el suero se almacenaron a -20 °C. Además, una concentración de glucosa de 4.662 mM en el suero se encontró utilizando un kit enzimático (Glucosa-LQ SPINREACT® REF 41013).

La celda de combustible microfluídica con respiración catódica fue evaluada para la última condición con un único flujo de suero o sangre, respectivamente (Fig. 14). Este flujo sanguíneo simula el flujo de sangre en el cuerpo humano.

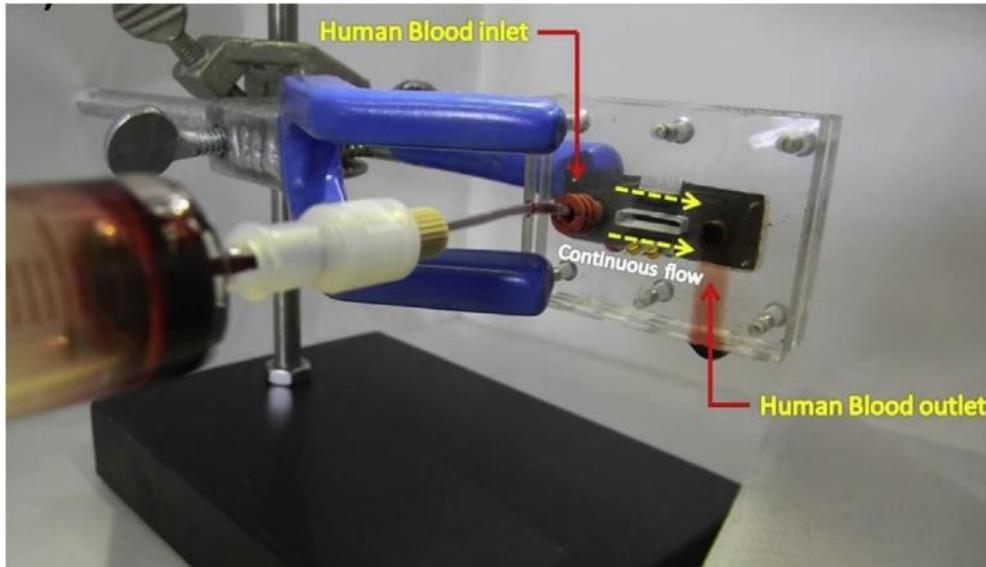


Figura 14. Celda de combustible microfluídica con respiración catódica alimentada con un flujo de sangre humana

Todas las pruebas de esta microcelda de combustible microfluídica con respiración catódica se realizaron con una velocidad de fluido de 0,5 y 1,5 ml h⁻¹ para el anolito y el catolito, respectivamente, controlado electrónicamente por una bomba de jeringa (NE-4000, New Era Pump Systems Inc.). El potencial y la corriente se midieron usando un potenciostato/galvanostato (SAS Science Instrument/VSP). Las densidades de corriente y potencia reportados fueron calculados de acuerdo con el área geométrica plana de los electrodos expuestos al microcanal (0.09 cm²).

3.3. Celda de combustible microfluídica a base de papel

El uso de papel para sistemas de microfluidos se ha incorporado recientemente por Martínez *et al.* [53] con aplicación principalmente en el área de análisis químico por su versatilidad en el tipo de material y el diseño a un bajo costo. Este dispositivo es un dispositivo de tipo flujo lateral que permite el flujo a través del papel sin necesitar un dispositivo externo, por ejemplo, una bomba. La principal aplicación de dispositivos de flujo lateral es en sistemas biomédicos para la detección de enzimas, nanomateriales, inmunoensayo, en la detección de contaminantes de origen alimentario y, recientemente, en pilas de combustible [54].

En este sentido, las celdas de combustible microfluídicas basadas en papel son una de las tecnologías emergentes en el desarrollo de dispositivos a bajo costo, la construcción es eficiente, portable y simple para la generación de energía [55]. Otra ventaja importante es el innecesario uso de bombas, permitiendo el flujo difundir de manera autónoma a las soluciones de combustible y oxidante a través de fibras y poros en el papel, lo que garantiza el flujo laminar con un número Reynolds en el orden de 10^{-3} [56].

Usando celdas de combustible microfluídicas basadas en papel, se han reportado resultados interesantes por JP Esquivel *et al.* en una celda de combustible a base de papel que utiliza catalizadores abióticos y metanol como combustible, logrando un OCP de 0.52 V y una densidad de corriente y potencia de 15.5 mA cm^{-2} y 3.2 mW cm^{-2} , respectivamente, utilizando 4 M de metanol [55]. Un sistema similar fue reportado por el grupo de trabajo de S. Chakraborty para el uso de ácido fórmico como combustible, reportando un máximo de OCP de 0.33 V y una densidad de corriente de 660 mA cm^{-2} [57].

En este sentido, el diseño versátil de las celdas de combustible microfluídicas basadas en papel, permite el acoplamiento de dispositivos externos con bajo requerimiento de energía para su funcionamiento, como se ha reportado en otras celdas de combustible [58], además que dentro de estas celdas se tiene la capacidad de integrar un sistema cuantitativo o análisis semicuantitativo colorimétrico para una molécula de interés, similar en los dispositivos analíticos basados en papel de microfluidos (pruebas de embarazo) [57].

En esta sección de este trabajo se muestra una celda de combustible microfluídica basada en papel, siendo un diseño original, simple y eficiente de flujo lateral que

incorpora papel Toray como electrodo para la inmovilización de glucosa oxidasa en el ánodo y Pt / C en el cátodo para la oxidación de la glucosa utilizando sangre humana como fuente de combustible, proponiendo que la misma muestra para el análisis podría ser usado para proporcionar energía a algunos dispositivos analíticos.

3.3.1 Diseño y construcción de celda de combustible microfluídica de papel

La celda de combustible microfluídica construida a partir de papel, es similar en su construcción a una tira típica de flujo lateral, es decir, comprende la almohadilla de muestra, almohadilla de conjugado, zona de reacción, y la almohadilla absorbente. El diseño consiste de una tira de papel (Fusion 4 Whatman) de 5 mm de largo por 10mm de ancho. Los electrodos correspondientes al ánodo y cátodo (5 mm x 5mm) fueron colocados en la parte inferior y la parte superior de la zona de reacción en la tira de papel en modo de sándwich, como se muestra en la Fig. 15. El ánodo se colocó debajo de la tira de papel, mientras que el cátodo se adjunta en la parte superior para facilitar el acceso de oxígeno de la atmósfera, por lo que el área de contacto es de 2 x 5 mm. Por último, al final de la tira de papel, la membrana fue cubierta por una almohadilla absorbente que consiste en algodón.

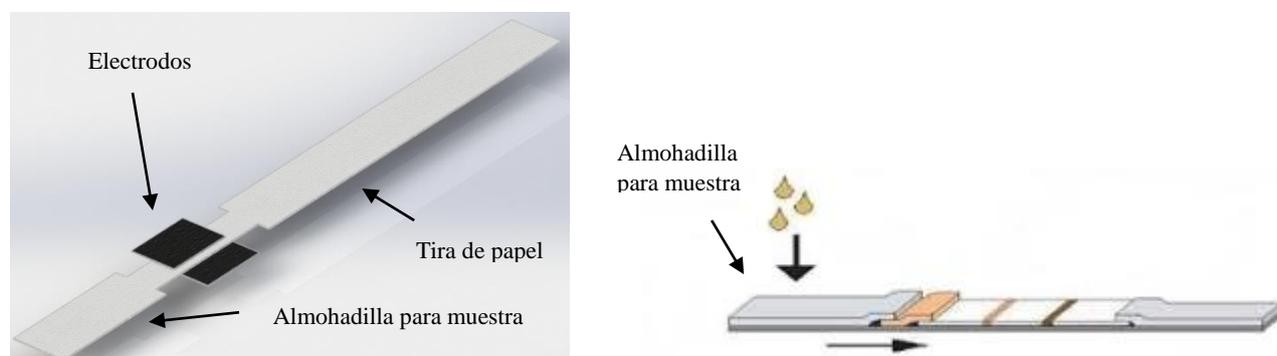


Figura 15. Esquema de la celda de combustible microfluídica basada en papel absorbente.

3.3.3 Evaluación de celda de combustible microfluídica de papel en condiciones reales *in-vitro*

La evaluación de la configuración de la celda de combustible microfluídica basada en papel descrita anteriormente, permitió la validación del enfoque de celda de combustible propuesta y obtener un posible dispositivo para realizar caracterización fisiológica bajo condiciones de funcionamiento reales. De hecho, esta configuración sería fácil de usar en un entorno de aplicación real en el que la prueba de flujo lateral

se humedece con un solo fluido (generalmente el fluido bajo análisis, sangre o suero) y se obtiene energía para provocar su autonomía apartir, en este caso, de la oxidación de glucosa presente en el mismo.

En este estudio, la celda de combustible microfluídica basada en papel se evaluó bajo dos condiciones de funcionamiento descritas en la Tabla 5. En la condición I, se usó un único flujo de suero y en la condición II un único flujo de sangre. Este suero y sangre simularon un fluido bajo análisis.

Tabla 5. Condición real evaluada in-vitro en la celda de combustible a base de papel

Condición	Flujo lateral	OCP	J	W
		V	mA cm ⁻²	mW cm ⁻²
I	Suero humano	0.80	1.13	0.16
II	Sangre humana	0.78	1.00	0.12

Todas las pruebas de la celda de combustible microfluídica se realizaron utilizando una micropipeta con 45 µL para una solución de suero, o sangre, respectivamente. El voltaje y la corriente se midieron usando un potenciostato/galvanostato (SAS Science Instrument VSP). Las densidades de corriente y potencia reportados fueron calculados de acuerdo con el área geométrica plana de los electrodos expuestos al microcanal (0.01 cm²). Para los tres casos, se han creado una serie de curvas de polarización y de densidad de potencia, que describen el rendimiento para cada prueba.

Referencias Capítulo III

- [1] A. Manz, N. Graber and H. M. Widmer, *Sens. Actuat. B: Chem.* 1 (1990) 244.
- [2] E. Menegatti, D. Berardi, M. Messina, I. Ferrante, O. Giachino, B. Spagnolo, G. Restagno, L. Cognolato and D. Roccatello, *Autoimmun. Rev.* 12 (2013) 814.
- [3] M. J. Madou, CRC Press, Boca Raton, USA (2002).
- [4] T. Ito, M. Kunimatsu, S. Kaneko, S. Ohya and K. Suzuki, *Anal. Chem.* 79 (2007) 1725.
- [5] T. Ito and M. Kunimatsu, *Electrochem. Commun.* 8 (2006) 91.
- [6] D. Morales-Acosta, H. Rodriguez G, L. A. Godinez and L. G. Arriaga, *J. Power Sources* 195 (2010) 1862.
- [7] C. K. Dyer, *J. Power Sources* 106 (2002) 31.
- [8] J. P. Esquivel, T. Senn, P. Hernández-Fernández, J. Santander, M. Lçrgen, S. Rojas, B. Lçchel, C. Can and N. Sabaté, *J. Power Sources* 195 (2010) 8110.
- [9] D. Morales-Acosta, M. D. Morales-Acosta, L. A. Godinez, L. Alvarez-Contreras, S. M. Duron-Torres, J. Ledesma- García and L. G. Arriaga, *J. Power Sources* 196 (2011) 9270.
- [10] A. Dector, J. P. Esquivel, M. J. González, M. Guerra- Balcázar, J. Ledesma-García, N. Sabat and L. G. Arriaga, *Electrochim. Acta* 92 (2013) 31.
- [11] E. R. Choban, L. J. Markoski, A. Wieckowski and P. J. A. Kenis, *J. Power Sources* 128 (2004) 54.
- [12] E. R. Choban, J. S. Spendelow, L. Gancs, A. Wieckowski and P. J. A. Kenis, *Electrochim. Acta* 50 (2005) 5390.
- [13] M. Focke, D. Kosse, C. Muller, H. Reinecke, R. Zengerle and F. von Stetten, *Lab Chip* 10 (2010) 1365.
- [14] P. G. F. Javier del Campo, P. Godignon, L. Aldous, E. Pausas, M. Sarrin, M. Zabala, R. Prehn and R. G. Compton, *Electrochem. Soc.* 158 (2011) H63.
- [15] D. Sánchez-Molas, J. Cases-Ultrera, P. Godignon and F. Javier del Campo, *Sens. Actuat. B* 186 (2013) 293.

- [16] M. J. González-Guerrero, J. P. Esquivel, D. Sánchez-Molas, P. Godignon, F. X. Muçoz, F. Javier del Campo, F. Giroud, S. D. Minter and N. Sabaté, *Lab Chip* 13 (2013) 2972.
- [17] A. M. Lyons, C. W. Wilkins and M. Robbins, *Thin Solid Films* 103 (1983) 333.
- [18] A. M. Lyons, *J. Non-Cryst. Solids* 70 (1985) 99.
- [19] O. J. A. Schueller, S. T. Brittain and G. M. Whitesides, *Sens. Actuat. A: Phys.* 72 (1999) 125.
- [20] A. M. Lyons, L. P. Hale and C. W. Wilkins, *J. Vac. Sci. Technol. B* 3 (1985) 447.
- [21] A. Li, S. H. Chan and N.-T. Nguyen, *J. Micromech. Microeng.* 17 (2007) 1107.
- [22] E. Kjeang, R. Michel, D. A. Harrington, D. Sinton and N. Djilali, *Electrochim. Acta* 54 (2008) 698.
- [23] E. Kjeang, R. Michel, D. A. Harrington, N. Djilali and D. Sinton, *J. Am. Chem. Soc.* 130 (2008) 4000.
- [24] M. Guerra-Balcázar, D. Morales-Acosta, F. Castaneda, J. Ledesma-García and L. G. Arriaga, *Electrochem. Commun.* 12 (2010) 864.
- [25] M. Guerra-Balcázar, F. M. Cuevas-Muñiz, F. Castaneda, R. Ortega, L. Alvarez-Contreras, J. Ledesma-García and L. G. Arriaga, *Electrochim. Acta* 56 (2011) 8758.
- [26] F. M. Cuevas-Muñiz, M. Guerra-Balcázar, F. Castaneda, J. Ledesma-García and L. G. Arriaga, *J. Power Sources* 196 (2011) 5853.
- [27] F. M. Cuevas-Muñiz, M. Guerra-Balcázar, J. P. Esquivel, N. Sabaté, L. G. Arriaga and J. Ledesma-García, *J. Power Sources* 216 (2012) 297.
- [28] R. S. Jayashree, S. K. Yoon, F. R. Brushett, P. O. Lopez- Montesinos, D. Natarajan, L. J. Markoski and P. J. A. Kenis, *J. Power Sources* 195 (2010) 3569.
- [29] A. Bazylak, D. Sinton and N. Djilali, *J. Power Sources* 143 (2005) 57.
- [30] M. Guerra-Balcázar, F. M. Cuevas-Muñiz, L. Álvarez- Contreras, L. G. Arriaga and J. Ledesma-García, *J. Power Sources* 197 (2012) 121.
- [31] N. Arjona, M. Guerra-Balcazar, G. Trejo, J. Ledesma- Garcia and L. G. Arriaga, *New J. Chem.* 36 (2012) 2555.

- [32] N. Arjona, M. Guerra-Balcázar, G. Trejo, L. Álvarez- Contreras, J. Ledesma García and L. G. Arriaga, *Electrochim. Acta* 115 (2014) 46.
- [33] C. Agnes, B. Reuillard, A. Le Goff, M. Holzinger and S. Cosnier, *Electrochem. Commun.* 34 (2013) 105.
- [34] S. C. Barton, J. Gallaway and P. Atanassov, *Chem. Rev.* 104 (2004) 4867.
- [35] T. Beneyton, I. P. M. Wijaya, C. B. Salem, A. D. Griffiths, V. Taly, *Chem. Comm.* 49 (2013) 1094.
- [36] A. Zebda, S. Tingry, C. Innocent, S. Cosnier, C. Forano and C. Mousty, *Electrochim. Acta* 56 (2011) 10378.
- [37] S. Cosnier, A. Le Goff and M. Holzinger, *Electrochem. Commun.* 38 (2014) 19.
- [38] S. B. Bankar, M. V. Bule, R. S. Singhal, L. Ananthanarayan, *Biotechnol. Adv.* 27 (2009) 489.
- [39] A. Radisic, B. M. Morcos, M. Op de Beeck, J. M. O'Callaghan and C. Van Hoof, *Microelectron. Eng.* 120 (2014) 251.
- [40] P. Trogadas, T. F. Fuller and P. Strasser, *Carbon* 75 (2014) 5.
- [41] M. Falk, Z. Blum and S. Shleev, *Electrochim. Acta* 82 (2012) 191.
- [42] C. Pan, Y. Fang, H. Wu, M. Ahmad, Z. Luo, Q. Li, J. Xie, X. Yan, L. Wu, Z.L. Wang and J. Zhu, *Adv. Mater.* 22 (2010) 5388.
- [43] X. Wang, M. Falk, R. Ortiz, H. Matsumura, J. Bobacka, R. Ludwig, M. Bergelin, L. Gorton and S. Shleev, *Biosens. Bioelectron.* 31 (2012) 219.
- [44] M. Ammam and J. Fransaer, *Biosens. Bioelectron.* 25 (2010) 1474.
- [45] F. Gao, Y. Yan, L. Su, L. Wang and L. Mao, *Electrochem. Commun.* 9 (2007) 989.
- [46] J. Kim and K. H. Yoo, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 15 (2013) 3510.
- [47] J. Y. Lee, H. Y. Shin, S. W. Kang, C. Park and S. W. Kim, *Enzyme Microb. Tech.* 48 (2011) 80.
- [48] M. Ammam and J. Fransaer, *Biotechnol. Bioeng.* 109 (2012) 1601.
- [49] H. U. Bergmeyer, J. Bergmeyer and M. Grassl, *Methods of Enzymatic Analysis*, Verlag Chemie, (1986).

- [50] A. Moreno-Zuria, A. Dector, F. M. Cuevas-Muñiz, J. P. Esquivel, N. Sabaté, J. Ledesma-García, L. G. Arriaga and A. U. Chávez-Ramírez, *J. Power Sourc.* 269 (2014) 783.
- [51] B. López-González, A. Dector, F. M. Cuevas-Muñiz, N. Arjona, C. Cruz Madrid, A. Arana-Cuenca, M. Guerra-Balcázar, L. G. Arriaga and J. Ledesma-García, *Biosens. Bioelectron.* 62 (2014) 221.
- [52] V. Coman, R. Ludwig, W. Harreither, D. Haltrich, L. Gorton, T. Ruzgas and S. Shleev, *Fuel Cells* 10 (2010) 9.
- [53] A. W. Martinez, T. S. Phillips, M. J. Butte and G. M. Whitesides. *Angew Chem Int Ed Engl.* 46 (2007) 1318.
- [54] M. Sajid, A. Kawde and M. Daud. *Journal of Saudi Chemical Society* 19 (2015) 689.
- [55] J. P. Esquivel, F. J. Del Campo, J. L. Gómez de la Fuente, S. Rojas and N. Sabaté. *Energy Environ. Sci.* 7 (2014) 1744.
- [56] J. L. Osborn, B. Lutz, E. Fu, P. Kauffman, D. Y. Stevens and P. Yager, *Lab Chip*.10 (2010) 2659.
- [57] R. K. Arun, S. Halder, N. Chanda and S. Chakraborty *Lab Chip*, 14 (2014) 1661
- [58] C. W. Narváez, C. Lau, G. P. M. K. Ciniciato, S. O. Garcia, S. S. Sibbett, D. N. Petsev, S. Babanova, G. Gupta and P. Atanassov. *Electrochemistry Communications* 45 (2014) 44.

Capítulo IV

Resultados y discusiones

Evaluación de celdas de combustible microfluídicas con glucosa como combustible

Introducción

Capítulo 1

Necesidad de las microceldas de combustible

Tecnología de celdas de combustible microfluídicas: de lo Macro a lo Micro



Capítulo 2

Marco Teórico

Celda de combustible microfluídica con glucosa como combustible

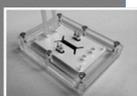
Evaluación

Capítulo 3 Metodología

Diseño y construcción de celdas de combustible microfluídicas con glucosa como combustible

Condición

sintéticas
ideales



Condición

sintéticas
cercanas



Condición

reales
In Vitro



Condición

reales
In Vitro



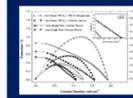
Capítulo 4

Resultados y Discusiones

Evaluación de celdas de combustible microfluídicas con glucosa como combustible

Evaluación

En diferentes condiciones



4. Resultados y discusiones

4.1 Evaluación en condiciones sintéticas ideales de celda de combustible microfluídica con electrodos de fotoresina pirolizada

La Figura 16 muestra las curvas de polarización y densidad de potencia para la celda de combustible microfluídica con electrodos de fotoresina pirolizada usando dos flujos inyectados: uno de 100 mM de D-(+)-glucosa disuelta en una solución de 0.3 M de KOH sin una fuente externa de nitrógeno o de oxígeno para el anolito y una solución de 0.3 M de KOH saturada de oxígeno extraído directamente de una corriente de aire para el catolito; en este estudio ambas soluciones son inyectadas al dispositivo y se dejan contenidas dentro del mismo, esto último llamado en esta tesis como flujo estático. En la siguiente figura, la densidad de potencia máxima fue de 0.085 mW cm^{-2} con un potencial de circuito abierto 0.52 V , a un flujo estático.

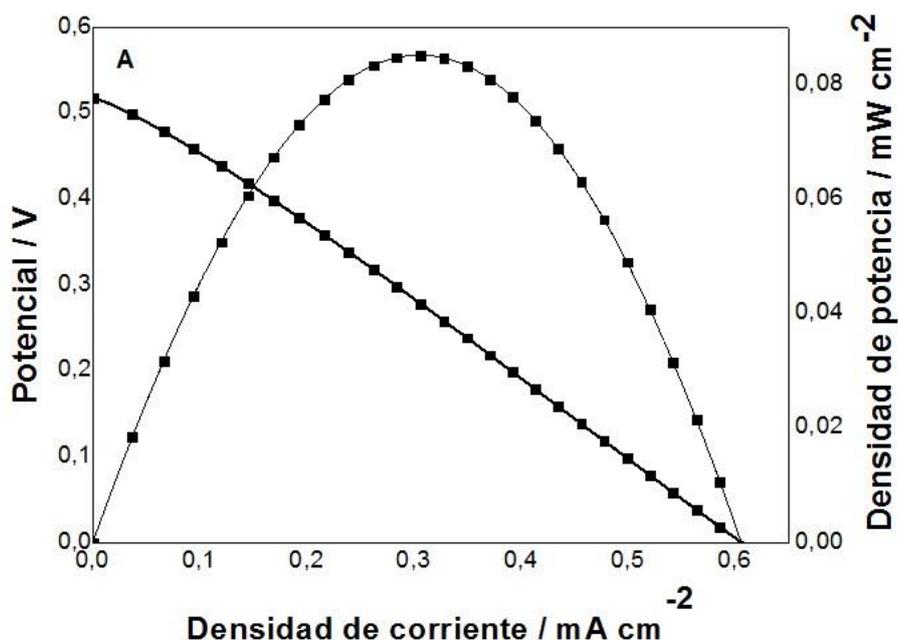


Figura 16. Curva de descarga de celda de combustible microfluídica con electrodos de fotoresina pirolizada.

Además, se realizaron pruebas a la velocidad de flujo cero con el fin de evaluar la capacidad de la celda de combustible microfluídica para trabajar bajo varias cargas sin inyección de combustible constante durante períodos prolongados (siete ciclos de carga/descarga cuando se estabilizaba al potencial de circuito abierto), como se observa en la Figura 17.

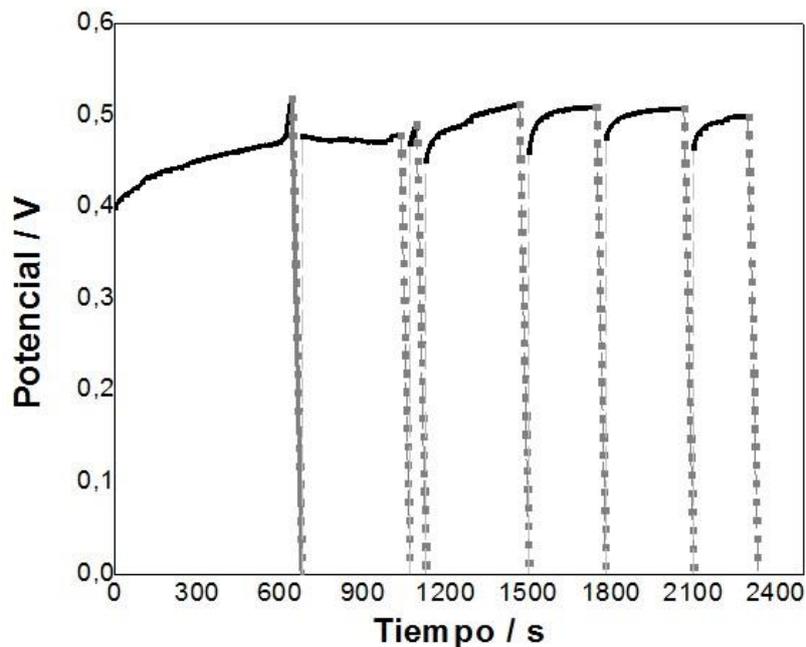


Figura 17. Ciclos de descarga de la celda de combustible microfluídica con electrodos de fotoresina pirolizada a flujo cero.

La celda de combustible microfluídica mostró una buena capacidad de recuperación y estabilidad de la superficie del catalizador sin inyección de combustible constante. Este comportamiento puede ser debido a la alta tolerancia de los electrocatalizadores para las reacciones anódica y catódica, la cual es soportada por la facilidad de recuperación del circuito abierto de la celda de combustible microfluídica. Es importante resaltar que el valor de potencial de circuito abierto, se mantuvo constante durante varios experimentos de polarización, a pesar de que se genera una mezcla por los fluidos introducidos a una velocidad cero, manteniéndose a 0.52 V (con una mezcla de corrientes se produce lo que se conoce como “crossover” en las microceldas lo cual hace que el OCP tienda a ser cero). [1-4]. También estos resultados prevén la incorporación de esta celda de combustible microfluídica como fuente de energía portátil en dispositivos portátiles sin la necesidad de usar bombas externas.

4.2 Evaluación en condiciones sintéticas cercanas a las reales de celda de combustible microfluídica con respiración catódica

El rendimiento de la celda de combustible microfluídica con respiración catódica exhibió el siguiente comportamiento para esta condición descrita (Figura 18): para la Condición I, el potencial de circuito abierto (OCP) fue de aproximadamente 0.86 V, lo cual es un potencial estable termodinámicamente para una celda de combustible microfluídica híbrida [5].

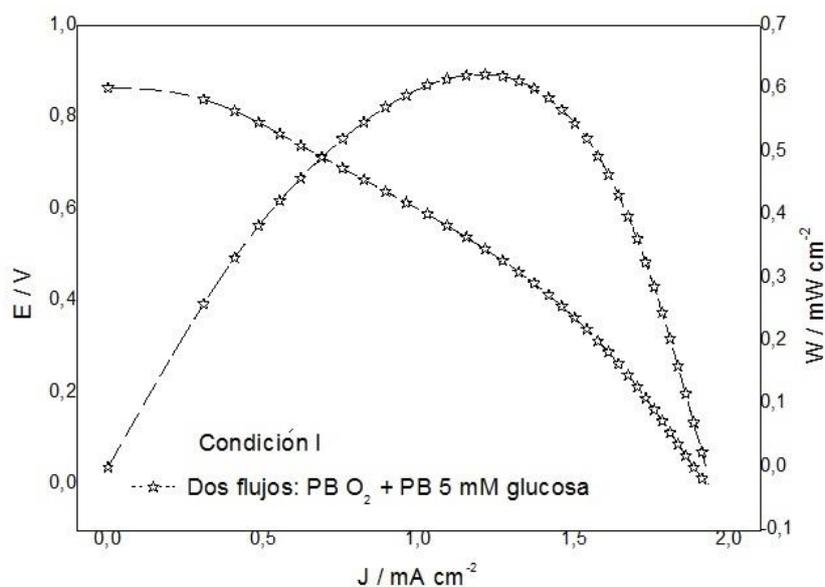


Figura 18. Evaluación de la celda de combustible microfluídica con respiración catódica en condición cercana a la real.

La Figura 19 muestra la estabilidad del potencial de circuito abierto (OCP) para la celda de combustible microfluídica para este caso. Las pruebas evaluaron la capacidad de la celda de combustible para recuperarse después de cuatro ciclos de carga/descarga a partir del potencial de circuito abierto. De manera interesante, cuando se utilizó la solución amortiguadora de fosfatos como electrolito (Condición I), el OCP disminuyó después de cada descarga. Esta atenuación puede ser causado por los componentes del tampón. Cuando sales inorgánicas, como el tampón de fosfato se utilizan, el punto de congelación y descongelación de las enzimas difiere, lo cual puede desnaturalizar sustancialmente las proteínas y destruir su actividad. Por otra parte, la congelación en sodio y fosfato de potasio (NAP y KP) presentes en las

soluciones de tampón cambia el pH, lo que puede afectar la estabilidad de las proteínas.

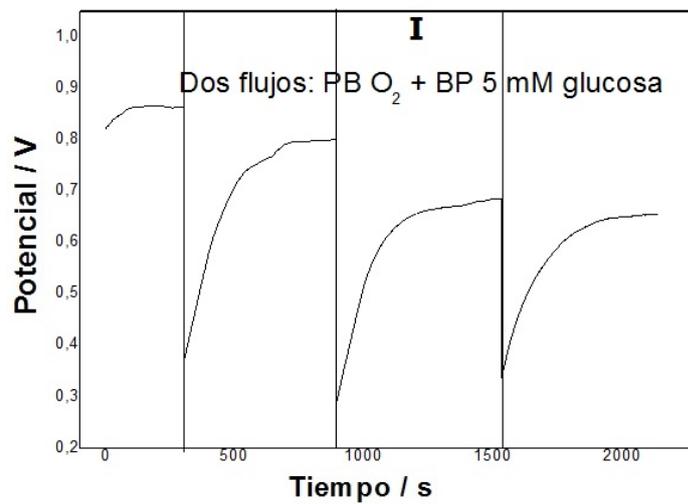


Figura 19. Estabilidad del potencial de circuito abierto para la celda de combustible microfluídica con respiración catódica en condiciones cercanas a las reales después de cuatro ciclos de descarga.

En este contexto, el efecto de las sales inorgánicas de la solución amortiguadora de fosfatos sobre la actividad GOx se presenta en la Fig. 20, donde a menor concentración de fosfatos, la actividad enzimática disminuyó alrededor del 10%. A mayor concentración de fosfatos (entre 0.25 M y 0.5 M) la actividad de la enzima se redujo hasta 70%. Este resultado demuestra que un aumento en la concentración de sal afecta gravemente a la actividad enzimática. Esta diferencia puede atribuirse al cambio extremo de pH (de pH 5.3 a 3.8) que causa la congelación de la solución amortiguadora de fosfatos, lo cual puede explicarse que a un mayor grado de cristalización de la sal de sodio ocurre una concentración alta de solución amortiguadora de fosfatos [6]. La concentración de sal óptima en la solución amortiguadora es cercana a 0.1 M.

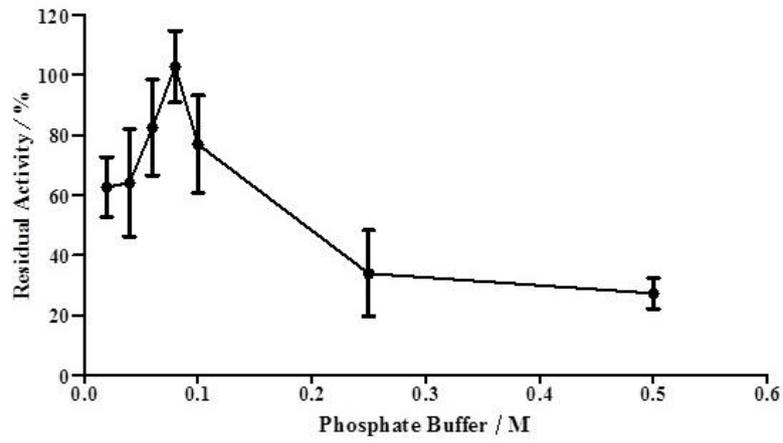


Figura 20. Actividad de la enzima glucosa oxidasa en función de la concentración de sal en la solución amortiguadora de fosfatos.

4.3 Evaluación en condiciones reales *in-vitro* de celda de combustible microfluídica con respiración catódica

La evaluación de la celda de combustible microfluídica con respiración catódica evaluada bajo condiciones reales, exhibió los siguientes comportamientos para las tres condiciones descritas en la Tabla 3 de la Sección 3.1 (Fig. 21), La densidad de potencia y el OCP disminuyeron considerablemente para las condiciones II y III en relación con la primera condición donde fueron usados dos flujos de solución amortiguadora de fosfatos (de 0.86 a 0,66 a 0,52 V y 0,62 a 0,33 hasta 0,22 mW cm⁻²). Este comportamiento podría ser atribuible a la alta viscosidad [7, 8] y a las especies químicas y fragmentos de proteínas presentes en el suero que se adsorben sobre la superficie de la enzima [9, 10, 8, 11], lo cual desempeña un papel importante en la difusión de la molécula de glucosa [7].

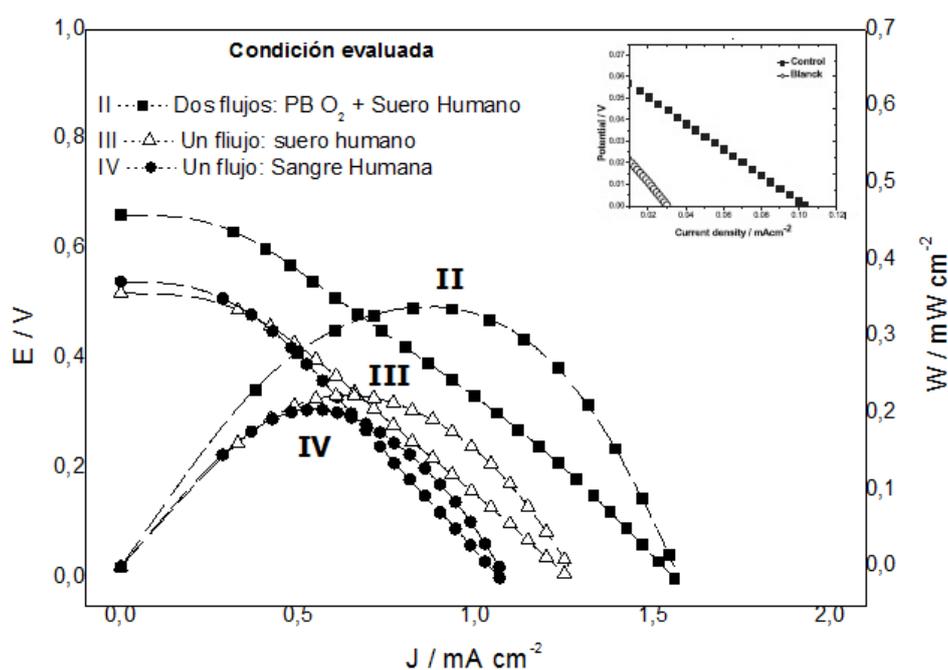


Figura 21. Evaluación de la celda de combustible microfluídica con respiración catódica en condiciones reales.

Mientras tanto, el OCP y la densidad de potencia para cuando fue usado un flujo simple de suero y sangre (Condiciones III y IV, respectivamente) fueron consistentes, con una ligera variación de 0.52 a 0.54 V y 0.22 a 0.20 mW cm⁻², respectivamente; por otra parte, la densidad de corriente se redujo desde 1.26 hasta 1.07 mA cm⁻²

(aproximadamente 16%). Sin embargo, los componentes en el suero y la sangre varían ligeramente, y el rendimiento de la celda de combustible microfluídica con respiración catódica para ambos combustibles puede considerarse equivalente. Los componentes orgánicos (proteínas totales, los glóbulos blancos y rojos de la sangre, urea, HCO_3^-) y iones inorgánicos (Mg^{2+} , Ca^{2+}) presentes en el suero y/o en la sangre afectan la actividad de la enzima por la adsorción sobre la superficie del ánodo, [12, 13, 11] que disminuye la actividad catalítica. Experimentos llevados a cabo a 37 °C utilizando suero humano se mantuvieron sin cambios con respecto a los que utilizan la temperatura ambiente. De nuevo, la celda de combustible microfluídica con respiración catódica alcanzó una densidad de potencia máxima de 0.22 mW cm^{-2} . Este resultado indica la posibilidad de estudios *in vivo*.

La Figura 22 muestra la estabilidad del potencial de circuito abierto (OCP), para la celda de combustible microfluídica para las Condiciones II, III y IV.

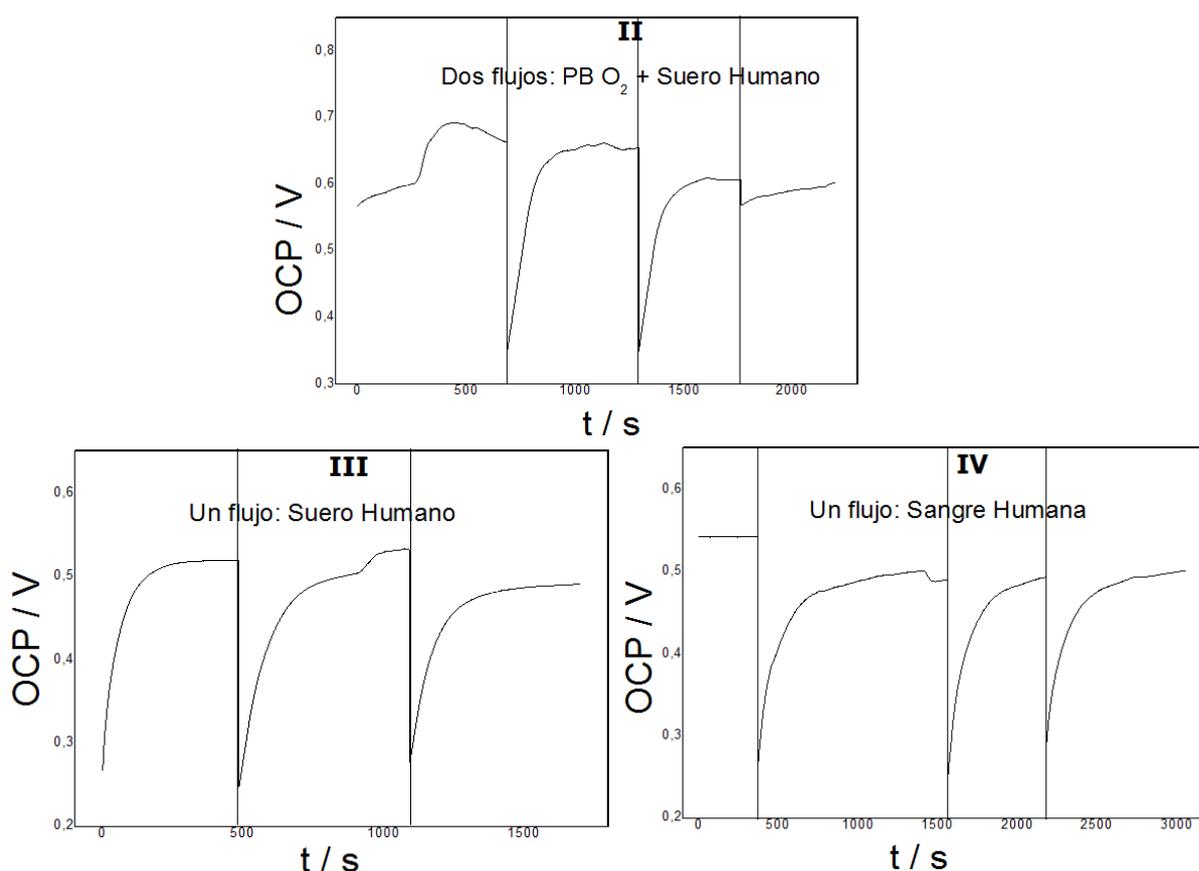


Figura 22. Estabilidad del potencial de circuito abierto para la celda de combustible microfluídica con respiración catódica en condiciones reales después de cuatro ciclos de descarga

Curiosamente, el suero y la sangre (Condiciones III y IV, respectivamente) no mostraron una variación del potencial de circuito abierto estable, como se muestra en la Figura 21, después de cada descarga a pesar de la presencia de los compuestos de interferencia antes mencionados.

Por último, se realizaron estudios de cronoamperometría para demostrar la estabilidad de la celda de combustible microfluídica en sangre (Fig. 23). El tiempo requerido para esta técnica electroquímica se determinó sobre la base de un tubo de 4 ml Vacutainer® con una velocidad de flujo de 0.5 ml h⁻¹. Las mediciones cronoamperométricas se realizaron a 0.3 V, siendo este el potencial al que es obtenida la potencia máxima según se observa en la Fig. 21, para la celda de combustible microfluídica utilizando un único flujo de la sangre humana. La curva resultante indica la disminución del rendimiento de la celda de combustible microfluídica con el tiempo, debido a la atenuación de la actividad catalítica descrita anteriormente.

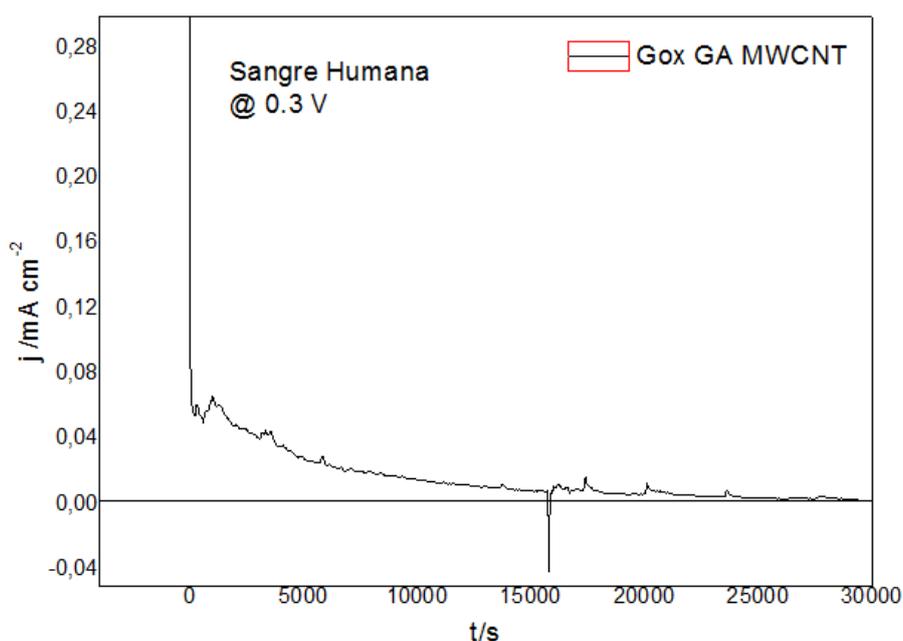


Figura 23. Estabilidad de la corriente respecto al tiempo para la celda de combustible microfluídica con respiración catódica en condiciones reales.

4.4 Evaluación de celda de combustible microfluídica de papel en condiciones reales *in-vitro*

El rendimiento de la celda de combustible microfluídica de papel exhibió los siguientes comportamientos para las dos condiciones descritas en la Sección 3.3 en la Tabla 2 (Fig. 24):

Para la Condición II, cuando la sangre se depositó en la tira de papel, ésta mostró inmediatamente una acción absorbente; en el momento en que el papel absorbe la sangre, alrededor de 3 segundos después, la sangre absorbida hace contacto con ambos electrodos, generando así las curvas de polarización típicas para esta celda de combustible microfluídica basada en papel, que produjo un potencial de circuito abierto y una máxima densidad de potencia de 0,8 V y 0,13 mW cm⁻², respectivamente; mientras que la densidad de corriente máxima fue de 1 mA cm⁻².

Es interesante notar que tanto el potencial de circuito abierto como la potencia se mantienen, con una ligera variación, para la Condición I respecto a la II (de 0,79 a 0,8 V y de 0,16 a 0,13 mW cm⁻², respectivamente), sin embargo, la densidad de corriente máxima disminuyó de 1,2 a 1 mA cm⁻². Este comportamiento podría ser atribuible, como se mencionó en la celda de combustible con respiración catódica mostrada anteriormente, a los componentes en el suero y la sangre que puede variar ligeramente. Aunque para determinar si usar sangre o suero en una aplicación real, todo se basará en el análisis a desarrollar.

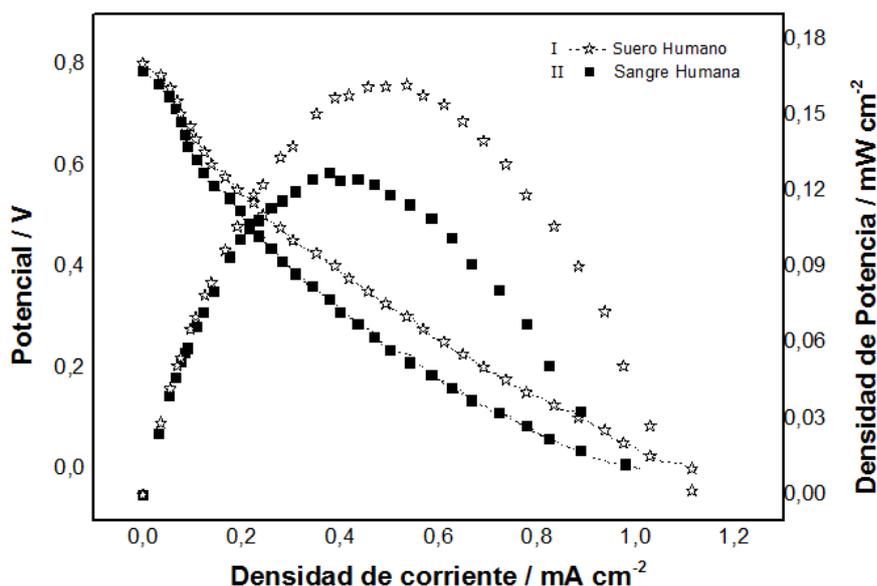


Figura 24. Evaluación de la celda de combustible microfluídica de papel en condiciones reales

La Figura 25 muestra la evolución del potencial de la celda de combustible microfluídica cuando se suministra con 45 μL de sangre como combustible (Condición II). La figura muestra la estabilidad del potencial de circuito abierto en torno a 0.78V. Esta figura también muestra que la celda de combustible microfluídica basada en papel podría ser operada continuamente durante 30 minutos, siendo que las pruebas evaluaron la capacidad de la celda para recuperarse después de 4 ciclos de carga /descarga desde el potencial de circuito abierto. Después de esto, el reactivo (la sangre) es coagulado y la señal cae gradualmente.

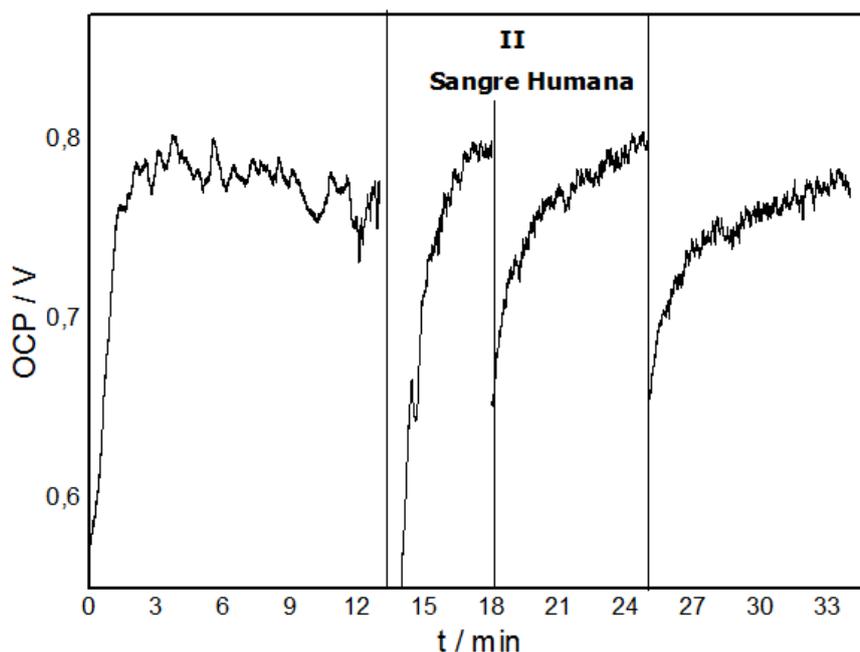


Figura 25. Estabilidad del potencial de circuito abierto para la celda de combustible microfluídica de papel en condiciones reales después de cuatro ciclos de descarga

Por último, se realizaron estudios de cronoamperometría para demostrar la estabilidad de la celda de combustible a base de papel (Fig. 26). Esto es, que tan estable se mantiene el valor de corriente a un determinado potencial (en este caso el potencial que marca la potencia máxima) pasado el tiempo. El tiempo requerido para esta técnica electroquímica se determinó basándose en la coagulación de 45 μL de sangre. Las mediciones cronoamperométricas se realizaron a 0.3 V para la celda de combustible a base de papel utilizando un flujo transversal de la sangre humana. La curva resultante indica que el rendimiento de la celda de combustible disminuyó con el tiempo debido a la coagulación de la sangre en la tira de papel. Sin embargo, el

tiempo es suficiente para desarrollar algún análisis, así como la energía mientras el dispositivo esté funcionando a plena potencia.

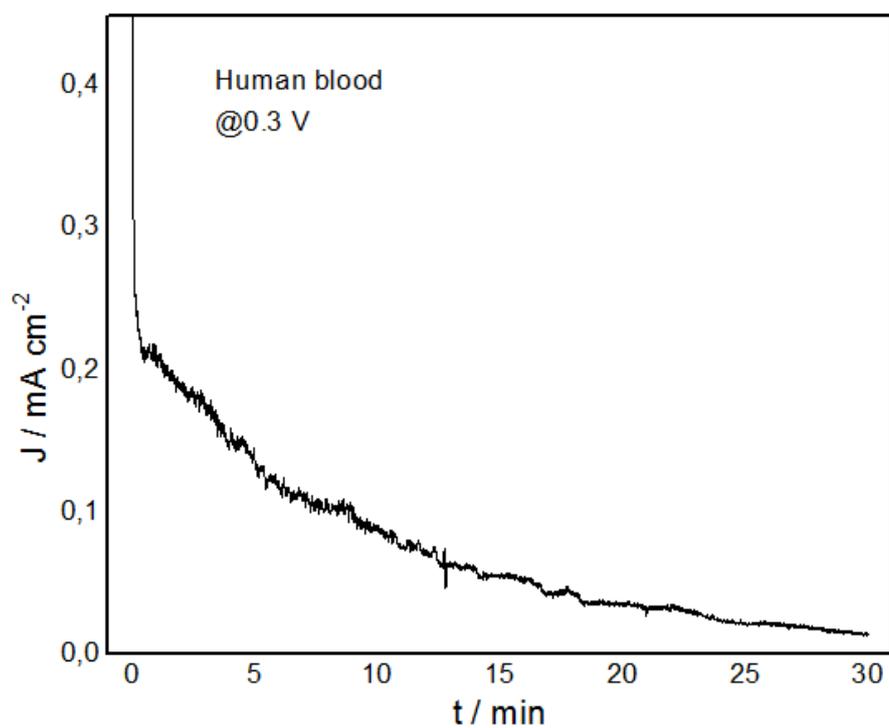


Figura 26. Estabilidad de la corriente respecto al tiempo para la celda de combustible microfluídica de papel en condiciones reales.

Referencias Capítulo IV

- [1] M. Guerra-Balcázar, D. Morales-Acosta, F. Castaneda, J. Ledesma-García and L. G. Arriaga, *Electrochem. Commun.* 12 (2010) 864.
- [2] M. Guerra-Balcázar, F. M. Cuevas-Muñiz, F. Castaneda, R. Ortega, L. Álvarez-Contreras, J. Ledesma-García and L. G. Arriaga, *Electrochim. Acta* 56 (2011) 8758.
- [3] F. M. Cuevas-Muñiz, M. Guerra-Balcázar, F. Castaneda, J. Ledesma-García and L. G. Arriaga, *J. Power Sources* 196 (2011) 5853.
- [4] F. M. Cuevas-Muñiz, M. Guerra-Balcázar, J. P. Esquivel, N. Sabaté, L. G. Arriaga and J. Ledesma-García, *J. Power Sources*, 216 (2012) 297.
- [5] B. López-González, A. Dector, F. M. Cuevas-Muñiz, N. Arjona, C. Cruz-Madrid, A. Arana-Cuenca, M. Guerra-Balcázar, L. G. Arriaga and J. Ledesma-García, *Biosens. Bioelectron.* 62 (2014) 221.
- [6] K. A. Pikal-Cleland, N. Rodriguez-Hornedo, G. L. Amidon and J. F. Carpenter, *Arch. Biochem. Biophys.* 384 (2000) 398.
- [7] M. Ammam, J. Fransaer, *Biosens. Bioelectron.* 25 (2010) 1474.
- [8] M. Ammam, J. Fransaer, *Biotechnol. Bioeng.* 109 (2012) 1601.
- [9] F. Gao, Y. Yan, L. Su, L. Wang and L. Mao, *Electrochem. Commun.* 9 (2007) 989.
- [10] J. Kim and K. H. Yoo, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 15 (2013) 3510.
- [11] V. Coman, R. Ludwig, W. Harreither, D. Haltrich, L. Gorton, T. Ruzgas and S. Shleev, *Fuel Cells* 10 (2010) 9.
- [12] C. Pan, Y. Fang, H. Wu, M. Ahmad, Z. Luo, Q. Li, J. Xie, X. Yan, L. Wu, Z.L. Wang and J. Zhu, *Adv. Mater.* 22 (2010) 5388.
- [13] X. Wang, M. Falk, R. Ortiz, H. Matsumura, J. Bobacka, R. Ludwig, M. Bergelin, L. Gorton and S. Shleev, *Biosens. Bioelectron.* 31 (2012) 219.

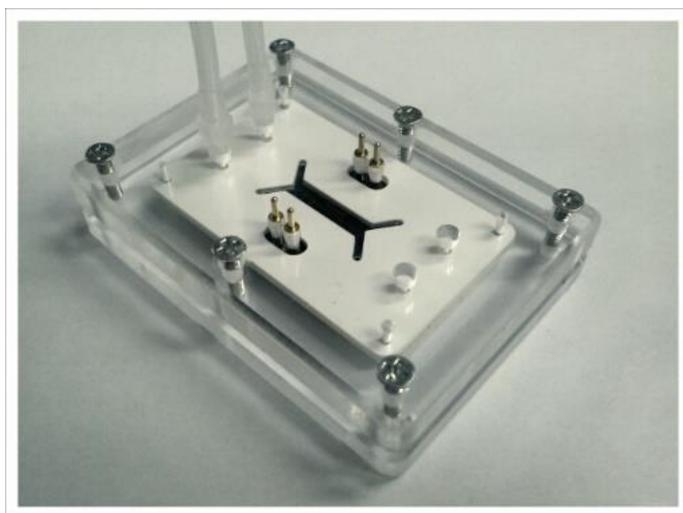
Conclusiones

En esta tesis se presenta el desarrollo de celdas de combustible microfluídicas, en cuanto a diseño y construcción, empleando componentes basados en la tecnología de microfabricación. Este trabajo incluye la evaluación de estas celdas usando glucosa como combustible obtenida de diferentes fuentes: sintética (KOH + glucosa), cercanas a la real (solución amortiguadora de fosfatos pH 7 + glucosa) y real (suero o sangre humana).

Se inicia con un prototipo que conduce a diseños más compactos e integrados explorando la eliminación de sistemas de alimentación electrónicos como bombas de inyección, y se termina con una propuesta de aplicación de la celda de combustible en el campo de sensores principalmente. A continuación, se presentan las diferentes aportaciones de este trabajo en el campo de celdas de combustible microfluídicas evaluadas para la oxidación de glucosa en medio sintético, cercano al real y real (sangre humana).

La primera celda de combustible microfluídica fue desarrollada usando un enfoque de la tecnología "Lab-on-a-foil" mediante técnicas de microfabricación y se puso a prueba en diferentes condiciones de operación de oxidación de glucosa sintética, aunque la principal condición investigada fue a flujo estático.

La naturaleza del colector de corriente fue de un material parecido al carbón vitreo llamado PPF (Película de Fotesina Piroquizada), sintetizado mediante una resina



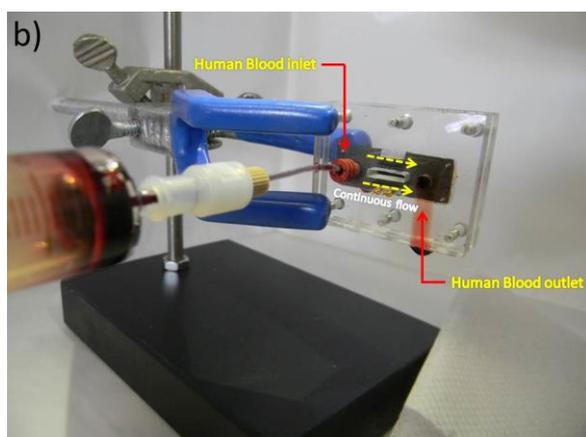
empleada en la microfabricación de chips sobre el cual fue electrodepositado Au y PtAg para oxidación de glucosa y reducción de oxígeno, respectivamente.

El dispositivo fue probado con 100 mM de D-(+)-glucosa disuelta en 0.3 M de KOH sin una fuente externa de nitrógeno que saturara la solución. Durante las pruebas

realizadas a un flujo estático (donde es excluido el uso de bombas de inyección de dos flujos para mantener un flujo laminar y sólo se introduce una solución de glucosa saturada de aire del medio que se deja contenida dentro del dispositivo) la densidad de potencia obtenida fue 0.085 mW cm^{-2} y se observó como el voltaje de circuito abierto fue sucesivamente recuperado después de cada prueba de polarización mostrando que no hubo efectos de pérdida del potencial por el cruzamiento de los reactantes.

Estos resultados son llamativos en términos de obtención de un dispositivo de rápida fabricación sin el uso de bombas externas y dando pie a trabajar con un flujo que mezcle el combustible y oxidante. Además, estos resultados fueron obtenidos usando oxígeno de una fuente de aire saturado en la solución de glucosa, lo cual daría pie para disponer de un cartucho alimentador de combustible saturado con aire para recargar la celda de combustible.

Por otra parte, fue fabricada una novedosa, compacta y pequeña celda de combustible microfluídica con respiración catódica funcionando con glucosa en

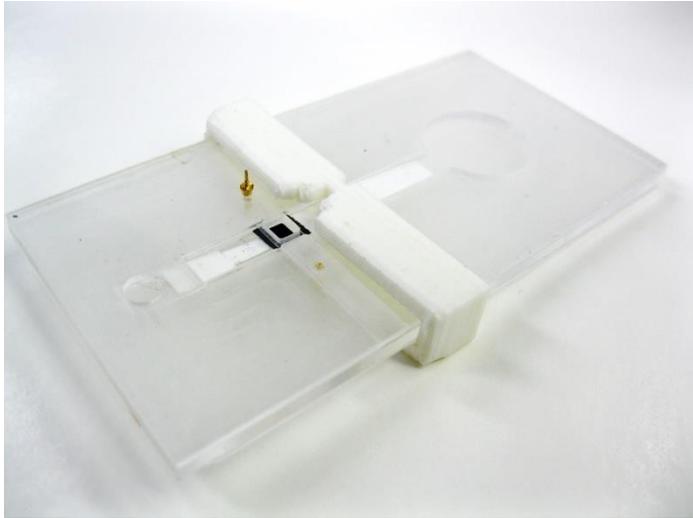


solución amortiguadora de fosfatos (condición cercana a la real), suero y sangre humana (condiciones reales) como fuentes de combustible y con oxígeno suplido directamente del ambiente. Este estudio puede ofrecer un nuevo tipo de celda de combustible microfluídica híbrida (por el ánodo biótico y cátodo abiótico empleados) con un excelente desempeño

(0.2 mW cm^{-2}), cuando fue oxidada la glucosa de la sangre, para ser empleada como una posible fuente de poder en funciones *in vitro*.

Esta celda de combustible microfluídica provee un nuevo tipo de fuente de potencia sobre un chip, alimentada con suero y sangre humana con posible potencial para usarse en dispositivos médicos portables (No-implantables).

Finalmente, es presentada la primera celda de combustible microfluídica de glucosa en papel. Una de las ventajas más importantes del dispositivo presentado aquí es que el uso de papel poroso elimina la necesidad de bombas externas ya que el reactivos fluye por absorción.



Es demostrado que el papel estándar se puede utilizar para llevar a cabo eficazmente las diferentes funciones necesarias en una celda de combustible microfluídica. Se demostró que el mismo material puede emplearse como canal o sumidero de residuos ya que no es necesario dividir el canal de papel en dos

para flujos separados adyacentes de anolito o catolito. El diseño de la celda de combustible microfluídica presentada se ha inspirado en las típicas tiras laterales de flujo para permitir una integración más sencilla y de fabricación rentable. En la práctica, la celda de combustible puede generar energía cuando la adición de sangre, se proporcione a flujo continuo durante un cierto período de tiempo y el oxígeno sea obtenido directamente del medio.

Si la celda de combustible microfluídica es integrada dentro de un ensayo de laboratorio de flujo lateral, la celda de combustible claramente se puede utilizar para permitir nuevas funciones. Por ejemplo, las características electroquímicas únicas de la celda de combustible de papel la vuelve capaz de generar la potencia necesaria para cuantificar los resultados de una prueba de flujo rápida de la misma muestra que se analiza, en este caso de la sangre pero podría ser de otros fluidos como la orina. Se puede prever que la combinación de las ventajas de la celda de combustible microfluídica de papel con la tecnología emergente de la electrónica impresa puede conducir al desarrollo de dispositivos de diagnóstico desechables autónomos, portátiles y amigables con el ambiente.

Lista de publicaciones.

Durante el trabajo de esta tesis, los siguientes trabajos han sido desarrollados y publicados:

1. R. Galindo, A. Dector, L.G. Arriaga, S. Gutiérrez, P. Herrasti. Maghemite as a catalyst for glucose oxidation in a microfluidic fuel cell. *Journal of Electroanalytical Chemistry* 671 (2012) 38–432.
2. A. Déctor, J.P. Esquivel, M.J. González, M. Guerra-Balcázar, J. Ledesma-García, N. Sabaté, L.G. Arriaga. Formic acid Microfluidic Fuel Cell evaluation in different oxidant conditions. *Revista: Electrochimica Acta* 92 (2013) 31– 35.
3. B. López-González, F.M. Cuevas-Muñiz, M. Guerra-Balcázar, A. Déctor, N. Arjona, J. Ledesma-García, L.G. Arriaga. Laccase/AuAg Hybrid Glucose Microfluidic Fuel Cell. *Revista: Journal of Physics: Conference Series* 476 (2013) 012044.
4. A Moreno-Zuria, A Dector, N Arjona, M Guerra-Balcázar, J Ledesma-García, J P Esquivel, N Sabaté, L G Arriaga and A U Chávez-Ramírez. Formic acid microfluidic fuel cell based on well-defined Pd nanocubes. *Revista: Journal of Physics: Conference Series* 476 (2013) 012033.
5. N. Arjona, A. Dector, M. Guerra-Balcázar, L. Álvarez-Contreras, N. Sabaté, J. P. Esquivel, J. Ledesma-García, and L. G. Arriaga. Effect of metal content in the electrocatalytic activity of Au_xPd_y mixtures and their use in a glucose membraneless microfluidic fuel cell. *Revista: RSC Advances* DOI:10.1039/C4RA03141E.
6. A. Dector, N. Arjona, M. Guerra-Balcázar, J. P. Esquivel, F. J. DelCampo, N. Sabaté, J. Ledesma-García, L.G. Arriaga. Non-conventional electrochemical techniques for assembly of electrodes on glassy carbon-like PPF materials and their use in a glucose microfluidic fuel-cell. *Revista: Fuel Cell*, DOI: 10.1002/fuce.201400027.
7. A. Moreno-Zuria, A. Dector, F.M. Cuevas-Muñiz, J.P. Esquivel, N. Sabaté, J. Ledesma-García, L.G. Arriaga, A.U. Chávez-Ramírez. Direct Formic acid microfluidic fuel cell design and performance evolution. *Journal of Power Sources* 269 (2014) 783-788.
8. B. López-González, A. Dector, F.M. Cuevas-Muñiz, N. Arjona, C. Cruz-Madrid, A. Arana-Cuenca, M. Guerra-Balcázar, L.G. Arriaga, J. Ledesma-García. Hybrid

microfluidic fuel cell based on laccase/C and AuAg/C electrodes. *Biosensors and Bioelectronics* 62 (2014) 221-226.

9. A. Dector, R.A. Escalona-Villalpando, D. Dector, V. Vallejo-Becerra, A.U. Chávez-Ramírez, L.G. Arriaga, J. Ledesma-García. Perspective use of direct human blood as an energy source in air-breathing hybrid microfluidic fuel cells. *Journal of Power Sources*, 288 (2015) 70-75

10. A. Dector, F.M. Cuevas-Munñiz, M. Guerra-Balcázar, Luis A. Godínez, J. Ledesma-García, L.G. Arriaga. Glycerol oxidation in a microfluidic fuel cell using Pd/C and Pd/MWCNT anodes electrodes. *International journal of hydrogen energy* 38 (2013) 12617 -12622.

11. R. A.Escalona-Villalpando, A. Dector, D. Dector, A. Moreno-Zuria, S.M. Durón-Torres, M. Galván-Valencia, L. G. Arriaga, J. Ledesma-García. Glucose microfluidic fuel cell using air as oxidant. *Internaional Journal of hydrogen*. Sometido.

12. D. Dector, J. D. Galindo-de la Rosa, D. M. Amaya-Cruz, M. Guerra-Bacazar, A. Dector, J. Ledesma-García, L. G. Arriaga-Hurtado. High-performance paper-based hybrid microfluidic fuel cell for glucose of human blood oxidation. Sometido.

Publicaciones de divulgación científica

1. La Sangre como una fuente de energía. REPORTAJE. Revista: SERENDIPIA, añoVI, Núm 31, Septiembre – Octubre 2014.

Patentes otorgadas

MX/a/2013/002676, 08 de Marzo 2013, Microcelda de combustible microfluídica sin membrana y método de fabricación de la misma.

Estancias

1. **Instituto de Microelectrónica de Barcelona, IMB-CNM (CSIC).
Barcelona 2012.**

Objetivo: Realizar estudios sobre “la fabricación de micro celdas de combustible microfluídicas para la evaluación de nanomateriales electrocatalíticos empleados para la oxidación de glucosa, glicerol y ácido fórmico” con funciones específicas en la búsqueda de nuevos diseños para la fabricación de celdas microfluídicas a partir de técnicas de fotolitografía UV en sala blanca y la aplicación de nano materiales electrocatalíticos sintetizados en estos para la oxidación de ácido fórmico, glicerol y glucosa.

2. **Institut Européen des membranes. Montpellier 2013.**

Objetivo: realizar estudios sobre “electro depósito de ánodos en una micro celda de combustible de glucosa” con funciones específicas en el electro depósito de oro en Bio-micro celdas fluídicas para la oxidación de glucosa.

Artículos en que se baso esta tesis