

PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DOS
MATERIAIS
DOUTORADO EM CIÊNCIA DOS MATERIAIS

SÍNTESE DE NANOPARTÍCULAS À BASE DE COBRE PARA
APLICAÇÃO COMO ÂNODOS DE CÉLULAS A COMBUSTÍVEL
MICROFLUÍDICAS IMPRESSAS EM 3D ALIMENTADAS POR
METANOL

Breno Dutra de Queiroz

Campo Grande – MS

Outubro de 2025



Serviço Público Federal
Ministério da Educação
Fundação Universidade Federal de Mato Grosso do Sul



PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DOS MATERIAIS

**“SÍNTESE DE NANOPARTÍCULAS À BASE DE COBRE
PARA APLICAÇÃO COMO ÂNODOS DE CÉLULAS A
COMBUSTÍVEL MICROFLUÍDICAS IMPRESSAS EM 3D
ALIMENTADAS POR METANOL”**

BRENO DUTRA DE QUEIROZ

Orientador: Prof. Dr. Cauê Alves Martins

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência de Materiais da Fundação Universidade Federal de Mato Grosso do Sul para obtenção do título de Doutor em Ciência dos Materiais.

Campo Grande – MS
Outubro/2025

DEDICATÓRIA

À minha esposa Fernanda, que sempre esteve ao meu lado, apoiando-me nos momentos de dificuldades e dividindo comigo a felicidade dos momentos de alegria. Aos meus pais Antônio e Carmen Lúcia e à minha avó Anália que não mediram esforços para me ajudar a me tornar um homem íntegro, ensinando-me, entre outros, o valor da educação. Aos meus irmãos Yula e Braulio, que sempre me apoiaram e me ouviram sempre que precisava de uma palavra amiga. E a todos os meus familiares e amigos que estiveram ao meu lado nessa trajetória, apoiando-me e auxiliando-me.

AGRADECIMENTOS

A Deus por ouvir minhas preces e me conceder as bênçãos que recebi durante minha vida e não me deixar desistir dos meus objetivos ao longo dessa caminhada, principalmente diante das dificuldades.

À minha esposa Fernanda, pelo amor e apoio incondicional em todos os momentos que vivemos juntos, nas lutas, nas conquistas e nas dificuldades também. Agradeço ainda por me dar o presente mais lindo que eu já pude ganhar, nossa filha Luísa, essa pequena que está me fazendo conhecer um amor incomensurável e que é hoje um dos maiores motivadores da minha vida.

Ao meu pai e à minha mãe que sempre me apoiaram e nunca mediram esforços para que eu tivesse uma boa educação, incentivando-me a transformar minha vida por meio dos estudos, do trabalho e da dedicação.

Aos meus irmãos que me deram apoio em vários momentos, me ouviram, me aconselharam e são hoje ótimos pais e formaram famílias lindas.

Aos amigos que fiz durante essa jornada e que de alguma forma, cada um do seu modo, me ajudou durante esse período de aprendizado e conquistas.

Sou grato ao Prof. Dr. Cauê Alves Martins por me acolher como aluno, orientando este trabalho sempre munido de paciência, competência e profissionalismo.

Ao Prof. Dr. Giuseppe Abíola Câmara e ao Dr. Denis S. Ferreira pela paciência, ensinamentos e pela realização das análises de FT-IR *in situ*.

Ao Prof. Dr. Heberton Wender Luiz dos Santos pelas interpretações, elaboração dos gráficos e orientações relacionadas às análises de espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS).

Ao Dr. Luiz Felipe Praça Vargas pela realização das análises de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia por dispersão de energia (EDS).

Agradeço à equipe do *Institute of Carbon Science and Technology* (INCAR), da Universidade de Oviedo, na Espanha, em especial à Prof.^a Dra. Ana Arenillas de La Puente e à Dra. Natalia Rey Raap, pela realização das caracterizações de MEV, MET, DRX, XPS e pela determinação das propriedades porosas das amostras de cobre.

Ao Prof. Dr. Lincoln Carlos Silva de Oliveira pela realização das análises termogravimétricas (TG) das amostras.

Aos professores do Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais, pela inestimável contribuição à minha formação enquanto pesquisador, meu muito obrigado!

Aos colegas de curso e de laboratório, por tudo que vivemos durante esses anos, das muitas dificuldades enfrentadas ao conhecimento conquistado, pela amizade e companheirismo.

Aos amigos que fiz durante o meu doutorado e que foram parte importante da minha jornada, em especial: Katia Emiko, Cinthia Zanata, Pedro Lucas, Kaê Budke, Arilson, Felipe, André, Vitória, Glinka, Gabi e Flávio.

Aos docentes, funcionários e técnicos do PPGCM-UFMS.

À UFMS e ao PPGCM pela possibilidade de realização desta pesquisa.

Ao CNPq pela bolsa de doutorado concedida e apoio financeiro.

“A experiência mais bela que podemos ter é a do misterioso. É a emoção fundamental postada ao lado do berço da verdadeira arte e da verdadeira ciência”

(Albert Einstein)

RESUMO

O avanço tecnológico tem ampliado a demanda por conversores energéticos de baixa potência destinados à alimentação de dispositivos portáteis como *laptops*, *smartphones* e *smartwatches*. Essa necessidade decorre da crescente automação social – comunicação mediada por dispositivos eletrônicos – e da difusão de equipamentos móveis em saúde, defesa e entretenimento. Nesse contexto, destacam-se as células a combustível miniaturizadas (μ FCs), cujos principais entraves comerciais incluem: (i) catalisadores instáveis e de baixa atividade e (ii) arquiteturas que limitam a potência gerada. Este trabalho teve como objetivo sintetizar novos materiais aplicáveis como ânodos de μ FCs microfluídicas. Foi proposta uma rota simples, rápida, em pequena escala e livre de surfactantes para a síntese de nanopartículas (NPs) de Cu à temperatura ambiente sob três condições distintas: estacionária (ST), sob agitação magnética (MS) e em banho ultrassônico (US). A atividade catalítica foi avaliada para a eletro-oxidação de metanol em meio alcalino por técnicas eletroquímicas e espectroeletroquímicas, mostrando maiores densidades de corrente para as NPs-US. As análises de FTIR *in situ* confirmaram que todos os materiais promovem a oxidação do metanol a carbonato via intermediário formato, sem detecção de CO. A amostra US apresentou desempenho superior, associado à maior proporção superficial de $\text{Cu}(\text{OH})_2$, menor contaminação por carbono e maior disponibilidade de sítios ativos, bem como comportamento distinto em potenciais elevados, caracterizado por etapa adicional de formação de formato e sua subsequente conversão a carbonato (ou CO_2 na camada fina), o que sugere mecanismo mais eficiente. Por fim, foi construída uma μ FC de meio misto, alimentada por metanol em meio alcalino e persulfato de sódio em meio ácido. O dispositivo, constituído por ânodo de *Carbon Paper*[®] (CP) modificado com NPs-US e cátodo de CP livre de metais, alcançou densidade de corrente máxima de $0,56 \text{ mA cm}^{-2}$ e potência de pico de $26 \text{ } \mu\text{W cm}^{-2}$ a $100 \text{ } \mu\text{L min}^{-1}$. Esses resultados confirmam que a configuração sem membrana otimiza o desempenho de cada meia-célula e evidenciam a viabilidade de μ FCs com ânodos livres de metais nobres e cátodos isentos de metais, alternativa promissora para tecnologias sustentáveis de conversão de energia.

Palavras-chaves: célula a combustível; microfluídica; eletro-oxidação de metanol; ânodo de cobre; cátodo livre de metal; FTIR *in situ*; conversão de energia.

ABSTRACT

Technological advances have increased the demand for low-power energy converters to supply portable devices such as laptops, smartphones, and smartwatches. This demand arises from growing social automation – communication mediated by electronic devices – and the widespread use of portable systems in healthcare, defense, and entertainment. In this context, miniaturized fuel cells (μ FCs) have emerged as promising alternatives. However, their commercial implementation remains limited by: (i) unstable catalysts with low electrocatalytic activity and (ii) architectures that restrict power output. This work aimed to synthesize new materials for application as anodes in microfluidic μ FCs. A simple, rapid, small-scale, and surfactant-free route was proposed for the synthesis of Cu nanoparticles (NPs) at room temperature under three distinct conditions: stationary (ST), magnetic stirring (MS), and ultrasonic bath (US). The catalytic activity toward methanol electrooxidation in alkaline medium was evaluated using electrochemical and spectroelectrochemical techniques, revealing higher current densities for the US-synthesized NPs. *In situ* FTIR analyses confirmed that all materials promote methanol oxidation to carbonate via a formate intermediate, without detectable CO formation. The US sample exhibited superior performance, associated with a higher surface proportion of $\text{Cu}(\text{OH})_2$, lower carbon contamination, and greater availability of active sites. At higher potentials, this sample further displayed distinct behavior, involving an additional step of formate formation and its subsequent conversion to carbonate (or CO_2 in the thin-layer configuration), suggesting a more efficient reaction mechanism. Finally, a mixed-media μ FC was constructed and fed with methanol in alkaline medium and sodium persulfate in acidic medium. The device, comprising a Carbon PaperTM (CP) anode modified with US-synthesized Cu NPs and a metal-free CP cathode, achieved a maximum current density of 0.56 mA cm^{-2} and a peak power density of $26 \text{ } \mu\text{W cm}^{-2}$ at $100 \text{ } \mu\text{L min}^{-1}$. These results confirm that the membrane-free configuration optimizes the performance of each half-cell and demonstrate the feasibility of μ FCs with noble-metal-free anodes and fully metal-free cathodes, representing a promising alternative for sustainable energy conversion technologies.

Keywords: fuel cell; microfluidic; methanol electrooxidation; copper anode; metal-free cathode; *in situ* FTIR; energy conversion.

SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS	v
RESUMO.....	ix
ABSTRACT.....	xi
SUMÁRIO	xiii
ÍNDICE DE FIGURAS	xv
ÍNDICE DE TABELAS.....	xix
CAPÍTULO 1.....	23
1. INTRODUÇÃO.....	23
1.1. Células a combustível	24
1.2. Células a combustível microfluídicas	35
1.3. Fenômenos de transporte em células a combustível microfluídicas	38
1.4. Arquitetura das células a combustível microfluídicas	40
1.5. Impressão em 3D aplicada à fabricação de células a combustível microfluídicas	42
1.6. Células a combustível microfluídicas alimentadas por álcoois	45
1.7. Ânodos de células a combustível microfluídicas para metanol	48
1.8. Espontaneidade termodinâmica e limitações cinéticas do sistema metanol/persulfato	52
1.9. OBJETIVOS	55
1.9.1. Objetivo geral.....	55
1.9.2. Objetivos específicos.....	55
CAPÍTULO 2.....	57
2. METODOLOGIA	57
2.1. Síntese de nanopartículas de cobre	57

2.2.	Caracterização físico-química	60
2.2.1.	Determinação do tamanho de cristalitos	61
2.3.	Medidas em meia-célula	62
2.4.	FTIR <i>in situ</i>	62
2.5.	Prototipagem da célula a combustível microfluídica	63
2.6.	Medidas em células a combustível microfluídicas.....	65
CAPÍTULO 3		67
3.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	67
3.1.	Caracterização das nanopartículas de cobre.....	67
3.2.	Medidas em meia-célula	79
3.3.	Resultados de medidas espectroeletróquímicas	85
3.4.	Medidas em célula a combustível microfluídica.....	90
4.	CONCLUSÕES.....	101
5.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	103

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1 - (a) Eletrólise da água, sendo a água separada em hidrogênio e oxigênio pela passagem de uma corrente elétrica e (b) pequena corrente flui pela ligação externa, pois o oxigênio e o hidrogênio estão se recombinando. As setas representam o fluxo de elétrons de – para +.	26
Figura 1.2 - Representação de uma célula a combustível com membrana trocadora de prótons (PEMFC).	31
Figura 1.3 - Representação da formação do fluxo colaminar a partir de dois fluxos com entradas paralelas. As setas indicam o caminho dos fluxos do anólito (região vermelha) e do católito (região azul). Além disso, o desempenho das células a combustível microfluídicas é prejudicado pela formação da zona de interdifusão (δ_x) no centro do canal e pela camada limite de concentração na superfície do eletrodo.	36
Figura 1.4 – Arquiteturas mais comumente usada em células microfluídicas, sendo: células (A) <i>flow-by</i> , (B) <i>air-breathing</i> , (C) <i>flow-through</i> e (D) <i>dual-pass flow-through</i>	42
Figura 1.5 - Comparação entre as técnicas de impressão em 3D por modelagem de deposição fundida (FDM) e estereolitografia (SLA).	45
Figura 1.6 - Diagrama de Pourbaix do sistema Cu-H ₂ O, a 25 °C, ilustrando as regiões de estabilidade termodinâmica do cobre metálico (Cu ⁰), de seus óxidos/hidróxidos (Cu ₂ O e CuO) e das espécies dissolvidas Cu ⁺ e Cu ²⁺ em solução aquosa.	51
Figura 2.1 – (A) Precursor metálico H ₂ CuCl ₄ , (B) início da reação, (C) 20 minutos de síntese, (D) 40 minutos de síntese, (E) clusters das NPs de Cu, (F) amostras pós banho ultrassônico, (G) Amostras sob agitação magnética.	59
Figura 2.2 – Esquema ilustrativo da célula a combustível microfluídica, caracterizando (A) a parte superior impressa em PLA, (B) a parte intermediária feita de PDMS, (C) a parte inferior impressa em PLA e (D) a montagem da célula com as partes superior, intermediária.	64

Figura 3.1 - Imagens de MEV em diferentes ampliações, imagens de mapeamento elementar por EDS e espectros de EDS das NPs de Cu secas sintetizadas nas condições estacionária (A, D, G, J e M), em banho de ultrassom (B, E, H, K e N) e em agitação mecânica (C, F, I, L e O).	68
Figura 3.2 - Imagens de MEV em diferentes ampliações, imagens de mapeamento elementar por EDS e espectros de EDS das NPs de Cu aplicadas nos eletrodos de <i>Carbon Paper</i> [®] sintetizadas nas condições estacionária (A, D, G, J e M), em banho de ultrassom (B, E, H, K e N) e em agitação mecânica (C, F, I, L e O). Nos espectros (M-O), a linha vermelha representa o sinal experimental e a linha azul o espectro suavizado (Savitzky-Golay, 25 pontos).	69
Figura 3.3 - Imagens TEM em diferentes ampliações de amostras sintetizadas agitadas mecanicamente (MS), estacionárias (ST) e sob banho de ultrassom (US).	70
Figura 3.4 – Padrões de difração de raios X de referência (PDF/JCPDS) para o CuO (preto), Cu ₂ O (vermelho) e Cu metálico (azul), com indicação dos principais planos cristalográficos.	71
Figura 3.5 – Padrões de DRX das amostras sintetizadas sob agitação mecânica (MS), estacionária (ST) e banho de ultrassom (US). O detalhe representa uma área ampliada na região de 34 – 40°. Asteriscos (*) representam picos de Cu(OH) ₂	71
Figura 3.6 – Espectros <i>survey</i> de XPS com os dados de quantificação.	74
Figura 3.7 – Espectros de alta resolução C 1s das amostras MS, ST e US, e os respectivos parâmetros de ajuste de componentes.	74
Figura 3.8 - Espectros de XPS de alta resolução das amostras nas regiões (A) Cu 2p e (B) O 1s.	76
Figura 3.9 – (A) Isotermas de adsorção-dessorção de Ar e (B) distribuição do tamanho dos poros para nanopartículas de Cu sintetizadas em condições estacionárias (ST), banho ultrassônico (US) e agitação magnética, conforme indicado na figura.	79
Figura 3.10 – Voltamogramas das NPs de Cu em KOH 0,1 mol L ⁻¹ a 0,05 V s ⁻¹ na (A) ausência e (B) presença de metanol 0,5 mol L ⁻¹	82

Figura 3.11 – Cronoamperogramas das NPs de Cu em KOH 0,1 mol L ⁻¹ a 0,05 V s ⁻¹ por 1800 s a 0,6 V vs. Ag/AgCl.	83
Figura 3.12 - Voltamogramas cíclicos de <i>Carbon Paper</i> [®] puro em 1,0 mol L ⁻¹ de H ₂ SO ₄ a 0,05 V s ⁻¹ na presença e ausência de 1,0 mol L ⁻¹ de Na ₂ S ₂ O ₈	84
Figura 3.13 – Espectros de FTIR <i>in situ</i> dos catalisadores de Cu sintetizados de forma (A) estacionária, (B) sob agitação de banho ultrassônico e (C) sob agitação magnética. Todos os espectros foram coletados de 0,039 a 1,639 V vs. Ag/AgCl a 1 mV s ⁻¹ em 0,5 mol L ⁻¹ de metanol + 0,1 mol L ⁻¹ de KOH livre de O ₂	85
Figura 3.14 – Resultados da intensidade relativa das bandas de CO ₂ , formato e carbonato da Figura 3.13, juntamente com os voltamogramas correspondentes, para os catalisadores de Cu sintetizados (A) de forma estacionária, (B) sob banho ultrassônico e (C) sob agitação magnética.	87
Figura 3.15 – Cálculo do número de Reynolds (<i>Re</i>) para 50 e 100 μL min ⁻¹ com base na densidade do fluido (ρ), velocidade média (<i>U</i>), diâmetro hidráulico (<i>D_h</i>) e viscosidade dinâmica. Além do cálculo hidrodinâmico, as dimensões da célula são apresentadas em (a-d).....	90
Figura 3.16 – Representação esquemática da montagem experimental da μFC operando sob controle de vazão. (A) Bomba de seringa programável utilizada para imposição das vazões de 50 e 100 μL min ⁻¹ . (B) Célula microfluídica conectada por tubulações de PTFE e fios de cobre para ligação ao potenciostato, permitindo alimentação independente do anólito e católito e monitoramento eletroquímico durante os ensaios.	91
Figura 3.17 – Fotografia da célula a combustível microfluídica alimentada por tintas a 50 μL min ⁻¹ , mostrando (A) o início do escoamento, (B) a formação do microcanal colaminar e (C) a saída evidenciando fluxo colaminar estável com duas cores.....	92
Figura 3.18 – Curvas normalizadas da densidade de corrente em função do potencial obtidas a partir de medidas de meia-célula, destacando os potenciais de início de eletro-oxidação de metanol sobre os eletrodos de Cu/CP e de início da reação de eletrorredução do persulfato de sódio sobre eletrodo de <i>Carbon Paper</i> [®] livre de metal. Os valores indicados foram estimados a partir da análise de primeira derivada das curvas de	

voltametria cíclica e utilizados para a avaliação do potencial de circuito aberto teórico da célula microfluídica.....93

Figura 3.19 – Esquema ilustrativo do funcionamento da μ FC, contendo ânodo de Cu/CP preparado com NPs sintetizadas em banho ultrassônico e cátodo de CP puro, alimentadas por anólito (metanol em meio alcalino) e católito (persulfato de sódio em meio ácido), conforme indicado.95

Figura 3.20 – Desempenho do dispositivo microfluídico em meio misto, apresentando as curvas de polarização e de densidade de potência para 50 (azul) e 100 (verde) $\mu\text{L min}^{-1}$, equipado com ânodo de Cu/CP sintetizado em banho ultrassônico e um cátodo de CP. As medidas foram realizadas com metanol $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ livre de O_2 + KOH $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ como anólito e católito de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ + H_2SO_4 $1,0 \text{ mol L}^{-1}$. As curvas de polarização foram registradas a partir do potencial de circuito aberto até $0,01 \text{ V}$, com taxa de varredura de $0,01 \text{ mV s}^{-1}$96

Figura 3.21 - Termogramas de nanopartículas de Cu sintetizadas por (a) ST (b) MS e (c) US. Apresentando termograma de (d) Pt/C/CP usado por Guima *et al.*^[50]98

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1 – Principais tipos de CC e suas características.	34
Tabela 2 – Energias livres padrão de formação das espécies envolvidas na semirreação do metanol (25 °C).....	52
Tabela 3 – Parâmetros do componente XPS conforme obtidos pelos melhores ajustes dos espectros de alta resolução C 1s, Cu 2p e O 1s. O total (*) representa o conteúdo na superfície do elemento obtido usando os espectros <i>survey</i>	75
Tabela 4 – Propriedades porosas obtidas a partir das isotermas de adsorção-dessorção de Ar para NPs de Cu sintetizadas em condições estacionárias (ST), banho ultrassônico (US) e agitação magnética (MS).....	79
Tabela 5 – Massas de metais em <i>Carbon Paper</i> [®] calculadas por termogravimetria....	98
Tabela 6 – Parâmetros de desempenho de células a combustível microfluídicas.	99

LISTA DE ABREVIATURAS, SÍMBOLOS E SIGLAS

μFC – Célula a Combustível Microfluidica

μDAFC – do inglês, *Microfluidic Direct Alcohol Fuel Cell*

Água DI – Água Deionizada

CC – Célula a combustível

CP – do inglês, *Carbon Paper*[®]

CO₂ – Dióxido de carbono

DFT – do inglês, *Density Functional Theory*

DRS – do inglês, *Diffuse Reflectance Spectroscopy*

DRX – Difração de Raio-X

EDX – Energia Dispersiva de Raios X

E_{onset} – Potencial de início de reação

ERH – Eletrodo Reversível de Hidrogênio

FDM – do inglês, *Fused Deposition Modeling*

H⁺ – Próton de hidrogênio

H₂ – Hidrogênio

MET – Microscopia eletrônica de transmissão

MEV – Microscopia eletrônica de varredura

NPs – Nanopartículas

OCV – do inglês, *Open Circuit Voltage*

PDMS – Polidimetilsiloxano

PEMFC – *Proton Exchange Membrane Fuel Cell*

PFCs – do inglês, *Perfluorinated Compounds*

pH – Unidade de medida que descreve o grau de acidez ou alcalinidade

PLA – Políácido Láctico

P_{Max} – Densidade de Potência Máxima

RRO – Reação de Redução de Oxigênio puro

SLA – do inglês, *Stereolithography*

UV – Ultravioleta

XPS – do inglês, *X-Ray Photoelectron Spectroscopy* (Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X)

CAPÍTULO 1

1. INTRODUÇÃO

O aumento expressivo na demanda por energia, impulsionado pelo crescimento populacional e pelo avanço tecnológico, tem desafiado a sociedade contemporânea a buscar soluções sustentáveis, eficientes e de baixo custo para a geração de eletricidade. Nesse cenário, as células a combustível (CCs) emergem como alternativas promissoras por sua capacidade de converter diretamente energia química em energia elétrica por meio de reações eletroquímicas. Entre os diversos tipos de CCs, as células a combustível microfluídicas (μ FCs) se destacam pela miniaturização, ausência de membranas poliméricas e possibilidade de fabricação em estruturas compactas, favorecendo aplicações portáteis e dispositivos integrados.

As μ FCs, sobretudo quando alimentadas por metanol, oferecem vantagens notáveis, como alta densidade energética e simplicidade no manuseio do combustível. No entanto, a busca por alto desempenho eletrocatalítico ainda representa um desafio técnico considerável. Tradicionalmente, catalisadores à base de platina têm sido utilizados, mas seu alto custo, escassez e suscetibilidade ao envenenamento por subprodutos reativos – especialmente CO e espécies formadas durante a oxidação do metanol – limitam sua aplicabilidade em larga escala. É importante destacar, contudo, que o envenenamento catalítico não ocorre apenas com a platina: outros metais também podem sofrer desativação em função da natureza do combustível, da seletividade da reação e das condições operacionais. Neste contexto, a pesquisa por materiais alternativos, como os metais de transição, tem ganhado notoriedade não por estarem isentos desse fenômeno, mas por apresentarem características econômicas e eletroquímicas que podem ser exploradas em configurações específicas de operação. Entre esses materiais, o cobre (Cu) destaca-se como uma alternativa promissora, conciliando baixo custo e propriedades eletrocatalíticas adequadas para a oxidação de álcoois em sistemas microfluídicos.

A utilização de nanopartículas de cobre (NPs de Cu) oferece uma estratégia eficaz para aumentar a área superficial e aprimorar a atividade catalítica dos eletrodos. Além disso, a modificação dessas NPs com materiais condutores, como *Carbon Paper*[®], pode otimizar a transferência eletrônica, melhorando significativamente a eficiência do

processo eletroquímico. Ao empregar técnicas modernas de caracterização eletroquímica e espectroeletroquímica, é possível investigar detalhadamente a atividade catalítica e os mecanismos envolvidos na eletro-oxidação de metanol, contribuindo para o desenvolvimento de sistemas energéticos mais eficientes.

Combinando inovação em materiais e manufatura, a presente tese propõe a prototipagem e o desenvolvimento de uma célula a combustível microfluídica impressa em 3D, operando em meio misto de metanol/persulfato de sódio, com o objetivo de alcançar alto desempenho eletroquímico. O estudo também visa a síntese e caracterização de nanopartículas de Cu, modificadas com *Carbon Paper*[®], avaliando sua atividade eletrocatalítica frente à eletro-oxidação de metanol. A escolha da manufatura aditiva (impressão 3D) agrega valor à pesquisa ao permitir maior liberdade geométrica, rapidez na prototipagem e potencial para produção em escala personalizada e acessível.

Dessa forma, esta pesquisa propõe investigar estratégias para a síntese rápida, simples e em pequena escala de nanopartículas de Cu, bem como identificar os métodos de prototipagem e desenvolvimento de uma célula a combustível microfluídica impressa em 3D, configurada para operar em meio misto de metanol/persulfato de sódio, que apresente desempenho elevado.

Diante ao exposto, visa-se contribuir com os avanços na área de conversão de energia limpa, explorando alternativas catalíticas promissoras e tecnologias de fabricação inovadoras para o desenvolvimento de sistemas energéticos mais sustentáveis, eficientes e economicamente viáveis.

1.1. Células a combustível

O avanço tecnológico aumentou a demanda por conversores energéticos, tanto para gerar trabalho em motores estacionários e de veículos quanto em eletrodispositivos portáteis,^[1] situação que, segundo estimativas, acarretará o aumento de 40% do consumo final de eletricidade para o ano de 2040. Esse aumento no setor energético tem como consequência a intensificação do consumo, o que, por sua vez, faz crescer a demanda por fontes de energia renováveis – e de preferência, de baixo custo. Dentre as fontes renováveis que têm alcançado índices satisfatórios de desenvolvimento encontram-se a biomassa, a energia eólica, a energia solar, o etanol e o biodiesel.

Durante muito tempo, as matérias-primas de onde se obtinha a energia necessária eram muito presentes nas fontes naturais, tendo baixo custo e fácil acesso. Com o aumento do consumo energético e a consequente diminuição dos recursos naturais, instaurou-se a necessidade de descobrir novas formas de gerar energia. Dentre as tecnologias de geração de energia ambientalmente corretas, as células a combustível (CC) se destacam devido à versatilidade de aplicação.^[1] Elas são capazes de converter energia química em energia elétrica e calor através de duas semirreações eletroquímicas acopladas – a eletro-oxidação de um combustível no ânodo e a eletrorredução de um oxidante no cátodo.

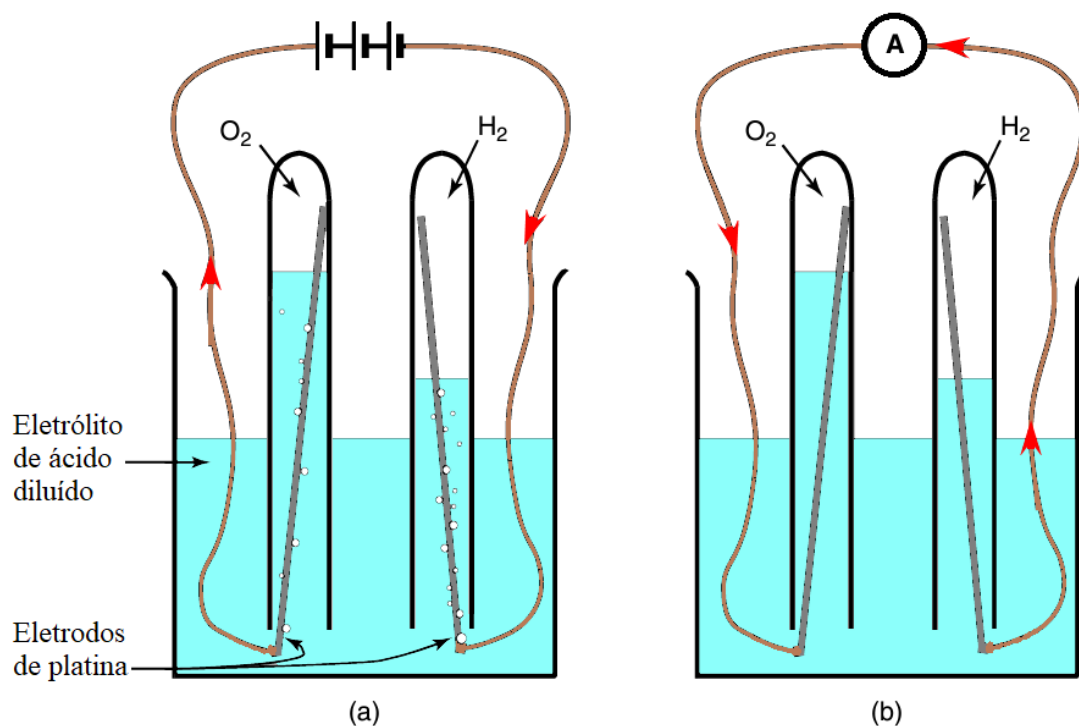
As CC comercialmente disponíveis são alimentadas por H_2 e O_2 e possuem uma membrana trocadora de prótons, conhecida como PEMFC (do inglês, *Proton Exchange Membrane Fuel Cell*).^[1] Entretanto, alguns desafios limitam a ampliação da comercialização destes dispositivos, como: (i) o elevado valor dos catalisadores, geralmente nanopartículas (NPs) de Pt/C; (ii) perdas de potência devido à resistência da membrana de troca iônica;^[2] (iii) elevado custo da membrana de troca iônica^[3] e (iv) elevado custo para obtenção de H_2 puro. Nesse contexto, aparecem as células a combustível microfluídicas (μ FC) alimentadas por álcoois (ou μ DAFC, do inglês, *microfluidic Direct Alcohol Fuel Cell*).

Inicialmente, a célula a combustível utilizada como sistema de conversão de energia foi uma descoberta do inventor inglês William Grove, no século XIX. Grove fez essa descoberta quando reverteu a eletrólise da água (Figura 1.1) na tentativa de descobrir novos mecanismos de geração de energia. A definição de Grove para a célula a combustível é que esta consiste “em um dispositivo que converte continuamente energia química em energia elétrica (e algum calor), enquanto combustível e oxidante sejam fornecidos”. Desde a descoberta de Grove, os processos relacionados a essa geração de energia por eletrólise passaram por algumas modificações; mas, em geral, preservou-se o princípio básico de funcionamento.^[4]

Conforme Larminie e Dicks^[5], o experimento executado por Grove que deu origem à célula a combustível é descrito na Figura 1.1, na qual se veem dois eletrodos de platina imersos em um béquer que contém um eletrólito de ácido sulfúrico. No béquer, dois tubos de ensaio foram colocados invertidos sobre os eletrodos, um com hidrogênio e o outro com oxigênio. No procedimento, Grove descobriu que quando o

tubo contendo os gases era submerso, ocorria uma alteração da agulha do galvanômetro, o que significava a passagem, através do medidor, de elétrons de um eletrodo ao outro. O processo produzia dispersão de eletrólitos em razão da presença de gás, o que ocorria quando os tubos eram imersos na solução. Grove notou nessa dinâmica que o eletrólito era comprimido para baixo, o que resultava na formação de um filme extremamente fino de eletrólito na interface entre o gás e a superfície dos eletrodos.^[5]

Figura 1.1 - (a) Eletrólise da água, sendo a água separada em hidrogênio e oxigênio pela passagem de uma corrente elétrica e (b) pequena corrente flui pela ligação externa, pois o oxigênio e o hidrogênio estão se recombinando. As setas representam o fluxo de elétrons de – para +.



Fonte: Adaptado.^[5]

Ainda de acordo com as informações de Larminie e Dicks^[5], após o início da passagem de corrente observava-se uma queda gradual em sua intensidade. Contudo, quando a camada fina de eletrólito sobre os eletrodos era renovada, a corrente voltava ao valor original. Esse comportamento evidenciava que os três elementos precisavam interagir entre si, isto é, era necessária uma tripla interconexão entre o gás que se alastra através da tênue camada de eletrólito e alcança o eletrodo. Essa interrelação entre eletrodo, eletrólito e combustível é essencial para que as células a combustível funcionem.^[5]

O experimento realizado por Grove pode ser estudado de forma específica, isto é, a partir de cada eletrodo pode-se verificar as reações ocorridas. No ânodo, o gás hidrogênio se ioniza, liberando elétrons e íons H^+ (prótons):



No cátodo, a presença do oxigênio provoca reação com elétrons e íons H^+ do eletrólito, processo que culmina com a formação de água:



A análise das Equações (1.1) e (1.2) também permite compreender um aspecto visual fundamental da Figura 1.1: a diferença entre as alturas das colunas de eletrólito nos dois tubos de ensaio. Isso ocorre porque a decomposição e recombinação da água envolvem uma razão estequiométrica de 2 mols de hidrogênio para cada 1 mol de oxigênio, conforme descrito por Larminie e Dicks.^[5] Assim, durante a eletrólise, forma-se o dobro de hidrogênio em relação ao oxigênio. E no processo inverso (recombinação), o hidrogênio é consumido duas vezes mais rapidamente que o oxigênio. Como consequência, o tubo contendo H_2 apresenta maior volume de gás aprisionado e, portanto, maior pressão interna, deslocando mais a coluna de líquido. O tubo contendo O_2 , por sua vez, comporta um volume menor de gás, mantendo pressão interna inferior e uma coluna de líquida mais elevada. Essa diferença de níveis não é meramente ilustrativa: ela reflete fisicamente a estequiometria das reações e explica o comportamento observado por Grove em seu experimento original.

Os mecanismos fundamentais envolvidos na eletrocatalise nos eletrodos – tanto para a oxidação do hidrogênio quanto para a redução do oxigênio – são amplamente consolidados na literatura clássica da eletroquímica, particularmente pelos trabalhos de Damjanović, Yeager e colaboradores, que elucidaram as etapas de adsorção, formação de intermediários e transferência eletrônica associadas à reação de redução do oxigênio (RRO).^[6-8] Essas descrições dos mecanismos das reações foram posteriormente sistematizadas e apresentadas de maneira clara e sistematizada por Wendt, Götz e Linardi,^[9] no contexto da tecnologia das células a combustível. No ânodo, o efeito catalítico está diretamente relacionado à dissociação da molécula de hidrogênio (H_2), promovida por adsorção química na superfície do catalisador. Esse processo ocorre em

etapas sucessivas representadas pelas Equações 1.3, 1.4 e 1.5, que ilustram a decomposição eletroquímica do hidrogênio:



Na primeira etapa (Equação 1.3), a molécula de hidrogênio é adsorvida à superfície do catalisador. Em seguida, ocorre a dissociação da ligação H–H, formando átomos de hidrogênio adsorvidos (Equação 1.4). Por fim, esses átomos transferem elétrons ao eletrodo enquanto reagem com moléculas de água, gerando íons hidrônio (H_3O^+) e elétrons (Equação 1.5).

No cátodo, o processo catalítico está associado ao enfraquecimento da ligação oxigênio–oxigênio ($O=O$) da molécula de oxigênio, também mediado por adsorção química. A redução eletroquímica do oxigênio é notoriamente mais complexa,^[9] envolvendo múltiplos passos e espécies intermediárias. As etapas principais são descritas pelas Equações 1.6 a 1.9:



Inicialmente, a molécula de O_2 é adsorvida à superfície do catalisador (Equação 1.6). A partir desse ponto, a RRO pode seguir diferentes vias, determinadas pela natureza do material catalítico e pelas condições eletroquímicas. Em uma das rotas possíveis, especialmente em catalisadores que favorecem a via de dois elétrons, ocorre a formação do intermediário H_2O_2 (Equação 1.7 e 1.8). Entretanto, em catalisadores que apresentam alta seletividade para a via direta de quatro elétrons, o oxigênio pode ser reduzido diretamente a água sem formação de peróxido detectável (Equação 1.9). Dessa forma, a eventual presença do H_2O_2 reflete não uma etapa obrigatória, mas a coexistência de vias paralelas que podem envolver dois ou quatro elétrons.

O modelo exposto anteriormente ilustra, de forma simplificada, o funcionamento de uma célula a combustível. No entanto, é importante destacar que, na configuração descrita, o desempenho pode ser comprometido por duas razões principais: i) reduzida interface trifásica - isto é, a limitada interação entre gás, eletrólito e eletrodo decorrente da tênue camada de solução e da menor disponibilidade de oxigênio; e ii) a separação por grandes distâncias entre os eletrodos, condição que resulta no aumento da resistência ao fluxo de corrente, uma vez que o eletrólito tende a agir, nessa circunstância, como um resistor.^[5]

Embora esse arranjo específico apresente limitações de desempenho, as células a combustível, de modo geral, constituem uma classe versátil de dispositivos eletroquímicos capazes de operar com diferentes configurações de combustíveis, oxidantes, eletrodos e membranas. Quando adequadamente projetadas para maximizar a interface trifásica e minimizar perdas ôhmicas, elas operam segundo o mesmo princípio fundamental: um combustível é eletro-oxidado no ânodo enquanto um oxidante é reduzido no cátodo, promovendo o fluxo de elétrons por um circuito externo e o transporte de íons através de uma membrana interna.^[10]

Assim, o desempenho das células a combustível depende diretamente de sua arquitetura e dos materiais empregados. Quando esses aspectos estruturais e de materiais são otimizados, esses dispositivos podem apresentar elevada eficiência e desempenho estável, destacando-se em relação a outras tecnologias de conversão de energia química em energia elétrica. Além disso, as células a combustível apresentam vantagens ambientais relevantes em comparação a outras formas de obtenção de energia, uma vez que a operacionalização desse tipo de tecnologia resulta na diminuição dos danos ambientais, haja vista que sua produção não envolve ruídos ou vibrações intensas, processos de combustão, emissão de particulados e, a depender da tecnologia empregada, pode ocorrer com baixos níveis ou ausência de liberação de gases de efeito estufa e de gases ácidos, resultando em menores índices de poluição atmosférica.^[11]

A utilização de Pt como catalisador tanto no ânodo quanto no cátodo é amplamente reconhecida pelo seu desempenho em reações eletroquímicas, especialmente em CCs.^[12,13] No entanto, o elevado custo e a limitada disponibilidade desse metal nobre têm impulsionado intensas pesquisas na busca por materiais catalíticos alternativos, visando a redução de custos operacionais sem comprometer o

desempenho do sistema, e, em alguns casos, com potencial para melhorias na eficiência eletrocatalítica. Neste contexto, diversos estudos têm investigado a substituição parcial ou total de catalisadores à base de Pt por metais menos nobres.^[14–16]

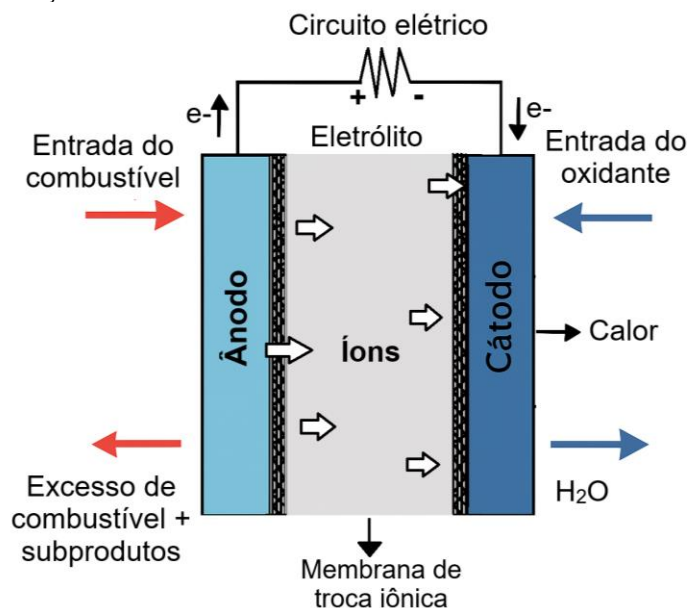
Embora essa estratégia possa ser economicamente viável, ela também pode impactar a cinética e a termodinâmica das reações eletroquímicas. Especificamente, nas reações anódicas, o uso de metais alternativos pode retardar o início da reação de oxidação no ânodo ($E_{\text{ânodo}}$). Como consequência, a diferença entre os potenciais de eletrodo ($\Delta E = E_{\text{cátodo}} - E_{\text{ânodo}}$) diminui, resultando em menor espontaneidade da reação global. Isso pode ser explicado pela equação da energia livre de Gibbs para sistemas eletroquímicos:

$$\Delta G^R = -nF\Delta E \quad (\text{Equação 1.10})$$

Onde ΔG^R é a variação de energia livre da reação global, n é o número de elétrons transferidos, F é a constante de Faraday e ΔE é a voltagem da célula. Quanto menor o ΔE , menos negativo o valor de ΔG^R indicando que a reação tende a ser menos espontânea. Assim, a escolha de materiais catalíticos alternativos deve considerar não apenas aspectos econômicos, mas também seu impacto nas propriedades eletroquímicas e termodinâmicas da célula.

Além da escolha dos catalisadores, outro fator determinante para o desempenho das células a combustível está relacionado à natureza do eletrólito empregado. Existe uma gama variada de tecnologias de células a combustível, o que faz com que cada uma delas seja diferente é a especificidade relativa ao tipo de eletrólito empregado no processo de obtenção de energia. Além disso, o tipo de eletrólito também determina a temperatura da operação, isto porque apresenta elevada variabilidade entre as diferentes tecnologias empregadas. Na Figura 1.2 é apresentada uma ilustração esquemática de uma célula a combustível atual, destacando seus principais componentes, como ânodo, cátodo, eletrólito e as direções de fluxo dos reagentes e elétrons.

Figura 1.2 - Representação de uma célula a combustível com membrana trocadora de prótons (PEMFC).



Fonte: Elaborado pelo autor.

As células a combustível modernas, em especial as do tipo com membrana polimérica (PEMFC - *Proton Exchange Membrane Fuel Cell*), conforme ilustrado na Figura 1.2, combinam tecnologias para aumentar a eficiência, reduzir o custo e viabilizar aplicações, sejam elas portáteis ou automotivas. Considerando uma PEMFC, é preciso salientar as principais características para o bom funcionamento de uma membrana: i) conduzir íons H^+ de forma eficiente; ii) ser quimicamente estável ao longo do tempo; iii) impedir o cruzamento de reagentes (*crossover*); iv) ser capaz de operar em diferentes faixas de temperatura e umidade.

Atualmente, há uma diversidade significativa de tecnologias de células a combustível, cada uma com características específicas quanto ao tipo de combustível utilizado, ao eletrólito empregado e à aplicação final desejada. Essas tecnologias apresentam vantagens e limitações próprias, relacionadas principalmente à eficiência eletroquímica, temperatura de operação, pureza do combustível, durabilidade e complexidade do sistema.

As PEMFC utilizam hidrogênio como combustível e uma membrana polimérica condutora de prótons como eletrólito. Destacam-se elevada eficiência eletroquímica, baixa temperatura de operação (tipicamente entre 60 e 80 °C) e rápida resposta dinâmica, características que favorecem aplicações em veículos, sistemas portáteis e unidades estacionárias de pequena e média potência. Entretanto, uma

limitação importante dessa tecnologia está associada à alta sensibilidade do catalisador à presença de impurezas no hidrogênio, como monóxido de carbono, compostos sulfurados e amônia, que podem provocar envenenamento catalítico e redução da durabilidade do sistema. Dessa forma, a operação eficiente de PEMFCs exige hidrogênio de alta pureza, geralmente obtido por eletrólise da água ou por processos de reforma seguidos de etapas rigorosas de purificação.^[5]

As células a combustível de carbonatos fundidos (MCFC – *Molten Carbonate Fuel Cells*) operam em temperaturas elevadas, geralmente entre 650 e 700 °C, utilizando eletrólitos à base de carbonatos fundidos. A alta temperatura de operação favorece a cinética das reações eletroquímicas e confere a essas células uma maior tolerância a combustíveis reformados, permitindo o uso direto de gás natural, biogás e misturas contendo monóxido de carbono, inclusive com possibilidade de reforma interna. Essa flexibilidade amplia seu potencial para aplicações estacionárias de média e grande escala e sistemas de cogeração. Por outro lado, a elevada temperatura impõe desafios relacionados à corrosão dos materiais, à estabilidade do cátodo e ao controle da interface trifásica, fatores que impactam a durabilidade e a complexidade do sistema.^[5]

As células a combustível de óxido sólido (SOFC - *Solid Oxide Fuel Cells*) utilizam eletrólitos cerâmicos condutores de íons óxido e operam em temperaturas ainda mais elevadas, tipicamente entre 800 e 1000 °C. Nessas condições, as reações eletroquímicas apresentam cinética altamente favorável, permitindo elevada eficiência e o uso de uma ampla variedade de combustíveis, como hidrogênio, gás natural e biogás, com elevada tolerância à presença de monóxido de carbono e possibilidade de reforma interna. Por outro lado, as elevadas temperaturas de operação impõem desafios significativos relacionados à expansão térmica, à durabilidade dos materiais, ao tempo de partida longo e à maior complexidade construtiva, restringindo sua aplicação principalmente a sistemas estacionários de maior porte.^[5]

As células a combustível alcalinas (AFC - *Alkaline Fuel Cells*) empregam soluções alcalinas, como hidróxido de potássio (KOH), como eletrólito e apresentam elevada eficiência eletroquímica, associada a menores sobrepotenciais de ativação. Essas células foram amplamente utilizadas em aplicações espaciais, como nos programas da NASA. Entretanto, sua principal limitação reside na elevada sensibilidade

à presença de dióxido de carbono no combustível ou no oxidante, o que compromete a estabilidade do eletrólito e restringe seu uso em aplicações comerciais convencionais.^[5]

As células a combustível de metanol direto (DMFC - *Direct Methanol Fuel Cells*) são tecnologicamente semelhantes às células do tipo PEMFC, uma vez que também utilizam membranas poliméricas condutoras de prótons como eletrólito. A principal diferença está no uso de metanol líquido diretamente como combustível no ânodo, o que elimina a necessidade de reformadores externos e simplifica o armazenamento e o manuseio do combustível, tornando essa tecnologia particularmente atrativa para aplicações portáteis e sistemas de baixa potência.^[5,17]

As DMFCs operam em temperaturas moderadas, tipicamente na faixa de 60 a 130 °C, e apresentam arquitetura relativamente simples quando comparadas a sistemas baseados em hidrogênio reformado. Como vantagem adicional, o uso de combustível líquido facilita a integração do sistema e reduz a complexidade associada ao fornecimento de gás, aspectos relevantes para dispositivos compactos.

Apesar dessas vantagens, a utilização direta do metanol em membranas poliméricas impõe desafios significativos ao desempenho eletroquímico das DMFCs. Entre eles, destaca-se a permeação do metanol através da membrana em direção ao cátodo, fenômeno conhecido como *crossover*, que compromete a eficiência global e a tensão de circuito aberto da célula.^[5,18] Além disso, as DMFCs apresentam, de modo geral, menores densidades de corrente e de potência quando comparadas às células alimentadas com hidrogênio, o que restringe sua aplicação a sistemas de menor demanda energética.

Apesar dessas limitações, as DMFCs permanecem como uma alternativa promissora para aplicações específicas, nas quais a simplicidade do sistema, a facilidade de armazenamento do combustível e a operação em temperaturas moderadas superam as restrições associadas ao desempenho eletroquímico.^[17,19]

Na Tabela 1 são apresentados os principais tipos de células a combustível e suas características gerais, permitindo uma comparação qualitativa entre as diferentes tecnologias quanto à temperatura de operação, aplicações típicas, eletrólito empregado e combustível utilizado.^[9]

Tabela 1 – Principais tipos de CC e suas características.

Tipo	Eletrólito (espécie transportada)	Faixa de Temp. (°C)	Vantagens	Desvantagens	Aplicações
<i>Alcalina (AFC)</i>	KOH (OH ⁻)	60-90	Alta eficiência (teórica)	Sensível a CO ₂ , remoção da água, Gases de alta pureza, sem reforma.	Espaçonaves, Aplicações militares
<i>Ácido fosfórico (PAFC)</i>	H ₃ PO ₄ (H ₃ O ⁺)	160-200	Maior desenvolvimento tecnológico.	Vida útil limitada pela corrosão, Controle da porosidade do eletrodo e, Sensibilidade a CO (>2%)	Unidades estacionárias (100kW a alguns MW), Cogeração eletricidade/calor
<i>Carbonatos fundidos (MCFC)</i>	Carbonatos fundidos (CO ₃ ²⁻)	650-700	Tolerância a CO/CO ₂ ; Eletrodos à base de Ni; Reforma interna; Alta eficiência teórica	Corrosão do cátodo, Interface trifásica de difícil controle	Unidades estacionárias (100 kW a 1 MW), Cogeração de eletricidade/calor
<i>Membrana (PEMFC)</i>	Polímero Náfion (H ⁺)	60-80	Alta densidade de potência; Operação flexível; Mobilidade	Custo da membrana, Contaminação do catalisador com CO	Veículos, Espaçonaves e Unidades estacionárias (10kW a 1 MW)
<i>Cerâmicas (SOFC)</i>	ZrO ₂ (O ²⁻)	800-1000	Alta eficiência (cinética favorável); Reforma interna	Problemas de materiais; Expansão térmica	Unidades estacionárias (10kW a 1 MW), Cogeração de eletricidade/calor
<i>Cerâmicas (ITSOFC)</i>	CeO ₂ /Gd ₂ O ₃ (O ²⁻)	600-800	Alta eficiência (cinética favorável); Reforma interna	Problemas de materiais; Expansão térmica	Unidades estacionárias (10kW a 1 MW), Cogeração de eletricidade/calor
<i>Metanol direto (DMFC)</i>	Polímero (H ⁺)	60-130	Uso direto de metanol (dispensa reformador); Operação em temperatura moderada; Simplicidade do sistema	Baixa eficiência; Crossover de metanol; cinética lenta de oxidação do metanol; Envenenamento do catalisador por CO	Dispositivos eletrônicos portáteis; Aplicações de baixa potência

Fonte: Adaptado.^[20]

Apesar dos avanços nas tecnologias de membranas, um dos principais desafios ainda é garantir a eficiência e a durabilidade da membrana de troca iônica. Problemas como desidratação da membrana, degradação térmica e crossover de combustível comprometem o desempenho da célula e limitam sua aplicação em sistemas portáteis ou miniaturizados. Além disso, o alto custo e a complexidade de fabricação das membranas de alto desempenho ainda representam barreiras significativas para a ampla utilização das CCs.

Neste contexto, as células a combustível microfluídicas surgem como uma alternativa promissora para superar as limitações enfrentadas pelas CCs convencionais. Por operarem em escala micrométrica, essas células eliminam a necessidade de uma membrana de troca iônica, utilizando, em seu lugar, o escoamento laminar de fluxos

líquidos em canais microfluídicos para manter o combustível e o oxidante separados fisicamente.

Essa abordagem simplifica a arquitetura do dispositivo, reduz custos e viabiliza novas aplicações, especialmente em dispositivos eletrônicos portáteis, sensores e sistemas embarcados de baixa potência. Essa tecnologia será explorada nos próximos tópicos, onde serão discutidas suas configurações, mecanismos de operação e perspectivas de aplicação.

1.2. Células a combustível microfluídicas

Conforme descrito anteriormente, as μ FCs são dispositivos miniaturizados que dispensam o uso de membrana polimérica de troca iônica.^[21] Diferentemente das células convencionais, nas μ FCs a separação entre combustível e oxidante não é realizada por uma barreira física, mas sim pelo controle hidrodinâmico do escoamento em microcanais, estabelecendo uma relação direta entre fenômenos eletroquímicos e dinâmica dos fluidos.

Em sistemas microfluídicos, as dimensões reduzidas do canal fazem com que os efeitos viscosos do fluido predominem sobre os efeitos inerciais, favorecendo a ocorrência de fluxo laminar. O regime de escoamento é usualmente caracterizado pelo número de Reynolds (Re), um parâmetro adimensional que representa a razão entre as forças inerciais e as forças viscosas atuantes no fluido. Fisicamente, valores baixos de Re indicam escoamentos ordenados, nos quais as camadas de fluido deslizam paralelamente entre si, enquanto valores elevados estão associados à instabilidade e à transição para o regime turbulento.

De forma geral, em sistemas macroscópicos o escoamento é considerado laminar para $Re < 2.000$, transicional entre $2.000 < Re < 4.000$ e turbulento para $Re > 4.000$. Entretanto, em microcanais típicos de μ FCs, os valores de Re são significativamente menores, frequentemente $Re \leq 100$, o que assegura um regime estritamente laminar.

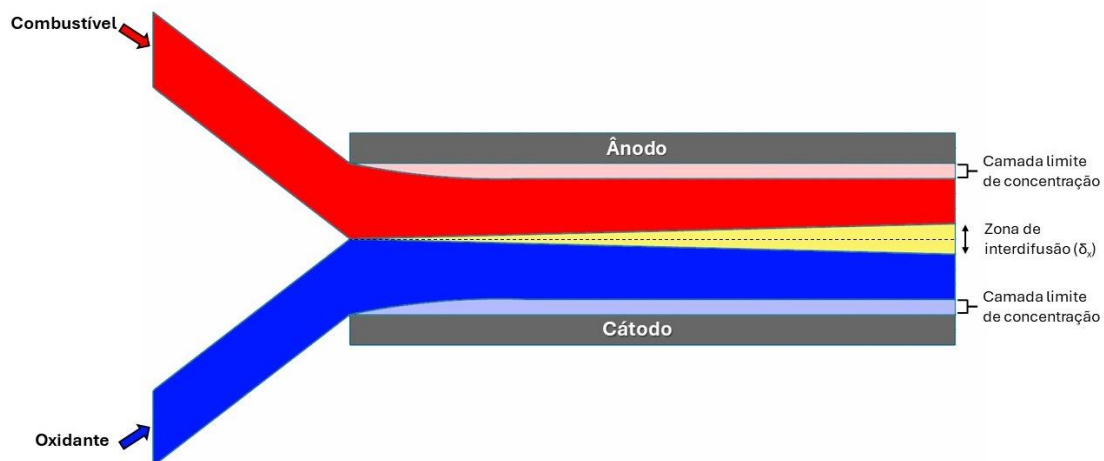
O desenho da célula microfluídica é, portanto, feito para manter fluxos com baixo número de Reynolds ($Re \leq 100$), o que permite o fluxo laminar. O Re depende da densidade (ρ), da velocidade média (U), do diâmetro hidráulico (D_h) e da viscosidade dinâmica dos fluidos (μ), conforme representado na Equação 1.11. Sendo a velocidade

média (U) calculada dividindo-se a vazão (Q) pelo produto da altura (H) e largura (W) do canal: $U = Q/(H.W)$. Portanto, as propriedades inerciais do líquido, como a viscosidade e a interação líquido/superfície, desempenham um papel importante nas células microfluídicas.^[10]

$$Re = \frac{\rho \cdot U \cdot D_h}{\mu} \quad (\text{Equação 1.11})$$

Essas células exploram as propriedades do fluxo laminar em microcanais com intuito de impedir a mistura convectiva de dois fluxos, sendo um do anólito (solução contendo o combustível) e outro do católito (solução contendo o oxidante). Em baixos valores de Re (< 100), estes dois fluxos fluem paralelamente por um único canal microfluídico, como mostrado esquematicamente na Figura 1.3. Esse fenômeno, denominado fluxo colaminar, possibilita a passagem de íons através da interface entre os reagentes. Contudo, se os fluxos excederem o valor limite de Re há a transição para o regime turbulento com consequente desestabilização da interface, levando à mistura excessiva dos reagentes e à perda do potencial de célula.^[21]

Figura 1.3 - Representação da formação do fluxo colaminar a partir de dois fluxos com entradas paralelas. As setas indicam o caminho dos fluxos do anólito (região vermelha) e do católito (região azul). Além disso, o desempenho das células a combustível microfluídicas é prejudicado pela formação da zona de interdifusão (δ_x) no centro do canal e pela camada limite de concentração na superfície do eletrodo.



Fonte: Adaptado.^[10]

Considerando a natureza laminar do escoamento em microcanais, cuja validade é sustentada pelas equações de conservação apresentadas, o campo de velocidade ($\bar{u}$) de fluidos newtonianos incompressíveis (densidade constante) é regido pelas equações de

Navier-Stokes (Equação 1.12) para conservação de momento tridimensional, a seguir apresentadas:^[21]

$$\rho \left(\frac{\partial \bar{u}}{\partial t} + \bar{u} \cdot \nabla \bar{u} \right) = -\nabla p + \mu \nabla^2 \bar{u} + \bar{f} \quad (\text{Equação 1.12})$$

Onde, p é a pressão, $\bar{u}$ o campo de velocidade e $\bar{f}$ as forças atuando no fluido por unidade de volume.

Como estamos tratando de fluxos líquidos em microescala, é possível considerá-los como contínuos, o que viabiliza o uso da equação de Navier-Stokes. Sendo assim, para valores muito baixos de Re , o termo relacionado aos efeitos convectivos (não lineares) pode ser desprezado, levando à Equação 1.13.^[21]

$$\rho \frac{\partial \bar{u}}{\partial t} = -\nabla p + \mu \nabla^2 \bar{u} + \bar{f} \quad (\text{Equação 1.13})$$

Adicionalmente, a conservação de massa para o fluxo segue a equação da continuidade ao considerarmos um fluido incompressível (Equação 1.14).^[21]

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \bar{u}) = 0 \quad (\text{Equação 1.14})$$

A relação entre superfície e volume é inversamente proporcional ao comprimento, o que implica que, em dispositivos microfluídicos, essa relação aumenta com a diminuição do canal. Uma alta razão superfície-volume é favorável para reações eletroquímicas (heterogêneas) que ocorrem nas células a combustível. Por outro lado, a diminuição das dimensões do canal resulta em incremento das perdas por atrito e da resistência necessária para impulsionar o fluxo. Portanto, ao projetar células a combustível microfluídicas é crucial ponderar sobre o impacto da perda de pressão devido ao atrito. Assim, a queda de pressão necessária para induzir um fluxo laminar impulsionado por pressão, com uma velocidade média U , em um canal reto de comprimento L e diâmetro hidráulico D_h , é dada pela Equação 1.15.^[21]

$$\Delta p = \frac{32\mu LU}{D_h^2} \quad (\text{Equação 1.15})$$

A potência de bombeamento necessária para impulsionar o fluxo é representada na Equação 1.16 por W , é obtida multiplicando a queda de pressão (Δp) pela vazão Q .^[21]

$$W = \Delta p \cdot Q = \frac{32\mu LUQ}{D_h^2} \quad (\text{Equação 1.16})$$

1.3. Fenômenos de transporte em células a combustível microfluídicas

Ao se tratar sobre o transporte de espécies em células microfluídicas deve-se considerar tanto o Re , o qual classifica o regime dos fluidos, quanto o número de Schmidt, o qual caracteriza os fluidos. A Equação 1.17, obtida pela multiplicação destes dois números adimensionais, é conhecida como número de Péclet (Pe).^[21]

$$Pe = \frac{UD_h}{D} \quad (\text{Equação 1.17})$$

Onde D é o coeficiente de difusão.

Observa-se que o transporte de espécies em fluxos em microescala envolve mecanismos como convecção, difusão e eletromigração. Na ausência de eletromigração, a mistura entre duas correntes colaminares ocorre exclusivamente por difusão cruzada. Os sistemas microfluídicos apresentam elevado número de Péclet, mostrando que o transporte de espécies por convecção é superior ao transporte por difusão.^[21] Portanto, a taxa de transporte difusivo na direção normal ao fluxo é consideravelmente inferior ao transporte convectivo transversal à direção do fluxo. O fluxo viscoso limita a mistura convectiva no microcanal à medida que o combustível e o oxidante avançam em direção à saída.

Pelas razões mencionadas no parágrafo anterior, os fluxos do catolito e do anólito permanecem nos seus respectivos lados sem a necessidade de uma membrana, posto que o fluxo paralelo de duas correntes laminares de fluido com viscosidade e densidade semelhantes em um microcanal gera uma interface, que atua como uma membrana virtual nas μFCs , sem a necessidade de uma membrana física para o transporte das espécies iônicas necessárias para finalizar o circuito elétrico.

Embora os fluxos permaneçam separados pela interface laminar, a difusão transversal entre anólito e catolito leva à formação de uma zona de interdifusão.

A difusão de espécies na direção normal ao fluxo na interface líquido-líquido no canal cria uma região fina contendo anólito e católito, conhecida como zona de interdifusão ou região de mistura. Uma faixa de mistura em forma de ampulheta é obtida através da seção transversal do canal, devido à máxima difusão na parede do canal e à mínima difusão no centro do canal. Para uma velocidade do fluido e dimensão do microcanal constantes, a região de mistura é restrita a uma largura estreita na interface, que aumenta com a posição a jusante (z) ao longo do fluxo (Figura 1.3). Para um fluxo de duas correntes laminares em um microcanal, a largura máxima da zona de interdifusão (δ_x) é expressa pela Equação 1.18.^[10]

$$\delta_x \propto \left(\frac{DHx}{U} \right)^{1/3} \quad (\text{Equação 1.18})$$

Onde H é a altura do canal e D o coeficiente de difusão.

A distância entre os eletrodos e as taxas de fluxo são variáveis-chave para um alto desempenho. O tempo de residência (t_r) dos reagentes no microcanal não deve exceder o tempo para os reagentes atingirem o lado oposto do eletrodo, que é chamado de tempo de difusão (t_d).^[10] Por outro lado, o tempo de residência deve ser longo o suficiente para permitir a reação em superfície, podendo ser estimado usando a relação de Einstein para difusão browniana em uma dimensão,^[22] conforme a Equação 1.19.

$$t_r = \frac{L}{U} < \frac{W^2}{2 \cdot D} = \bar{t}_d \quad (\text{Equação 1.19})$$

Onde L é o comprimento do canal, W é a largura do canal, U é a velocidade média e D é o coeficiente de difusão.

Desse modo, a principal vantagem das μ FCs é a ausência de membrana trocadora de íons. Ainda assim, há a resistência ôhmica residual para o transporte iônico na interface dos fluxos (R_Ω).^[21] Portanto, a arquitetura da célula, juntamente com a propriedade inercial da condutividade iônica (σ), devem ser levadas em consideração para a engenharia do sistema, conforme mostrado na Equação 1.20.

$$R_\Omega = \frac{d_e}{\sigma \cdot A_{st}} \quad (\text{Equação 1.20})$$

Onde d_e é a distância entre os eletrodos e A_{st} é a área da seção transversal para transferência de carga.

Portanto, a alimentação das μ FCs com anólito e católito em fluxo colaminar permite que a troca iônica aconteça na interface desses fluxos.^[23] A ausência de uma membrana polimérica, além de eliminar a queda ôhmica associada a esse componente, reduz significativamente o custo total do dispositivo, tornando as μ FCs conversores de energia de baixa potência com potencial para ampla comercialização.

Outro aspecto importante é que a ausência de membrana permite o uso de anólito e católito com pHs independentes.^[24–26] Assim, é possível deslocar o potencial de Nernst para baixos valores no ânodo usando um meio alcalino, e em direção a valores mais elevados no cátodo usando soluções ácidas. Essa configuração pode ser a chave para o uso de catalisadores de metal não nobre, de forma que o potencial de circuito aberto (OCV, do inglês *Open-Circuit Voltage*) pode ser ampliado, tornando a reação geral mais espontânea (ΔG mais negativo).

1.4. Arquitetura das células a combustível microfluídicas

O conceito da célula a combustível microfluídica foi inventado e demonstrado nos anos 2000. A primeira configuração e mais comum é conhecida por *flow-by* (ou *flow-over*) quando os líquidos entram em contato com os eletrodos a caminho da saída, apresentada na Figura 1.4A.^[10] Neste modelo o fluxo de reagentes se dá sobre a superfície dos eletrodos, podendo estes estarem dispostos na parte inferior ou paralelos ao canal colaminar.^[23,27–34] Trata-se de uma configuração simples e prática, contudo é altamente dependente do tempo de residência e apresenta baixa utilização de reagente.

Outra configuração, descrita originalmente por Jayashree *et al*, consiste em um cátodo que permanece em contato direto com o oxigênio do ar ambiente, caracterizando um arranjo do tipo *air-breathing*. Nessa arquitetura, o oxigênio atmosférico suplementa o oxigênio dissolvido no eletrólito, aumentando a disponibilidade do reagente na interface catódica. Essa abordagem supera algumas limitações relacionadas à baixa difusão e à baixa concentração de oxigênio, resultando em maior taxa de reação de redução de oxigênio e em aumento das densidades de corrente e potência.^[35]

A configuração conhecida por *flow-through*, desenvolvida por Kjeang *et al.*, foi um dos arranjos que chamou a atenção na literatura por estar associada a maiores potências de saída produzidas por dispositivos microfluídicos.^[36] Nesta configuração,

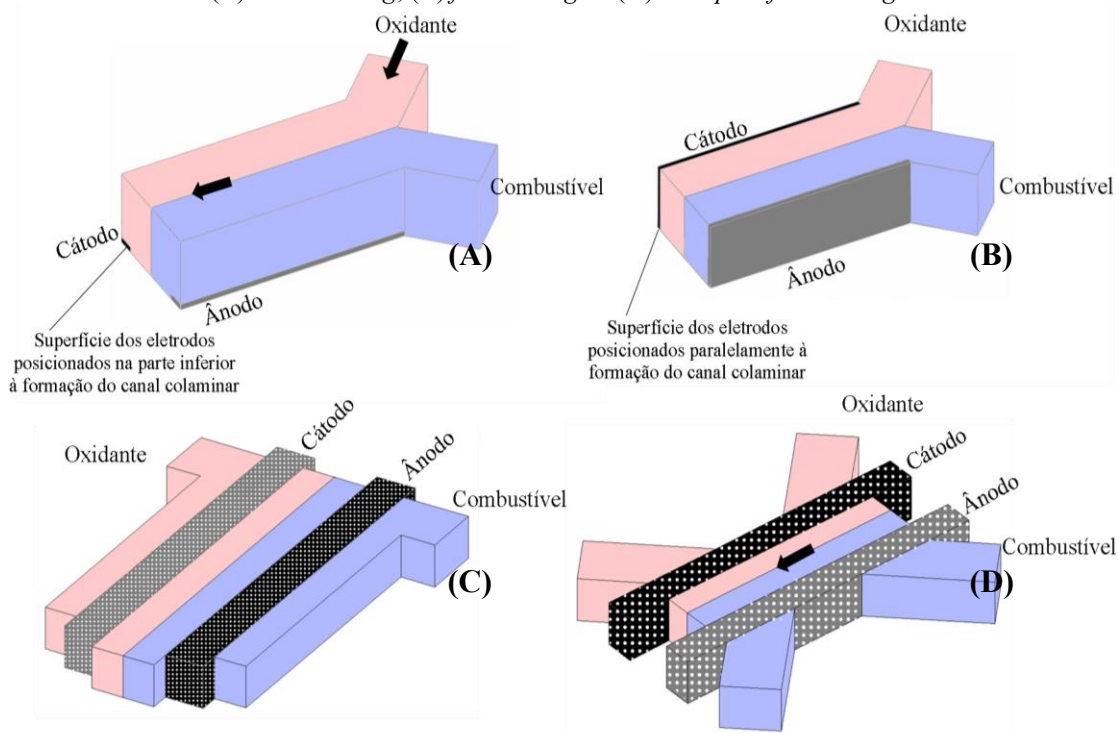
os líquidos são forçados a atravessar os poros dos eletrodos em direção ao microcanal colaminar, conforme ilustrado na Figura 1.4C. A passagem dos reagentes pelo interior do eletrodo reduz limitações difusionais, aumentando a disponibilidade de espécies reativas na interface eletrodo-eletrólito o que tem sido relacionado a melhorias de desempenho eletroquímico observadas nessa arquitetura. Para assegurar que os fluxos sejam induzidos a passar através dos poros – e não apenas sobre a superfície – os eletrodos são levemente comprimidos dentro do canal microfluídico.

Esta é a configuração mais avançada de disposição de eletrodos, maximizando a eficiência faradaica devido à maior utilização da área superficial dos catalisadores, resultando em elevadas taxas de conversão eletroquímica. A passagem forçada dos reagentes pelos catalisadores porosos (NPs metálicas imobilizadas em CP) não prejudica o fluxo colaminar e pode aumentar a potência da célula em aproximadamente 70%,^[21] assim como sua densidade de corrente. Utilizando a estratégia de meio-misto e eletrodos em configuração *flow-through*, Martins e colaboradores mostram que é possível reconfigurar células a combustível microfluídicas a glicerol direto (μ DGFCs) para produzirem elevada potência, superiores às aquelas fornecidas por células a combustível convencionais,^[24,25,37] alcançando potência da ordem de 315 mW cm^{-2} em 814 mV .^[24]

Por fim, uma outra configuração menos utilizada, mas com potencial de aplicação, é a célula do tipo *dual-pass flow-through*, mostrada na Figura 1.4D. Nesse arranjo, o microcanal apresenta geometria em formato de X, permitindo que os reagentes sejam conduzidos duas vezes através dos eletrodos porosos antes de deixarem a célula, o que reduz gradientes de concentração e possibilita maior aproveitamento dos reagentes durante a operação eletrolítica.^[38]

A divisão dos fluxos ocorre dentro da câmara eletroquímica, conduzindo cada fluxo através de seus respectivos eletrodos para uma segunda passagem antes de deixarem a célula. Esse conceito de passagem dupla foi desenvolvido para melhorar o transporte de massa através dos eletrodos e permitir que a célula simétrica seja operada em ambas as direções de fluxo.^[39]

Figura 1.4 – Arquiteturas mais comumente usada em células microfluídicas, sendo: células (A) *flow-by*, (B) *air-breathing*, (C) *flow-through* e (D) *dual-pass flow-through*.



Fonte: Adaptado.^[10]

As μ FCs são geralmente construídas em polidimetilsiloxano (PDMS) a partir de um *template* construído por fotolitografia.^[21] O PDMS é um material inerte e relativamente barato; todavia, a produção de *templates* por fotolitografia exige habilidade do operador, além de equipamentos de alto custo como fonte UV de alta potência e sala branca (sem contaminantes). Estas condições nem sempre são encontradas em todas as universidades e centros de pesquisa. Neste contexto, a modelagem e prototipagem em 3 dimensões (3D) aparece como alternativa. A substituição parcial e/ou total de PDMS por material impresso já é considerada uma revolução na área da microfluídica,^[40] mas ainda foi pouco explorada para conversores de energia.

1.5. Impressão em 3D aplicada à fabricação de células a combustível microfluídicas

A impressão em 3D, também conhecida como fabricação aditiva, é uma técnica que permite a criação de objetos tridimensionais a partir de um modelo digital. Essa tecnologia tem se mostrado muito promissora em diversas áreas, incluindo medicina,

arquitetura, engenharia e até mesmo na indústria alimentícia. No contexto da microfluídica, a impressão 3D vem ganhando destaque na fabricação de chips e sensores para aplicações biológicas ou químicas,^[41–45] em sistemas eletrocatalíticos,^[46] e em plataformas microfluídicas eletroquímicas,^[47] uma vez que possibilita a criação de geometrias complexas com elevado grau de precisão e resolução.

Nosso grupo de pesquisa – *Electrochemistry Research Group* (ERG) – coordenado pelo professor Dr. Cauê Alves Martins, tem desenvolvido dispositivos microfluídicos impressos em 3D para atuar como células a combustível. Foram construídos sistemas tanto em configuração *flow-through*^[26,48] quanto em configuração *flow-by*.^[49] Demonstrou-se a viabilidade de utilização do método de modelagem por deposição fundida (*Fused Deposition Modeling* - FDM) para a fabricação de uma célula a combustível microfluídica impressa em 3D em configuração *flow-through*.^[26] Como prova de conceito, a célula foi alimentada com glicerol/HClO e apresentou um desempenho notável, atingindo aproximadamente 175 mW cm^{-2} a 0,9 V, no fluxo de $500 \mu\text{L min}^{-1}$.^[26] Adicionalmente, evidenciou-se uma redução significativa no tempo de produção do dispositivo por meio da impressão em 3D utilizando ácido polilático (PLA).^[26]

Demonstrando a versatilidade do dispositivo, que permite o emprego de diferentes combinações de combustível, oxidante e catalisadores, o grupo relatou a construção de μFCs impressas em 3D, em configuração *flow-through*, equipadas com cátodo Pt/C/CP e ânodos de Pt/C/CP modificados com bismuto, antes de alimentar a célula com reagentes (*in situ*; Bi_{*in-situ*}Pt/C/CP) e durante a alimentação da célula com reagentes (*in operando*; Bi_{*in-op*}Pt/C/CP).^[48] A μFC equipada com o ânodo Bi_{*in-situ*}Pt/C/CP apresentou alto superior, com aumento da tensão de circuito aberto, da densidade de potência máxima e da conversão de glicerol.^[48]

Mais recentemente, os trabalhos do grupo demonstraram o desenvolvimento de uma μFC reutilizável impressa em 3D em configuração *flow-through*, fabricada por meio da técnica de estereolitografia (*Stereolithography* - SLA). A célula foi equipada com ânodo de Pt/C/CP e cátodos de CP livres de metal.^[50] O sistema glicerol/Na₂S₂O₈ forneceu potência máxima de $32,4 \text{ mW cm}^{-2}$, enquanto glicerol/HClO apresentou $55,9 \text{ mW cm}^{-2}$, indicando que oxidantes líquidos podem ser utilizados como alternativa à redução de O₂. Esses resultados também evidenciam que a impressão por

estereolitografia constitui um recurso relevante para a produção de dispositivos microfluídicos com microcanais mais precisos e reutilizáveis.^[50]

Ao analisar a aplicação da impressão 3D em sistemas microfluídicos, especialmente em células a combustível microfluídicas, é importante destacar suas semelhanças e diferenças em relação ao uso do polidimetilsiloxano, material tradicionalmente empregado nesse tipo de dispositivo. O PDMS apresenta vantagens consolidadas, como excelente transparência óptica, elevada resolução na formação de microcanais, biocompatibilidade e facilidade de replicação por técnicas de moldagem, sendo amplamente utilizado em aplicações laboratoriais e biomicrofluídicas.

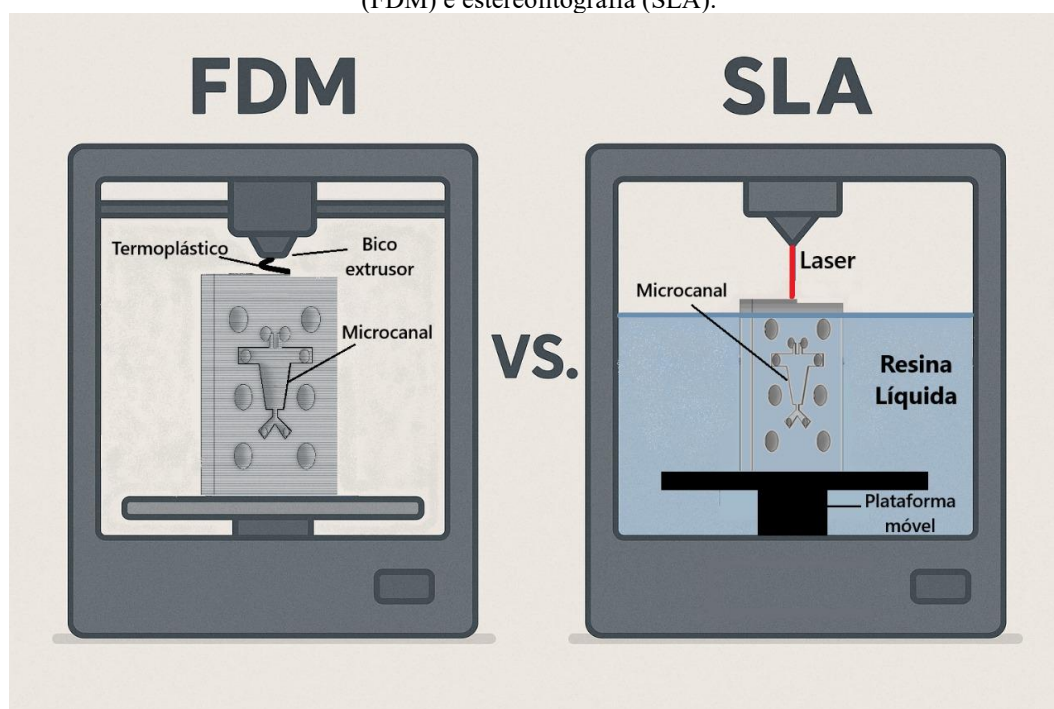
Por outro lado, a impressão 3D apresenta vantagens específicas que a tornam particularmente atrativa para μ FCs, como a rápida prototipagem, a possibilidade de fabricação de dispositivos em uma única etapa, maior liberdade de *design* tridimensional, além da possibilidade de obtenção de estruturas mecanicamente mais robustas e reutilizáveis. Essas características são especialmente relevantes em sistemas eletroquímicos, nos quais a integração estrutural, a resistência química e flexibilidade geométrica desempenham papel central no desempenho e na durabilidade do dispositivo.

Embora técnicas de impressão 3D, especialmente o método FDM, ainda apresentem limitações relacionadas à resolução inferior e à rugosidade superficial dos microcanais quando comparadas ao PDMS, avanços recentes – como o emprego da estereolitografia (SLA) – têm permitido a obtenção de canais com maior precisão dimensional e melhor acabamento superficial. Dessa forma, a impressão 3D não deve ser encarada como uma substituta direta do PDMS, mas sim como uma alternativa complementar, cuja adequação depende dos requisitos específicos da aplicação, abrindo novas perspectivas para o desenvolvimento de dispositivos microfluídicos voltados à conversão eletroquímica de energia.

A Figura 1.5 apresenta uma comparação esquemática entre as técnicas de impressão 3D por modelagem de deposição fundida (FDM) e por estereolitografia (SLA).^[51] No método FDM, um filamento termoplástico é aquecido e extrudado camada a camada por meio de um bico extrusor, solidificando-se após a deposição. Esse processo apresenta simplicidade operacional e baixo custo, porém pode limitar a resolução dos microcanais e resultar em maior rugosidade superficial. Em contraste, na

técnica de estereolitografia, a fabricação ocorre por meio da cura seletiva de uma resina fotossensível líquida, induzida por um feixe de laser ou fonte de luz controlada.^[51–53] A solidificação localizada da resina permite um controle mais preciso da geometria dos microcanais, resultando em maior resolução e melhor acabamento superficial, características particularmente desejáveis para aplicações microfluídicas e eletroquímicas.^[51,53]

Figura 1.5 - Comparação entre as técnicas de impressão em 3D por modelagem de deposição fundida (FDM) e estereolitografia (SLA).



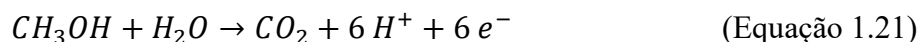
Fonte: elaboração própria, com auxílio de ferramenta de inteligência artificial generativa (ChatGPT, OpenAI).

1.6. Células a combustível microfluídicas alimentadas por álcoois

Dentro desse contexto, o elevado custo associado à obtenção, ao armazenamento e à logística de H_2 motivou a busca por combustíveis alternativos, como os álcoois de cadeia pequena. Metanol,^[54] etanol,^[55] etileno-glicol^[56] e glicerol^[24,57] têm sido amplamente investigados como potenciais combustíveis, em razão de sua elevada disponibilidade, facilidade de armazenamento e possibilidade de serem produzidos a partir de biomassa, o que os caracteriza como fontes renováveis.

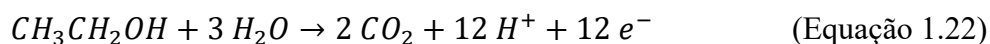
Em células a combustível, esses álcoois atuam como combustíveis por meio de reações eletroquímicas de oxidação que ocorrem no ânodo, sob aplicação de potencial

e na presença de catalisadores adequados. Nesse contexto, o metanol, por exemplo, pode ser oxidado completamente a CO_2 por meio de uma reação anódica, conforme demonstrado na Equação 1.21.



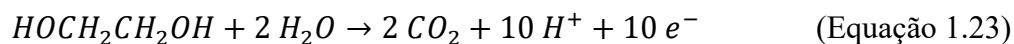
Essa conversão envolve a transferência de 6 elétrons por molécula, conferindo ao metanol uma densidade energética relativamente elevada, além de apresentar uma rota reacional globalmente mais simples quando comparada a outros álcoois. Essas características justificam seu amplo emprego como combustível modelo em estudos fundamentais e aplicados de células a combustível.

O etanol, por sua vez, pode sofrer oxidação eletroquímica mais complexa, mas ainda vantajosa, sendo convertido a CO_2 por meio da reação global mostrada na Equação 1.22:

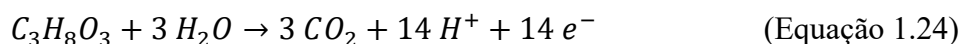


Nessa conversão, ocorre a liberação de 12 elétrons por molécula, o dobro do observado para o metanol, o que torna o etanol atrativo do ponto de vista energético. Entretanto, sua oxidação completa envolve mecanismos mais complexos e múltiplos intermediários adsorvidos, exigindo catalisadores mais seletivos e eficientes para minimizar rotas parciais de oxidação.

O etileno-glicol, um diol com duas funções hidroxila, também pode atuar como combustível em células a combustível, podendo gerar até 10 elétrons por molécula, quando completamente oxidado. A reação global de oxidação é apresentada na Equação 1.23:



Por fim, o glicerol, um triol amplamente disponível como subproduto da produção de biodiesel, destaca-se como um dos álcoois com maior densidade eletrônica. Sua oxidação eletroquímica completa pode gerar até 14 elétrons por molécula, conforme mostrado na Equação 1.24.



Além do elevado número de elétrons transferidos, o glicerol apresenta vantagens ambientais e econômicas associadas ao seu reaproveitamento, o que reforça seu potencial como combustível em dispositivos eletroquímicos.

De forma geral, a análise das reações globais de oxidação evidencia que em termos de elétrons produzidos, essas conversões mostram que, além de renováveis, esses álcoois apresentam bom rendimento, tornando-os atrativos para geração de energia em dispositivos eletroquímicos, como as células a combustível.

Uma estratégia eficaz para contornar limitações intrínsecas associadas ao uso de hidrogênio consiste na operação de células a combustível com combustíveis líquidos. Entre as principais vantagens dos combustíveis líquidos destacam-se a elevada densidade de energia armazenada, a facilidade de transporte e manuseio e a disponibilidade de sistemas de armazenamento consolidados. Nesses casos, o peso e o volume dos tanques são essencialmente determinados pelo próprio combustível.^[4]

A DMFC é um sistema no qual o combustível é alimentado diretamente na forma líquida ou de vapor, reagindo com uma mistura metanol/água no ânodo e oxigênio ou ar no cátodo. Os principais desafios tecnológicos associados às DMFCs incluem o desenvolvimento de ânodos com elevada atividade eletrocatalítica, visando à redução dos sobrepotenciais anódicos, bem como o aprimoramento de membranas e catalisadores catódicos para mitigar o envenenamento do cátodo e as perdas de combustível pela migração de metanol do ânodo para o cátodo.^[58]

Os protótipos de DMFCs já demonstraram a capacidade de gerar densidades de potência da ordem de $0,2 \text{ W cm}^{-2}$, considerando a área do ânodo do conjunto eletrodo-membrana (MEA - *Membrane Electrode Assembly*).^[59] Contudo, esses valores foram obtidos sob condições laboratoriais otimizadas e com o uso de elevadas quantidades de platina como catalisador, o que ainda limita a aplicação prática em larga escala. Estima-se que a viabilidade comercial dessas células exija densidades de potência na faixa de $0,3$ a $0,6 \text{ W cm}^{-2}$ sob condições operacionais reais, aliadas à redução no uso de materiais nobres, durabilidade prolongada e custos de fabricação competitivos.^[60] Ainda assim, os resultados já alcançados indicam um potencial promissor para as DMFCs,

desde que sejam superados os desafios associados à estabilidade do sistema, ao custo dos catalisadores e à adaptação às condições práticas de operação.^[4]

O metanol tem recebido especial atenção por ser relativamente fácil de processar e manusear. Além disso, pode ser produzido a partir de uma ampla variedade de fontes de biomassa por meio de processos termoquímicos, que convertem matéria orgânica em metanol, o que o torna um combustível versátil e relativamente independente de culturas alimentares específicas.^[4]

Dessa forma, as células a combustível alimentadas por metanol destacam-se como aquelas que apresentam os maiores avanços tecnológicos, devido ao fácil armazenamento do combustível, da simplicidade de configuração do sistema e do baixo custo de manutenção, especialmente quando se empregam materiais alternativos à platina, como os nanomateriais investigados neste trabalho. A literatura especializada já reporta diversas estratégias para a substituição parcial ou total da Pt utilizada no ânodo de DMFCs^[61,62], sendo esse o principal fator a viabilização comercial desses dispositivos.^[63] Tais ânodos devem apresentar elevada atividade e estabilidade eletrocatalítica, enquanto a célula deve apresentar arquitetura adequada que favoreça o uso eficiente dos reagentes e o desempenho eletroquímico global.

1.7. Ânodos de células a combustível microfluídicas para metanol

Nesse sentido, os catalisadores mais comuns utilizados como ânodos de DMFCs são compostos por Pt.^[64-67] Isso se deve à alta atividade e estabilidade da Pt em condições extremas de pH e potenciais elevados. No entanto, como a platina é um material caro, torna-se necessário desenvolver novos catalisadores que utilizem menores quantidades desse metal ou empregar suportes adequados que contribuam para a redução do custo total do catalisador.

Apesar dos avanços obtidos com catalisadores à base de Pt em ânodos de DMFCs, a busca por materiais alternativos tem direcionado atenção crescente a metais de transição, em especial ao cobre, devido à sua atividade eletrocatalítica em meio alcalino. Diferentemente da platina, cuja atuação na oxidação de álcoois é amplamente compreendida, os mecanismos associados à eletro-oxidação do metanol em superfícies de cobre ainda não estão completamente elucidados.

Trabalhos anteriores demonstraram a atividade do cobre como catalisador e cocatalisador para eletro-oxidação do metanol.^[68–75] Venkatasubramanian *et al.* apresentaram uma abordagem eletroquímica em temperatura ambiente para sintetizar microcristais e nanocristais de cobre anisotrópicos em forma de placa na presença de brometo de potássio. A propriedade eletrocatalítica dos materiais depende da forma das partículas de cobre. Os planos cristalinos (111) e (110) de cobre mostraram atividade catalítica aumentada para oxidação de metanol em comparação ao plano (100).^[68]

Barakat *et al.* demonstraram que nanofibras de carbono decoradas com Co/Cu atuam como potenciais eletrocatalisadores para a oxidação de metanol, apresentando um potencial de início da reação de 0,31 V (*vs.* Ag/AgCl) e uma densidade de corrente de 12 mA cm⁻². Além disso, devido à blindagem conferida pela estrutura grafítica, uma boa estabilidade foi observada.^[69]

Periasamy *et al.* avaliaram a atividade de nanofios de cobre (Cu NWs) preparados por uma via hidrotérmica simples. O compósito de Cu NW@RGO (rGO – óxido de grafeno reduzido) apresentou alta durabilidade, baixo potencial de início de reação (0,48 V) e alta atividade em massa (1,11 mA μg⁻¹), exibindo uma atividade catalítica superior em relação a Cu NW-GCE, para oxidação de metanol em meio alcalino.^[75]

Ye *et al.* investigaram a eletro-oxidação de metanol utilizando eletrodos compostos por NPs de liga Pd_xCu_x com diferentes razões molares, depositadas sobre óxido de grafeno reduzido (rGO), sem a utilização de surfactantes. O eletrodo com razão molar Pd₂Cu₂/rGO apresentou atividade eletrocatalítica 2,49 vezes superior à do catalisador comercial Pd/C, evidenciando que a sinergia entre Pd e Cu, aliada à alta dispersão das NPs sobre o suporte condutor de rGO, resultaram em desempenho eletroquímico superior em termos de corrente e estabilidade.^[77]

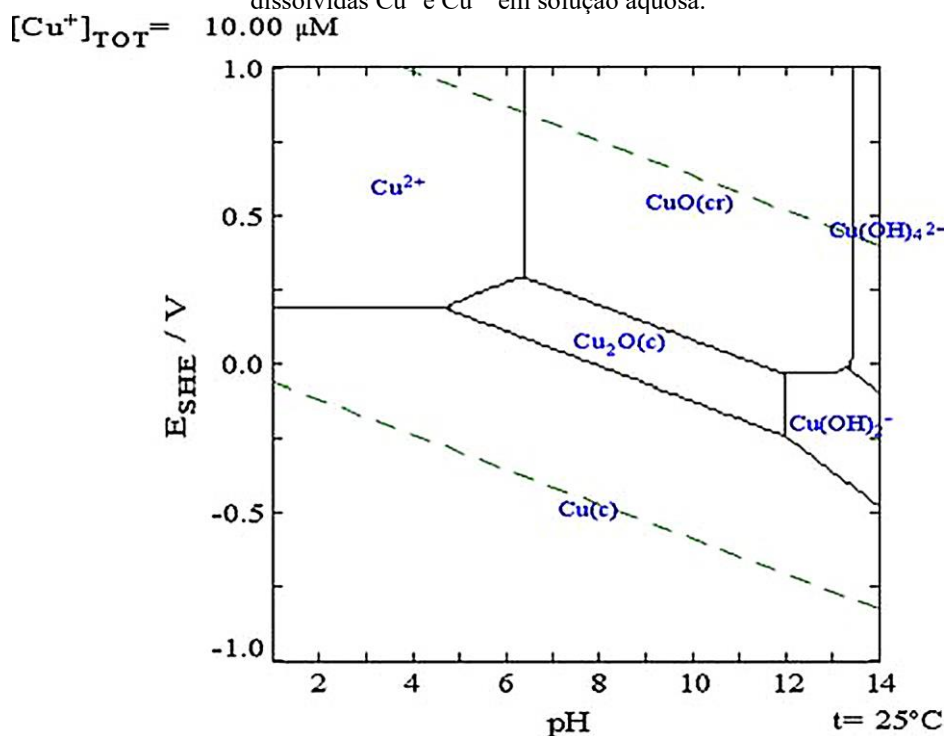
Mais recentemente, Xing *et al.* apresentaram um eletrodo inovador composto por redes tridimensionais de nanofios de liga Pt₄₂Cu₅₈, sintetizados por um método direto em solução. O sistema alcançou uma atividade específica de 4,43 mA cm⁻² na eletro-oxidação de metanol, desempenho 3 a 4 vezes superior ao do catalisador comercial Pt/C. Além disso, manteve elevada densidade de corrente após 3600 segundos de operação contínua, indicando excelente estabilidade e alta tolerância ao envenenamento por CO.^[78]

Apesar dos avanços recentes, ainda faltam estudos sistemáticos sobre os mecanismos da reação de eletro-oxidação do metanol envolvendo catalisadores à base Cu como ânodos em células a combustível. O cobre, no entanto, é considerado um material promissor, podendo atuar tanto na forma metálica quanto em ligas, contribuindo para a redução da adsorção de intermediários reacionais, como o CO. A compreensão detalhada desses mecanismos é, portanto, essencial para o desenvolvimento de ânodos mais acessíveis e eficientes em DMFCs.

Adicionalmente, não há, pelo menos sob nosso conhecimento, uma investigação esquemática e sistemática das vias ou dos mecanismos reacionais associados ao uso de catalisadores de Cu como ânodos especificamente em μ FCs. Essa lacuna reforça a necessidade de estudos que elucidem o comportamento dessa reação de meia-célula, visando acelerar o desenvolvimento de ânodos à base de cobre para aplicação em dispositivos microfluídicos.

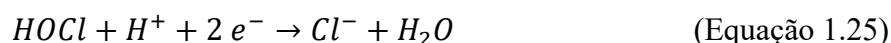
A reação de eletro-oxidação do Cu é iniciada em potenciais relativamente elevados ($> 0,5$ V *vs.* RHE) mesmo em meio alcalino, o que pode impor limitações à sua aplicação em dispositivos de conversão de energia. Para melhor compreensão da estabilidade termodinâmica do cobre em função do pH e do potencial aplicado, a Figura 1.6 apresenta o diagrama de Pourbaix do sistema Cu-H₂O, no qual se observa que, em meio alcalino e em potenciais elevados, o cobre metálico (Cu⁰) torna-se termodinamicamente instável, favorecendo a formação de espécies oxidadas, como Cu₂O e CuO/Cu(OH)₂. Esse comportamento delimita as regiões de estabilidade termodinâmica das diferentes espécies de cobre em função do pH e do potencial aplicado, fornecendo subsídios para a compreensão de quais fases (Cu⁰, Cu₂O, Cu(OH)₂ e CuO) podem estar presentes durante a operação eletroquímica e, conseqüentemente, influenciar os mecanismos e atividade eletrocatalítica observada.^[79]

Figura 1.6 - Diagrama de Pourbaix do sistema Cu-H₂O, a 25 °C, ilustrando as regiões de estabilidade termodinâmica do cobre metálico (Cu⁰), de seus óxidos/hidróxidos (Cu₂O e CuO) e das espécies dissolvidas Cu⁺ e Cu²⁺ em solução aquosa.



Nesse contexto, a flexibilidade operacional das μFC s permite que a reação catódica ocorra em meio com pH ácido, enquanto a reação anódica se desenvolva em meio com pH básico. Essa configuração de meio-misto representa uma oportunidade relevante para o emprego deste metal não nobre, de elevada disponibilidade e baixo custo, como ânodo.

Dentre as potenciais reações catódicas em meio ácido, destacam-se a redução de ácido hipocloroso^[24,26,81] e a redução de persulfato^[82], que podem ser acopladas à eletro-oxidação de metanol em meio básico. As respectivas reações eletroquímicas de redução podem ser descritas pelas Equações 1.25 e 1.26.



Adicionalmente, esses oxidantes apresentam-se na forma líquida, não estando sujeitos a limitações de solubilidade, como acontece com o oxigênio molecular. O uso de oxidantes líquidos reduz o fenômeno de *starving* no cátodo (falta de oxidante no

cátodo para receber os elétrons vindos do ânodo), e possibilita a utilização de cátodos livres de metal, nos quais o CP pode ser empregado diretamente como eletrodo catódico.^[81,82]

1.8. Espontaneidade termodinâmica e limitações cinéticas do sistema metanol/persulfato

Conforme discutido no item 1.1, a espontaneidade de um sistema eletroquímico pode ser avaliada a partir da variação da energia livre de Gibbs da reação global, a qual se relaciona diretamente com o potencial da célula. Nesse contexto, a análise termodinâmica do acoplamento entre a oxidação do metanol e a redução do persulfato permite avaliar a viabilidade energética do sistema proposto nesta tese e quantificar a força motriz eletroquímica.

A oxidação do metanol em meio ácido pode ser representada pela semirreação mostrada na Equação 1.21.

Os valores de energia livre padrão de formação ΔG_f^0 utilizados no cálculo são apresentados na Tabela 2.

Tabela 2 – Energias livres padrão de formação das espécies envolvidas na semirreação do metanol (25 °C).

Espécie	ΔG_f^0 (kJ mol ⁻¹)
$CH_3OH_{(l)}$	-166,27
$H_2O_{(l)}$	-237,13
$CO_{2(g)}$	-394,36
$H^+_{(aq)}$	0

Fonte: Adaptado.^[83,84]

A variação de energia livre padrão para a semirreação do ânodo é:

$$\Delta G_{an}^0 = [\Delta G_f^0(CO_2) + \Delta G_f^0(H^+)] - [\Delta G_f^0(CH_3OH) + \Delta G_f^0(H_2O)]$$

$$\Delta G_{an}^0 = [(-394,36) + 6 \cdot (0)] - [(-166,27) + (-237,13)] \quad (\text{Equação 1.27})$$

$$= 9,04 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Considerando a transferência de seis elétrons, o potencial padrão da semirreação, escrita como oxidação, é obtido por:

$$E_{an}^0 = -\frac{\Delta G_{an}^0}{n \cdot F} = -\frac{9,04 \times 10^3}{6 \times 96485} \approx -0,016 \text{ V} \quad (\text{Equação 1.28})$$

Para o cátodo, a reação de redução do persulfato em meio ácido pode ser expressa pela Equação 1.26. O potencial padrão reportado para essa semirreação de redução é $E_{cat}^0 = 2,01 \text{ V}$.^[85,86]

Assim, após a equalização do número de elétrons (multiplicando a semirreação catódica por 3), o potencial termodinâmico padrão da célula é:

$$E_{cel}^0 = E_{cat}^0 + E_{an}^0 = 2,01 + (-0,016) \approx 1,99 \text{ V} \quad (\text{Equação 1.29})$$

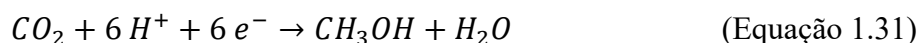
Esse valor indica que o acoplamento metanol/persulfato é fortemente espontâneo em condições padrão.

Para estimar o potencial da célula nas condições reais de operação, empregou-se a equação de Nernst a 25 °C:

$$E = E^0 - \frac{0,05916}{n} \cdot \log Q \quad (\text{Equação 1.30})$$

Onde Q é o quociente reacional, definido como o produto das atividades (ou aproximações por concentrações) dos produtos elevadas aos seus coeficientes estequiométricos, dividido pelo produto das atividades dos reagentes elevadas aos seus coeficientes. Em termos gerais, para uma reação do tipo $aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$, tem-se $Q = \frac{a_C^c \cdot a_D^d}{a_A^a \cdot a_B^b}$. Assim, Q mede o “estado de avanço” do sistema em relação ao padrão: quando $Q = 1$, obtém-se $E \approx E^0$; quando $Q \neq 1$, o potencial se desloca conforme o logaritmo de Q .^[84,85]

No ânodo, embora o sistema opere em meio alcalino (KOH 0,1 mol L⁻¹) com metanol 0,5 mol L⁻¹, parte-se da semirreação escrita em meio ácido (Equação 1.31) para manter coerência com o cálculo a partir de ΔG_f^0 , incorporando-se o efeito do pH elevado via Nernst. Para isso, considera-se a semirreação na forma de redução:



Para essa reação, o quociente reacional é:

$$Q = \frac{a_{CH_3OH}}{a_{CO_2} \cdot a_{H^+}^6} \quad (\text{Equação 1.32})$$

No anólito, tem-se KOH 0,1 mol L⁻¹, portanto pH ≈ 13, o que corresponde a uma atividade de íons de hidrogênio de aproximadamente 10⁻¹³. Admitindo $a_{CO_2} \approx 1$ (estado padrão) e $a_{CH_3OH} \approx [CH_3OH] = 0,5$, obtém-se:

$$\log Q = \log(0,5) - 6 \cdot \log(10^{-13}) = -0,3010 + 78 = 77,699 \quad (\text{Equação 1.33})$$

Assim, o potencial do ânodo (na forma de redução) nas condições reais é:

$$E_{an,red} = 0,0156 - \frac{0,05916}{6} \cdot (77,699) \Leftrightarrow E_{an,red} = -0,750 \text{ V} \quad (\text{Equação 1.34})$$

No cátodo, operando com $[S_2O_8^{2-}] = 1 \text{ mol L}^{-1}$ em solução de H₂SO₄ 1 mol L⁻¹ e assumindo atividades próximas da unidade como aproximação de primeira ordem, a contribuição do termo logarítmico da equação de Nernst é desprezível, de modo que $E_{cat} \approx 2,01 \text{ V}$.

Dessa forma, o potencial termodinâmico estimado da célula nas condições reais é:

$$E_{cel} = E_{cat} - E_{an,red} = 2,01 - (-0,750) = 2,76 \text{ V} \quad (\text{Equação 1.35})$$

Esse valor representa um limite termodinâmico ideal para o sistema metanol/persulfato sob as hipóteses adotadas (atividades aproximadas por concentrações e ausência de perdas). Na prática, o potencial observado pode ser inferior devido a limitações cinéticas, perdas ôhmicas, resistências de transporte de massa, potenciais de junção associados ao uso de eletrólitos distintos (ânodo alcalino e cátodo ácido) e especiação ácido-base (por exemplo, conversão de CO₂ em HCO₃⁻/CO₃²⁻ no anólito), que alteram as atividades efetivas durante a operação.

Os cálculos teóricos sugerem que o uso de pH misto (anolito alcalino e católito ácido) eleva a força motriz termodinâmica do sistema, elevando o potencial estimado da célula para aproximadamente 2,76 V nas condições consideradas. Esse resultado evidencia que a reação eletroquímica resultante do acoplamento das semirreações de oxidação do metanol e redução do persulfato é termodinamicamente favorecida,

possibilitando a conversão espontânea de energia química em energia elétrica na célula microfluídica.

Entretanto, a espontaneidade não garante, por si só, elevado desempenho eletroquímico. A oxidação do metanol é reconhecidamente limitada por fatores cinéticos, associados à elevada energia de ativação das etapas elementares, ao rompimento das ligações C-H e à formação de intermediários adsorvidos que podem bloquear sítios catalíticos ativos.^[87,88] Assim, enquanto a termodinâmica estabelece a viabilidade energética do sistema metanol/persulfato, o desempenho prático da célula é predominantemente governado por fatores cinéticos, associados à natureza do eletrocatalisador, ao suporte, à arquitetura do microcanal e às condições de transporte de massa.

Nesse contexto, a utilização de nanopartículas de cobre suportadas em *Carbon Paper*[®] visa reduzir as limitações cinéticas do ânodo, permitindo melhor aproveitamento da elevada força motriz termodinâmica do sistema.

1.9. OBJETIVOS

1.9.1. Objetivo geral

Prototipar e desenvolver uma célula a combustível microfluídica impressa em 3D, do tipo *flow-through*, projetada para operar em meio misto de metanol/persulfato de sódio, empregando um ânodo à base de nanopartículas (NPs) de Cu e um cátodo livre de metal, com o objetivo de avaliar o desempenho eletroquímico do sistema e a atividade catalítica das NPs de Cu modificadas com *Carbon Paper*[®], por meio de técnicas eletroquímicas e espectroeletroquímicas.

1.9.2. Objetivos específicos

- Sintetizar nanopartículas de Cu por um novo protocolo químico em escala reduzida, controlando a difusão de massa por meio de agitação magnética

e banho ultrassônico, em comparação ao sistema estacionário, visando sua aplicação como catalisadores da reação de eletro-oxidação de metanol;

- Avaliar a atividade eletrocatalítica das nanopartículas de Cu na eletro-oxidação de metanol por meio de medidas eletroquímicas em configuração de meia-célula;
- Modelar, prototipar e testar uma célula a combustível microfluídica impressa em 3D, do tipo *flow-through*, empregando nanopartículas de Cu como ânodo e *Carbon Paper*[®] como cátodo livre de metal, investigando o desempenho eletroquímico do sistema para geração de energia.

CAPÍTULO 2

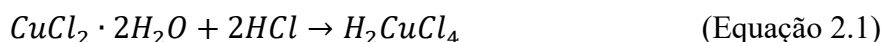
2. METODOLOGIA

2.1. Síntese de nanopartículas de cobre

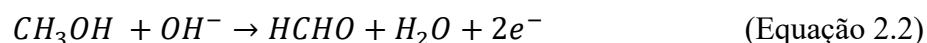
A síntese das NPs de Cu foi feita com base na síntese de Pt apresentada por Quinson e colaboradores.^[89] Resumidamente, o cobre catiônico do precursor metálico foi envelhecido e reduzido em solução de metanol de três formas: estacionária (ST), sob agitação magnética (MS) e em banho ultrassônico (US).

O protocolo de síntese adotado neste trabalho tem como objetivo a obtenção de nanopartículas de cobre com estados de oxidação controlados e potencialmente coexistentes ($\text{Cu}^0/\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}$), e não a redução completa e irreversível do cobre metálico a Cu^0 . Tal abordagem é motivada por evidências da literatura que indicam que espécies oxidadas de Cu, isoladas ou em coexistência com Cu^0 , podem apresentar atividade catalítica relevante em reações de eletro-oxidação de metanol.^[90-92] Dessa forma, o controle da cinética de redução e das condições de envelhecimento do sistema torna-se um parâmetro central do processo de síntese.

O precursor H_2CuCl_4 , mostrado na Figura 2.1A, foi preparado pela adição de 0,0852 g de $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ em 10 mL de solução 0,2 mol L^{-1} de HCl em metanol (Equação 2.1). Em seguida, essa solução foi transferida para um balão volumétrico de 25 mL, preenchido com metanol e envelhecido por 48 h.



Outra solução de agente redutor foi preparada adicionando 1,25 mL de metanol e 21,4 mg de $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (98%) em 10 mL de água deionizada (proporção 1:7 de metanol para água). Essa solução foi envelhecida por 24 h, sendo as reações envolvidas no processo de redução representadas pelas Equações 2.2 e 2.3.

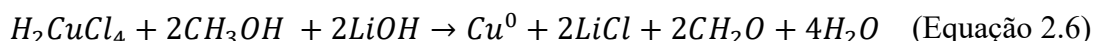


Embora a Equação 2.3 represente a redução idealizada de Cu^{2+} a Cu^0 , na prática o sistema pode levar à coexistência de diferentes estados de oxidação do cobre, em função das condições cinéticas e ambientais da síntese.

Durante a síntese, podem ocorrer reações secundárias que levam à formação de Cu_2O e $\text{Cu}(\text{OH})_2$, conforme mostram as Equações 2.4 e 2.5.



De forma global, o processo pode ser representado pela Equação 2.6.



O tempo total de reação de 24 h foi definido como um compromisso entre o avanço da reação de redução do precursor metálico e a manutenção da estabilidade coloidal das nanopartículas formadas.^[93,94] Tempos inferiores podem resultar em redução incompleta do precursor metálico, enquanto tempos prolongados tendem a favorecer a redução em direção a Cu^0 , além do crescimento excessivo das partículas e processos de aglomeração.^[95–98] Ao término do período reacional (24 h em condição ativa), as amostras foram armazenadas sob refrigeração, com o objetivo de reduzir a cinética das reações residuais no meio, frear processos adicionais de redução ou oxidação e preservar as características estruturais e químicas das nanopartículas obtidas.^[99,100]

A síntese em escala reduzida foi realizada em tubos tipo *Eppendorf* de 2,0 mL, através da mistura de 1,75 mL da solução metanólica de LiOH com 0,25 mL da solução precursora de H_2CuCl_4 . O progresso da reação é ilustrado na Figura 2.1, desde o precursor metálico, passando pelo envelhecimento, até as suspensões contendo as nanopartículas. A síntese na condição estacionária foi finalizada após 24 h de reação, quando foi armazenada na geladeira.

Outra síntese foi realizada sob agitação mecânica (agitador magnético com barra magnética de agitação) por 24 h com rotação de 1200 rpm até ser colocada na geladeira. O terceiro protocolo de síntese consistiu em submeter as amostras à agitação ultrassônica por 3 h e deixá-las reagir por mais 21 h sem agitação até a interrupção da reação com armazenamento da amostra em geladeira.

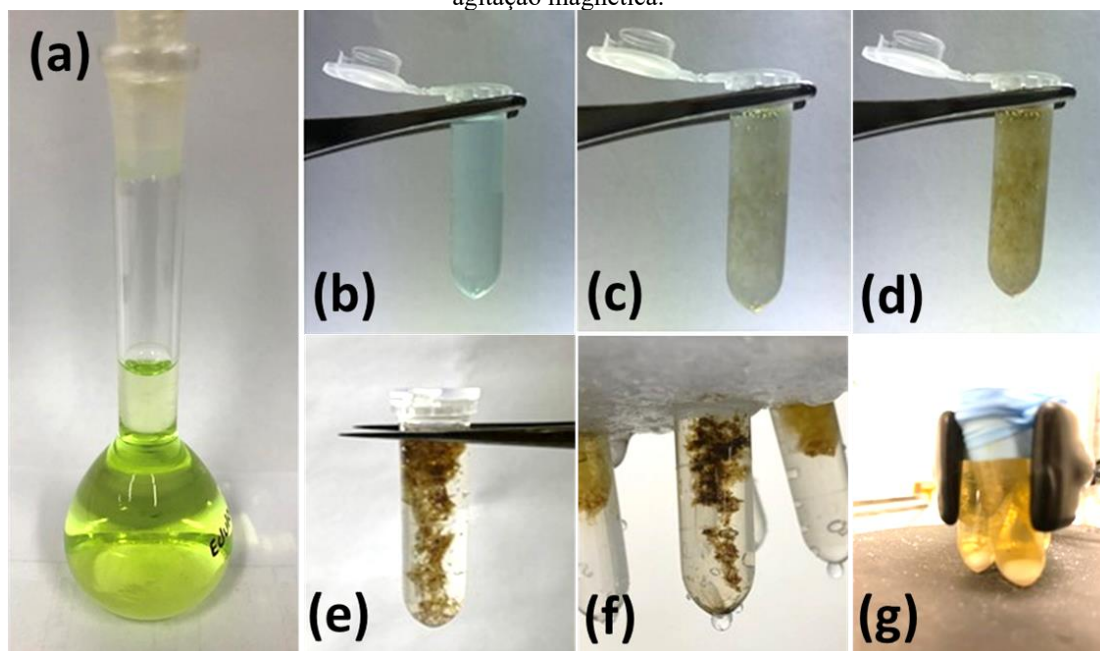
A comparação entre as três condições de síntese (estacionária, sob agitação magnética e sob ultrassom) foi realizada com o objetivo de avaliar a influência do transporte de massa e da energia mecânica no processo de nucleação, crescimento e

estabilização das nanopartículas. No sistema estacionário, a difusão de espécies é limitada, favorecendo processos locais de crescimento. A agitação magnética promove maior homogeneização do meio reacional e melhora a difusão de massa. Já o uso de ultrassom fornece energia mecânica adicional e aquecimento pontual ao sistema, auxiliando na dispersão das partículas formadas, na prevenção de aglomeração e na limpeza superficial das nanopartículas durante o processo de síntese.

Após 24 h na geladeira, as nanopartículas de Cu foram dispersas por agitação em ultrassom por 6 min. e centrifugadas por 1 h a 6000 rpm. O líquido sobrenadante foi descartado e o tubo tipo *Eppendorf* foi completado com água deionizada. Este protocolo foi realizado por três vezes. Finalmente, as nanopartículas foram diluídas em 1 mL de água e armazenadas na geladeira, protegidas de luz.

A Figura 2.1B apresenta a mistura de 1750 μL da solução de hidróxido de lítio com 250 μL do precursor H_2CuCl_4 no início da reação. Após alguns minutos, é possível observar a mudança de cor da solução (Figura 2.1C e 2.1D), onde os aglomerados das nanopartículas vão tomando forma (Figura 2.1E).

Figura 2.1 – (A) Precursor metálico H_2CuCl_4 , (B) início da reação, (C) 20 minutos de síntese, (D) 40 minutos de síntese, (E) clusters das NPs de Cu, (F) amostras pós banho ultrassônico, (G) Amostras sob agitação magnética.



Fonte: Elaborado pelo autor.

2.2. Caracterização físico-química

A morfologia das amostras foi examinada usando um microscópio eletrônico de varredura (MEV, JEOL modelo JSM-6380LV) operando com tensão de aceleração de 20 kV, equipado com um espectrômetro de raios X de energia dispersiva (EDS) Thermo Scientific (Noran System Six). Para essas análises, gotejamos as suspensões com as NPs previamente agitadas em banho ultrassônico em placas de silício.

Adicionalmente, preparamos amostras de *Carbon Paper*[®] (Toray CP 060, espessura nominal de 0,19 mm) cortadas nas dimensões de 1 mm x 14 mm, as quais foram imersas na suspensão aquosa de NPs de Cu de cada síntese. As amostras foram então submetidas a banho ultrassônico por 5 min, visando promover a impregnação e favorecer a penetração das NPs na estrutura porosa do CP, antes da secagem e posterior análise por MEV e EDS.

Um microscópio eletrônico de transmissão de alta resolução (HRTEM, JEOL JEM-2100F), operando com tensão de aceleração de 200 kV, equipado com canhão de emissão de campo (FEG) e peça polar de ultra-alta resolução (resolução pontual de 1,9 Å e resolução linear de 1,0 Å), foi empregado para examinar a morfologia das NPs de Cu. Para a preparação das amostras, as nanopartículas foram dispersas em etanol e submetidas à ultrassonicação por 15 min para promover a adequada dispersão. Em seguida, a suspensão foi pulverizada (*spray*) sobre um *grid* de cobre revestido com filme de carbono e deixada secar ao ar antes da análise.

As propriedades porosas foram caracterizadas por isotermas de adsorção-dessorção de Ar a 87 K em um analisador de adsorção (Micromeritics Tristar 3020) após degaseificação das amostras a 120 °C e 0,1 mbar por 8 h usando um degaseificador (Micromeritics VacPrep 061).

A composição química da superfície foi analisada por espectroscopia de fotoelétrons de raios X (XPS) usando um equipamento Kratos AXIS Ultra HAS, com uma fonte de raios X monocromática Al K α (1486,7 eV) com uma energia de passagem de 30 eV para regiões de interesse de alta resolução e 100 eV para a pesquisa. As amostras foram fixadas no suporte de amostra usando fita de carbono.

As massas de catalisador metálico em CP para os três tipos de catalisadores foram investigadas por termogravimetria. Foi utilizado um equipamento TGA Q50 V20.13 Build 39 comunicando-se com um software Universal V4.5A TA Instruments

para aquecer as amostras da temperatura ambiente até 900 °C a 20 °C min⁻¹ sob ar sintético. Uma diferença simples entre a massa inicial e final foi usada para inferir a massa de Cu em CP.

A difração de raios X de pó (DRX) foi realizada usando radiação Cu K α em um difratômetro D8 ADVANCED para estudar a estrutura de fase e a cristalinidade das nanopartículas. Os dados foram coletados em uma faixa de 2 θ de 20,00 a 80,00° com um tamanho de passo de 0,05°. A partir dos difratogramas obtidos, foi possível também estimar o tamanho médio dos cristalitos das nanopartículas, conforme descrito a seguir.

2.2.1. Determinação do tamanho de cristalitos

O tamanho médio do cristalito das nanopartículas de cobre foi estimado a partir dos difratogramas de raios X utilizando a equação de Scherrer (Equação 2.7), que relaciona o alargamento dos picos de difração ao tamanho das regiões cristalinas coerentes.

$$D = \frac{k \lambda}{\beta \cos \theta} \quad (\text{Equação 2.7})$$

Em que D corresponde ao tamanho médio de cristalito, k é a constante de forma (adotada como 0,9), λ é o comprimento de onda da radiação de Cu K α (1,5406 Å), β é a largura total do pico à meia altura (FWHM, do inglês *Full Width at Half Maximum*) corrigida pelo alargamento instrumental, e θ é o ângulo de Bragg associado ao plano cristalográfico analisado.

Ressalta-se que o fator de forma k depende da morfologia do domínio cristalino e pode variar em função da anisotropia do material. O valor k = 0,9 foi adotado como aproximação de primeira ordem, conforme amplamente utilizado na literatura para permitir comparação entre amostras. Considerando que as nanopartículas sintetizadas neste trabalho apresentam morfologia anisotrópica do tipo acicular (agulhas), reconhece-se que o valor absoluto do tamanho de cristalito estimado pode apresentar incerteza sistemática, devendo os resultados ser interpretados principalmente em termos comparativos entre as diferentes condições de síntese.

O parâmetro FWHM representa a largura de um pico de difração medida no ponto em que a intensidade corresponde à metade da intensidade máxima. Esse valor é diretamente relacionado ao grau de cristalinidade do material: picos mais estreitos

(menor FWHM) indicam cristalitos maiores e maior ordem estrutural, enquanto picos mais largos (maior FWHM) indicam cristalitos menores ou com maior presença de defeitos estruturais.^[101]

2.3. Medidas em meia-célula

As medidas de meia célula foram realizadas em uma célula eletroquímica convencional de três eletrodos, onde 50 μL de NPs de Cu foram imobilizadas em carbono vítreo – previamente polido e limpo – que foi utilizado como suporte para o eletrodo de trabalho. Uma placa de platina foi utilizada como contra eletrodo e um eletrodo de Ag/AgCl foi utilizado como referência.

As medidas de caracterização eletroquímica foram realizadas por meio da técnica de voltametria cíclica, utilizando um Potenciostato/Galvanostato PalmSens 3. O eletrólito utilizado para a limpeza e para investigação do comportamento eletroquímico das NPs foi KOH 0,1 mol L^{-1} livre de O_2 . Os ciclos de limpeza das NPs foram realizados entre -1,5 e 1,5 V *vs.* Ag/AgCl a 0,1 V s^{-1} (equivalente à -1,30 a 1,70 V *vs.* SHE, segundo a equação $E_{\text{SHE}} = E_{\text{Ag/AgCl}} + 0,197 \text{ V}$). Em seguida, registramos 3 ciclos voltamétricos variando a faixa de potencial de -0,9 a 0,7 V *vs.* Ag/AgCl à 0,05 V s^{-1} . A área geométrica do eletrodo de carbono vítreo (0,2 cm^2) foi utilizada para normalizar as correntes.

As vidrarias utilizadas foram submetidas a um protocolo de limpeza que consiste em enxagues com solução alcoólica de hidróxido de sódio seguido por sucessivos enxágues com água deionizada fervida. O eletrodo de carbono vítreo foi polido com suspensão de alumina (granulometria de 0,3 μm), e, em seguida, submetido à limpeza em banho ultrassônico na presença de acetona, seguido por três enxágues em água deionizada. Após seca, a tinta contendo as NPs foi imobilizada no eletrodo.

2.4. FTIR *in situ*

Para investigar a natureza das espécies envolvidas nas reações em superfície, identificando os possíveis intermediários da reação de eletro-oxidação do metanol sobre NPs de Cu, foi realizada a combinação da voltametria com a técnica espectroscópica de infravermelho *in situ* com transformada de Fourier (FTIR *in situ*). Foi utilizado um espectrômetro Perkin-Elmer (modelo Frontier) com um detector MCT (mercúrio-cádmio-telureto) resfriado com nitrogênio líquido.

A célula espectroeletroquímica compreende um contra eletrodo de fita de Pt, um eletrodo de referência de Ag/AgCl e um eletrodo de trabalho de carbono vítreo modificado, sendo o compartimento da célula selado por uma janela de CaF₂ para permitir a aquisição espectroscópica, enquanto o sistema eletroquímico é conectado a um potenciostato PalmSens (modelo PSTrace 4). Os espectros foram coletados de 4000 a 1000 cm⁻¹ com resolução de 8 cm⁻¹ durante voltamogramas entre 0,039 e 1,639 V vs. Ag/AgCl à 0,05 V s⁻¹ em 0,5 mol L⁻¹ de metanol + 0,1 mol L⁻¹ de KOH, livre de O₂. Os espectros foram calculados como a mudança na refletância em comparação com o espectro de referência obtido a 0,039 V.

2.5. Prototipagem da célula a combustível microfluídica

Tendo trabalhos anteriores como referência, prototipamos a μ FC reutilizável com peças impressas em 3D e um canal de PDMS.^[49] A célula de 3,6 x 3,6 cm é composta por essas duas peças impressas, uma com as duas entradas na parte superior (Figura 2.2A) e outra placa lisa na parte inferior (Figura 2.2C), intercaladas por uma peça de PDMS de 4 mm de espessura contendo o canal colaminar (Figura 2.2B). Os eletrodos porosos (CP modificados e não modificados) são posicionados nos encaixes do PDMS (Figura 2.2B).

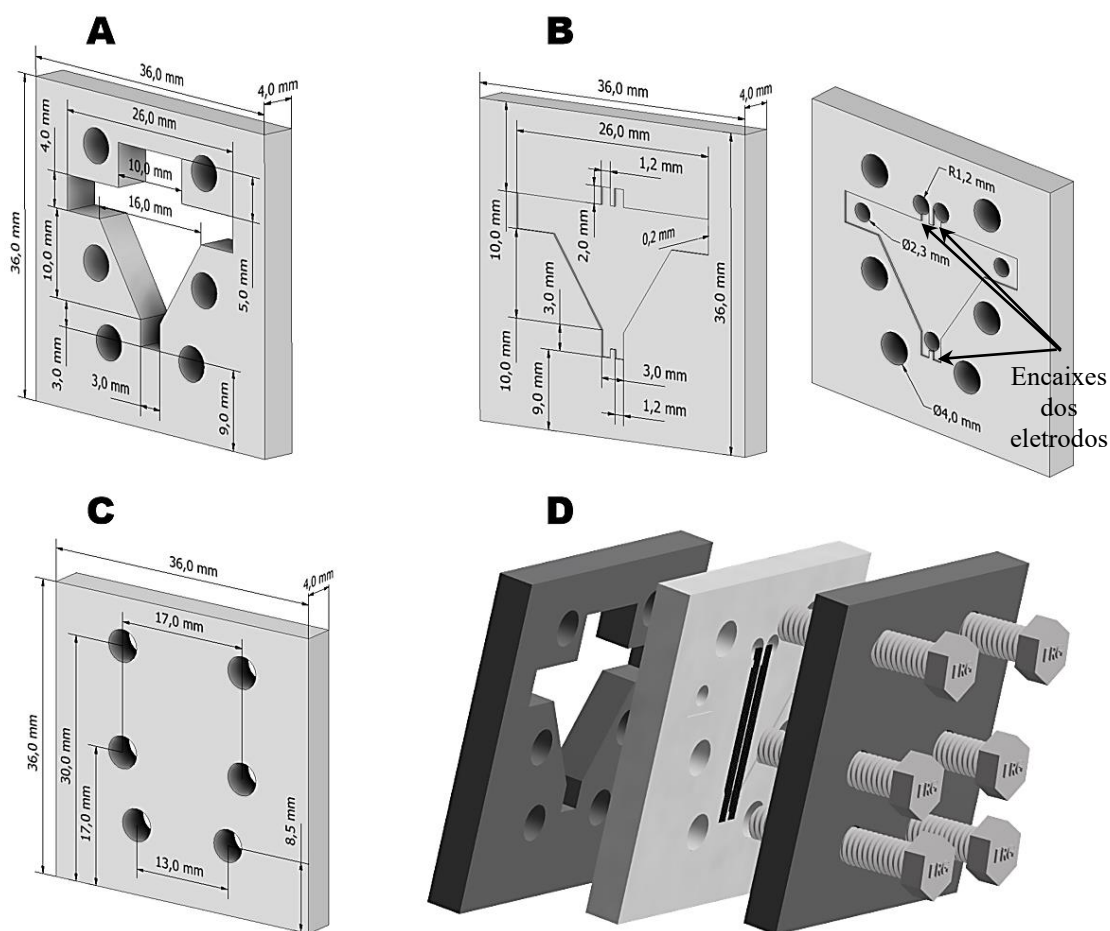
Embora os eletrodos de CP tenham sido cortados com dimensões geométricas de 1,2 mm x 19 mm e espessura de 0,19 mm para encaixe nas ranhuras indicadas na célula (Figura 2.2B), a normalização de corrente e potência foi realizada usando a área de seção transversal do ânodo na região do canal co-laminar, ou seja, apenas a porção do eletrodo efetivamente exposta ao escoamento. As regiões de encaixe (2 mm na extremidade superior, sem contato com o eletrólito) e inferior (3 mm, na extremidade inferior e região do furo/saída) não participam da formação do canal e, portanto, não são consideradas no cálculo. Assim, a seção transversal adotada é $A = t \times l_{ef}$, com $t = 0,19$ mm e $l_{ef} = 1,4$ mm, resultando em $A = 0,0026$ cm², utilizada para calcular densidade de corrente e densidade de potência nos testes da célula. Os eletrodos porosos são conectados a uma placa fina de cobre por epóxi de prata e, em seguida, ao potenciostato.

A célula opera com um fluxo colaminar estável. O microcanal tem 200 μ m de altura, enquanto o CP tem 190 μ m. Nessa configuração, parte do líquido atravessa a célula intacto, mas parte atravessa os eletrodos porosos, aumentando o fator de

frequência de colisão. As partes superior (Figura 2.2A) e inferior (Figura 2.2C) foram impressas usando filamento de ácido polilático (PLA) por modelagem de deposição fundida (FDM) em uma impressora 3D Sethi3D®.

O modelo foi fatiado usando o software Simplify 3D®. Um modelo com padrão de extrusão positiva ao plano da superfície foi impresso para curar a peça de PDMS, parte negativa. Após montar a μ FC com o ânodo Cu/CP e o cátodo CP usando seis parafusos e porcas, a célula foi testada em um sistema de meio misto de metanol/persulfato.

Figura 2.2 – Esquema ilustrativo da célula a combustível microfluídica, caracterizando (A) a parte superior impressa em PLA, (B) a parte intermediária feita de PDMS, (C) a parte inferior impressa em PLA e (D) a montagem da célula com as partes superior, intermediária.



Fonte: Elaborado pelo autor.

2.6. Medidas em células a combustível microfluídicas

Os testes da μ FC foram realizados com a montagem descrita na Figura 2.2D, com um ânodo Cu/CP alimentado por metanol $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ livre de O_2 + KOH $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ como anólito e cátodo de CP alimentado por $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ + $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ de H_2SO_4 como católito. Nesta etapa, utilizamos NPs de Cu sintetizadas sob agitação em banho ultrassônico devido à alta atividade e conversão eficiente mostrada em medidas de meia-célula e espectroeletróquímicas, como será discutido adiante. O ânodo foi preparado pela imersão de um pedaço de CP termicamente ativado com dimensões de $19 \times 1 \text{ mm}$ em uma suspensão aquosa de 25 mg mL^{-1} de Cu em banho ultrassônico por 5 min. Este protocolo desenvolvido por Caneppele e colaboradores melhora a dispersão das partículas através dos poros do CP.^[102]

O desempenho da μ FC de meio misto foi analisado em termos de curvas de polarização e densidade de potência com líquidos acionados por uma bomba de seringa dupla (KDS Legato, modelo 101) a 50 e $100 \text{ } \mu\text{L min}^{-1}$. Todas as medidas de polarização foram realizadas com um potenciostato/galvanostato (PalmSens3) registrando a resposta da corrente entre o OCV até 0,01 V a uma velocidade de varredura de $0,01 \text{ V s}^{-1}$.

CAPÍTULO 3

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Caracterização das nanopartículas de cobre

A morfologia e a composição química das NPs sintetizadas foram investigadas por análise MEV-EDS e TEM. A Figura 3.1 mostra as imagens de MEV das NPs de Cu. Em geral, as partículas de Cu sintetizadas em estado estacionário (Figura 3.1 A, D, G, J e M), em banho de ultrassom (Figura 3.1 B, E, H, K e N) e sob agitação mecânica (Figura 3.1 C, F, I, L e O) são similares, apresentando partículas semelhantes a agulhas. A composição do mapeamento elementar (Figura 3.1 J-L) e seus respectivos espectros de EDS (Figura 3.1 M-O) evidenciam Cu como elemento majoritário, não sendo observados outros elementos metálicos detectáveis.

Além disso, investigamos a morfologia dos catalisadores de Cu após dispersão em CP, mostrado na Figura 3.2. Os resultados apontaram que independentemente do método de síntese, a estratégia de dispersão por ultrassom para preparação de eletrodos²⁹ levou a NPs bem distribuídas, como visto nas imagens de MEV nas Figuras 3.2 A-C. As imagens de MEV nas Figuras 3.2 D-F não mostram aglomerados sobre as fibras de carbono. As fibras de carbono do CP estão permeáveis e sem canais obstruídos (Figura 3.2 G-I), característica fundamental para construir um fluxo colaminar estável, maximizando a utilização de reagentes em todo o eletrodo. Adicionalmente, a distribuição relativamente homogênea das NPs de Cu pode favorecer maior área superficial disponível e, conseqüentemente, contribuir para o desempenho eletroquímico. Adicionalmente, a composição do mapeamento elementar (Figura 3.2 J-L) e seus espectros EDS (Figura 3.2 M-O) evidenciam a presença de Cu. Nos espectros (M-O) da Figura 3.2, a linha vermelha corresponde ao sinal experimental e a linha azul ao espectro suavizado por filtro Savitzky-Golay (25 pontos), aplicado apenas para melhor visualização dos picos característicos. Observam-se picos de menor intensidade em comparação às NPs não suportadas em CP (Figura 3.1), o que é esperado para um eletrodo com adequada distribuição dos catalisadores sobre as fibras de carbono.

Figura 3.1 - Imagens de MEV em diferentes ampliações, imagens de mapeamento elementar por EDS e espectros de EDS das NPs de Cu secas sintetizadas nas condição estacionária (A, D, G, J e M), em banho de ultrassom (B, E, H, K e N) e em agitação mecânica (C, F, I, L e O).

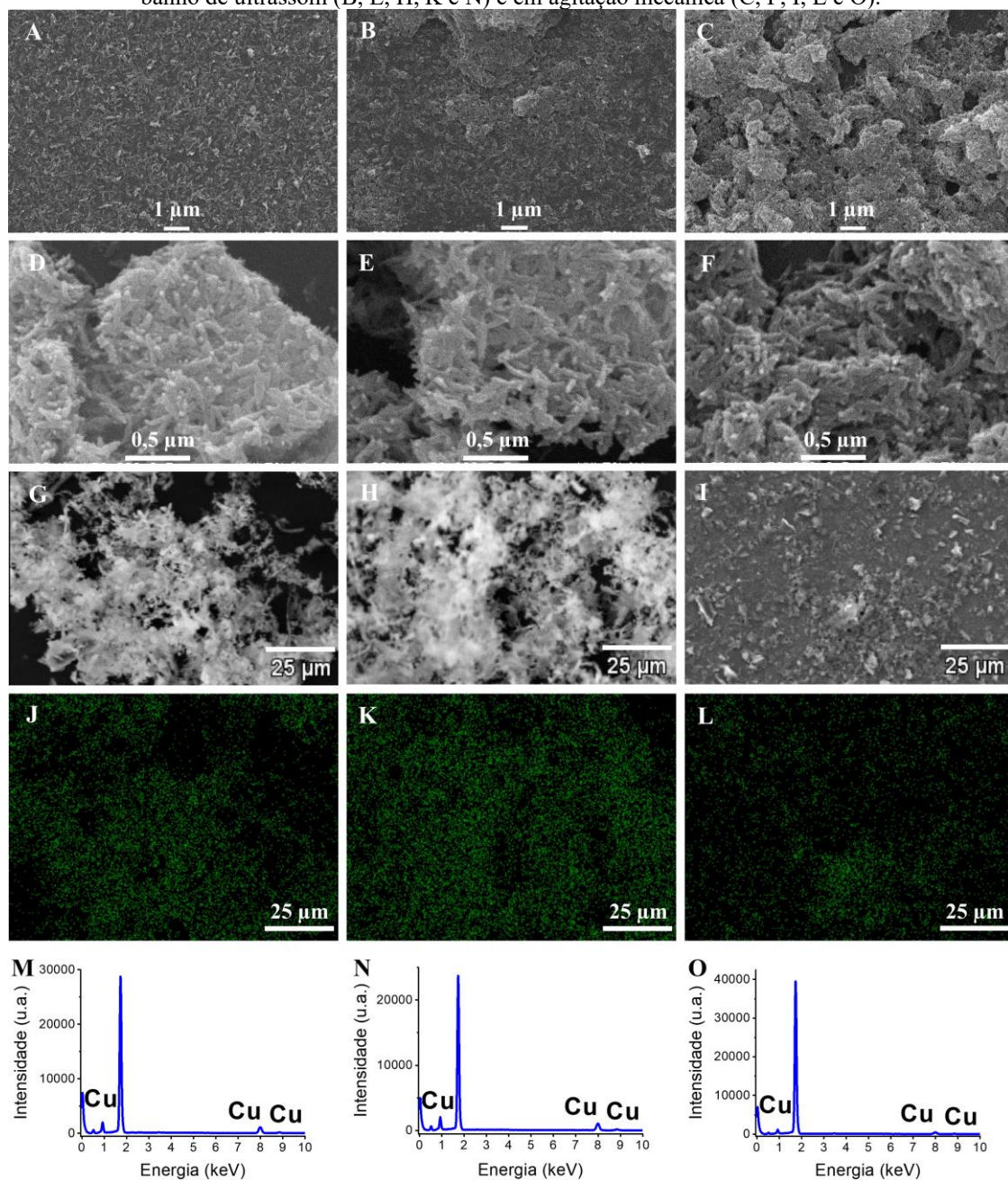
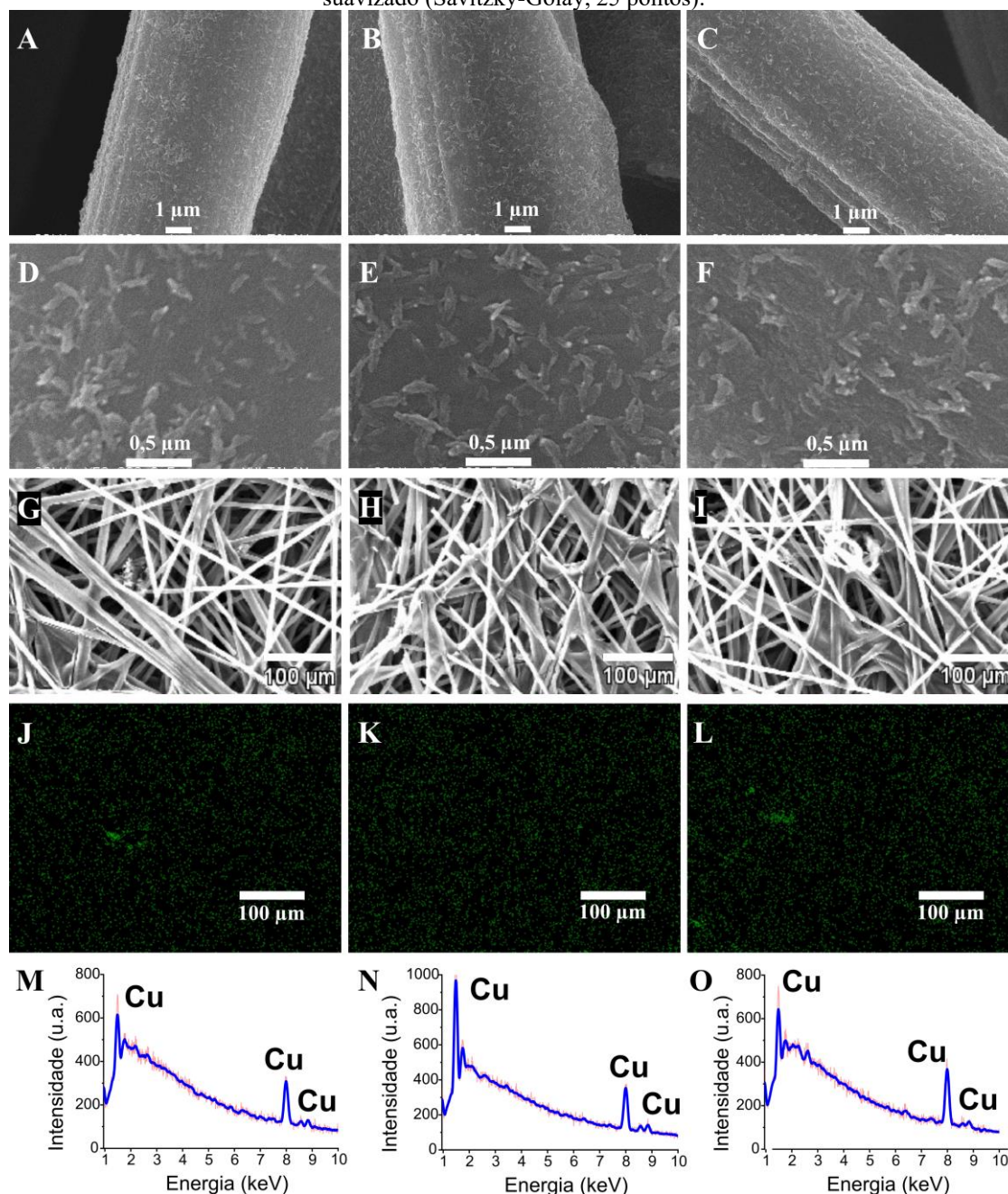
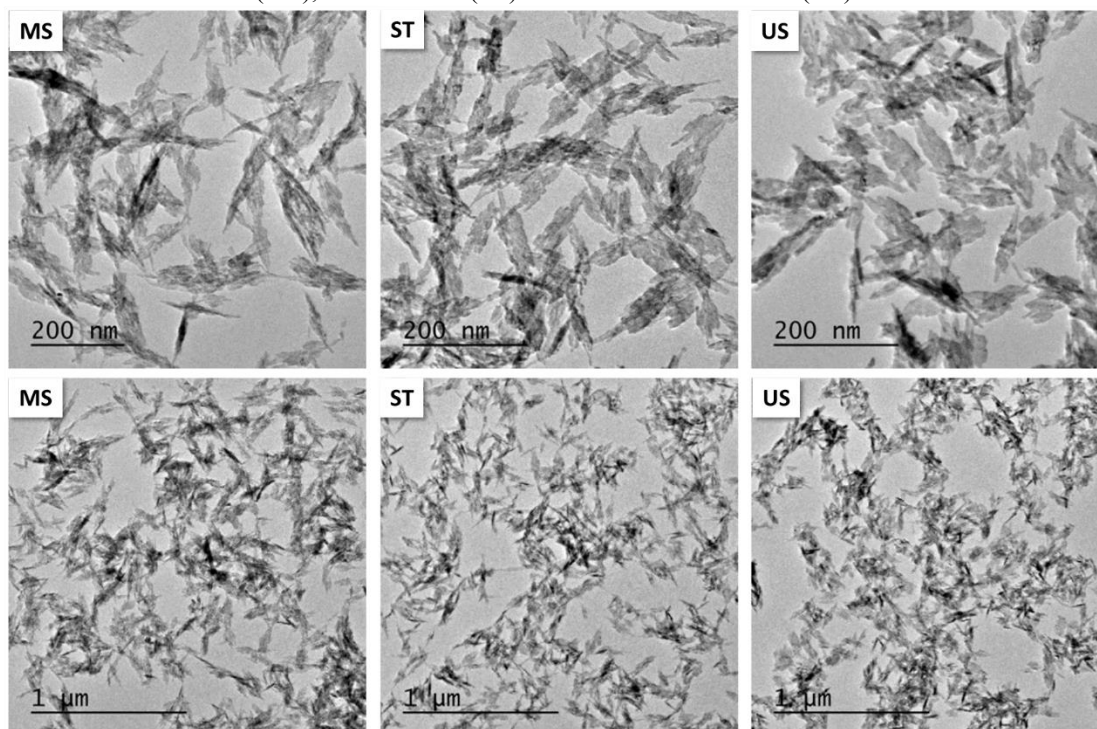


Figura 3.2 - Imagens de MEV em diferentes ampliações, imagens de mapeamento elementar por EDS e espectros de EDS das NPs de Cu aplicadas nos eletrodos de *Carbon Paper*[®] sintetizadas nas condições estacionária (A, D, G, J e M), em banho de ultrassom (B, E, H, K e N) e em agitação mecânica (C, F, I, L e O). Nos espectros (M-O), a linha vermelha representa o sinal experimental e a linha azul o espectro suavizado (Savitzky-Golay, 25 pontos).



A Figura 3.3 apresenta as imagens de TEM das NPs de Cu sintetizadas pelos três métodos em diferentes ampliações. As imagens revelam que as NPs possuem formato de agulha, formando um aglomerado de agulhas, cujas dimensões aproximadas são de 10 nm de largura, 150 nm de comprimento e apenas 2-5 nm de espessura.

Figura 3.3 - Imagens TEM em diferentes ampliações de amostras sintetizadas agitadas mecanicamente (MS), estacionárias (ST) e sob banho de ultrassom (US).



As imagens de TEM mostram que as características estruturais das NPs são independentes do método de síntese, mas não podemos ignorar que a organização de um conjunto de NPs pode induzir cristalografias diferentes. Para maior esclarecimento dessa influência do método de síntese na estrutura cristalina das NPs, realizamos análises de difratometria de raios X (DRX) nas amostras sintetizadas sob agitação mecânica (MS), condição estacionária (ST) e banho de ultrassom (US).

Com o intuito de facilitar a comparação direta entre os difratogramas experimentais e as fases cristalinas esperadas, a Figura 3.4 apresenta os padrões de referência PDF/JCPDS do CuO monoclinico (48-1548), Cu₂O cúbico (05-0667) e Cu metálico (04-0836), com indicação dos principais planos cristalográficos.

Figura 3.4 – Padrões de difração de raios X de referência (PDF/JCPDS) para o CuO (preto), Cu₂O (vermelho) e Cu metálico (azul), com indicação dos principais planos cristalográficos.

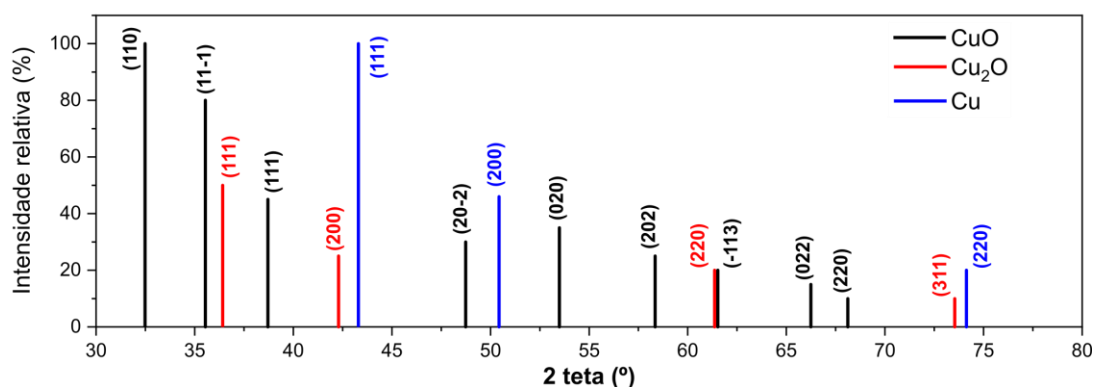
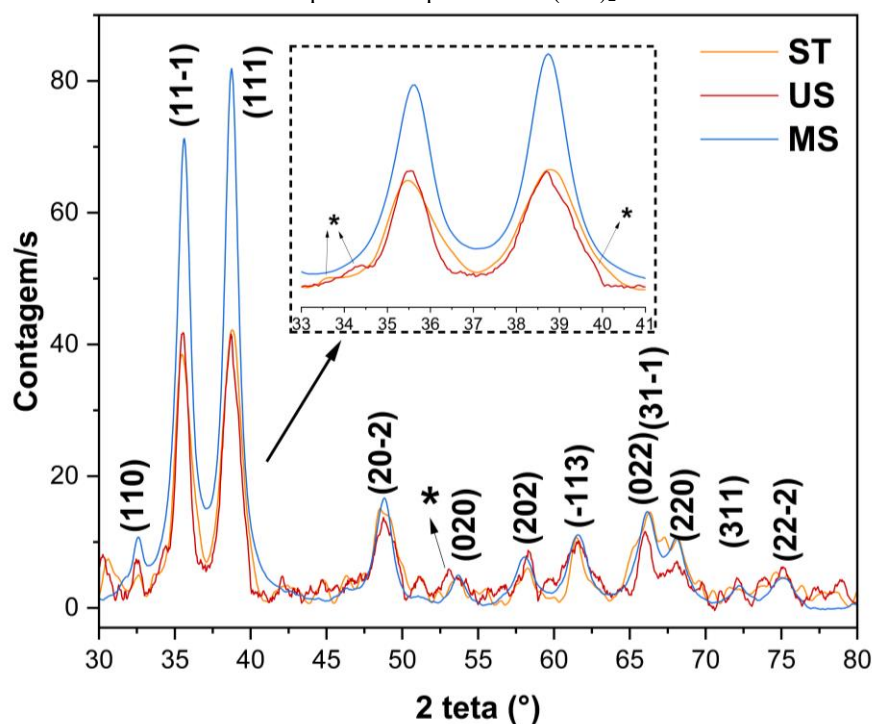


Figura 3.5 – Padrões de DRX das amostras sintetizadas sob agitação mecânica (MS), estacionária (ST) e banho de ultrassom (US). O detalhe representa uma área ampliada na região de 34 – 40°. Asteriscos (*) representam picos de Cu(OH)₂.



A Figura 3.5 mostra os difratogramas das amostras ST, MS e US. Notavelmente, a amostra MS exibiu um difratograma de qualidade superior aos demais, sendo por isso utilizada como base para a identificação qualitativa das fases cristalinas. Embora as três amostras apresentem perfis difratométricos semelhantes, observa-se variação na intensidade relativa dos picos, associada às diferenças no método de síntese.

Os difratogramas da amostra MS exibem picos proeminentes em $32,6^\circ$, $35,6^\circ$, $38,7^\circ$, $48,8^\circ$, $53,7^\circ$, $58,0^\circ$, $61,6^\circ$, $66,2^\circ$, $68,0^\circ$, $72,2^\circ$ e $75,1^\circ$, atribuídos aos planos (110), (11-1), (111), (20-2), (020), (202), (-113), (022), (220), (311) e (22-2), respectivamente, confirmando a formação predominante da fase monoclinica CuO (JCPDS 48-1548).^[103]

Adicionalmente, reflexões de menor intensidade podem ser associadas ao Cu₂O cúbico (PDF/JCPDS 05-0667), caracterizado principalmente pelos planos (111), (200) e (220), bem como ao Cu metálico (JCPDS 04-0836), evidenciado pelos planos (111), (200) e (220), respectivamente em aproximadamente $43,3^\circ$, $50,4^\circ$ e $74,1^\circ$, indicando a presença residual dessas fases nas amostras.

Embora os difratogramas apresentem contagens relativamente baixas e fundo elevado, tal comportamento é compatível com a natureza nanométrica e parcialmente desordenada dos materiais sintetizados. Ainda assim, a comparação direta com os padrões PDF/JCPDS apresentados na Figura 3.4 permite a identificação confiável das principais fases cristalinas.

Na amostra US, observam-se reflexões adicionais de baixa intensidade em aproximadamente $34,3^\circ$, $39,7^\circ$ e $53,2^\circ$ que podem ser atribuídos aos planos (020), (301) e (321) do Cu(OH)₂ ortorrômbico, respectivamente (JCPDS 13-0420).^[103] Ressalta-se que essas reflexões apresentam baixa intensidade relativa e estão parcialmente sobrepostas aos picos do CuO, sendo, portanto, atribuídas a fases secundárias presentes em pequenas proporções.

A menor razão sinal-ruído observada na amostra ST dificulta a identificação inequívoca de fases cristalinas de baixa intensidade, limitando a detecção de possíveis espécies minoritárias.

Para estimar o tamanho médio de cristalito, empregou-se a equação de Scherrer com fator $k = 0,9$, considerando-se a média dos valores de FWHM obtidos a partir dos picos mais intensos, correspondentes aos planos (11-1) e (111), localizados em aproximadamente $35,6^\circ$ e $38,7^\circ$, respectivamente. Os tamanhos médios de cristalito estimados para as amostras ST, MS e US foram de 8,7, 9,5 e 11,3 nm, respectivamente.

Ressalta-se que esses valores devem ser interpretados como parâmetro comparativo entre as condições de síntese, uma vez que a morfologia anisotrópica do tipo acicular (formato de agulha) observada nas nanopartículas pode introduzir

incertezas sistemáticas na determinação absoluta do tamanho dos domínios cristalinos coerentes.

Os planos (020) e (301), associados ao $\text{Cu}(\text{OH})_2$, apresentam sobreposição com os picos utilizados no cálculo do tamanho de cristalito, o que pode contribuir para os valores ligeiramente maiores observados na amostra US.

De forma geral, a análise conjunta dos difratogramas experimentais e dos padrões PDF/JCPDS indica que o CuO constitui a fase cristalina predominante em todas as amostras, enquanto Cu_2O , Cu metálico e $\text{Cu}(\text{OH})_2$ aparecem apenas como fases secundárias em pequenas proporções.

A investigação da composição superficial da amostra foi feita por XPS. A Figura 3.6 apresenta o *survey* e a Figura 3.7 os espectros $\text{C } 1s$ de alta resolução comparando amostras ST, MS e US. Os espectros *survey* mostram que as superfícies da amostra são relativamente limpas e contêm picos esperados para oxi/hidróxidos de cobre.

A quantificação relativa dos elementos em superfície (inserção, Figura 3.6, Tabela 3) mostra que a quantidade de Cu na superfície foi de aproximadamente 30% para todas as amostras, exceto para a amostra MS, que apresenta apenas ~22%. Essa amostra também exibiu maior proporção de carbono contaminante adsorvido (~45%) em comparação com as amostras de US (28,2%) e ST (30,0%).

A presença de carbono superficial é um aspecto relevante no estudo de materiais eletrocatalíticos, pois concentrações elevadas podem bloquear sítios ativos e comprometer a atividade eletroquímica. Nos espectros de alta resolução de $\text{C } 1s$ (Figura 3.7), esse carbono foi deconvoluído em quatro componentes, com energias de ligação em 284,8, 285,9, 287,3 e 289,6 eV, atribuídos às ligações C-C (ou C-H), C-OH, C=O e O-C=O, respectivamente.^[104,105]

Observou-se que as três amostras apresentaram perfis semelhantes em termos de espécies de carbono, variando apenas nas proporções relativas, conforme mostra a Tabela 3. Para compensar os efeitos de carga, o pico referente à ligação C-C foi fixado em 284,8 eV durante o ajuste dos espectros.

Figura 3.6 – Espectros *survey* de XPS com os dados de quantificação.

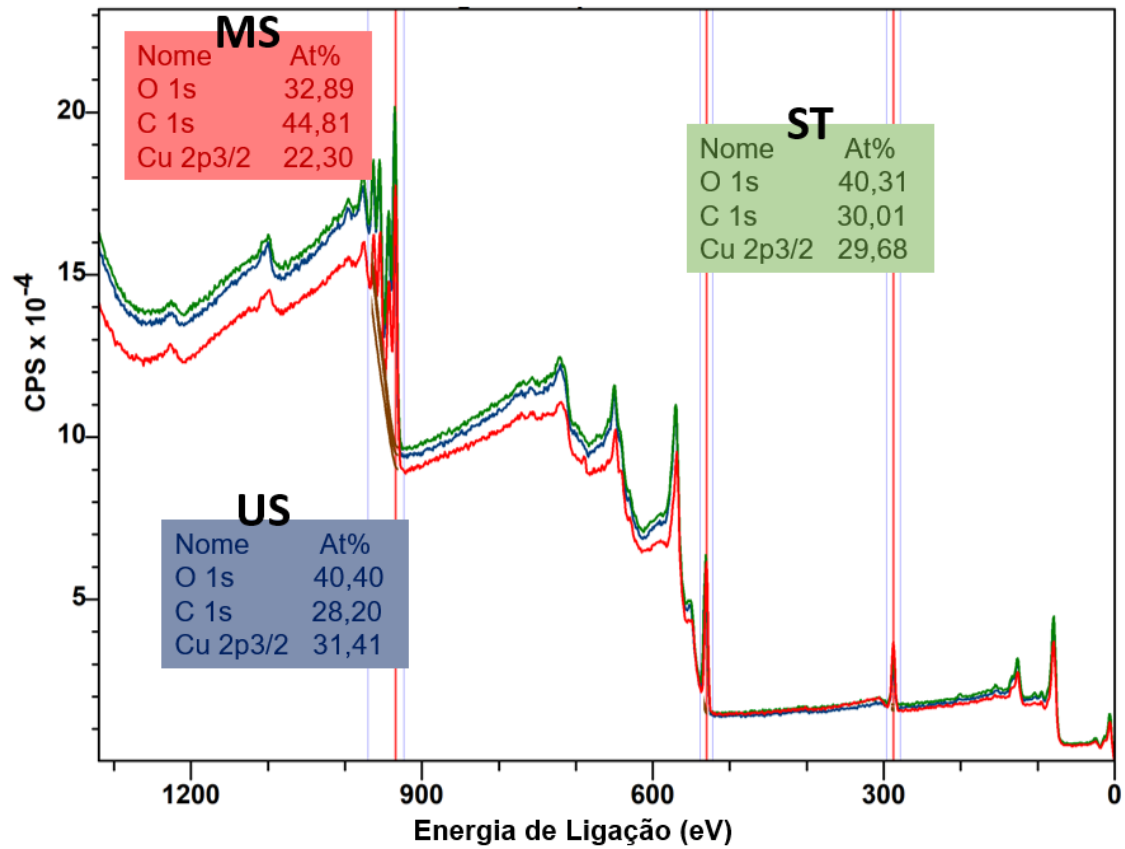


Figura 3.7 – Espectros de alta resolução C 1s das amostras MS, ST e US, e os respectivos parâmetros de ajuste de componentes.

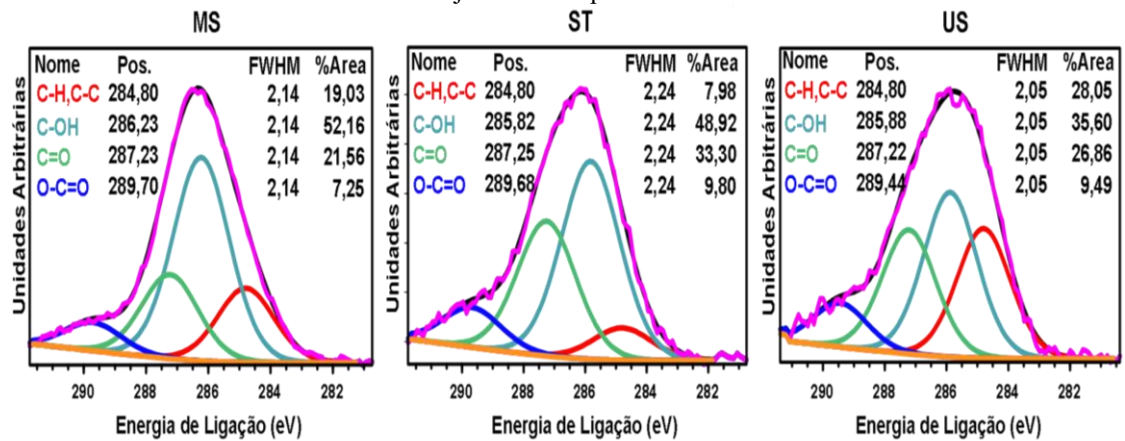
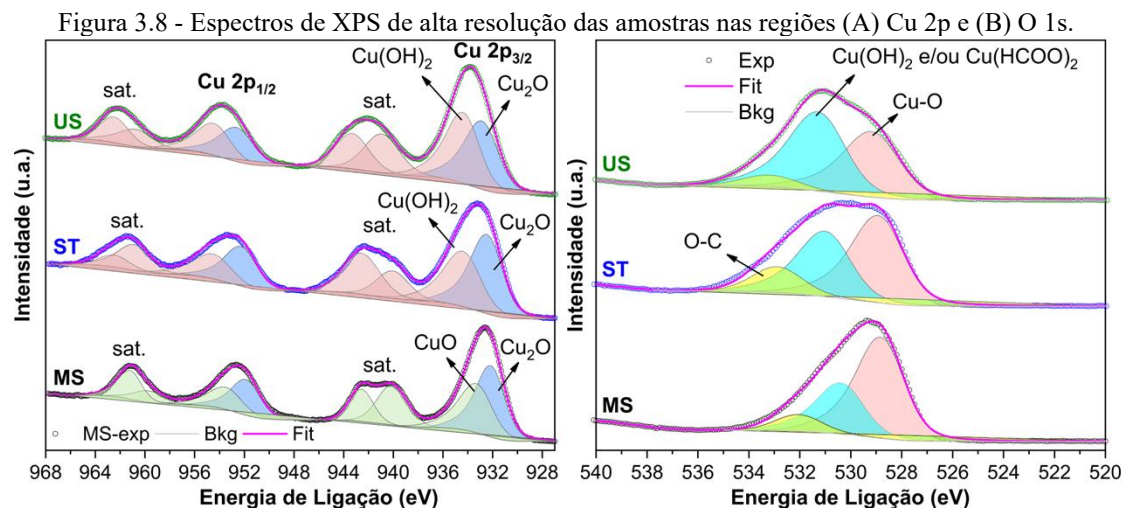


Tabela 3 – Parâmetros do componente XPS conforme obtidos pelos melhores ajustes dos espectros de alta resolução C 1s, Cu 2p e O 1s. O total (*) representa o conteúdo na superfície do elemento obtido usando os espectros *survey*.

Amostra	Região	Componente	Energia de ligação (eV)	FWHM (eV)	Área (%)	Total* (%)
MS	C 1s	C–C, C–H	284,8	2,1	19,0	44,8
		C–OH	286,2		52,2	
		C=O	287,2		21,6	
		O–C=O	289,7		7,2	
	O 1s	O–Cu	528,7	2,1	60,2	32,9
		(OH) ₂ [–] , (CHOO) ₂ [–]	530,3		30,4	
		O–C	532,0		9,4	
	Cu 2p _{3/2}	Cu ₂ O	932,0	2,6	55,9	22,3
		CuO	953,4	3,0	44,1	
ST	C 1s	C–C, C–H	284,8	2,2	8,0	30,0
		C–OH	285,8		48,9	
		C=O	287,3		33,3	
		O–C=O	289,7		9,8	
	O 1s	O–Cu	528,8	2,3	49,3	40,3
		(OH) ₂ [–] , (CHOO) ₂ [–]	530,9		37,0	
		O–C	532,9		13,7	
	Cu 2p _{3/2}	Cu ₂ O	932,3	2,9	55,5	29,7
		Cu(OH) ₂	954,4	3,4	44,5	
US	C 1s	C–C, C–H	284,8	2,1	28,0	28,2
		C–OH	285,9		35,6	
		C=O	287,2		26,9	
		O–C=O	289,4		9,5	
	O 1s	O–Cu	529,1	2,5	42,1	40,4
		(OH) ₂ [–] , (CHOO) ₂ [–]	531,2		50,9	
		O–C	533,2		7,0	
	Cu 2p _{3/2}	Cu ₂ O	932,7	3,1	49,0	31,4
		Cu (OH) ₂	954,3	3,1	51,0	

A Figura 3.8 mostra os espectros de XPS da região Cu 2p das amostras estudadas. Foram considerados pelo menos dois estados de oxidação do Cu para um ajuste razoável. Nas amostras MS e ST foi possível identificar picos satélites característicos do CuO e Cu(OH)₂, respectivamente. Desta forma, o modelo de ajuste espectral foi realizando considerando uma mistura de contribuições de Cu¹⁺ e Cu²⁺, de modo a representar adequadamente os estados de oxidação presentes. Os resultados da quantificação (Tabela 3) mostram que os picos de Cu 2p_{3/2} em 932,0 e 933,2 eV confirmam a formação respectiva de Cu₂O (55,9%) e CuO (44,1%) na amostra MS.^[106,107] Por outro lado, os picos em 932,4 e 934,3 eV confirmam a formação de Cu₂O (55,5%) e Cu(OH)₂ (44,5%) na amostra ST.^[107,108] Curiosamente, as amostras US apresentaram contribuições semelhantes às da amostra ST, com picos de Cu 2p_{3/2} em 932,8 e 934,3 eV, confirmando a formação de Cu₂O (49,0%) e Cu(OH)₂ (51,0%).^[108]

Os ajustes de espectros de Cu 2p resultaram em valores maiores de FWHM para Cu(OH)₂, corroborando informação sugerida na literatura.^[108]



A análise da região O1s corrobora a suposição das contribuições das espécies de cobre. Os melhores ajustes para O1s foram obtidos considerando três picos com valores FWHM restritos (Figura 3.8). É importante notar que as amostras apresentam características de O1s completamente diferentes que ajudaram a desvendar a contribuição da superfície. Todos os espectros apresentaram um pico na região de alta energia de ligação 532-533 eV, com centros ligeiramente diferentes, que pode ser atribuído à O-C ou água de superfície.^[109] Embora a presença de água não possa ser descartada, esse pico está de acordo com a presença de carbono (ou hidrocarbonetos) observada na região C1s. Embora a rota sintética envolva a oxidação parcial do metanol em meio básico, com formação de aldeído (Equação 2.2), é improvável que o carbono observado na análise de XPS seja decorrente de formaldeído remanescente do processo, uma vez que as amostras foram secas a 40 °C, temperatura muito superior à temperatura de ebulição do formaldeído (-19 °C). Assim, o sinal em C 1s é mais consistentemente atribuído a carbono adventício e/ou espécies orgânicas adsorvidas na superfície (hidrocarbonetos e grupos O-C).

Na análise do pico de O1s, o sinal de O-C contribui com 7% para a amostra dos US, contrastando com 9% e aproximadamente 13% para as amostras MS e ST, respectivamente. Além disso, os espectros de O 1s exibem um pico de O-Cu em 528,7, 528,8 e 529,0 eV para amostras de MS, ST e US, ressaltando a presença de formações de óxido de Cu²⁺ e/ou Cu¹⁺.^[107,108]

A quantificação do pico de O-Cu exhibe variações notáveis entre as amostras, respondendo por 60,2%, 49,3% e 42,1% do conteúdo total de oxigênio da superfície para amostras de MS, ST e US, respectivamente. Essa tendência está em concordância com as observações dos espectros na região de Cu 2p, nas quais níveis elevados de hidróxido são antecipados para a amostra US, que apresenta maior contribuição de $\text{Cu}(\text{OH})_2$ (51%) em comparação às amostras ST e MS. Consequentemente, à medida que os hidróxidos se formam, a contribuição do pico de O-Cu diminui (Tabela 3).

Para obtenção de um ajuste abrangente para os espectros de O 1s, um terceiro pico com uma energia de ligação na faixa de 530,3 – 531,2 eV foi empregado. Atribuindo um terceiro pico com a energia de ligação na faixa supracitada, a análise se torna mais refinada, fornecendo uma compreensão mais detalhada das espécies de oxigênio presentes nas amostras. Picos nessa região são esperados para $\text{Cu}(\text{OH})_2$ e $\text{Cu}(\text{HCOO})_2$,^[104] uma vez que a análise anterior de Cu 2p e C 1s mostra que ambas as contribuições podem estar presentes na composição da superfície da amostra. Para a amostra MS, como a análise de Cu 2p não sugere hidróxido de cobre, o pico de O 1s em 530,3 eV (30,4%) é assumido como proveniente de $\text{Cu}(\text{HCOO})_2$. Por outro lado, esse pico muda positivamente para 530,9 eV (37,0%) para a amostra ST, aumentando relativamente em intensidade. Como o conteúdo total de carbono dessas amostras é menor do que o da amostra MS, assumimos agora que esse pico vem da formação de $\text{Cu}(\text{OH})_2$ convoluído para algum conteúdo de $\text{Cu}(\text{HCOO})_2$. Esta conjectura é razoável, pois esta amostra apresenta hidróxido de cobre em vez de óxido de cobre na região de Cu 2p. Para a amostra US, esse pico é encontrado em 531,2 eV (50,9%), que agora é a contribuição majoritária de oxigênio devido à maior formação de $\text{Cu}(\text{OH})_2$, como também encontrado na região Cu 2p.

Em resumo, a análise por XPS mostra que a superfície da amostra preparada sob agitação magnética contém uma mistura de CuO e Cu_2O e altos níveis de carbono superficial (44,8%), compatível com carbono adventício/espécies orgânicas adsorvidas, e com contribuição atribuível a espécies do tipo $\text{Cu}(\text{HCOO})_2$, em concordância com C 1s e O 1s. A amostra preparada sob condições estacionárias resultou na formação de $\text{Cu}(\text{OH})_2$ e Cu_2O , como observado para a amostra sob agitação ultrassônica. Por outro lado, a amostra US mostrou menos contaminação de superfície de carbono e mais espécies de $\text{Cu}(\text{OH})_2$, como mostrado nos espectros de O 1s e Cu 2p.

Após a compreensão da composição da superfície das NPs de Cu, procedeu-se à análise da porosidade dos materiais. A Figura 3.9 mostra as isotermas de adsorção-desorção de Ar e a distribuição do tamanho dos poros para os três materiais. Os perfis das isotermas são do tipo III, sugerindo que a adsorção ocorre em multicamadas, sem a formação de uma monocamada inicial completa de Ar, típica de materiais mesoporosos (Figura 3.9A).

A distribuição do tamanho de poros para as amostras de Cu preparadas por banho ultrassônico e por agitação magnética revela maior volume de poros por unidade de massa no intervalo de 1 e 10 nm, em comparação à amostra sintetizada de forma estacionária (Figura 3.9B).

Os parâmetros de porosidade estão resumidos na Tabela 4. A síntese estacionária resultou na maior área superficial específica total (S_{BET}) de $74 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, enquanto os outros materiais apresentaram valores de $70 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. No entanto, a área superficial específica externa (S_{ext}) da amostra estacionária foi a mais baixa, correspondendo a $47 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, ao passo que as NPs de Cu produzidas em banho ultrassônico e sob agitação magnética apresentaram 61 e $60 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, respectivamente.

Essa diferença sugere que, embora a amostra estacionária tenha maior área total, a acessibilidade de sítios ativos superficiais é mais favorecida nas amostras US e MS, o que potencialmente contribui para melhor desempenho eletroquímico. Os volumes dos micros (V_{micro}) e meso (V_{meso}) poros são semelhantes entre as amostras, levando a volumes de poros (VP) semelhantes.

Figura 3.9 – (A) Isotermas de adsorção-dessorção de Ar e (B) distribuição do tamanho dos poros para nanopartículas de Cu sintetizadas em condições estacionárias (ST), banho ultrassônico (US) e agitação magnética, conforme indicado na figura.

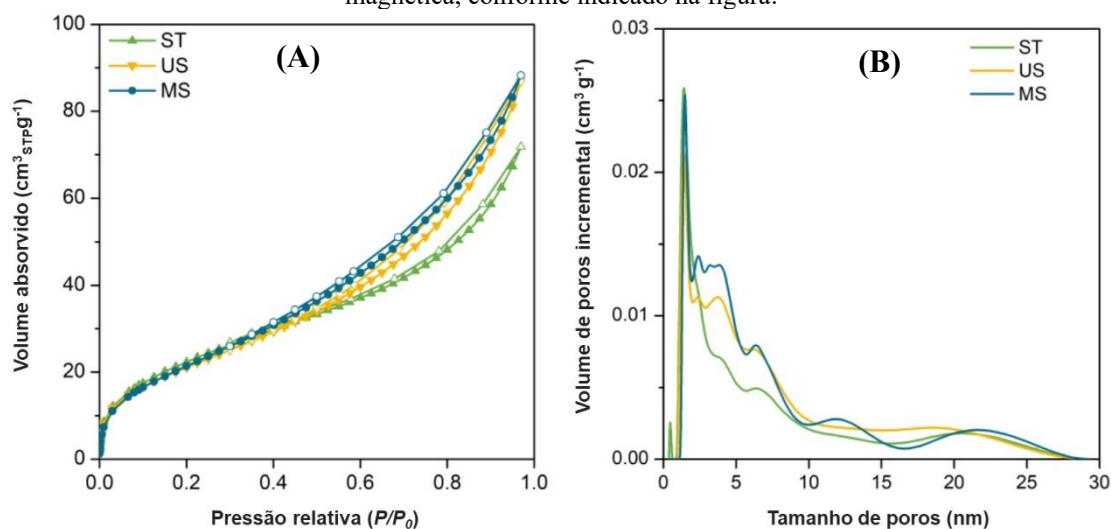


Tabela 4 – Propriedades porosas obtidas a partir das isotermas de adsorção-dessorção de Ar para NPs de Cu sintetizadas em condições estacionárias (ST), banho ultrassônico (US) e agitação magnética (MS).

	$S_{BET} / m^2 g^{-1}$	$S_{ext} / m^2 g^{-1}$	$V_{micro} / cm^3 g^{-1}$	$V_{meso}^a / cm^3 g^{-1}$	$V_P / cm^3 g^{-1}$
ST	74	47	0,03	0,08	0,11
US	70	61	0,03	0,10	0,13
MS	70	60	0,03	0,11	0,14

^avolume de mesoporos com tamanho de poro entre 2 e 30 nm

^bvolume de poros determinado no ponto de saturação

Em resumo, os materiais têm porosidades variadas, mas morfologias semelhantes. Como a amostra ST tem a menor área de superfície específica externa, é esperado que exiba atividade eletroquímica mais limitada. As principais diferenças entre as NPs residem na composição química superficial e na cristalografia. De acordo com os resultados de DRX, as NPs de Cu produzidas em banho ultrassônico têm o maior tamanho médio de cristalito (11,3 nm) e a maior quantidade de $Cu(OH)_2$, em comparação às demais amostras. Os resultados de XPS confirmam que a amostra US contém mais Cu_2O , maior contribuição de $Cu(OH)_2$ e menor contaminação por carbono em sua superfície em relação às outras amostras.

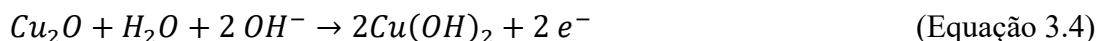
3.2. Medidas em meia-célula

As NPs de Cu foram imobilizadas em um eletrodo de carbono vítreo e investigadas em meias-células para avaliar os parâmetros eletrocatalíticos. Os

complexos fenômenos de superfície do Cu em meios alcalinos dificultam correlacionar diretamente a eletro-oxidação do orgânico com o estado dos sítios ativos, pois ocorrem simultaneamente. A Figura 3.10A mostra o perfil eletroquímico das NPs de Cu em meio alcalino.

A varredura de potencial foi iniciada em valores mais negativos, seguindo inicialmente no sentido anódico até o potencial máximo estabelecido. Após atingir o potencial de inversão, a varredura foi revertida no sentido catódico. As setas indicadas na Figura 3.10B representam o sentido da varredura. Dessa forma, os picos observados no primeiro trecho correspondem a processos de oxidação das espécies superficiais de cobre, enquanto os sinais observados no retorno estão associados à redução parcial das espécies previamente formadas.

Os picos (i-iv) são característicos da mudança do estado de oxidação do Cu, que é mais bem definido para as NPs sintetizadas por agitação. O pico (i) é uma consequência da formação de CuOH, conforme descrito nas Equações 3.1 e 3.2.^[110] O pico (ii) é atribuído às transições Cu/Cu^I e Cu^I/Cu^{II},^[111] detalhadas nas Equações 3.3-3.5.^[111] O pico (iii) se deve à formação de espécies solúveis (Equação 3.6), paralela à reação química descrita na Equação 3.7.^[110] A formação de Cu^{III} (Cu₂O₃) devido aos produtos do pico anterior leva ao pico (iv), conforme descrito nas Equações 3.8 e 3.9.^[112] Na varredura catódica (no sentido negativo de potenciais), um pico aparece em ~0,5 V devido à redução parcial de Cu₂O₃. A maioria dos óxidos é irreversível; portanto, os picos catódicos em potenciais baixos não são observados.

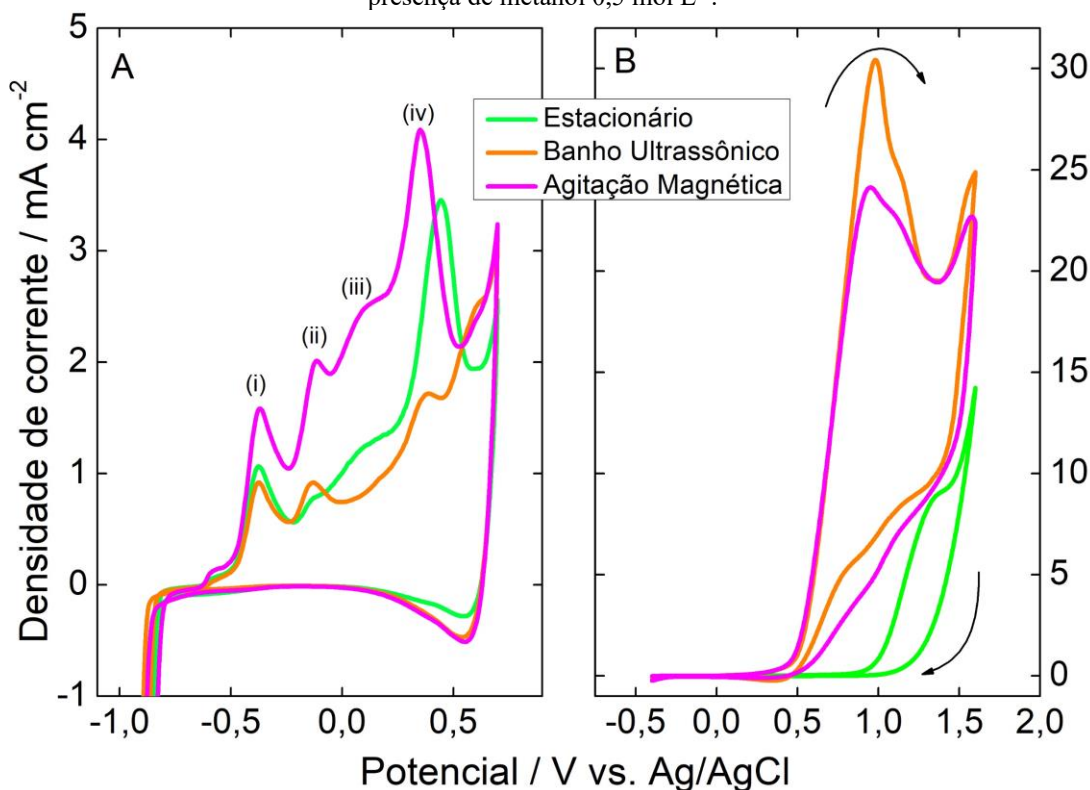




O potencial de início da eletro-oxidação do metanol em Cu sintetizado sob condições estacionárias é de 0,85 V, que é deslocado para 0,4 V para os materiais produzidos sob condições convectivas – obtido pela derivada do voltamograma.^[79,80] A densidade de corrente também é 2-3 vezes aumentada para essas NPs, e aquelas sintetizadas em banho ultrassônico revelaram os maiores valores, atingindo 30,4 mA cm⁻² (Figura 3.10B). O pico anódico em 0,97 V com um ombro em 1,1 V está ausente apenas para as NPs de Cu produzidas estacionariamente.

O ponto principal é que os óxidos não são deletérios para a reação de eletro-oxidação do metanol. Observa-se que o aumento da densidade de corrente em torno de 0,9 V (Figura 3.10B) ocorre na mesma faixa de potenciais em que se verifica a formação de espécies de Cu(III), associadas ao pico (iv) na voltametria em KOH e frequentemente atribuídas ao Cu₂O₃ (Figura 3.10A). Essa coincidência sugere uma possível participação dessas espécies no processo de eletro-oxidação do metanol. Entretanto, considerando que a amostra sintetizada em banho ultrassônico (US) apresenta menor contribuição relativa do pico (iv), mas exibe a maior atividade catalítica, os resultados indicam que o desempenho não depende exclusivamente da fração de Cu₂O₃. Assim, a resposta eletrocatalítica observada parece estar relacionada ao estado químico superficial global do material e ao possível efeito sinérgico entre diferentes espécies de cobre presentes na superfície, incluindo Cu(I), Cu(II) e Cu(III), que atuam de maneira dinâmica ao longo do processo de oxidação, com maior fração de Cu₂O e Cu(OH)₂ e menor contaminação de carbono, conforme resultados de XPS, além de maior quantidade de Cu(OH)₂, conforme resultados de DRX. Em potenciais mais elevados, o recobrimento progressivo da superfície por espécies altamente oxidadas pode favorecer a formação de uma camada passivante, limitando a disponibilidade de sítios ativos e comprometendo a cinética da reação, o que se reflete na diminuição da densidade de corrente observada.

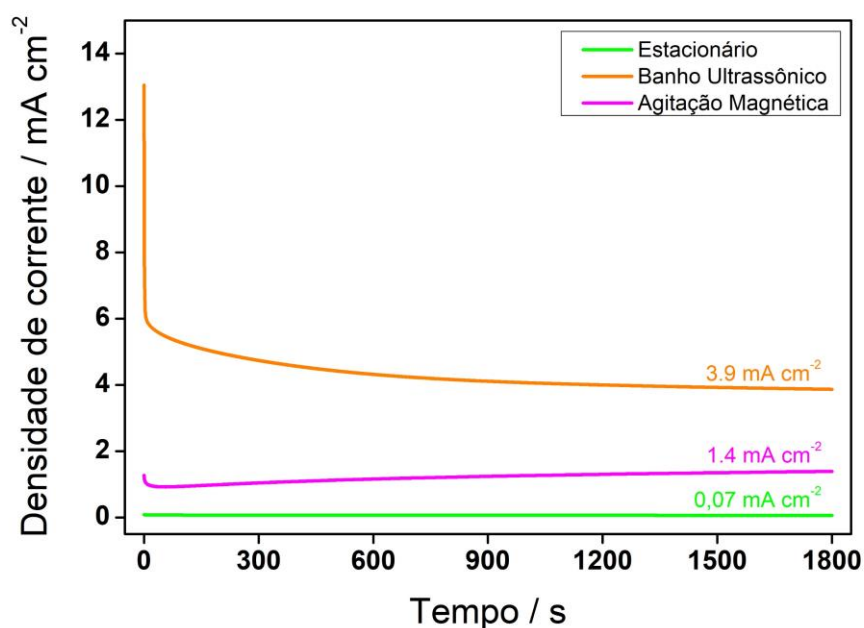
Figura 3.10 – Voltamogramas das NPs de Cu em KOH 0,1 mol L⁻¹ a 0,05 V s⁻¹ na (A) ausência e (B) presença de metanol 0,5 mol L⁻¹.



As NPs de Cu sintetizadas de forma estacionária (ST) não exibem correntes anódicas evidentes durante a varredura reversa (Figura 3.10B). Em contraste, as amostras preparadas em banho ultrassônico (US) e agitação magnética (MS) apresentaram dois picos anódicos discretos em aproximadamente 1,15 e 0,80 V, atribuídos à reativação da superfície após a redução parcial dos óxidos de cobre formados durante a varredura direta. Essa reativação promove correntes anódicas bem definidas em ambos os sentidos da varredura, comportamento semelhante ao descrito para catalisadores à base de Pt empregados na oxidação de diferentes álcoois.^[113]

As NPs de Cu também foram submetidas à cronoamperometria a 0,6 V, conforme mostrado na Figura 3.11. Os resultados potencioestáticos corroboram os potenciodinâmicos, sugerindo que as NPs de Cu produzidas em US são as mais ativas, enquanto as sintetizadas em ST são as menos ativas. A Figura 3.11 mostra que a densidade de corrente pseudoestacionária para as NPs produzidas em banho de ultrassom é ~55 vezes maior do que a sintetizada convencionalmente. Neste ponto, é evidente que os materiais exibem eletrocatalise diferente para metanol.

Figura 3.11 – Cronoamperogramas das NPs de Cu em KOH 0,1 mol L⁻¹ a 0,05 V s⁻¹ por 1800 s a 0,6 V vs. Ag/AgCl.



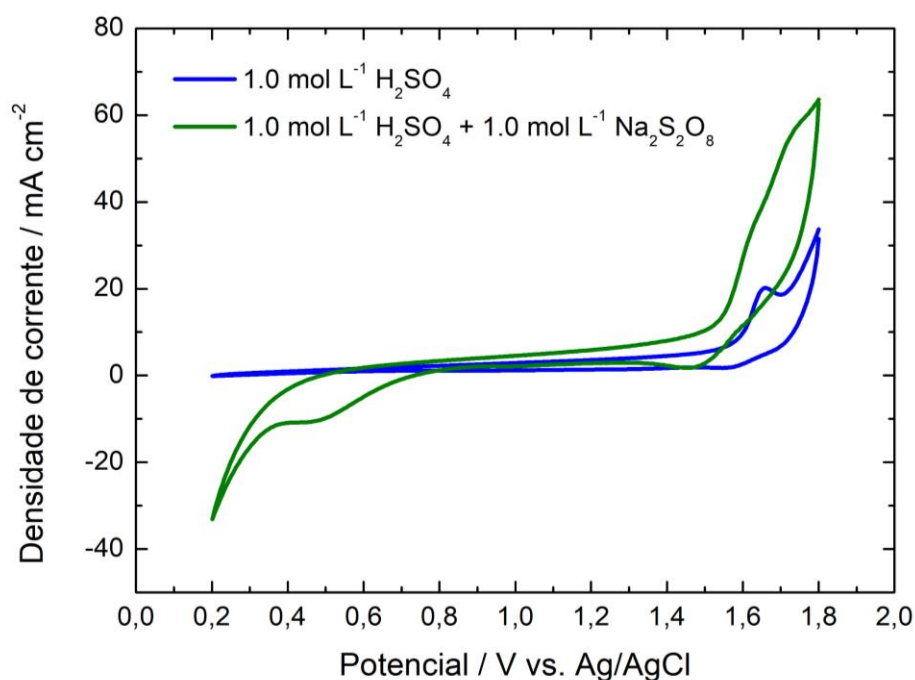
Como a morfologia é semelhante, as variáveis cristalografia e a composição química da superfície se tornam essenciais para racionalizar esses resultados. Em comparação com as outras amostras, a amostra US inicialmente tinha uma concentração maior de Cu(OH)_2 em superfície, o que poderia influenciar as reações que seguem o modelo de Langmuir-Hinshelwood entre Cu(OH) e adsorbatos (ex.: Cu -adsorbatos, como Cu-CO). Essa característica é esperada em baixo potencial, como 0,6 V experimentado nas cronoamperometrias (Figura 3.11). Em potenciais mais elevados, os sítios ativos da amostra US tornam-se mais acessíveis devido à sua superfície inicial mais limpa,^[114] com menor teor de carbono adsorvido e maior área superficial externa. Essa condição favorece uma interação mais eficiente com o eletrólito e acelera as reações de oxidação do metanol.

Nessas condições, ocorre adsorção dissociativa, processo no qual a molécula de metanol se decompõe em espécies intermediárias (como CO_{ads} e OH_{ads}) diretamente na superfície catalítica. A disponibilidade desses sítios ativos reduz barreiras energéticas e aumenta a taxa de reação, o que explica as densidades de corrente significativamente maiores observadas para a amostra US, tanto nas cronoamperometrias (Figura 3.11) quanto nos voltamogramas em potenciais acima de 0,6 V (Figura 3.10).

Além das reações anódicas, a semirreação catódica foi avaliada separadamente em configuração de meia-célula por meio de voltametria cíclica, conforme apresentado

na Figura 3.12. Os voltamogramas do eletrodo de *Carbon Paper*[®] puro em meio ácido (H_2SO_4 $1,0 \text{ mol L}^{-1}$), na presença e na ausência de persulfato de sódio, evidenciam o comportamento eletroquímico associado à eletrorredução do oxidante. A adição de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ ao eletrólito resulta no surgimento de correntes catódicas adicionais em potenciais elevados, confirmando que o *Carbon Paper*[®] livre de metal é eletroquimicamente ativo para a redução do persulfato. Esses resultados caracterizam a semirreação catódica de forma isolada e complementam a análise das medidas de meia-célula, fornecendo a base eletroquímica necessária para a posterior integração das semirreações na célula a combustível microfluídica.

Figura 3.12 - Voltamogramas cíclicos de *Carbon Paper*[®] puro em $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ de H_2SO_4 a $0,05 \text{ V s}^{-1}$ na presença e ausência de $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$.



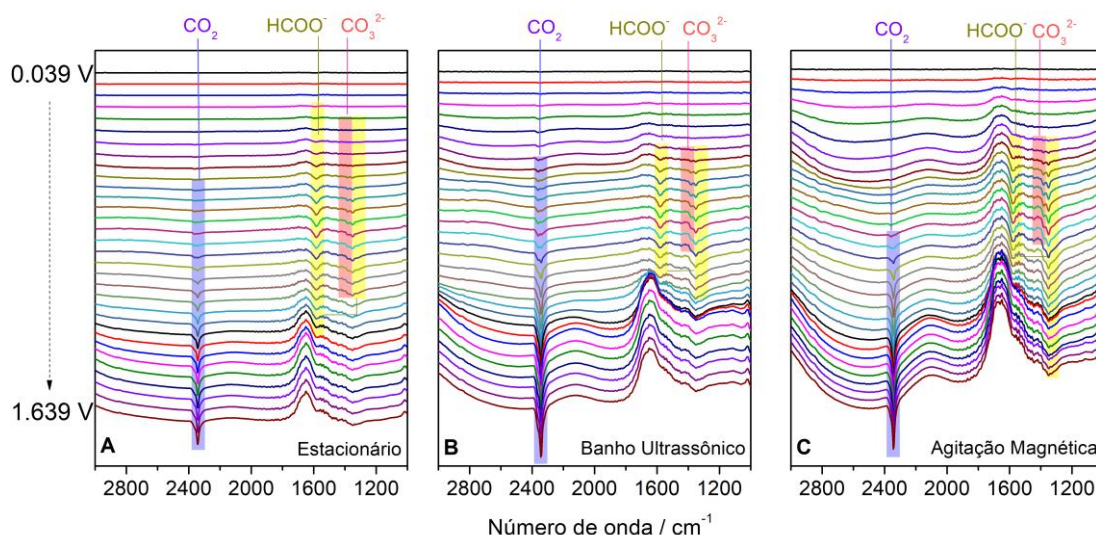
Embora as medidas de meia-célula permitam avaliar a atividade eletrocatalítica e os potenciais característicos das semirreações, elas não fornecem informações diretas sobre as espécies formadas durante a eletro-oxidação do metanol. Nesse contexto, técnicas espectroeletroquímicas *in situ* foram empregadas para elucidar as rotas reacionais e os produtos formados na superfície dos catalisadores de Cu.

3.3. Resultados de medidas espectroeletróquímicas

A Figura 3.13 mostra os espectros de FTIR *in situ* coletados durante a eletro-oxidação de metanol sobre as NPs de Cu. A principal característica é a produção de CO_2 , HCOO^- e CO_3^{2-} a partir de metanol na presença dos três tipos de NPs. Em relação ao monitoramento da produção e consumo dessas espécies em função do potencial aplicado, a sobreposição parcial das bandas dificulta a separação adequada e integração das bandas. Portanto, comparamos as alturas de banda em vez de áreas de banda.

A intensidade de cada banda foi determinada a partir da altura máxima do pico em relação a uma linha de base local (*baseline*), traçada individualmente para cada banda analisada. Considerando que os espectros apresentam variações de fundo ao longo do potencial aplicado, a linha de base foi definida por interpolação linear entre os pontos adjacentes à banda de interesse, minimizando a influência da curvatura do background. Dessa forma, a altura foi obtida como a diferença entre o máximo da absorbância e a linha de base correspondente, permitindo a comparação consistente entre os espectros registrados sob diferentes potenciais.

Figura 3.13 – Espectros de FTIR *in situ* dos catalisadores de Cu sintetizados de forma (A) estacionária, (B) sob agitação de banho ultrassônico e (C) sob agitação magnética. Todos os espectros foram coletados de 0,039 a 1,639 V vs. Ag/AgCl a 1 mV s^{-1} em $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de metanol + $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de KOH livre de O_2 .

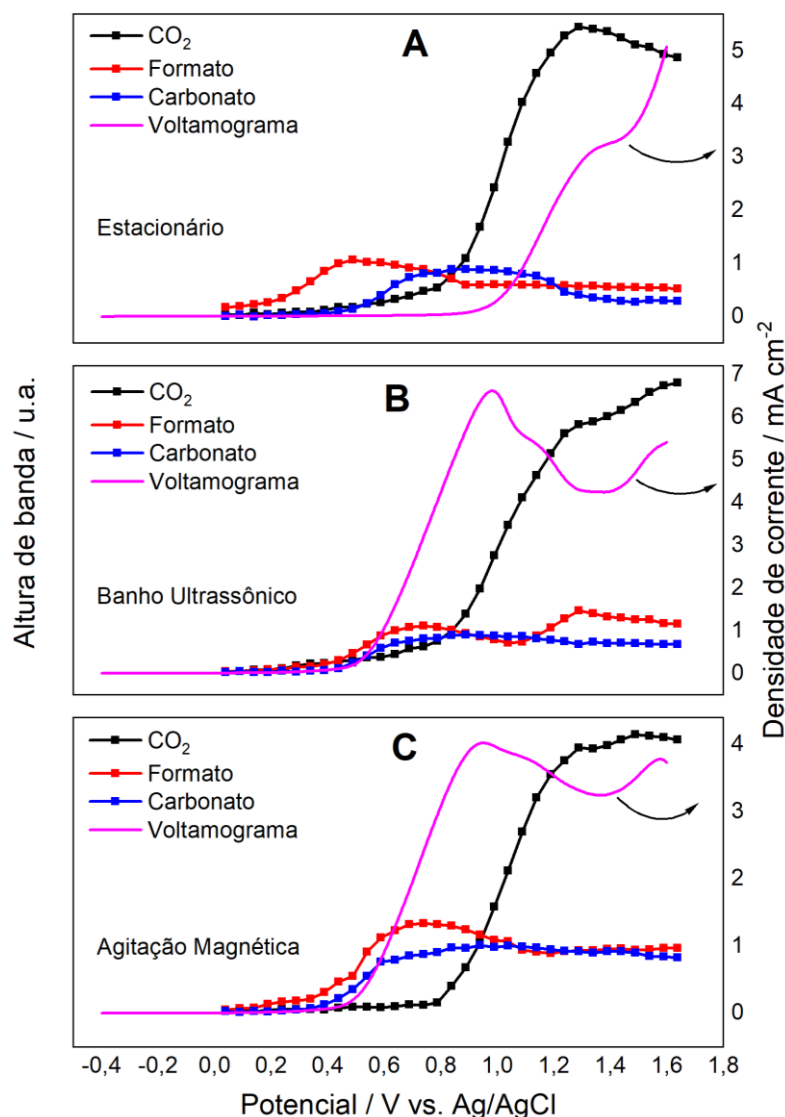


Pela análise da Figura 3.13 é possível observar a ausência de bandas de CO, dentro do limite de detecção do FTIR *in situ*, isso sugere que o metanol é eletro-oxidado sobre Cu (e óxidos de Cu) para CO_3^{2-} sem produzir tal molécula, que envenena

catalisadores de metais nobres ao se ligar fortemente às suas superfícies.^[115] É importante notar que estamos trabalhando em meio alcalino, onde as bandas principais correspondem a formato (HCOO^-) – forma desprotonada do ácido fórmico – e a carbonato CO_3^{2-} . Dessa maneira, a banda de CO_2 só aparece posteriormente porque, na configuração de camada fina (estabelecida entre o eletrodo e a janela óptica), o consumo de OH^- acidifica a microrregião próxima ao eletrodo,^[116,117] deslocando o equilíbrio $\text{CO}_3^{2-} / \text{HCO}_3^- / \text{CO}_2$ em direção à formação de CO_2 em vez de CO_3^{2-} . Assim, a presença de CO_2 indica o ponto em que o pH local se aproxima de neutro ou mesmo ácido. Em síntese, a Figura 3.13 evidencia a rota: metanol $\rightarrow$ formato (HCOO^-) $\rightarrow$ carbonato CO_3^{2-} , com CO_2 surgindo por acidificação local na camada fina.^[116]

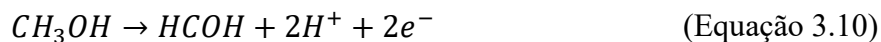
As alturas das bandas referentes a CO_2 , formato (HCOO^-) e carbonato (CO_3^{2-}) são apresentadas na Figura 3.14 para todos os catalisadores, juntamente com os voltamogramas correspondentes. Para todos os casos, as alturas de banda de CO_2 são sensivelmente maiores do que as outras, mas uma análise quantitativa não é viável, pois não foram estimados os coeficientes de extinção para os produtos. No entanto, como as condições ópticas são quase as mesmas para todos os experimentos, as alturas relativas para uma única espécie podem ser comparadas entre os catalisadores.

Figura 3.14 – Resultados da intensidade relativa das bandas de CO_2 , formato e carbonato da Figura 3.13, juntamente com os voltamogramas correspondentes, para os catalisadores de Cu sintetizados (A) de forma estacionária, (B) sob banho ultrassônico e (C) sob agitação magnética.



A análise detalhada da Figura 3.14 permite correlacionar diretamente a evolução espectral com o comportamento eletroquímico observado. A Figura 3.14A revela uma correlação específica entre o perfil voltamétrico e o sinal de CO_2 . Nota-se que o pH na camada fina se torna ácido – evidência sugerida pela detecção de CO_2 – quando as correntes elétricas ainda são muito baixas. Essa aparente inconsistência pode ser compreendida ao considerar que, em baixos potenciais, a eletro-oxidação do metanol tende a gerar formaldeído como intermediário. Nessa faixa de potencial, a adsorção de íons OH^- na superfície do eletrodo é pouco favorecida, o que limita a oxidação completa a CO_2 . Ainda assim, pequenas quantidades de CO_2 podem ser formadas localmente, acidificando a região próxima ao eletrodo antes mesmo do surgimento de correntes

significativas no voltamograma. Se for esse o caso, pode-se assumir a produção de formaldeído de acordo com o caminho mostrado na Equação 3.10.



Foi observado que, ao contrário de outras vias de oxidação, a produção de formaldeído envolve apenas a liberação de dois prótons e dois elétrons. Esses prótons podem, por sua vez, combinar-se com íons OH^- para gerar água (Equação 3.11).



Esta última etapa não envolve nenhuma reação de eletro-oxidação. Assim, assumindo que a formação de formaldeído é favorecida sobre Cu ST (Figura 3.14A), é possível explicar como o pH do eletrólito diminui antes que as taxas de transferência de elétrons atinjam seu máximo. Além disso, o formaldeído libera apenas 2 elétrons por molécula, o que justifica as baixas correntes observadas até 1 V. Assim, quando as vias de oxidação são aceleradas em altos potenciais, há poucos íons OH^- disponíveis e o CO_2 começa a ser produzido adiantadamente.

Contudo, as condições experimentais não permitiram diferenciar claramente as bandas associadas à formação de formaldeído. Isso se deve ao fato de que, na presença de metanol, o formaldeído reage formando metoxietanol (CH_3O-CH_2-OH) e oligômeros relacionados,^[118] cujas bandas espectrais se sobrepõem a outras já presentes nos espectros analisados. Além disso, mesmo que alguns sinais fossem detectados em regiões distintas, sua identificação seria improvável devido às baixas concentrações envolvidas.

Por outro lado, se o formaldeído não for gerado em quantidades significativas, como sugerem as Figuras 3.14B e 3.14C, o consumo de OH^- ocorre predominantemente pela formação de formato e carbonato, envolvendo a transferência de 4 e 6 elétrons, respectivamente. Nessa perspectiva, a exaustão de OH^- na camada fina só se verifica em potenciais mais elevados, quando essas vias de oxidação se tornam predominantes – o que é evidenciado pela produção tardia de CO_2 , em contraste com o que se observa na Figura 3.14A. Essa interpretação está em concordância com os resultados obtidos por voltametria cíclica e cronoamperometria (ver Figuras 3.10 e 3.11, respectivamente).

Todos os catalisadores avaliados apresentaram formação de formato e carbonato em torno de 0,4 V, com um pico de produção em aproximadamente 0,7 V. O

subsequente aumento na geração de CO_2 coincide com o consumo desses intermediários. Esse comportamento sugere que: (i) o formato pode atuar como um produto paralelo da eletro-oxidação do metanol ou (ii) como um intermediário reativo, passível de conversão em CO_3^{2-} . Como mencionado anteriormente, a formação de CO_2 ocorre após o surgimento do CO_3^{2-} , uma vez que exige uma modificação no pH da interface eletrodo-solução – uma condição verificada nos três casos analisados. No entanto, os perfis de produção e consumo dos compostos apresentam variações sutis quando se trata do cobre sintetizado em banho de ultrassom (Figura 3.13B).

Com base nessas observações, conclui-se que a eletro-oxidação do metanol no cobre obtido por banho ultrassônico (Figura 3.14B) passa por uma segunda etapa reacional. Nessa fase, observa-se uma nova geração de formato a partir de 1,0 V, a qual está associada a um aumento subsequente na produção de CO_2 .

Em potenciais elevados, o intenso consumo de OH^- provoca a acidificação da região interfacial, favorecendo a conversão do formato diretamente a CO_2 . Assim, a banda de formato aumenta até 1,2 V e, em seguida, diminui, concomitantemente com um novo incremento na intensidade da banda de CO_2 , conforme mostrado na Figura 3.14B. A transferência desse elétron adicional é provavelmente a razão para as maiores densidades de corrente observadas nas medidas de meia-célula, tornando o Cu sintetizado em banho sônico um ânodo promissor para μFC a metanol. Essa reação em etapas pode estar relacionada à composição superficial e/ou à cristalografia, associada à elevada área superficial, isto é, maior limpeza, presença de $\text{Cu}(\text{OH})_2$ e menor contaminação por carbono.

Um aspecto final em relação à análise FTIR é a ausência de CO como intermediário. O catalisador de Cu eletro-oxida metanol em alto potencial, onde o CO está ausente. Aqui são identificadas duas características relacionadas à adsorção. A ausência de CO é desejada, uma vez que a molécula inibe sítios ativos, mas valores altos de E_{onset} para a reação anódica são impraticáveis se forem maiores do que o E_{onset} da reação catódica. Contudo, o uso de uma μFC sem membrana permite o uso da configuração de meio misto, possibilitando o uso de catalisadores de Cu no ânodo. Portanto, acoplamos a eletro-oxidação do metanol sobre Cu/CP em meio alcalino à reação de redução de persulfato em CP livre de metal em meio ácido.

3.4. Medidas em célula a combustível microfluídica

Antes da montagem definitiva da μ FC com a configuração adequada, foi necessário assegurar regime hidrodinâmico laminar estável, condição indispensável para operação em configuração sem membrana. A arquitetura usada conduz a Re de aproximadamente 0,6 e 1,2 para vazões de 50 e 100 $\mu\text{L min}^{-1}$, respectivamente, conforme detalhado na Figura 3.15. Esses valores confirmam escoamento laminar no interior do microcanal, no qual a interface entre anólito e católito é governada predominantemente por difusão, e não por mistura convectiva.

Figura 3.15 – Cálculo do número de Reynolds (Re) para 50 e 100 $\mu\text{L min}^{-1}$ com base na densidade do fluido (ρ), velocidade média (U), diâmetro hidráulico (D_h) e viscosidade dinâmica. Além do cálculo hidrodinâmico, as dimensões da célula são apresentadas em (a-d).

Cálculo do número de Reynolds com base na densidade do fluido ($\rho = 997 \text{ kg m}^{-3}$), velocidade média ($U = Q/A$), diâmetro hidráulico (D_h) e viscosidade dinâmica ($\mu = 8,9 \cdot 10^{-4} \text{ kg m}^{-1} \text{ s}^{-1}$), onde A é a seção transversal do microcanal, dada pelo produto de sua largura (w) por sua altura (h).

$$Q = 50 \mu\text{L min}^{-1} = 8,33 \cdot 10^{-10} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$$

$$Q = 100 \mu\text{L min}^{-1} = 1,66 \cdot 10^{-9} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$$

$$A = w \times h = 0,003 \times 0,0002 = 6 \cdot 10^{-7} \text{ m}^2$$

$$D_h = \frac{2 \times w \times h}{(w + h)} = \frac{2 \times 0,003 \times 0,0002}{(0,003 + 0,0002)} = 3,75 \cdot 10^{-4} \text{ m}$$

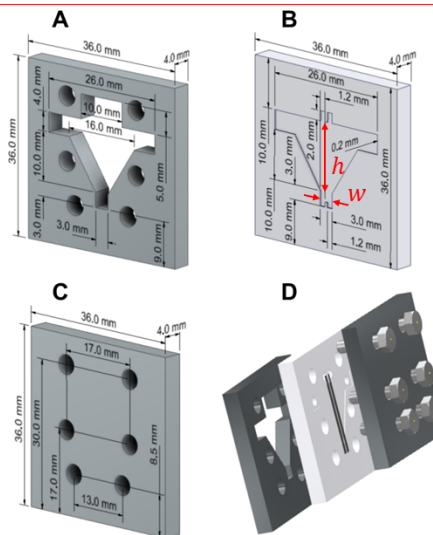
$$U_{50} = \frac{Q}{A} = \frac{8,33 \cdot 10^{-10}}{6 \cdot 10^{-7}} \rightarrow U_{50} = 1,388 \cdot 10^{-3} \text{ m s}^{-1}$$

$$U_{100} = \frac{Q}{A} = \frac{1,66 \cdot 10^{-9}}{6 \cdot 10^{-7}} \rightarrow U_{100} = 2,777 \cdot 10^{-3} \text{ m s}^{-1}$$

$$Re = \frac{\rho U D_h}{\mu}$$

$$Re_{50} = \frac{997 \times 1,388 \cdot 10^{-3} \times 3,75 \cdot 10^{-4}}{8,9 \cdot 10^{-4}} \rightarrow Re_{50} = 0,583$$

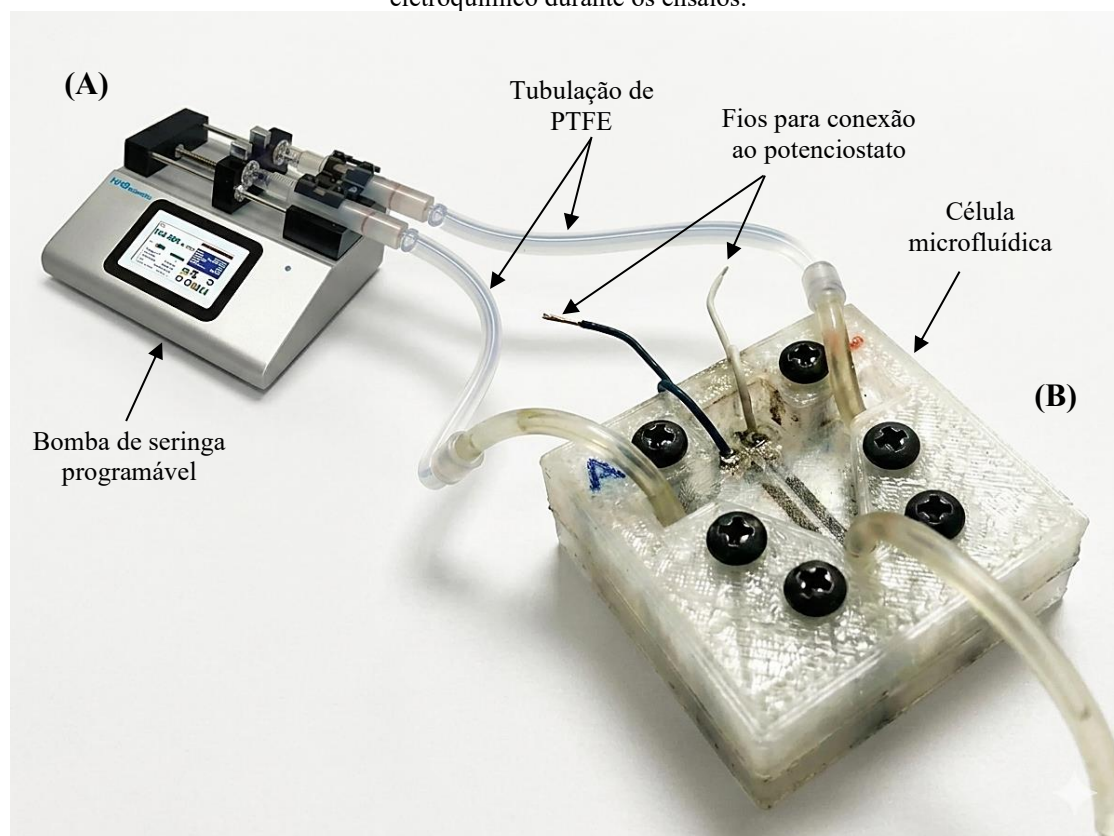
$$Re_{100} = \frac{997 \times 2,777 \cdot 10^{-3} \times 3,75 \cdot 10^{-4}}{8,9 \cdot 10^{-4}} \rightarrow Re_{100} = 1,167$$



As vazões foram impostas por meio de bomba de seringa programável, conforme ilustrado na Figura 3.16, garantindo alimentação contínua e controle volumétrico independente dos eletrólitos. As vazões de 50 e 100 $\mu\text{L min}^{-1}$ foram definidas como janela operacional do dispositivo com base em critérios hidrodinâmicos e estruturais. Ensaios preliminares mostraram que vazões inferiores a 50 $\mu\text{L min}^{-1}$ não produziam potencial de circuito aberto mensurável, devido à intensificação do *crossover* difusional. Por outro lado, vazões superiores a 100 $\mu\text{L min}^{-1}$ aumentavam a pressão interna do sistema, comprometendo a vedação e ocasionando vazamentos. Assim, a

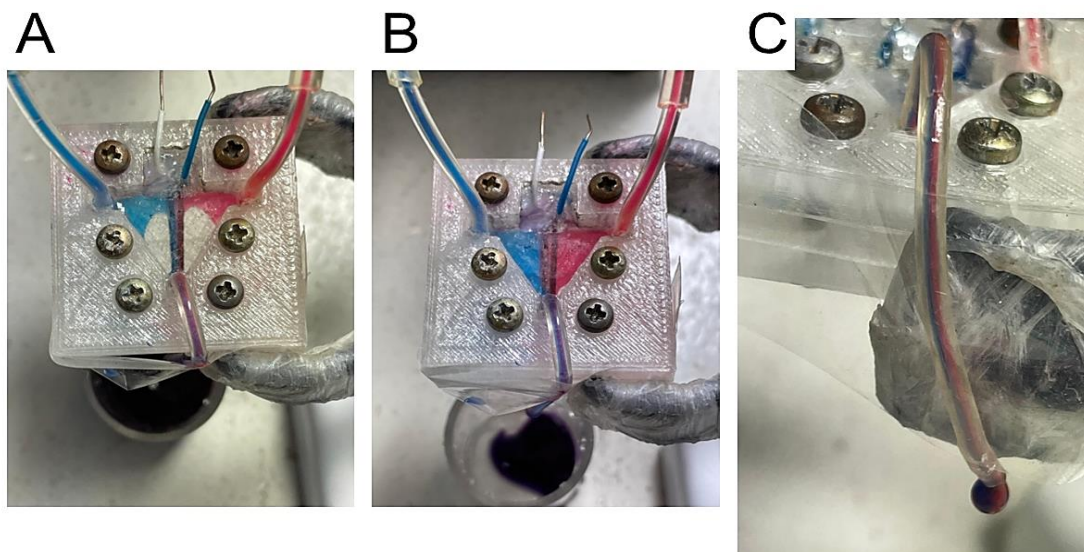
escolha considerou simultaneamente a manutenção do regime laminar ($Re < 2$), a estabilidade interfacial e as limitações mecânicas do dispositivo.

Figura 3.16 – Representação esquemática da montagem experimental da μFC operando sob controle de vazão. (A) Bomba de seringa programável utilizada para imposição das vazões de 50 e 100 $\mu L \text{ min}^{-1}$. (B) Célula microfluídica conectada por tubulações de PTFE e fios de cobre para ligação ao potenciostato, permitindo alimentação independente do anólito e católito e monitoramento eletroquímico durante os ensaios.



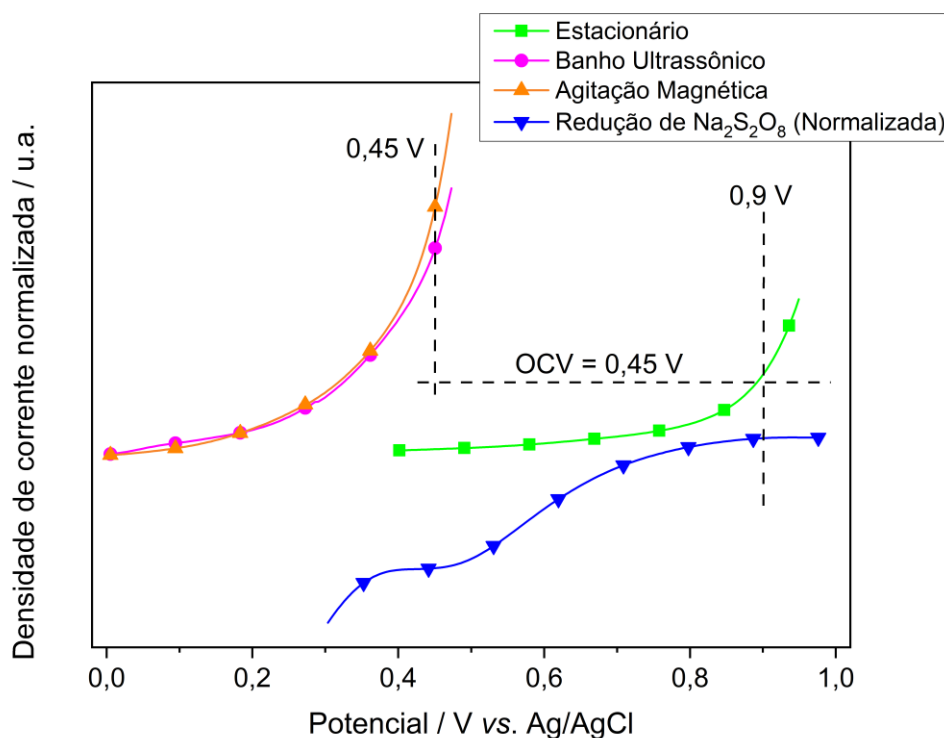
Testes preliminares com a μFC empregando tintas diluídas azul e vermelha, simulando o católito e o anólito, foram realizados a 50 $\mu L \text{ min}^{-1}$. A Figura 3.17 mostra os líquidos fluindo através dos eletrodos porosos e encontrando-se no microcanal sem ocorrência de mistura convectiva significativa. Esses resultados garantem uma transferência iônica eficiente e uma configuração colaminar estável. Após a validação da engenharia do sistema, foram iniciados os testes da célula.

Figura 3.17 – Fotografia da célula a combustível microfluidica alimentada por tintas a $50 \mu\text{L min}^{-1}$, mostrando (A) o início do escoamento, (B) a formação do microcanal colaminar e (C) a saída evidenciando fluxo colaminar estável com duas cores.



A Figura 3.18 apresenta trechos iniciais dos voltamogramas obtidos em medidas de meia-célula, destacando o início das reações de eletro-oxidação do metanol sobre eletrodos de Cu/CP sintetizados por diferentes métodos – estacionário (ST), agitação magnética (MS) e sob banho ultrassônico (US) – bem como o início da reação de eletrorredução do persulfato de sódio sobre eletrodo de *Carbon Paper*® livre de metal.

Figura 3.18 – Curvas normalizadas da densidade de corrente em função do potencial obtidas a partir de medidas de meia-célula, destacando os potenciais de início de eletro-oxidação de metanol sobre os eletrodos de Cu/CP e de início da reação de eletrorredução do persulfato de sódio sobre eletrodo de *Carbon Paper*® livre de metal. Os valores indicados foram estimados a partir da análise de primeira derivada das curvas de voltametria cíclica e utilizados para a avaliação do potencial de circuito aberto teórico da célula microfluídica.



A partir dessas curvas, os valores de E_{onset} foram determinados por meio da derivada da densidade de corrente em função do potencial, utilizando o software Origin. Esse procedimento permite identificar de forma objetiva o potencial no qual a reação eletroquímica se torna cineticamente significativa.

A partir dos voltamogramas de eletro-oxidação do metanol, observa-se que o eletrodo contendo nanopartículas de Cu sintetizadas em estado estacionário (ST) apresenta início da oxidação apenas em potenciais próximos de 0,9 V vs. Ag/AgCl. Em contraste, os eletrodos contendo nanopartículas de Cu sintetizadas por agitação magnética (MS) e por banho ultrassônico (US) exibem início da reação anódica em potenciais significativamente menores, em torno de 0,45 V vs. Ag/AgCl. Essa diferença evidencia o efeito do método de síntese na atividade eletrocatalítica das NPs de Cu, sendo os tratamentos por agitação e por ultrassom responsáveis por antecipar o início da reação anódica.

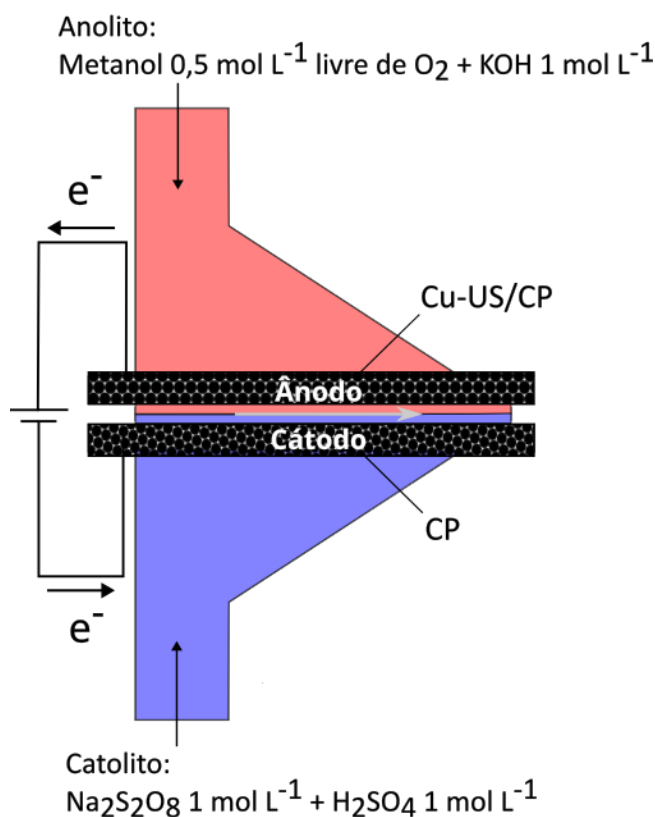
Na sequência, a Figura 3.18 também apresenta o trecho inicial do voltamograma correspondente à reação catódica de eletrorredução do persulfato de sódio sobre *Carbon Paper*[®]. Aplicando o mesmo procedimento de derivada para determinação do potencial de início, observa-se que a reação catódica se inicia em aproximadamente 0,9 V vs. Ag/AgCl.

A comparação direta entre os potenciais de início das reações anódica e catódica permite estimar o potencial de circuito aberto teórico (OCV) da célula microfluídica. Para o eletrodo ST, como a oxidação do metanol ocorre em potenciais próximos ao da redução do persulfato, a diferença de potencial entre as semirreações é desprezível, não resultando em um OCV significativo, o que inviabiliza a ocorrência de reação espontânea. Em contraste, para os eletrodos contendo nanopartículas sintetizadas sob agitação magnética (MS) e sob banho ultrassônico (US), a oxidação do metanol em torno de 0,45 V combinada com a redução do persulfato em aproximadamente 0,9 V resulta em um $\Delta E \approx 0,45$ V, correspondente a um OCV teórico de 0,45 V. Esse valor implica uma variação negativa da energia livre de Gibbs, confirmando a viabilidade termodinâmica da reação redox espontânea na μ FC proposta.

Embora os eletrodos MS e US apresentem valores semelhantes de OCV teórico, o eletrodo contendo nanopartículas sintetizadas sob banho ultrassônico apresenta densidades de corrente mais elevadas, indicando melhor desempenho eletrocatalítico. Em função desse desempenho superior, a amostra US foi selecionada como ânodo para a montagem da μ FC de metanol livre de metais nobres.

A partir dessa seleção, foi configurada a μ FC (Figura 2.2) com ânodo composto por NPs de Cu sintetizadas sob banho ultrassônico dispersas em CP (Cu/CP) e cátodo de CP puro, alimentada por metanol em meio alcalino e persulfato de sódio em meio ácido, respectivamente. A Figura 3.19 ilustra o esquema de operação da μ FC.

Figura 3.19 – Esquema ilustrativo do funcionamento da μ FC, contendo ânodo de Cu/CP preparado com NPs sintetizadas em banho ultrassônico e cátodo de CP puro, alimentadas por anolito (metanol em meio alcalino) e catolito (persulfato de sódio em meio ácido), conforme indicado.



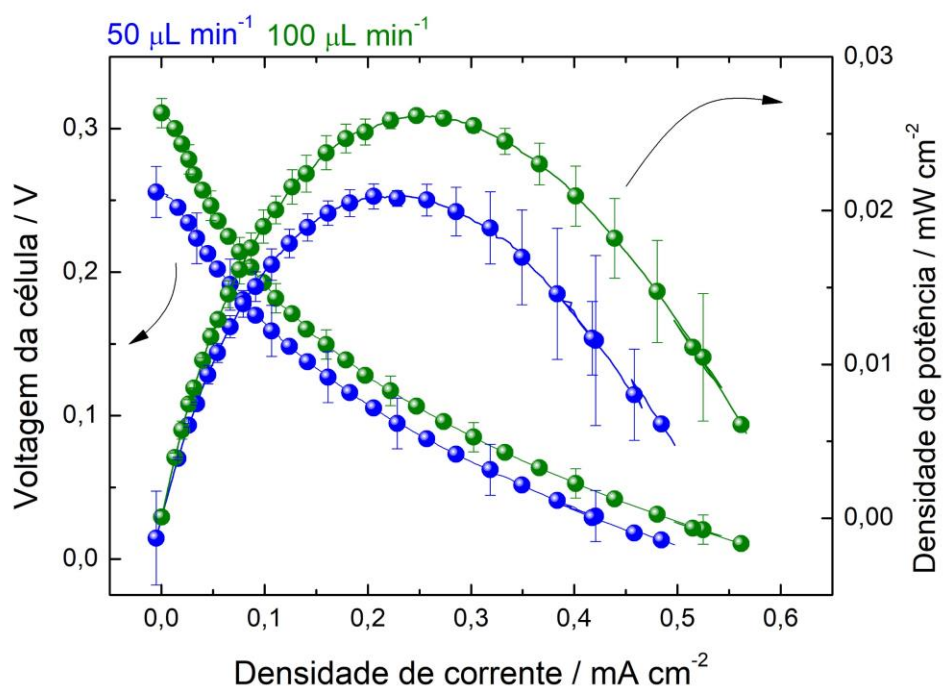
A Figura 3.20 apresenta as curvas de polarização e de densidade de potência da μ FC de metanol livre de metais nobres operando a 50 e $100 \text{ } \mu\text{L min}^{-1}$. Experimentalmente, as curvas de polarização mostram valores de OCV de $0,25$ e $0,3 \text{ V}$ para 50 e $100 \text{ } \mu\text{L min}^{-1}$, respectivamente. Essa diferença está relacionada à qualidade do fluxo colaminar no microcanal: em vazão menor ($50 \text{ } \mu\text{L min}^{-1}$), a difusão transversal do metanol intensifica o *crossover* para o catolito, reduzindo o OCV. Em contrapartida, a maior vazão ($100 \text{ } \mu\text{L min}^{-1}$) contribui para uma interface mais estável entre os eletrólitos, minimizando misturas indesejadas e resultando em um valor de OCV mais próximo do teórico. Ainda assim, como esperado para sistemas microfluídicos, o fluxo colaminar não é perfeitamente estável, o que explica a discrepância em relação ao valor ideal de $0,45 \text{ V}$.

As curvas de polarização mostram que o sistema é controlado pela polarização ôhmica e não é possível identificar regiões de *starving* em altas densidades de corrente. Isso ocorre porque o oxidante líquido alimenta o cátodo a uma taxa maior (ou igual) do que o ânodo Cu/CP coleta elétrons do metanol. A polarização por ativação em baixas

densidades de corrente é intensa, o que é esperado para um ânodo livre de metais nobres, especialmente contendo catalisadores baratos à base de cobre.

As densidades de corrente máximas foram de 0,48 e 0,56 mA cm⁻² para 50 e 100 µL min⁻¹. A densidade de potência máxima aumenta de 20 para 26 µW cm⁻² ao se elevar a vazão de 50 para 100 µL min⁻¹, respectivamente. Os resultados são reprodutíveis, apresentando desvio de ~0,0087 mW cm⁻² em densidades de corrente superiores a 0,4 mA cm⁻². A conversão de metanol em carbonato, passando por formato e sua posterior transformação no interior do eletrodo poroso sem envenenamento por CO, é determinante para que as NPs de Cu sintetizadas em banho ultrassônico atuem como bom ânodo. Vale notar que a reação no seio da solução leva à formação de formato e carbonato, entretanto, CO₂ pode ser encontrado nos eletrodos porosos quando o tempo de residência é significativamente aumentado, como em 1 µL min⁻¹ ou em fluxo passivo, o que não ocorre no presente trabalho. Assim, é improvável que o pH interfacial se torne ácido em 50 e 100 µL min⁻¹.

Figura 3.20 – Desempenho do dispositivo microfluídico em meio misto, apresentando as curvas de polarização e de densidade de potência para 50 (azul) e 100 (verde) µL min⁻¹, equipado com ânodo de Cu/CP sintetizado em banho ultrassônico e um cátodo de CP. As medidas foram realizadas com metanol 0,5 mol L⁻¹ livre de O₂ + KOH 0,1 mol L⁻¹ como anólito e católito de Na₂S₂O₈ 1,0 mol L⁻¹ + H₂SO₄ 1,0 mol L⁻¹. As curvas de polarização foram registradas a partir do potencial de circuito aberto até 0,01 V, com taxa de varredura de 0,01 mV s⁻¹.



Até onde sabemos e de acordo com a literatura existente, este é o primeiro registro de um ânodo não nobre combinado com um cátodo livre de metal em uma μ FC de metanol. Geralmente, catalisadores livres de metal são enzimáticos, mostrando uma reação seletiva de até $24 \mu\text{W cm}^{-2}$, mas usando cátodo complexo e difícil de produzir, como a mistura de lacase, nanotubos de carbono multicamadas modificados com antraceno e Nafion modificado com brometo de tetrabutilamônio (MWCNTs/lacase/TBAB-Nafion).^[119] A maioria dos trabalhos lida com anodos de metais nobres.^[25,120–123]

Além da vantagem indubitável de abrir a possibilidade para o uso de ânodo à base de Cu e cátodo livre de metal para converter energia de um álcool, a redução no custo de energia também é relevante. Zanata *et al.* propuseram uma abordagem de normalização de potência por custos para analisar se o uso de um catalisador é adequado ou não.^[124] A ideia principal é encontrar a potência de saída em massa do catalisador principal no ânodo para finalmente converter o custo de tal ânodo, revelando o custo da potência [$\text{mW US}\$^{-1}$]. Para isso, foram realizadas termogravimetrias para todos os materiais de Cu e para um ânodo de Pt/C/CP, usado como referência, conforme mostrado na Figura 3.21. O catalisador de referência foi construído usando 60% de Pt/C em CP preparado pelo mesmo método.^[50] As cargas de Cu em CPs em comparação à Pt/C/CP são mostradas na Tabela 5. As porcentagens de Cu em CP são de 4,65%, 2,22% e 1,30% para a síntese ST, MS e US, respectivamente. Isso evidencia que o banho ultrassônico induz NPs mais dispersas, capazes de fornecer mais corrente com menor massa.

Figura 3.21 - Termogramas de nanopartículas de Cu sintetizadas por (a) ST (b) MS e (c) US. Apresentando termograma de (d) Pt/C/CP usado por Guima *et al.*^[50]

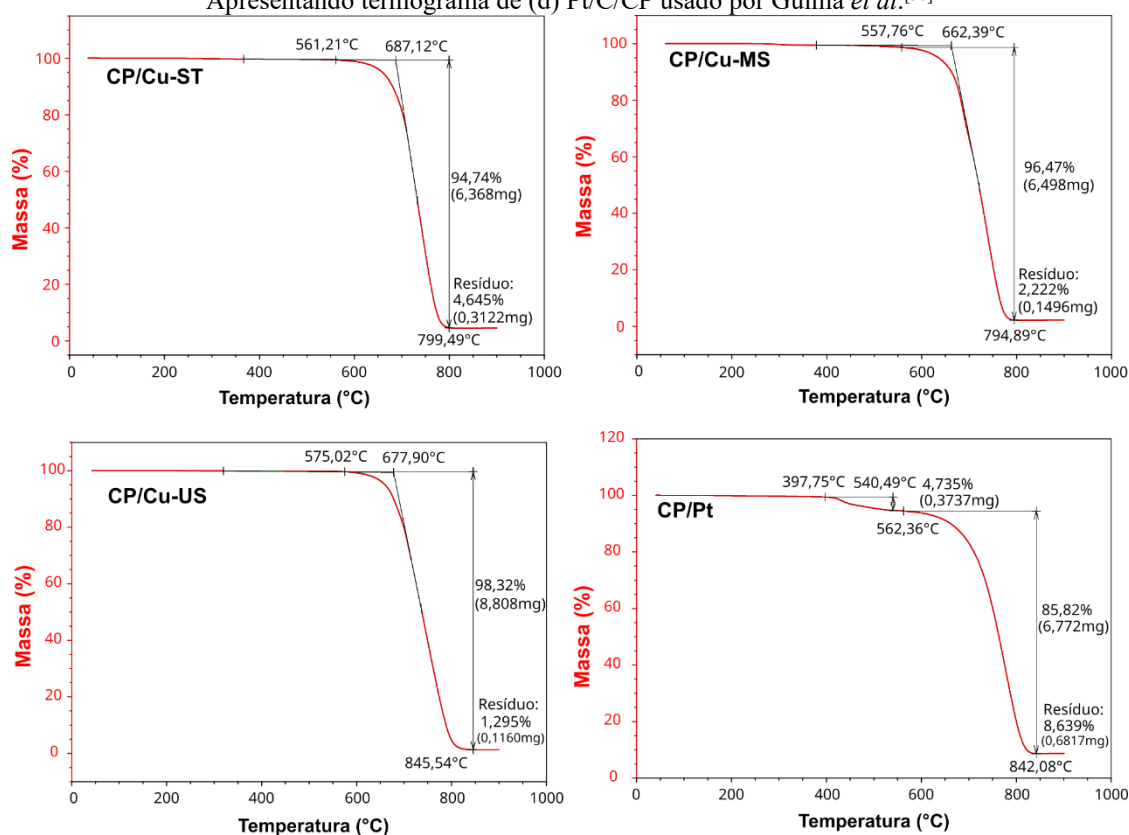


Tabela 5 – Massas de metais em *Carbon Paper*[®] calculadas por termogravimetria.

Catalisador	Massa de metal / mg	% de metal em CP
ST Cu/CP	0,0520	4,65%
MS Cu/CP	0,0374	2,22%
US Cu/CP	0,0193	1,30%
57% Pt/C/CP	0,1704	8,64%

A densidade máxima de potência foi convertida em potência por massa [mW mg^{-1}] para calcular o custo da potência com base apenas no preço do ânodo, que é o foco deste estudo (Tabela 6). Apesar das diferenças em reagentes e catalisadores, a Tabela 6 indica que, embora a potência mássica seja baixa, o baixo custo do Cu torna o ânodo interessante para a entrega de potência. Por exemplo, Lan *et al.* construíram uma μFC equipada com ânodo baseado em metal nobre de Pd/C e um cátodo de CP alimentado por formato e $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ com um custo de $825,70 \text{ mW US\$}^{-1}$.^[82] Aqui, usando ânodo Cu/CP e cátodo de CP, a conversão atingiu $274,00 \text{ mW US\$}^{-1}$. Embora os catalisadores de metais nobres ofereçam maior eficiência energética, mesmo levando em conta seus

custos elevados, este estudo demonstra a viabilidade de construir uma célula galvânica de baixo custo que ainda proporciona potência útil. Modificar o ânodo de Cu pode ser uma estratégia eficaz, similar à usada com Pt, mas com um custo inicial muito baixo.

Tabela 6 – Parâmetros de desempenho de células a combustível microfluídicas.

Referência	Fluxo / $\mu\text{L min}^{-1}$	Densidade máxima de potência / mW cm^{-2}	Densidade de massa máxima / mW mg^{-1}	Preço / $\text{US\$ por mg}$	Custo de potência / $\text{mW US\$}^{-1}$	Ânodo	Anólito	Cátodo	Catolito
[125]	100	-	13,1	**0,00236	5.5546,56	NP Ru@Pt em óxido de grafeno + CNT aerogel	1M MeOH + 1M KOH	Pt/C	1M KOH (ar)
[122]	100	-	10,15	**0,00236	4.297,53	NP Ru@Pt em óxido de grafeno + CNT aerogel	1M MeOH + 1M KOH	Pt/C	1M KOH (ar)
[123]	5	-	9,39	0,00236	3.975,74	NP Pt em óxido de grafeno aerogel	1M MeOH + 1M KOH	Pt/C	1M KOH (ar)
[82]	200	90	30	0,3633	825,70	Pd/CP	0,5M HCOONa + 2M NaOH	CP	0,5M Na ₂ S ₂ O ₈ + 1M H ₂ SO ₄
[50]	100	34,29	***3,02	0,00236	1.277,84	Pt/C/CP	1M Glicerol + 1M KOH	CP	0,5M Na ₂ S ₂ O ₈ + 1M H ₂ SO ₄
[50]	100	28,18	***2,48	0,00236	1.050,14	Pt/C/CP	1M Glicerol + 1M KOH	CP	Bleach + 1M H ₂ SO ₄
Este trabalho	50	0,02	0,002358	0,000011	210,77	Cu/CP	1M MeOH + 1M KOH	CP	Na ₂ S ₂ O ₈ + 1M H ₂ SO ₄
Este trabalho	100	0,026	0,003066	0,000011	274,00	Cu/CP	1M MeOH + 1M KOH	CP	Na ₂ S ₂ O ₈ + 1M H ₂ SO ₄

*Calculado considerando o preço na bolsa de valores em maio de 2024.

**Somente Pt foi considerada. Não conseguimos calcular a massa de Ru.

***A carga foi calculada aqui.

Neste estudo, apresentamos um método rápido para síntese de materiais de Cu em pequena escala capazes de eletro-oxidar metanol em carbonato. O ânodo de Cu evita o envenenamento por CO devido às suas propriedades catalíticas e ao alto potencial experimentado. No entanto, usar esse ânodo em uma célula a combustível totalmente alcalina ou ácida não é viável, pois a tensão da célula seria próxima de zero ou negativa, tornando a reação global não espontânea. A configuração de meio misto permitiu a construção de um ânodo de Cu de baixo custo junto a um cátodo sem metal em uma μFC de metanol. A μFC pode ser melhorada com outros metais baratos ou cocatalisadores. Além disso, a célula pode ser escalada via *scale out* (repetição de unidades idênticas) para aumentar a potência, tornando-a adequada para aplicações com demandas energéticas maiores ou mesmo para o uso descartável devido ao baixo custo.

4. CONCLUSÕES

Foi proposta uma síntese rápida e simples de NPs de Cu em temperatura ambiente. As sínteses foram realizadas em três condições: estacionária (ST), com agitação magnética (MS) e sob banho ultrassônico (US). As NPs obtidas, livres de surfactante, mostraram-se cataliticamente ativas sem a necessidade de pré-tratamento.

A análise superficial revelou que a amostra sintetizada por US apresentou maior proporção de $\text{Cu}(\text{OH})_2$ e menor de Cu_2O em comparação às demais condições, além de menor contaminação por carbono. Essas características indicam maior disponibilidade de sítios ativos e maior acessibilidade da superfície. As NPs de Cu sintetizadas em US também exibiram elevada área superficial específica, contribuindo para a melhora da atividade eletrocatalítica.

O aquecimento local promovido pela cavitação ultrassônica provavelmente favoreceu tanto a maior limpeza superficial quanto a modificação parcial da composição de óxidos, estabilizando espécies de $\text{Cu}(\text{OH})_2$ na superfície. Esses fatores, combinados, explicam o melhor desempenho observado para essa amostra nas medidas eletroquímicas.

Dentre as amostras obtidas, aquelas sintetizadas por sonicação (US) apresentaram a maior concentração superficial de espécies como Cu_2O e $\text{Cu}(\text{OH})_2$, evidenciando a influência significativa do ultrassom na modificação da composição da superfície das nanopartículas.

A investigação por FTIR *in situ* mostrou que o metanol é eletro-oxidado a formato e a CO_3^{2-} . As hidroxilas rapidamente consumidas na camada fina da célula espectroeletroquímica torna o pH ácido, levando à formação de CO_2 . A ausência de bandas de CO em todos os catalisadores indica que o metanol é convertido a CO_3^{2-} , sem formar moléculas de envenenamento que bloqueiam os sítios ativos do catalisador. Outra hipótese é que a formação e o consumo de CO com cinética rápida na superfície de Cu são favorecidos devido aos altos potenciais.

Entre os catalisadores de Cu produzidos pelos diferentes métodos, as NPs de Cu sintetizadas em banho ultrassônico foram as mais ativas para eletro-oxidação de metanol em meio alcalino. As medidas de meia célula revelaram um E_{onset} de 0,45 V para a eletro-oxidação de metanol, e alta densidade de corrente, que aliada à alta conversão em carbonato sem a presença de CO, torna este material um ânodo potencial.

A reação é melhorada devido à maior área de superfície específica, limpeza da superfície e presença de mais $\text{Cu}(\text{OH})_2$, que pode reagir com adsorbatos, aumentando a densidade de corrente. Esta reação anódica foi acoplada à redução de persulfato de sódio em meio ácido, a qual apresenta 0,9 V de E_{onset} , levando a um OCV de 0,45 V. Experimentalmente, a μFC de metanol livre de metais nobres mostrou OCV de 0,25 V, densidade máxima de corrente de $0,56 \text{ mA cm}^{-2}$ e $26 \text{ }\mu\text{W cm}^{-2}$ a $100 \text{ }\mu\text{L min}^{-1}$.

Assim, foi apresentado um método em pequena escala para a síntese de nanopartículas de Cu ativas para a eletro-oxidação do metanol. Além disso, foi proposta uma abordagem para compreender a atividade do material, abrangendo desde a espectroeletroquímica fundamental até sua aplicação na conversão de energia. Esse ânodo isento de metais nobres, juntamente com um cátodo livre de metais, montado pela primeira vez, pode ser ainda aprimorado com o uso de eletrólitos de alta condutividade, catalisadores e maiores velocidades de fluxo.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Y. Wang, K. S. Chen, J. Mishler, S. C. Cho, X. C. Adroher, “A review of polymer electrolyte membrane fuel cells: Technology, applications, and needs on fundamental research” *Appl. Energy* **2011**, 88, 981–1007.
- [2] S. J. Peighambardoust, S. Rowshanzamir, M. Amjadi, “Review of the proton exchange membranes for fuel cell applications” *Int. J. Hydrog. Energy* **2010**, 35, 9349–9384.
- [3] E. H. Yu, X. Wang, U. Krewer, L. Li, K. Scott, “Direct oxidation alkaline fuel cells: from materials to systems” *Energy Environ. Sci.* **2012**, 5, 5668–5680.
- [4] G. Hoogers, *Fuel cell technology handbook*, CRC Press, **2002**.
- [5] J. Larminie, A. Dicks, M. S. McDonald, *Fuel cell systems explained*, J. Wiley Chichester, UK, **2003**.
- [6] E. Yeager, “Dioxygen electrocatalysis: mechanisms in relation to catalyst structure” *J. Mol. Catal.* **1986**, 38, 5–25.
- [7] A. Damjanovic, V. Brusic, “Electrode kinetics of oxygen reduction on oxide-free platinum electrodes” *Electrochimica Acta* **1967**, 12, 615–628.
- [8] A. Damjanovic, M. A. Genshaw, J. O. Bockris, “The Mechanism of Oxygen Reduction at Platinum in Alkaline Solutions with Special Reference to H_2O_2 ” *J. Electrochem. Soc.* **1967**, 114, 1107.
- [9] H. Wendt, M. Götz, M. Linardi, “Tecnologia de células a combustível” *Quím. Nova* **2000**, 23, 538–546.
- [10] C. A. Martins in *Nanotechnol. Fuel Cells* (Eds.: H. Song, T.A. Nguyen, G. Yasin), Elsevier, **2022**, pp. 41–76.
- [11] N. H. Gondaliya in *Nanotechnol. Fuel Cells* (Eds.: H. Song, T.A. Nguyen, G. Yasin), Elsevier, **2022**, pp. 3–10.
- [12] D.-B. Huang, Q. Yuan, P.-L. He, K. Wang, X. Wang, “A facile and general strategy for the synthesis of porous flowerlike Pt-based nanocrystals as effective electrocatalysts for alcohol oxidation” *Nanoscale* **2016**, 8, 14705–14710.
- [13] C. Li, N. Clament Sagaya Selvam, J. Fang, “Shape-Controlled Synthesis of Platinum-Based Nanocrystals and Their Electrocatalytic Applications in Fuel Cells” *Nano-Micro Lett.* **2023**, 15, 83.
- [14] X. Zhang, L. Truong-Phuoc, T. Asset, S. Pronkin, C. Pham-Huu, “Are Fe–N–C Electrocatalysts an Alternative to Pt-Based Electrocatalysts for the Next Generation of Proton Exchange Membrane Fuel Cells?” *ACS Catal.* **2022**, 12, 13853–13875.
- [15] Y. Park, M. Yusuf, N. Muthuchamy, S. Song, S. Park, J.-M. Lee, K. H. Park, “Pd–Ni(OH)₂ nanocatalyst on Ketjen black carbon as a potential alternative to commercial Pt-catalysts for oxygen reduction reactions” *Mater. Sci. Semicond. Process.* **2022**, 152, 107116.
- [16] L. Mølmen, K. Eiler, L. Fast, P. Leisner, E. Pellicer, “Recent advances in catalyst materials for proton exchange membrane fuel cells” *APL Mater.* **2021**, 9, 040702.
- [17] C. K. Dyer, “Fuel cells for portable applications” *J. Power Sources* **2002**, 106, 31–34.
- [18] J. G. Liu, T. S. Zhao, R. Chen, C. W. Wong, “The effect of methanol concentration on the performance of a passive DMFC” *Electrochem. Commun.* **2005**, 7, 288–294.

- [19] S. C. Kelley, G. A. Deluga, W. H. Smyrl, "A Miniature Methanol/Air Polymer Electrolyte Fuel Cell" *Electrochem. Solid-State Lett.* **2000**, 3, 407.
- [20] R. ALDABÓ, "Célula a Combustível: fonte de energia da nova era" *Ed. Artliber São Paulo* **2004**.
- [21] E. Kjeang, *Microfluidic fuel cells and batteries*, Springer, **2014**.
- [22] A. Einstein, *Investigations on the Theory of the Brownian Movement*, Courier Corporation, **1956**.
- [23] R. Ferrigno, A. D. Stroock, T. D. Clark, M. Mayer, G. M. Whitesides, "Membraneless Vanadium Redox Fuel Cell Using Laminar Flow" *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 12930–12931.
- [24] C. A. Martins, O. A. Ibrahim, P. Pei, E. Kjeang, "'Bleaching' glycerol in a microfluidic fuel cell to produce high power density at minimal cost" *Chem. Commun.* **2017**, 54, 192–195.
- [25] C. A. Martins, O. A. Ibrahim, P. Pei, E. Kjeang, "Towards a fuel-flexible direct alcohol microfluidic fuel cell with flow-through porous electrodes: Assessment of methanol, ethylene glycol and glycerol fuels" *Electrochimica Acta* **2018**, 271, 537–543.
- [26] K.-E. Guima, P.-H. L. Coelho, M. A. G. Trindade, C. A. Martins, "3D-Printed glycerol microfluidic fuel cell" *Lab. Chip* **2020**, 20, 2057–2061.
- [27] R. K. Arun, W. Bekele, A. Ghatak, "Self oscillating potential generated in patterned micro-fluidic fuel cell" *Electrochimica Acta* **2013**, 87, 489–496.
- [28] K. G. Lim, G. T. R. Palmore, "Microfluidic biofuel cells: The influence of electrode diffusion layer on performance" *Biosens. Bioelectron.* **2007**, 22, 941–947.
- [29] D. Morales-Acosta, M. D. Morales-Acosta, L. A. Godinez, L. Álvarez-Contreras, S. M. Duron-Torres, J. Ledesma-García, L. G. Arriaga, "PdCo supported on multiwalled carbon nanotubes as an anode catalyst in a microfluidic formic acid fuel cell" *J. Power Sources* **2011**, 196, 9270–9275.
- [30] E. Kjeang, B. T. Proctor, A. G. Brolo, D. A. Harrington, N. Djilali, D. Sinton, "High-performance microfluidic vanadium redox fuel cell" *Electrochimica Acta* **2007**, 52, 4942–4946.
- [31] J.-C. Shyu, C.-S. Wei, C.-J. Lee, C.-C. Wang, "Investigation of bubble effect in microfluidic fuel cells by a simplified microfluidic reactor" *Appl. Therm. Eng.* **2010**, 30, 1863–1871.
- [32] H.-Y. Wang, J.-Y. Su, "Membraneless microfluidic microbial fuel cell for rapid detection of electrochemical activity of microorganism" *Bioresour. Technol.* **2013**, 145, 271–274.
- [33] A. Zebda, L. Renaud, M. Cretin, C. Innocent, R. Ferrigno, S. Tingry, "Membraneless microchannel glucose biofuel cell with improved electrical performances" *Sens. Actuators B Chem.* **2010**, 149, 44–50.
- [34] Z. Li, Y. Zhang, P. R. LeDuc, K. B. Gregory, "Microbial electricity generation via microfluidic flow control" *Biotechnol. Bioeng.* **2011**, 108, 2061–2069.
- [35] R. S. Jayashree, D. Egas, J. S. Spendelow, D. Natarajan, L. J. Markoski, P. J. A. Kenis, "Air-Breathing Laminar Flow-Based Direct Methanol Fuel Cell with Alkaline Electrolyte" *Electrochem. Solid-State Lett.* **2006**, 9, A252.
- [36] E. Kjeang, R. Michel, D. A. Harrington, N. Djilali, D. Sinton, "A Microfluidic Fuel Cell with Flow-Through Porous Electrodes" *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 4000–4006.

- [37] C. A. Martins, O. A. Ibrahim, P. Pei, E. Kjeang, "In situ decoration of metallic catalysts in flow-through electrodes: Application of Fe/Pt/C for glycerol oxidation in a microfluidic fuel cell" *Electrochimica Acta* **2019**, 305, 47–55.
- [38] J. W. Lee, M.-A. Goulet, E. Kjeang, "Microfluidic redox battery" *Lab. Chip* **2013**, 13, 2504.
- [39] D. Krishnamurthy, E. O. Johansson, J. W. Lee, E. Kjeang, "Computational modeling of microfluidic fuel cells with flow-through porous electrodes" *J. Power Sources* **2011**, 196, 10019–10031.
- [40] N. Bhattacharjee, A. Urrios, S. Kang, A. Folch, "The upcoming 3D-printing revolution in microfluidics" *Lab. Chip* **2016**, 16, 1720–1742.
- [41] Y. He, Y. Wu, J. Fu, Q. Gao, J. Qiu, "Developments of 3D Printing Microfluidics and Applications in Chemistry and Biology: a Review" *Electroanalysis* **2016**, 28, 1658–1678.
- [42] A. A. Yazdi, A. Popma, W. Wong, T. Nguyen, Y. Pan, J. Xu, "3D printing: an emerging tool for novel microfluidics and lab-on-a-chip applications" *Microfluid. Nanofluidics* **2016**, 20, 50.
- [43] A. S. Munshi, R. S. Martin, "Microchip-based electrochemical detection using a 3-D printed wall-jet electrode device" *The Analyst* **2016**, 141, 862–869.
- [44] A. A. Dias, T. M. G. Cardoso, R. M. Cardoso, L. C. Duarte, R. A. A. Muñoz, E. M. Richter, W. K. T. Coltro, "Paper-based enzymatic reactors for batch injection analysis of glucose on 3D printed cell coupled with amperometric detection" *Sens. Actuators B Chem.* **2016**, 226, 196–203.
- [45] A. J. L. Morgan, L. Hidalgo San Jose, W. D. Jamieson, J. M. Wymant, B. Song, P. Stephens, D. A. Barrow, O. K. Castell, "Simple and Versatile 3D Printed Microfluidics Using Fused Filament Fabrication" *PLOS ONE* **2016**, 11, e0152023.
- [46] C.-Y. Lee, A. C. Taylor, A. Nattestad, S. Beirne, G. G. Wallace, "3D Printing for Electrocatalytic Applications" *Joule* **2019**, 3, 1835–1849.
- [47] R. B. Channon, M. B. Joseph, J. V. Macpherson, "Additive Manufacturing for Electrochemical (Micro)Fluidic Platforms" *Interface Mag.* **2016**, 25, 63–68.
- [48] M. B. C. De Souza, K.-E. Guima, P. S. Fernández, C. A. Martins, "Glycerol Is Converted into Energy and Carbonyl Compounds in a 3D-Printed Microfluidic Fuel Cell: *In Situ* and *In Operando* Bi-Modified Pt Anodes" *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2022**, 14, 25457–25465.
- [49] K.-E. Guima, L. E. Gomes, J. Alves Fernandes, H. Wender, C. A. Martins, "Harvesting Energy from an Organic Pollutant Model Using a New 3D-Printed Microfluidic Photo Fuel Cell" *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2020**, 12, 54563–54572.
- [50] K.-E. Guima, C. R. Zanata, C. A. Martins, "Exploring liquid oxidants and metal-free cathode for enhanced performance in a reusable 3D-printed glycerol microfluidic fuel cell" *Electroanalysis* **n.d.**, n/a, e202300223.
- [51] S. Waheed, J. M. Cabot, N. P. Macdonald, T. Lewis, R. M. Guijt, B. Paull, M. C. Breadmore, "3D printed microfluidic devices: enablers and barriers" *Lab. Chip* **2016**, 16, 1993–2013.
- [52] A. A. Yazdi, A. Popma, W. Wong, T. Nguyen, Y. Pan, J. Xu, "3D printing: an emerging tool for novel microfluidics and lab-on-a-chip applications" *Microfluid. Nanofluidics* **2016**, 20, 50.

- [53] R. Su, F. Wang, M. C. McAlpine, “3D printed microfluidics: advances in strategies, integration, and applications” *Lab. Chip* **2023**, 23, 1279–1299.
- [54] J. C. Abrego-Martínez, A. Moreno-Zuria, F. M. Cuevas-Muñiz, L. G. Arriaga, S. Sun, M. Mohamedi, “Design, fabrication and performance of a mixed-reactant membraneless micro direct methanol fuel cell stack” *J. Power Sources* **2017**, 371, 10–17.
- [55] C. A. López-Rico, J. Galindo-de-la-Rosa, E. Ortiz-Ortega, L. Álvarez-Contreras, J. Ledesma-García, M. Guerra-Balcázar, L. G. Arriaga, N. Arjona, “High performance of ethanol co-laminar flow fuel cells based on acrylic, paper and Pd-NiO as anodic catalyst” *Electrochimica Acta* **2016**, 207, 164–176.
- [56] J. Maya-Cornejo, E. Ortiz-Ortega, L. Álvarez-Contreras, N. Arjona, M. Guerra-Balcázar, J. Ledesma-García, L. G. Arriaga, “Copper–palladium core–shell as an anode in a multi-fuel membraneless nanofluidic fuel cell: toward a new era of small energy conversion devices” *Chem. Commun.* **2015**, 51, 2536–2539.
- [57] J. Maya-Cornejo, M. Guerra-Balcázar, N. Arjona, L. Álvarez-Contreras, F. J. Rodríguez Valadez, M. P. Gurrola, J. Ledesma-García, L. G. Arriaga, “Electrooxidation of crude glycerol as waste from biodiesel in a nanofluidic fuel cell using Cu@Pd/C and Cu@Pt/C” *Fuel* **2016**, 183, 195–205.
- [58] M. S. Alias, S. K. Kamarudin, A. M. Zainoodin, M. S. Masdar, “Active direct methanol fuel cell: An overview” *Int. J. Hydrog. Energy* **2020**, 45, 19620–19641.
- [59] R. Dillon, S. Srinivasan, A. S. Aricò, V. Antonucci, “International activities in DMFC R&D: status of technologies and potential applications” *J. Power Sources* **2004**, 127, 112–126.
- [60] S. H. Osman, S. K. Kamarudin, N. Shaari, I. H. Hanapi, O. S. J. Elham, M. A. Aminudin, “Review on Direct Methanol Fuel Cells: Bridging the Gap between Theory and Application for Sustainable Energy Solutions” *Energy Fuels* **2025**, 39, 5651–5671.
- [61] F. Chen, Y. Sun, H. Li, C. Li, “Review and Development of Anode Electrocatalyst Carriers for Direct Methanol Fuel Cell” *Energy Technol.* **2022**, 10, 2101086.
- [62] A. Serov, C. Kwak, “Review of non-platinum anode catalysts for DMFC and PEMFC application” *Appl. Catal. B Environ.* **2009**, 90, 313–320.
- [63] S. Ponnada, M. S. Kiai, D. B. Gorle, A. Nowduri, R. K. Sharma, “Insight into the Role and Strategies of Metal–Organic Frameworks in Direct Methanol Fuel Cells: A Review” *Energy Fuels* **2021**, 35, 15265–15284.
- [64] S. Kim, J. E. Park, W. Hwang, Y.-H. Cho, Y.-E. Sung, “A hierarchical cathode catalyst layer architecture for improving the performance of direct methanol fuel cell” *Appl. Catal. B Environ.* **2017**, 209, 91–97.
- [65] K. Lin, Y. Lu, S. Du, X. Li, H. Dong, “The effect of active screen plasma treatment conditions on the growth and performance of Pt nanowire catalyst layer in DMFCs” *Int. J. Hydrog. Energy* **2016**, 41, 7622–7630.
- [66] J. Liu, C.-T. Liu, L. Zhao, J.-J. Zhang, L.-M. Zhang, Z.-B. Wang, “Effect of different structures of carbon supports for cathode catalyst on performance of direct methanol fuel cell” *Int. J. Hydrog. Energy* **2016**, 41, 1859–1870.
- [67] M. M. Bruno, F. A. Viva, M. A. Petrucci, H. R. Corti, “Platinum supported on mesoporous carbon as cathode catalyst for direct methanol fuel cells” *J. Power Sources* **2015**, 278, 458–463.

- [68] R. Venkatasubramanian, J. He, M. W. Johnson, I. Stern, D. H. Kim, N. S. Pesika, "Additive-Mediated Electrochemical Synthesis of Platelike Copper Crystals for Methanol Electrooxidation" *Langmuir* **2013**, 29, 13135–13139.
- [69] N. A. Barakat, M. El-Newehy, S. S. Al-Deyab, H. Y. Kim, "Cobalt/copper-decorated carbon nanofibers as novel non-precious electrocatalyst for methanol electrooxidation" *Nanoscale Res. Lett.* **2014**, 9, 2.
- [70] H. Heli, M. Jafarian, M. G. Mahjani, F. Gobal, "Electro-oxidation of methanol on copper in alkaline solution" *Electrochimica Acta* **2004**, 49, 4999–5006.
- [71] A. Roy, H. S. Jadhav, M. Cho, J. G. Seo, "Electrochemical deposition of self-supported bifunctional copper oxide electrocatalyst for methanol oxidation and oxygen evolution reaction" *J. Ind. Eng. Chem.* **2019**, 76, 515–523.
- [72] Y.-H. Mao, C.-Y. Chen, J.-X. Fu, T.-Y. Lai, F.-H. Lu, Y.-C. Tsai, "Electrodeposition of nickel-copper on titanium nitride for methanol electrooxidation" *Surf. Coat. Technol.* **2018**, 350, 949–953.
- [73] P. Arunachalam, S. Nagarani, S. Prasad, M. S. AlSalhi, A. M. Al-Mayouf, M. Moydeen A, S. Ganapathy, "Facile coprecipitation synthesis of nickel doped copper oxide nanocomposite as electrocatalyst for methanol electrooxidation in alkaline solution" *Mater. Res. Express* **2018**, 5, 015512.
- [74] L.-S. Yuan, Y.-X. Zheng, M.-L. Jia, S.-J. Zhang, X.-L. Wang, C. Peng, "Nanoporous nickel-copper-phosphorus amorphous alloy film for methanol electro-oxidation in alkaline medium" *Electrochimica Acta* **2015**, 154, 54–62.
- [75] A. P. Periasamy, J. Liu, H.-M. Lin, H.-T. Chang, "Synthesis of copper nanowire decorated reduced graphene oxide for electro-oxidation of methanol" *J. Mater. Chem. A* **2013**, 1, 5973–5981.
- [76] A. P. Periasamy, J. Liu, H.-M. Lin, H.-T. Chang, "Synthesis of copper nanowire decorated reduced graphene oxide for electro-oxidation of methanol" *J. Mater. Chem. A* **2013**, 1, 5973.
- [77] H. Ye, Y. Li, J. Chen, J. Sheng, X.-Z. Fu, R. Sun, C.-P. Wong, "PdCu alloy nanoparticles supported on reduced graphene oxide for electrocatalytic oxidation of methanol" *J. Mater. Sci.* **2018**, 53, 15871–15881.
- [78] S. Xing, Z. Liu, Y. Jiang, P. Tang, J. Zhang, J. Chen, H. Li, C. Li, "Platinum–copper nanowire networks with enhanced CO tolerance toward methanol oxidation electrocatalysis" *Chem. Sci.* **2025**, 16, 9311–9319.
- [79] F. King, S. (Sweden) Swedish Nuclear Fuel and Waste Management Co., *Critical review of the literature on the corrosion of copper by water*, Swedish Nuclear Fuel And Waste Management Co., Stockholm (Sweden), **2010**.
- [80] V. G. Celante, M. B. J. G. Freitas, "Electrodeposition of copper from spent Li-ion batteries by electrochemical quartz crystal microbalance and impedance spectroscopy techniques" *J. Appl. Electrochem.* **2010**, 40, 233–239.
- [81] C. A. Martins, P. Pei, M. Tellis, O. A. Ibrahim, E. Kjeang, "Graphene-Oxide-Modified Metal-Free Cathodes for Glycerol/Bleach Microfluidic Fuel Cells" *ACS Appl. Nano Mater.* **2020**, 3, 8286–8293.
- [82] Q. Lan, D. Ye, X. Zhu, R. Chen, Q. Liao, T. Zhang, Y. Zhou, "Direct Formate/Persulfate Microfluidic Fuel Cell with a Catalyst-Free Cathode and High Power Density" *ACS Sustain. Chem. Eng.* **2021**, 9, 5623–5630.
- [83] C. E. Housecroft, *Inorganic Chemistry*, Pearson, Harlow, England London New York Boston San Francisco Toronto Sydney Dubai Singapore Hong Kong Tokyo

- Seoul Taipei New Delhi Cape Town Sao Paulo Mexico City Madrid Amsterdam Munich Paris Milan, **2012**.
- [84] P. W. Atkins, J. de Paula, *FÍSICO-QUÍMICA*, Oxford University Press, Oxford, **2014**.
- [85] A. J. Bard, L. R. Faulkner, *Electrochemical methods: fundamentals and applications*, Wiley, New York Weinheim, **2001**.
- [86] C. H. Hamann, A. Hamnett, W. Vielstich, *Electrochemistry*, Wiley-VCH, Weinheim, **2007**.
- [87] R. Parsons, T. VanderNoot, “The oxidation of small organic molecules: A survey of recent fuel cell related research” *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* **1988**, 257, 9–45.
- [88] C. Lamy, A. Lima, V. LeRhun, F. Delime, C. Coutanceau, J.-M. Léger, “Recent advances in the development of direct alcohol fuel cells (DAFC)” *J. Power Sources* **2002**, 105, 283–296.
- [89] J. Quinson, J. K. Mathiesen, J. Schröder, A. Dworzak, F. Bizzotto, A. Zana, S. B. Simonsen, L. Theil Kuhn, M. Oezaslan, K. M. Ø. Jensen, M. Arenz, “Teaching old precursors new tricks: Fast room temperature synthesis of surfactant-free colloidal platinum nanoparticles” *J. Colloid Interface Sci.* **2020**, 577, 319–328.
- [90] Z. Shaghghi, R. Bikas, M. Aligholivand, S. Jafari, V. Kinzhybalo, “Enhanced methanol electro-oxidation activity of CuO nanoparticles derived from the thermal decomposition of a CuII salophen type coordination compound” *Sci. Rep.* **2025**, 15, 4394.
- [91] D. P. VOLANTI, Morfologias de óxido de cobre (II) na mesoescala: síntese hidrotérmica assistida por micro-ondas, mecanismo de crescimento e atividade catalítica na reação de desidrogenação do etanol, Tese de Doutorado, UNESP, **2011**.
- [92] Ruan Carlos V. OLIVEIRA, Desenvolvimento de nanopartículas de Ni, Cu e Ni-Cu embutidas em CeO₂ para a produção de hidrogênio a partir da reforma a vapor oxidativa de etanol, Dissertação de Mestrado, UFRJ, **2023**.
- [93] J. Polte, “Fundamental growth principles of colloidal metal nanoparticles – a new perspective” **2015**, DOI 10.1039/C5CE01014D.
- [94] W. Baek, H. Chang, M. S. Bootharaju, J. H. Kim, S. Park, T. Hyeon, “Recent Advances and Prospects in Colloidal Nanomaterials” *JACS Au* **2021**, 1, 1849–1859.
- [95] M. B. Gawande, A. Goswami, F.-X. Felpin, T. Asefa, X. Huang, R. Silva, X. Zou, R. Zboril, R. S. Varma, “Cu and Cu-Based Nanoparticles: Synthesis and Applications in Catalysis” *Chem. Rev.* **2016**, 116, 3722–3811.
- [96] J. Polte, “Fundamental growth principles of colloidal metal nanoparticles – a new perspective” *CrystEngComm* **2015**, 17, 6809–6830.
- [97] E. R. Leite, C. Ribeiro, *Crystallization and Growth of Colloidal Nanocrystals*, Springer, New York, NY, **2012**.
- [98] H. R. Ong, M. M. R. Khan, R. Ramli, Y. Du, S. Xi, R. M. Yunus, “Facile synthesis of copper nanoparticles in glycerol at room temperature: formation mechanism” *RSC Adv.* **2015**, 5, 24544–24549.
- [99] P. Korshed, L. Li, D.-T. Ngo, T. Wang, “Effect of Storage Conditions on the Long-Term Stability of Bactericidal Effects for Laser Generated Silver Nanoparticles” *Nanomaterials* **2018**, 8, 218.

- [100] A. R. Indhu, M. Minakshi, R. Sivasubramanian, G. Dharmalingam, “A Focus on Thermal Durability and Oxidation Resistance and Morphology of Polymer Capped Copper Particles Through a Synthesis-Driven, Precursor-Influenced Approach” *Nanomaterials* **2025**, *15*, 1852.
- [101] A. Monshi, M. R. Foroughi, M. R. Monshi, “Modified Scherrer Equation to Estimate More Accurately Nano-Crystallite Size Using XRD” *World J. Nano Sci. Eng.* **2012**, *2*, 154–160.
- [102] G. L. Caneppele, D. D. Reis, A.-M. B. Goncalves, G. C. Da Silva, C. A. Martins, “Active Porous Electrodes Prepared by Ultrasonic-bath and their Application in Glucose/O₂ Electrochemical Reactions” *Electroanalysis* **2020**, *32*, 1084–1092.
- [103] C. Li, Y. Yin, H. Hou, N. Fan, F. Yuan, Y. Shi, Q. Meng, “Preparation and characterization of Cu(OH)₂ and CuO nanowires by the coupling route of microemulsion with homogenous precipitation” *Solid State Commun.* **2010**, *150*, 585–589.
- [104] E. Cano, C. L. Torres, J. M. Bastidas, “An XPS study of copper corrosion originated by formic acid vapour at 40% and 80% relative humidity” *Mater. Corros.* **2001**, *52*, 667–676.
- [105] L. E. Gomes, A. C. Nogueira, M. F. Da Silva, L. F. Praça, L. J. Q. Maia, R. V. Gonçalves, S. Ullah, S. Khan, H. Wender, “Enhanced photocatalytic activity of BiVO₄/Pt/PtOx photocatalyst: The role of Pt oxidation state” *Appl. Surf. Sci.* **2021**, *567*, 150773.
- [106] R. V. Gonçalves, R. Wojcieszak, H. Wender, C. Sato B. Dias, L. L. R. Vono, D. Eberhardt, S. R. Teixeira, L. M. Rossi, “Easy Access to Metallic Copper Nanoparticles with High Activity and Stability for CO Oxidation” *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2015**, *7*, 7987–7994.
- [107] Z. Dan, Y. Yang, F. Qin, H. Wang, H. Chang, “Facile Fabrication of Cu₂O Nanobelts in Ethanol on Nanoporous Cu and Their Photodegradation of Methyl Orange” *Materials* **2018**, *11*, 446.
- [108] G. Pathiraja, R. Yarbrough, H. Rathnayake, “Fabrication of ultrathin CuO nanowires augmenting oriented attachment crystal growth directed self-assembly of Cu(OH)₂ colloidal nanocrystals” *Nanoscale Adv.* **2020**, *2*, 2897–2906.
- [109] L. F. Praça, P.-L. S. Vital, L. E. Gomes, A. C. Roveda, D. R. Cardoso, C. A. Martins, H. Wender, “Black TiO₂ Photoanodes for Direct Methanol Photo Fuel Cells” *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2023**, *15*, 43259–43271.
- [110] S. M. Abd El Haleem, B. G. Ateya, “Cyclic voltammetry of copper in sodium hydroxide solutions” *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* **1981**, *117*, 309–319.
- [111] H. Heli, M. Jafarian, M. G. Mahjani, F. Gobal, “Electro-oxidation of methanol on copper in alkaline solution” *Electrochimica Acta* **2004**, *49*, 4999–5006.
- [112] A. M. S. El Din, F. M. A. El Wahab, “The behaviour of the copper electrode in alkaline solutions upon alternate anodic and cathodic polarization” *Electrochimica Acta* **1964**, *9*, 113–121.
- [113] R. Teles, A. Arenillas, G. C. Da Silva, P. S. Fernández, E. S. F. Cardoso, G. Maia, C. A. Martins, “Understanding the Influence of the Biomass-Derived Alcohols on the Activity and Stability of Pt Nanoparticles Supported on Graphene Nanoribbons” *Electrocatalysis* **2017**, *8*, 151–163.
- [114] C. A. Martins, P. S. Fernández, H. E. Troiani, M. E. Martins, A. Arenillas, G. A. Camara, “Agglomeration and Cleaning of Carbon Supported Palladium

- Nanoparticles in Electrochemical Environment” *Electrocatalysis* **2014**, *5*, 204–212.
- [115] P. J. Feibelman, B. Hammer, J. K. Nørskov, F. Wagner, M. Scheffler, R. Stumpf, R. Watwe, J. Dumesic, “The CO/Pt(111) Puzzle” *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 4018–4025.
- [116] D. Z. Jeffery, G. A. Camara, “The formation of carbon dioxide during glycerol electrooxidation in alkaline media: First spectroscopic evidences” *Electrochem. Commun.* **2010**, *12*, 1129–1132.
- [117] C. R. Zanata, C. A. Martins, É. Teixeira-Neto, M. J. Giz, G. A. Camara, “Two-step synthesis of Ir-decorated Pd nanocubes and their impact on the glycerol electrooxidation” *J. Catal.* **2019**, *377*, 358–366.
- [118] K. Z. Gaca-Zajac, B. R. Smith, A. Nordon, A. J. Fletcher, K. Johnston, J. Sefcik, “Investigation of IR and Raman spectra of species present in formaldehyde-water-methanol systems” *Vib. Spectrosc.* **2018**, *97*, 44–54.
- [119] M. J. González-Guerrero, F. J. Del Campo, J. P. Esquivel, F. Giroud, S. D. Minter, N. Sabaté, “Paper-based enzymatic microfluidic fuel cell: From a two-stream flow device to a single-stream lateral flow strip” *J. Power Sources* **2016**, *326*, 410–416.
- [120] A. Arun, M. Gowdhamamoorthi, K. Ponmani, S. Kiruthika, B. Muthukumaran, “Electrochemical characterization of Pt–Ru–Ni/C anode electrocatalyst for methanol electrooxidation in membraneless fuel cells” *RSC Adv.* **2015**, *5*, 49643–49650.
- [121] J. Ma, A. Habrioux, C. Morais, N. Alonso-Vante, “Electronic modification of Pt via Ti and Se as tolerant cathodes in air-breathing methanol microfluidic fuel cells” *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2014**, *16*, 13820.
- [122] Y. H. Kwok, Y. F. Wang, A. C. H. Tsang, D. Y. C. Leung, “Ru@Pt core shell nanoparticle on graphene carbon nanotube composite aerogel as a flow through anode for direct methanol microfluidic fuel cell” *Energy Procedia* **2017**, *142*, 1522–1527.
- [123] Y. H. Kwok, A. C. H. Tsang, Y. Wang, D. Y. C. Leung, “Ultra-fine Pt nanoparticles on graphene aerogel as a porous electrode with high stability for microfluidic methanol fuel cell” *J. Power Sources* **2017**, *349*, 75–83.
- [124] C. R. Zanata, P. S. Fernández, A. B. Santos, G. C. D. Silva, G. A. Camara, C. A. Martins, “Estimating the Time-Dependent Performance of Nanocatalysts in Fuel Cells Based on a Cost-Normalization Approach” *J. Braz. Chem. Soc.* **2016**, DOI 10.5935/0103-5053.20160088.
- [125] Y. H. Kwok, Y. F. Wang, A. C. H. Tsang, D. Y. C. Leung, “Graphene-carbon nanotube composite aerogel with Ru@Pt nanoparticle as a porous electrode for direct methanol microfluidic fuel cell” *Appl. Energy* **2018**, *217*, 258–265.