

# Uso alternativo de limoneno como combustible en una celda de combustible microfluídica construida de papel

Zulma F. Estrella-Chavero<sup>1</sup>, Aida Luz Villa Holguín<sup>2</sup>, Juan Sánchez-Velandia<sup>2</sup>, Juan Manuel Olivares-Ramírez<sup>1</sup>, Diana María Amaya-Cruz<sup>3</sup>, Lucía Vera<sup>1,4</sup>, Andrés Dector<sup>5</sup>

<sup>1</sup>Universidad Tecnológica de San Juan del Río, Av La Palma No. 125, Col Vista Hermosa, 76800, San Juan del Río, Querétaro, México

<sup>2</sup>Facultad de Ingeniería, Departamento de Ingeniería Química, Grupo de Investigación Catálisis Ambiental, Universidad de Antioquia UdeA, 1226, Medellín, Colombia

<sup>3</sup>Universidad Autónoma de Querétaro, Campus Amealco, 76850, Amealco, Querétaro, México

<sup>4</sup> Universidad Tecnológica de Querétaro, 76148, Santiago de Querétaro, Querétaro, México.

<sup>5</sup>CONACYT-Universidad Tecnológica de San Juan del Río, Av La Palma No. 125, Col Vista Hermosa, 76800, San Juan del Río, Querétaro, México

Correspondencia: [adectore@conacyt.mx](mailto:adectore@conacyt.mx)

## Resumen

El propósito de esta investigación fue evaluar una microcelda de combustible ( $\mu$ FC, por sus siglas en inglés) con limoneno para obtener energía y evaluar su posible uso como fuente de energía en dispositivos de baja potencia. Se construyeron tres  $\mu$ FC utilizando Pt/C como cátodo para todos los casos y Pt/C, PtRu/C y Pd/C como ánodo, en cada una de las celdas respectivamente. En cuestión de rendimiento, estas  $\mu$ CF presentaron densidades de potencia máximas de  $0.28 \text{ mW cm}^{-2}$ ,  $0.15 \text{ mW cm}^{-2}$  y  $0.23 \text{ mW cm}^{-2}$ . Lo anterior, para los casos donde el Pt/C, PtRu/C y Pd/C son empleados como ánodo. El resultado del presente trabajo indica una posible aplicación de una microcelda de combustible que utilice soluciones que contienen 192 mM de limoneno como fuente de energía.

**Palabras Clave:** combustible, limoneno, microcelda de combustible

## Abstract

The purpose of this research was to evaluate three air-breathing paper-based microfluidic fuel cells with limonene to harvest energy and evaluate the possibility of using them as low power devices. Paper-based  $\mu$ FCs were constructed using Pt/C as cathode and Pt/C, PtRu/C and Pd/C as anodes in three different experiments. The performance of these paper-based  $\mu$ FCs were mostly influenced by the nature of the catalyst employed as anode, obtaining maximum power densities of 0.28, 0.15 and  $0.23 \text{ mW cm}^{-2}$  for Pt/C, PtRu/C and Pd/C, respectively. The result of the present study indicates an alternative application of a microfluidic fuel cell using solutions containing 192 mM limonene a source of energy.

**Keywords:** fuel, limonene, microfluidic fuel cell

## Introducción

Las microceldas de combustible ( $\mu$ FC) son un tipo de celdas de combustible que se han propuesto como posible fuente de alimentación externa para dispositivos móviles o médicos. Una de las ventajas reportadas para estas  $\mu$ FC es la posibilidad de utilizar diferentes combustibles. Los combustibles más empleados y reportados en este tipo de celdas de combustible son: etanol (Lau *et al.*, 2015), metanol (Esquivel *et al.*, 2014), formiato (Copenhaver *et al.*, 2014), urea (Chino *et al.*, 2018; Castillo *et al.*, 2018), glicerol (Carrera *et al.*, 2021) y glucosa (González *et al.*, 2016). El uso de otras fuentes de combustibles para las  $\mu$ FC es de creciente interés (Hernández *et al.*, 2020; Gómez *et al.*, 2021). En este sentido, el limoneno ha sido ampliamente estudiado para la generación de subproductos de valor agregado por métodos electroquímicos (Negro *et al.*, 2016). Sin embargo, no hay informes sobre el uso de limoneno como combustible. Resulta un desafío identificar la eficiencia de fuentes económicas de limoneno que no requieran una alta concentración, ni un tratamiento previo, para aprovechar la electrooxidación del limoneno para generar energía eléctrica y producir productos de valor agregado.

En las décadas de los setenta y ochenta se reportaron algunas investigaciones sobre la electrooxidación del limoneno. Duarte y sus colaboradores (1983) centraron su trabajo en estudiar el mejor electrolito para llevar a cabo la reacción de oxidación de limoneno en un alambre de platino utilizado como electrodo de trabajo. Los autores encontraron que, en un electrolito compuesto de acetonitrilo acidificado con agua, las corrientes de estado estacionario se mantenían. En otro trabajo, Montiel y su equipo de trabajo (1984) propusieron una ruta para la electrooxidación de (+) y (-) limoneno en THF-H<sub>2</sub>O, NaClO<sub>4</sub> en un electrodo de grafito a través de un epóxido protonado como intermedio. Caram y sus colaboradores (1990) utilizaron ánodos de Pt para estudiar la reacción de oxidación electroquímica de limoneno y bromuro de tetraetilamonio en metanol.

Además, estos autores propusieron rutas de reacción que conducen a 6-metoxilimoneno, 1-metoxi-2-bromomono-8-eno y 1,8-dimetoxi-2,9-dibromo- $\rho$ -mentano (J. M. Olivares, *et al.*, 2018).

Por otro lado, en estudios más recientes, Horn y sus colaboradores (2016) informaron de la electrooxidación de limoneno al utilizar electrodos de placa de grafito de bajo costo en un vaso de precipitado abierto al aire, esto con LiBF<sub>4</sub> como electrolito de soporte. Los informes anteriores han utilizado electrodos a base de carbono metálico para la oxidación del limoneno presente en diferentes electrolitos de apoyo. Estos electrodos metálicos tienen la desventaja de ser muy complejos y poco prácticos. La novedad de este trabajo es el uso de limoneno como combustible y las nanopartículas de Pt/C como catalizador en una  $\mu$ FC, situación que hasta el momento no había sido estudiada. La  $\mu$ FC presentada en este trabajo podría ser una alternativa de potencia para dispositivos móviles.

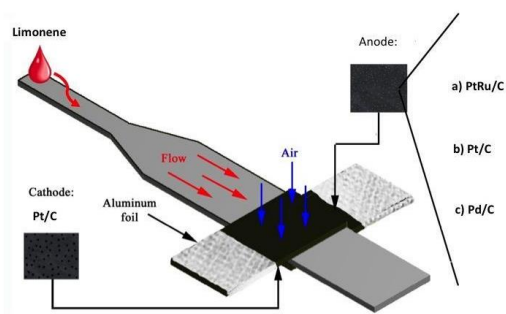
## Metodología

Todos los productos químicos fueron de grado reactivo y se utilizaron sin modificaciones: Pt/C (30 % en peso, E-TEK), R-(+)-Limoneno (97 %, Sigma-Aldrich); además del papel carbón Toray<sup>®</sup> (Technoquip Co Inc.).

Se usó Pt/C como ánodo en la microcelda de combustible. El ensamblaje de la  $\mu$ FC constó de dos electrodos y una tira de papel. Dos piezas de papel carbón microporoso de 1.0 cm x 0.5 cm recubiertas con una tinta catalítica preparada con Nafion<sup>®</sup> 5 % (Sigma-Aldrich) y alcohol isopropílico (J. T. Baker) para ambos electrodos; además de Pt/C (30 % en peso de E-TEK) para el cátodo (Dector *et al.*, 2019). Se empleó un aerógrafo para depositar la tinta sobre los electrodos con una carga de metal de 1 mg cm<sup>-2</sup>.

Se empleó un papel absorbente (Whatman<sup>®</sup>, grado Fusion 5) para construir la tira de papel con dimensiones para una “entrada de combustible” de 1.0 cm x 0.3 cm y una zona de reacción de 3.0 cm x 0.7 cm. El diseño de la  $\mu$ FC se presenta en la Figura 1. El cátodo se colocó en la parte superior

para facilitar el acceso al aire. Se colocaron 25  $\mu\text{l}$  de solución de limoneno 192 mm en  $\text{CH}_3\text{CN} + \text{HClO}_4$  0.1 M como soporte de electrolito (Barbar *et al.*, 2015) en la “entrada de combustible” para que fluyera a través de la tira de papel y entrara en contacto con los electrodos. Las curvas de polarización resultantes se obtuvieron a  $20 \text{ mV s}^{-1}$  usando un potenciostato Zahner Zennium.



**Figura 1.** Diseño de la micro celda de combustible. Fuente: elaboración propia.

## Resultados

La Figura 2 muestra las curvas de polarización y densidad de potencia para las microceldas de combustible operadas con Pt/C como cátodo y Pt/C, PtRu/C y Pd/C como ánodo, respectivamente, al utilizar una solución de limoneno 192 mm como combustible. La Figura 2 muestra que la máxima densidad de potencia alcanzada fue de  $0.28 \text{ mW cm}^{-2}$ ,  $0.15 \text{ mW cm}^{-2}$  y  $0.23 \text{ mW cm}^{-2}$  para los casos donde el Pt/C, PtRu/C y Pd/C son empleados como ánodo.

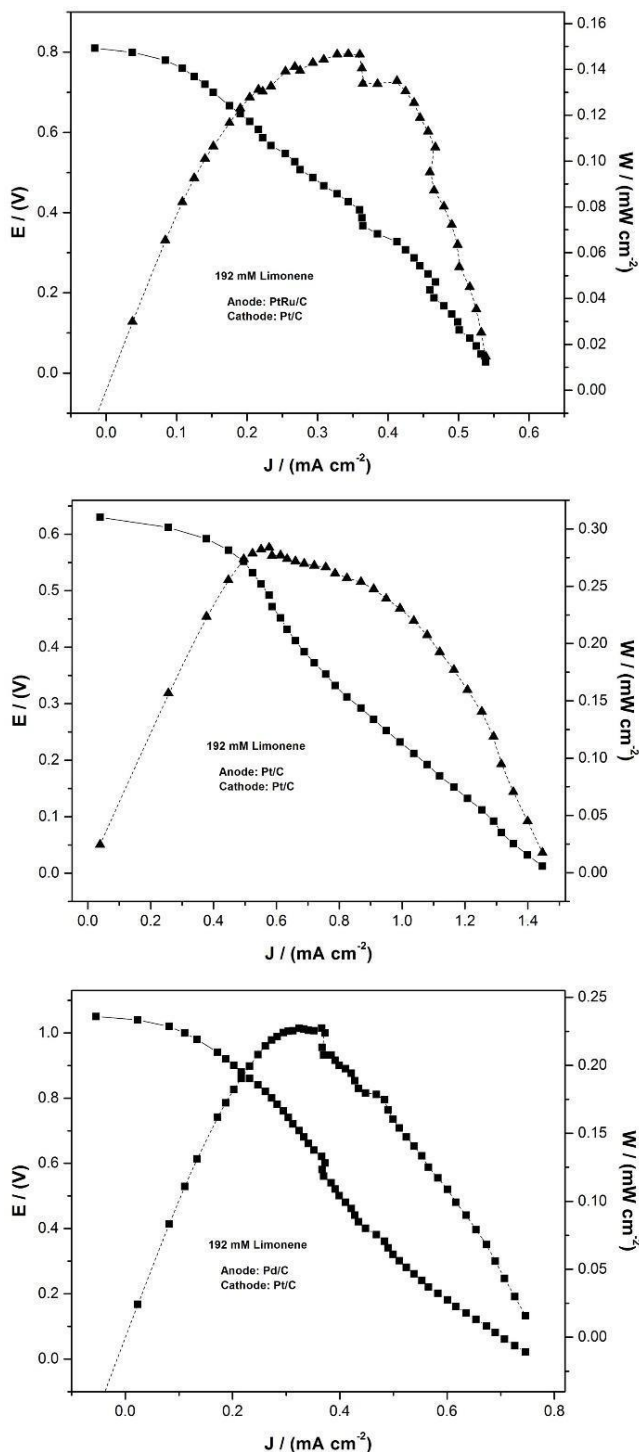
La Tabla 1 muestra los parámetros experimentales obtenidos del desempeño general de la  $\mu\text{FC}$ . En este sentido, el Pd/C mostró un potencial a circuito abierto (OCP) más alto con respecto al PtRu/C y al Pt/C, lo cual probablemente se deba al potencial de oxidación de Pd/C en limoneno, situación que podría ser corroborada por estudios de media celda (no mostrados en este trabajo). Por otra parte, es interesante notar cómo la mayor corriente la obtuvo el Pt/C, de casi el doble que la obtenida por PtRu/C. Esta mayor corriente fue directamente proporcional

a la potencia obtenida, de lo cual resulta el orden siguiente:  $\text{Pt/C} > \text{Pd/C} > \text{PtRu/C}$ .

Para efectos comparativos, en la Tabla 2 se muestran los resultados obtenidos en diferentes reportes de nuestro grupo de trabajo en los cuales hemos utilizado el mismo diseño de  $\mu\text{FC}$  fabricada de papel, pero empleando otros combustibles. Podemos ver que los valores máximos obtenidos en este trabajo se encuentran dentro del rango de los ya reportados para los otros combustibles. Sin embargo, este trabajo ofrece un nuevo uso del limoneno como combustible en un  $\mu\text{FC}$  a base de papel.

## Conclusiones

Para este artículo, la densidad de potencia se obtuvo utilizando limoneno como fuente de energía en una microcelda de combustible. Además, se emplearon el Pt/C, PtRu/C y Pd/C como catalizadores anódicos en cada una de las celdas respectivamente. Los resultados mostraron que el desempeño obtenido por la  $\mu\text{FC}$  está influenciado por el catalizador usado como ánodo para la oxidación del limoneno. Se obtuvieron densidades de potencia máximas de  $0.28 \text{ mW cm}^{-2}$  cuando el Pt/C es empleado como ánodo. El uso del limoneno como fuente de energía representa un gran aporte en el campo de las celdas de combustible ya que, en comparación con diferentes fuentes de energía como sangre humana, urea, etc., obtiene resultados similares y, de esta manera, resulta en una posible aplicación de soluciones con limoneno como fuente de energía.



**Figura 2.** Curvas de polarización y densidad de potencia de la microcelda de combustible microfluídica fabricada de papel al usar Pt/C como cátodo, 192 mM de limoneno como combustible y con diferentes catalizadores como ánodo: a) PtRu/C, b) Pt/C y c) Pd/C. Fuente: elaboración propia.

**Tabla 1.** Parámetros experimentales de desempeño de las microceldas de combustible al emplear Pt/C como cátodo y PtRu/C, Pt/C y Pd/C como ánodos.

Cátodo	Ánodo	Voltaje (V)	Densidad de Corriente (mA cm <sup>-2</sup> )	Densidad de Potencia (mW cm <sup>-2</sup> )
Pt/C	PtRu/C	0.80	0.55	0.15
	Pt/C	0.63	1.40	0.28
	Pd/C	1.05	0.76	0.23

**Tabla 2.** Parámetros de desempeño reportados en la literatura para microceldas de combustible de papel con diferentes combustibles

Combustible	Ánodo	Cátodo	Voltaje	Densidad de Corriente (mA cm <sup>-2</sup> )	Densidad de Potencia (mW cm <sup>-2</sup> )	Referencia
Sangre humana	Au /C	Pt/ C	0.57	1.20	0.15	(Olivares <i>et al.</i> , 2018)
Sangre humana (5.2 mM glucosa)	Au N Ps/ EF S	Pt/ C	0.93	1.63	0.74	(Gómez, <i>et al.</i> , 2021)
Sangre humana (9.5 mM glucosa)	Au N Ps/ EF S	Pt/ C	0.78	2.46	0.94	(Gómez, <i>et al.</i> , 2021)
Urea	E. col	Pt/ C	0.83	3.25	0.61	(Castillo, <i>et al.</i> , 2018)

	<i>i</i>					
<b>Glicerol</b>	Pd					
	/C	Pt/	0.	2.00	0.24	(Carrera, <i>et al.</i> , 2021)
	X	C	88			
	10					
	0					
<b>7up® frío</b>	Pt	Pt/	0.	0.62	0.12	(Hernández, <i>et al.</i> , 2020)
	Ru	C	64			
	/C					
<b>Limone no</b>	Pt	Pt/	0.	0.55	0.15	Este trabajo
	Ru	C	80			
	/C					
<b>Limone no</b>	Pt/	Pt/	0.	1.40	0.28	Este trabajo
	C	C	63			
<b>Limone no</b>	Pd	Pt/	1.	0.76	0.23	Este trabajo
	/C	C	05			

## Agradecimientos

Los autores agradecen a CONACYT por el proyecto 513 de Cátedras CONACYT.

## Referencias

- Caram J. A. and Martins M. E. (1990) Anodic oxidation of limonene in Br<sup>-</sup> containing methanolic solutions, *Electrochim. Acta*, 35(7), pp. 1163-1165.
- Carrera R. *et al.* (2021) The potential of Pd/CX100 to Use as Anode in a paper-based Microfluidic Fuel Cell for Oxidation of Crude Glycerol Samples, *The Electrochemical Society*, 100(1), pp. 45-54.
- Castillo L. C. *et al.* (2018) Urea oxidation in a paper-based microfluidic fuel cell using *Escherichia coli* anode electrode, *Conference Series*, 1119, pp. 1-6.
- Chino I. *et al.*, "A paper microfluidic fuel cell powered by urea", *Journal of Power Sources*, 396, pp. 710-714, 2018.
- Copenhaver T. S. *et al.* (2014) A Microfluidic Direct Formate Fuel Cell on Paper, *Electrophoresis*, 36, pp. 1825-1829.
- Dector A. *et al.* (2019) A new type of air-breathing photo-microfluidic fuel cell based on ZnO/Au using human blood as energy source, *International Journal of Hydrogen Energy*, 44, pp. 31423-31433.
- Duarte M. Y. *et al.* (1983) Some aspects of limonene oxidation at Pt electrodes in aqueous and acetonitrile solutions, *Electrochim. Acta* 28(3), pp. 331-334.
- Esquivel, J. P., Del Campo, F. J., Gómez de la Fuente, J. L., Rojas, S., Sabaté, N. (2014) Microfluidic fuel cells on paper:

meeting the power needs of next generation lateral flow devices, *Energy & Environmental Science*, 7, pp. 1744-1749, 2014.

- Gómez M. *et al.*, "Effect of AuNPs Biosynthesized Used as Anodes on the Performance of a Human Blood Paper-based Microfluidic Fuel Cell", *The Electrochemical Society*, Vol. 100, no. 1, pp. 109-116, 2021.
- González M. J. *et al.* (2016) Paper-Based Microfluidic Biofuel Cell Operating Under Glucose Concentrations Withing Physiological range, *Biosensors and Bioelectronics*, 90, pp. 475-480.
- González M. J. *et al.* (2016) Paper-based enzymatic microfluidic fuel cell: From a two-stream flow device to a single-stream lateral flow strip, *Journal of Power Sources*, 326, pp. 410-416.
- Hernández J. *et al.* (2020) A Paper-Based Microfluidic Fuel Cell Using Soft Drinks as a Renewable Energy Source, *Energies*, 13 (10), pp. 2443.
- Horn E. J. *et al.* (2016) Scalable and sustainable electrochemical allylic C-H oxidation, *Nature*, 533, pp. 77-81.
- Lau, C., Moehlenbrock, M. J., Arechederra, R. L., Falase, A., Garcia, K., Rincon, R., Minter S. D., Banta, S., Gupta, G., Babanova, S., Atanassov, P. (2015). Paper based biofuel cells: Incorporating enzymatic cascades for ethanol and methanol oxidation. *International Journal of hydrogen energy*, 40, pp. 14661-14666.
- Montiel V., López M. and Aldaz A. (1984) Electrooxidation of terpenes-I. Synthesis of dihydrocarvone and 1-Hydroxyn neodihydrocarveol by anodic oxidation of limonene, *Electrochim. Acta*, 29(8), pp. 1123-1126.
- Negro V. *et al.* (2016) Citrus as feedstock for bio-based products recovery: review on limonene case study and energy valorization, *Bioresource Technology*, 214(0960-8524), pp. 806-815.
- Olivares J. M. *et al.* (2018) Lateral flow assay HIV-based microfluidic blood fuel cell, *Conference Series*, pp. 1-6.