



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



**CÉLULAS A COMBUSTÍVEL MICROFLUÍDICAS  
IMPRESSAS EM 3D: UM ESTUDO DE PROTÓTIPOS E  
DESEMPENHO**

**Katia Emiko Guima Menezes**

Orientador: Prof. Dr. Cauê Alves Martins

Campo Grande - 2023



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



## CÉLULAS MICROFLUÍDICAS IMPRESSAS EM 3D: UM ESTUDO DE PROTÓTIPOS E DESEMPENHO

Katia Emiko Guima Menezes

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Fundação Universidade Federal de Mato Grosso do Sul para obtenção do título de Doutora em Química (área de concentração: Química).

Orientador: Prof. Dr. Cauê Alves Martins

Campo Grande – 2023

# Agradecimentos

Agradeço primeiramente a Deus, por me proporcionar saúde, coragem e perseverança sob qualquer condição adversa. Agradeço ao meu pai Valdomiro Menezes e irmã Kelly Guima que não mediram esforços para que eu estivesse aqui hoje. Aos amigos, que em especial, me acompanharam de perto em mais esta etapa, Vinícius Oliveira, Felipe Bley, Thamiris Fontoura, Viviana Miyagi, Cinthia Zanata. Esta tese foi realizada com o apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), portanto, meus agradecimentos especiais a CAPES, aos demais órgãos fomentadores e também aos meus colegas de laboratório. Por último e não menos importante, agradeço ao meu orientador prof. Dr. Cauê Alves Martins, por todos esses anos que me inspirou, ensinou, aconselhou, apoiou e encorajou. Foram sete anos em que pude aprender, ver o crescimento do espaço físico do laboratório e do grupo. Fico imensamente feliz por fazer parte, e contribuir de alguma forma, deste processo que ainda está em evolução. Por todos esses anos, os meus sinceros sentimentos de gratidão!

*“Work with microfluidics is like milking a mouse”*  
*(Marc Antoni Gourlet)*

# Resumo

Células a combustível microfluídicas ( $\mu$ FCs) são dispositivos capazes de produzir potência para equipamentos eletrônicos de pequeno e até de médio porte. Estes dispositivos são construídos com base em polidimetilsiloxano, demandando várias etapas de construção e especialidade de quem fabrica. Atualmente, há duas principais configurações de  $\mu$ FCs (i) *flow-by* (ou *flow-over*) e (ii) *flow-through*, ambas têm suas particularidades quanto às posições dos eletrodos e como os reagentes fluem por eles. Considerando as atuais condições de construção das  $\mu$ FCs, propomos uma nova metodologia que apresenta menos etapas de desenvolvimento, não demanda mão-de-obra especializada e tem menor custo. Utilizamos a impressão 3D para construir  $\mu$ FCs tanto em configuração *flow-over* quanto em *flow-through*. Como provas de conceitos conseguimos demonstrar que os dispositivos impressos em 3D, em uma visão ampla, são capazes de gerar potência quando alimentados com derivados da biomassa. Demonstramos uma  $\mu$ FC impressa em 3D alimentada com glicerol/HClO que apresentou densidade de potência de  $175 \text{ mW cm}^{-2}$  a  $0,9\text{V}$  com registro de potencial de circuito aberto de  $1,8 \text{ V}$ . Esse sistema microfluídico também permite a modificação de eletrodos com dois métodos *in situ* e *in operando*. Modificamos o ânodo do dispositivo com Bi e o método *in situ* demonstrou decoração homogênea do eletrodo além de aumentar o potencial de circuito aberto e de densidade de potência, o método também demonstrou conversão de 72% de glicerol com detecção para glicolato e formato utilizando um sistema alimentado por glicerol/persulfato de sódio. Um outro dispositivo com configurações de modelagem similares foi desenvolvido para estudar diferentes oxidantes, entre líquidos e gasosos. A novidade deste dispositivo está na montagem com parafusos que permite sua reutilização. Esse novo sistema registrou densidades de potência mais elevadas para a configuração glicerol/HClO utilizando cátodos livre de metais chegando a  $55,9 \text{ mWcm}^{-2}$  com potencial de circuito aberto de  $1,6 \text{ V}$ . Uma fotocélula a combustível impressa em 3D também foi estudada, o dispositivo foi planejado para mitigar poluentes concomitantemente à geração de energia, além de ser promissor para novos testes de (foto)eletrocatalisadores. O dispositivo registrou densidade de potência de  $0,48 \text{ mWcm}^{-2}$  e alcançou uma margem de 73,6% de conversão do poluente modelo via processos fotoeletroquímicos.

**Palavras-chave:** Manufatura aditiva; Sistemas microfluídicos; Glicerol; Produtos de alto valor agregado; Fotocélulas; Modificação e teste de eletrodos.

# Abstract

Microfluidic fuel cells ( $\mu$ FCs) are devices capable of generating power for small to medium-sized electronic equipment. Such devices are constructed using polydimethylsiloxane, and require multiple fabrication steps and manufacturer expertise. There are two main configurations of  $\mu$ FCs: (i) flow-by (or flow-over) and (ii) flow-through, each with its own specificities regarding the electrode positions and how reactants flow through them. Considering the described construction conditions of  $\mu$ FCs, we propose a new methodology that involves fewer development steps, does not require specialized labor, and has a lower cost. We used a 3D printer to construct  $\mu$ FCs in flow-over and flow-through configurations. To establish the concept's viability, we were able to show that 3D-printed devices, in general, are capable of generating power when fueled with biomass derivatives. We demonstrated a 3D-printed  $\mu$ FC fed by glycerol/HClO, which resulted in a power density of  $175 \text{ mW cm}^{-2}$  at  $0.9 \text{ V}$ , with an open-circuit potential of  $1.8 \text{ V}$ . This microfluidic system also enables electrode modification by the use of two methods, *in situ* and *in operando*. We modified the device's anode with Bi, and the *in situ* method showed uniform electrode decoration and also increased the open-circuit potential and power density. Furthermore, this method showed a 72% conversion of glycerol with the detection of glycolate and formate using a glycerol/sodium persulfate-fed system. We developed another device with similar modeling configurations to study different liquid and gaseous oxidants. This device innovation lies in its assemble-based model, which allows reusability. This new system recorded higher power densities for the glycerol/HClO configuration using metal-free cathodes, reaching  $55.9 \text{ mWcm}^{-2}$  and  $1.6 \text{ V}$  for open-circuit potential. A 3D-printed microfluidic photo fuel cell ( $\mu$ FC) was also assessed and designed to simultaneously mitigate pollutants while generating energy, indicating its potential for future (photo)electrocatalyst tests. The device recorded a power density of  $0.48 \text{ mWcm}^{-2}$  and achieved a conversion rate in the model pollutant through photoelectrochemical processes of 73.6%.

**Keywords:** Additive manufacturing; Microfluidic systems; Glycerol; High value-added products; Photocells; Electrodes modification and testing.

# Lista de Figuras

- Figura 1: Representação da formação do fluxo colaminar (linha central tracejada) a partir de dois fluxos com entradas paralelas. As setas indicam o caminho de fluxos com características anódicas (faixa azul) e características catódicas (faixa roxa), podendo ser nominados como anolito e catolito, respectivamente. Fonte: Própria autora. .... 21
- Figura 2: Representação de dispositivos microfluídicos em configuração flow-by onde os eletrodos estão posicionados (A) na parte inferior e (B) paralelos à formação do canal colaminar. Em (C) observamos a representação de um dispositivo microfluídico com entrada de ar direcionada para um dos eletrodos. Fonte: Adaptado de [7]. .... 24
- Figura 3: Representação de dispositivos microfluídicos em configuração flow-through onde a superfície dos eletrodos está posicionada de maneira que o fluxo necessariamente se difunda através dos poros dos eletrodos. Fonte: Adaptado de [7]. .... 25
- Figura 4: Esquema básico de impressão 3D pelo método FDM. Tanto o bico extrusor quanto a mesa de apoio podem se movimentar nos sentidos X, Y e Z conforme configuração de cada máquina. Adaptado de [65]. .... 27
- Figura 5: Esquema básico de impressoras 3D pelo método de estereolitografia. (A) Método tradicional – impressão de baixo para cima. (B) Interface líquida contínua – impressão de cima para baixo. Adaptada de [65]. .... 28
- Figura 6: Representação esquemática dos componentes da célula a combustível microfluídica impressa em 3D. Detalhes de (A) dimensões para montagem do contato elétrico, entradas e saídas de solução, (B) dimensões do canal microfluídico e a disposição dos eletrodos porosos, (C) disposição de todos os componentes da célula e (D) fotografia da parte inferior da célula montada. As entradas são conduzidas através dos orifícios de 2,3 mm, enquanto as saídas são conduzidas através das aberturas de 1,5 mm. Fonte [53]. .... 33
- Figura 7: Fotografias da formação do canal colaminar na célula microfluídica impressa em 3D, as linhas amarelas destacam a centralização do canal colaminar conforme o aumento da velocidade de fluxo. Registro realizado com dois corantes (vermelho e azul) sob taxas de fluxo conforme indicadas na Figura. Direção de fluxo da esquerda para direita. Fonte [53]. .... 34
- Figura 8: Curvas de polarização e densidade de potência para a  $\mu$ FC impressa em 3D de meio

misto com ânodo e cátodo de Pt/C/CP. As curvas de polarização foram medidas a partir de diferentes velocidades de fluxo (100, 300, 500, 700 e 900  $\mu\text{L min}^{-1}$ ). Foram utilizadas soluções de glicerol saturado com gás  $\text{N}_2$  em 1 mol  $\text{L}^{-1}$  de KOH e alvejante industrial (12%) em  $\text{H}_2\text{SO}_4$  como anólito e católito, respectivamente. Fonte [53]...... 35

Figura 9: Modelo da célula a combustível microfluídica impressa em 3D e a ilustração dos métodos para modificação de eletrodos. Na estratégia *in situ*, os precursores metálicos são bombeados através do eletrodo para deposição eletrolítica e uso posterior. Na estratégia *in operando*, os precursores alimentam o eletrodo com o anólito em uma célula em operação. Aqui, NPs de Pt/C/CP foram modificadas com Bi, mas outros ad-átomos podem ser usados. Fonte [54]. ..... 42

Figura 10: Cromatogramas dos padrões de alguns possíveis produtos da eletro-oxidação do glicerol. As amostras foram preparadas adicionando 1 mmol  $\text{L}^{-1}$  de cada produto a uma solução contendo 0,1 mol  $\text{L}^{-1}$  de glicerol +  $\text{H}_2\text{SO}_4$  adicionado para atingir pH 3,5. Fonte [54]. ..... 43

Figura 11: Voltamogramas de Pt/C/CP em (A) 0,1 mol  $\text{L}^{-1}$  de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , em (B) 0,1 mol  $\text{L}^{-1}$  de glicerol + 0,1 mol  $\text{L}^{-1}$  de KOH, e em (C) 0,5 mol  $\text{L}^{-1}$  de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$  + 1,0 mol  $\text{L}^{-1}$  de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Todos os experimentos foram realizados a 0,05  $\text{V s}^{-1}$ . Fonte [54]. ..... 44

Figura 12: Imagens representativas de microscopia eletrônica de varredura de (A) Bi-Pt/C/CP modificado pelo método *in situ*. (B) Imagens selecionadas para o mapeamento de composição química por energia dispersiva de raios X, que são detalhadas individualmente para (C) carbono, (D) bismuto e (E) platina. (F) Espectro representativo de energia dispersiva de raios X. Fonte [54]. ..... 45

Figura 13: Imagens representativas de microscopia eletrônica de varredura de (A) Bi-Pt/C/CP modificado pelo método *in operando*. (B) Imagens selecionadas para o mapeamento de composição química por energia dispersiva de raios X, que são detalhadas individualmente para (C) carbono, (D) bismuto e (E) platina. (F) Um espectro representativo de energia dispersiva de raios X. Fonte [54]. ..... 46

Figura 14: Curvas de polarização e densidade de potência para a célula a combustível microfluídica de meio misto de glicerol/ $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$  impressa em 3D, com Pt/C/CP como ânodo e cátodo em configuração *flow-through*. As células a combustível microfluídicas foram alimentadas 0,1 mol  $\text{L}^{-1}$  de glicerol + 0,1 mol  $\text{L}^{-1}$  de KOH saturados com  $\text{N}_2$  que atuaram como anólito e 0,5 mol  $\text{L}^{-1}$  de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$  + 1,0 mol  $\text{L}^{-1}$  de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  que atuaram como católito. As curvas de polarização foram medidas a partir do OCV até 0,01 V a 0,01  $\text{V s}^{-1}$ . As diferentes velocidades



de fluxo são mostradas na Figura. Fonte [54].	47
Figura 15: (A) Média de três curvas de polarização e densidade de potência para as células a combustível microfluídicas de glicerol/ $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ impressa em 3D montadas com Pt/C/CP, Bi-Pt/C/CP modificados in situ e in operando como ânodos e Pt/C/CP como cátodos. (B) A concentração de produtos e consumo de glicerol após operar a $\frac{3}{4}$ da $P_{\text{max}}$ : 0,33 V para Pt/C/CP, 0,43 V para in operando Bi-Pt/C/CP e 0,83 V para in situ Bi-Pt/ C/CP. Os experimentos foram realizados com 0,1 mol $\text{L}^{-1}$ de glicerol + 0,1 mol $\text{L}^{-1}$ de KOH saturados com $\text{N}_2$ como anolito e 0,5 mol $\text{L}^{-1}$ de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ + 1,0 mol $\text{L}^{-1}$ de $\text{H}_2\text{SO}_4$ saturados com $\text{N}_2$ como catolito. As curvas de polarização foram medidas a partir do OCV até 0,1 V a uma velocidade de varredura de 0,01 $\text{Vs}^{-1}$ e velocidade de fluxo de 100 $\mu\text{L min}^{-1}$ a 25 °C. Fonte [54].	48
Figura 16: Cromatogramas dos produtos de saída da $\mu\text{FC}$ de glicerol/ $\text{N}_2\text{S}_2\text{O}_8$ impressa em 3D operando a $\frac{3}{4}$ da $P_{\text{max}}$ para células montada com (A) ânodo de Pt/C/CP, (B) ânodos de Pt/C/CP modificado com Bi in situ e in operando. Todos os sistemas foram equipados com cátodo de Pt/C/CP. As velocidades de fluxo são indicadas na Figura. Fonte [54].	50
Figura 17: (A) Vias ilustrativas da eletro-oxidação do glicerol em (B) Pt/C/CP e em ânodos de Pt/C/CP modificados com Bi (C) in operando e (D) in situ. Fonte [54].	51
Figura 18: Esquema ilustrativo da configuração experimental da $\mu\text{FC}$ impressa em 3D. Fonte [55].	58
Figura 19: Esquema ilustrativo da $\mu\text{FC}$ , apresentando a (A) vista da placa superior, (B) placa inferior, (C) template para o PDMS e (D) o microcanal de PDMS. Fonte [55].	59
Figura 20: Esquema ilustrativo de montagem da $\mu\text{FC}$ impressa em 3D compartimentada. Fonte [55].	59
Figura 21: Fotografia (A) da parte inferior da $\mu\text{FC}$ montada e operando com dois corantes e (B) de uma gota na saída do dispositivo. Fonte [55].	60
Figura 22: Caracterizações físicas do fotocatalisador de 0,75% Pt-BiVO <sub>4</sub> por (A) MEV, (B) imagens MET de alta resolução e (C) padrão DRX. (D) Plot de Tauc para a determinação indireta de band gap de BiVO <sub>4</sub> e 0,75% Pt-BiVO <sub>4</sub> . Fonte [55].	61
Figura 23: Espectros de XPS de alta resolução de O 1s de (A) BiVO <sub>4</sub> , (B) 0,75% Pt-BiVO <sub>4</sub> e (C) Pt 4f <sub>7/2</sub> em 0,75% Pt-BiVO <sub>4</sub> demonstrando os três estados de oxidação das NPs de Pt. Fonte [55].	62
Figura 24: Voltamogramas (A) do fotoânodo de Pt-BiVO <sub>4</sub> sob presença e ausência de luz (200	

mW cm<sup>-2</sup>) em 0,01 mg mL<sup>-1</sup> de Rodamina B em 0,1 mol L<sup>-1</sup> de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (pH 9,0) saturados com N<sub>2</sub> e (B) de Pt/C/CP em 1 mol L<sup>-1</sup> de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> saturado com O<sub>2</sub>. Todos os voltamogramas foram registrados em 0,05 V s<sup>-1</sup>. Anexado em (A) uma cronoamperometria a 0,6 V demonstrando pares de exposição ao escuro e a luz. Voltamogramas derivativos são apresentados (C) da fotoeletro-redução da Rodamina B sob luz e (D) da eletrorredução do oxigênio no escuro (f(x)=0 é representado pelas linhas tracejadas). Fonte [55]. ..... 63

Figura 25: Desempenho da  $\mu$ pFC impressa em 3D de meio misto, com curvas de polarização e densidade de potência para os fotoânodos de Pt-BiVO<sub>4</sub> (A) na ausência de luz e (B) na presença de luz. Todos os experimentos foram realizados com um cátodo, na ausência de luz, de Pt/C/CP. Para o anólito foi utilizada uma solução aquosa de 0,01 mg mL<sup>-1</sup> de RhB + 0,1 mol L<sup>-1</sup> de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> saturada com N<sub>2</sub>, para o católito foi utilizada uma solução aquosa de 1 mol L<sup>-1</sup> de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> saturada com O<sub>2</sub>. O anexo em (A) mostra o desempenho da célula com BiVO<sub>4</sub> puro aplicado como fotoânodo a 100  $\mu$ L min<sup>-1</sup> (intensidade da luz: 200 mW cm<sup>-2</sup>). Fonte [55]..... 65

Figura 26: Teste de estabilidade a longo tempo da  $\mu$ pFC impressa em 3D realizado sob condições potencioestáticas a 0,26 V durante 5 h e 40 min em fluxo de 1  $\mu$ L min<sup>-1</sup> de meio misto com anólito de 0,01 mg L<sup>-1</sup> de RhB em solução aquosa de 0,1 mol L<sup>-1</sup> de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> saturada com N<sub>2</sub> e como católito 1 mol L<sup>-1</sup> de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> saturado com O<sub>2</sub>. Como fotoânodo foi utilizado Pt-BiVO<sub>4</sub>/CP que foi exposto a luz (200 mW cm<sup>-2</sup>) e Pt/C/CP como cátodo. A Figura mostra as fotos da solução de anólito/católito 1:1 (v/v) em comparação com a amostra de saída após o experimento. Fonte [55]. ..... 66

Figura 27: Curva de calibração externa de RhB em 1 mol L<sup>-1</sup> de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Fonte [55]..... 67

Figura 28: Modelo ilustrativo da fotoeletro-oxidação da RhB sobre carbon paper modificado com 0,75% Pt-BiVO<sub>4</sub>. Fonte [55]. ..... 68

Figura 29: Representação 3D (A) da  $\mu$ FC para impressão em 3D com dois contatos elétricos, duas entradas e duas saídas (frente) e representação da disposição de eletrodos porosos (Carbon paper) sobre o canal microfluídico (verso). (B) Tampa para eliminar vazamentos. (C) Dispositivo montado. Fonte: própria autora. .... 74

Figura 30: Imagens reais das (A) peças impressas com a bandeja ainda acoplada na impressora 3D do tipo SLA em configuração “bat” e (B) peças impressas na bandeja desacoplada da máquina. .... 75

Figura 31: Imagem real da célula impressa pelo método SLA, (A) montada, com destaque para a conexão entre os fios de Cu e os eletrodos utilizando epóxi de Ag e (B) parte superior da  $\mu$ FC

montada, demonstrando a formação do microcanal colaminar a partir da entrada paralela de dois corantes (vermelho e azul) através de tubos Tygon®. Fonte: própria autora. ....	76
Figura 32: Voltamogramas de Pt/C/CP em 1 mol L <sup>-1</sup> de KOH + 0,1, 0,5 ou 1 mol L <sup>-1</sup> de glicerol. Indicação do E <sub>onset</sub> para 1 mol L <sup>-1</sup> de glicerol na Figura. Fonte: própria autora. ....	77
Figura 33: Reações de redução de oxigênio em 1 mol L <sup>-1</sup> de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> proveniente do (A) ar atmosférico, (B) ar atmosférico bombeado e (C) puro. Fonte: própria autora. ....	78
Figura 34: Voltamogramas de CP em 1 mol L <sup>-1</sup> de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> e 0,1, 0,5 ou 1 mol L <sup>-1</sup> de persulfato de sódio. O E <sub>onset</sub> está indicado na Figura. Fonte: própria autora. ....	79
Figura 35: Voltamograma de CP em meio de HClO de alvejante em 1 mol L <sup>-1</sup> H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> . Fonte: própria autora. ....	80
Figura 36: Varreduras lineares do início das reações de oxidação de glicerol em meio alcalino (curva laranja). Redução de oxigênio puro (curva violeta), redução de 1 mol L <sup>-1</sup> de persulfato de sódio (curva azul) e redução de HClO em meio ácido (curva verde). As varreduras são referentes aos voltamogramas cíclicos estáveis a 0,05 V s <sup>-1</sup> para cada reação. Fonte: própria autora. ....	81
Figura 37: Curvas de polarização e densidade de potência para a μFC de (A) glicerol/persulfato de sódio e (B) glicerol/HClO com Pt/C/CP como ânodo e CP livre de metais como cátodo. As curvas de polarização foram medidas a partir do OCV até 0,1 V a 0,01 V s <sup>-1</sup> . Foi utilizado 1 mol L <sup>-1</sup> de glicerol + 1 mol L <sup>-1</sup> de KOH como anólito. Alvejante comercial em H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ou 1 mol L <sup>-1</sup> de persulfato de sódio + 1 mol L <sup>-1</sup> de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> foram utilizados como católito. Todas as soluções foram saturadas com N <sub>2</sub> . Velocidades de fluxo indicadas na Figura. Fonte: própria autora. ....	82

# Lista de Tabelas

Tabela 1: Parâmetros de impressão da célula a combustível microfluídica. Fonte: própria autora. ....	32
Tabela 2: Concentração de produtos e de glicerol após operação da $\mu$ FC de glicerol/ $\text{N}_2\text{S}_2\text{O}_8$ impressa em 3D a $\frac{3}{4}$ da densidade de potência máxima montadas com os três diferentes ânodos e Pt/C/CP como cátodo. Fonte: própria autora. ....	49
Tabela 3: Parâmetro de impressão da $\mu$ pFC. Fonte: própria autora. ....	58
Tabela 4: Oxidantes e janelas de potenciais de redução utilizados nos estudos do cátodo em meia-célula. Fonte: Própria autora. ....	72
Tabela 5: Dimensões em milímetros da célula microfluídica impressa em 3D. Fonte: Própria autora. ....	74
Tabela 6: Desempenho da célula a combustível microfluídica impressa em 3D alimentada com o oxidante $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ . Fonte: própria autora. ....	83
Tabela 7: Desempenho da célula a combustível microfluídica impressa em 3D alimentada com o oxidante HClO. Fonte: própria autora. ....	84

# Lista de Equações

Equação 1: Número de Reynolds.....	19
Equação 2: Segunda Lei de Newton.....	19
Equação 3: Segunda Lei de Newton considerando a densidade.....	19
Equação 4: Segunda Lei de Newton considerando a densidade e a aceleração.....	19
Equação 5: Equação de Navier-Stokes.....	20
Equação 6: Equação de Navier-Stokes desprezando os efeitos convectivos.....	20
Equação 7: Equação de continuidade para um fluido incompressível.....	20
Equação 8: Fluxo de Hagen-Poiseuille para resistência hidráulica de seções transversais retangulares.....	20
Equação 9: Potência de bombeamento.....	20
Equação 10: Número de Péclet.....	21
Equação 11: Relação de Einstein para difusão browniana unidimensional.....	22
Equação 12: Efeito da resistência ôhmica gerada no sistema microfluídico.....	22
Equação 13: Conservação de massa.....	23
Equação 14: Primeira Lei de Fick.....	23
Equação 15: Mecanismo de absorção dupla para os semicondutores BiVO <sub>4</sub> e PtO <sub>x</sub> /Pt.....	64
Equação 16: Mecanismo que demonstra como os buracos fotogerados na superfície do BiVO <sub>4</sub> podem oxidar RhB na presença de OH <sup>-</sup> .....	64
Equação 17: Mecanismo que demonstra como os elétrons do combustível alimentam os buracos na interface BiVO <sub>4</sub> /eletrólito enquanto os elétrons fotogerados da junção BiVO <sub>4</sub> /PtO <sub>x</sub> passam pelo circuito externo para reduzir O <sub>2</sub> em meio ácido no lado do cátodo.....	64

# Lista de abreviaturas, símbolos e siglas

$\mu$ FC: Célula a Combustível Microfluídica

$\mu$ pFC: (foto)Célula a Combustível Microfluídica

Água DI: Água Deionizada

DFT: do inglês, Density Functional Theory

DRS: do inglês, Diffuse Reflectance Spectroscopy

DRX: Difração de Raio-X

CP: do inglês, *Carbon paper*

EDX: Energia Dispersiva de Raios X

$E_{\text{onset}}$ : Potencial de início de reação

ERH: Eletrodo Reversível de Hidrogênio

FDM: do inglês, Fused Deposition Modeling

FEG: do inglês, Field Emission Gun

GEOR: do inglês, Glycerol Electrooxidation Reaction

HPLC: do inglês, High Performance Liquid Chromatography

MET: Microscopia Eletrônica de Transmissão

MEV: Microscopia Eletrônica de Varredura

NPs: Nanopartículas

OCV: do inglês, Open Circuit Voltage

$P_{\text{Max}}$ : Densidade de Potência Máxima

PDMS: Polidimetilsiloxano

PETG: Polietileno Tereftalato Glicol

PLA: Poliacido Lático

PMMA: Polimetacrilato

PVC: Policloreto de Vinila

RhB: Rodamina B

RRAH: Reação de HClO ou de alvejante acidificado

RRAr<sub>Atm</sub>: Reação de Redução de Oxigênio do Ar Atmosférico

RRAr<sub>Bomb</sub>: Reação de Redução de Oxigênio do Ar Atmosférico Bombeado

RRO: Reação de Redução de Oxigênio puro

RRPS: Reação de Redução de Persulfato de Sódio

SLA: do inglês, Stereolithography

XPS: do inglês, X-Ray Photoelectron Spectroscopy

# Sumário

<b>Capítulo 1</b> .....	<b>19</b>
<b>Introdução</b> .....	<b>19</b>
<b>1.1 Células a combustível microfluídicas</b> .....	<b>19</b>
<b>1.1.1 Fundamentos</b> .....	<b>19</b>
1.1.1.1 <i>Dinâmica dos fluidos</i> .....	19
1.1.1.2 <i>Fenômenos de transporte</i> .....	21
<b>1.1.2 Principais configurações</b> .....	<b>23</b>
1.1.2.1 <i>Configuração Flow-by</i> .....	24
1.1.2.2 <i>Configuração Flow-through</i> .....	25
<b>1.1.3 Fabricação</b> .....	<b>26</b>
<b>1.2 Tipos de impressão em 3D</b> .....	<b>27</b>
1.2.1 <i>Impressão do tipo FDM (Fused Deposition Modeling)</i> .....	27
1.2.2 <i>Impressão do tipo SLA (Stereolithography)</i> .....	28
<b>OBJETIVOS</b> .....	<b>29</b>
<b>Capítulo 2</b> .....	<b>30</b>
<b>Célula a combustível microfluídica impressa em 3D com montagem irreversível e em configuração flow-through alimentada por glicerol</b> .....	<b>30</b>
<b>2.1 Introdução</b> .....	<b>31</b>



<b>2.1 Procedimento Experimental.....</b>	<b>31</b>
<i>2.1.1 Preparação dos eletrodos e medidas eletroquímicas na <math>\mu</math>FC.....</i>	<i>31</i>
<i>2.1.2 Prototipagem, impressão em 3D, montagem da <math>\mu</math>FC e teste de formação do canal colaminar .....</i>	<i>32</i>
<b>2.2 Resultados e Discussão.....</b>	<b>33</b>
<i>2.2.1 Formação do canal colaminar.....</i>	<i>33</i>
<i>2.2.2 Desempenho da <math>\mu</math>FC impressa em 3D .....</i>	<i>34</i>
<b>2.3 Conclusões.....</b>	<b>36</b>
<b>Capítulo 3.....</b>	<b>38</b>
<b>Conversão de glicerol em energia e compostos carbonílicos utilizando a célula a combustível microfluídica impressa em 3D em configuração flow-through: modificação in situ e in operando de ânodos .....</b>	<b>38</b>
<b>3.1 Introdução .....</b>	<b>39</b>
<b>3.2 Procedimento Experimental .....</b>	<b>39</b>
<i>3.2.1 Síntese e preparação dos eletrodos porosos de Pt/C/CP .....</i>	<i>39</i>
<i>3.2.2 Medidas em meia-célula e <math>\mu</math>FC.....</i>	<i>40</i>
<i>3.2.3 Modificação <u>in situ</u> e <u>in operando</u> dos ânodos e performance da <math>\mu</math>FC.....</i>	<i>41</i>
<i>3.2.4 Análise dos produtos gerados a partir da conversão de glicerol .....</i>	<i>43</i>
<b>3.3 Resultados e Discussão.....</b>	<b>44</b>
<i>3.3.1 Caracterização eletroquímica .....</i>	<i>44</i>
<i>3.3.2 Caracterização das NPs de Pt/C modificadas com Bi pelo método <u>in situ</u> e <u>in operando</u> ..</i>	<i>44</i>

3.3.3 Conversão de glicerol em energia e compostos carbonílicos.....	46
3.4 Conclusões .....	53
Capítulo 4.....	54
(Foto)célula a combustível microfluídica impressa em 3D compartimentada alimentada por poluente em configuração flow-over (flow-by).....	54
4.1 Introdução .....	55
4.2 Procedimento Experimental .....	55
4.2.1 Síntese e caracterização do fotoânodo .....	55
4.2.2 Preparação dos eletrodos.....	56
4.2.3 Medidas (foto)Eletroquímicas em meia-célula.....	57
4.2.4 Medidas (foto)eletroquímicas na $\mu$ pFC.....	57
4.2.5 Prototipagem, impressão em 3D, montagem e formação do canal colaminar da $\mu$ pFC compartimentada.....	58
4.3 Resultados e Discussão .....	60
4.3.1 Caracterização do (foto)catalisadores.....	60
4.3.2 Desempenho fotoeletrocatalítico dos eletrodos porosos .....	62
4.3.3 Desempenho da $\mu$ pFC impressa em 3D.....	64
4.3.4 Mecanismo modelo para a reação em superfície .....	67
4.4 Conclusões .....	68
Capítulo 5.....	70
Célula a combustível microfluídica impressa em 3D compartimentada em configuração flow-	

<b>through: estudo de oxidantes .....</b>	<b>70</b>
<b>5.1 Introdução .....</b>	<b>71</b>
<b>5.2 Procedimento Experimental .....</b>	<b>71</b>
<b>5.2.1 Preparação e modificação dos eletrodos porosos .....</b>	<b>71</b>
<b>5.2.1.1 Modificação dos eletrodos porosos .....</b>	<b>71</b>
<b>5.2.2 Parâmetros eletrocatalíticos dos eletrodos porosos em meia-célula .....</b>	<b>72</b>
<b>5.2.3 Prototipagem e impressão 3D da <math>\mu</math>FC compartimentada em configuração flow-through...</b>	<b>73</b>
<b>5.2.4 Montagem da <math>\mu</math>FC impressa em 3D.....</b>	<b>75</b>
<b>5.2.5 Medidas eletroquímicas na <math>\mu</math>FC compartimentada .....</b>	<b>76</b>
<b>5.3 Resultados e Discussão .....</b>	<b>77</b>
<b>5.3.1 Desempenho eletrocatalítico do ânodo.....</b>	<b>77</b>
<b>5.3.2 Desempenho eletrocatalítico do cátodo .....</b>	<b>78</b>
<b>5.3.3 Desempenho dos oxidantes persulfato de sódio e HClO de alvejante na <math>\mu</math>FC impressa em 3D compartimentada em configuração flow-through.....</b>	<b>82</b>
<b>5.4 Conclusões .....</b>	<b>84</b>
<b>Conclusões Gerais .....</b>	<b>86</b>
<b>Referências.....</b>	<b>87</b>

# Capítulo 1

## Introdução

### 1.1 Células a combustível microfluídicas

#### 1.1.1 Fundamentos

##### 1.1.1.1 Dinâmica dos fluidos

Dispositivos microfluídicos apresentam uma faixa de 1 a 1000  $\mu\text{m}$  e são capazes de manipular pequenas quantidades de fluidos [1]. Esses sistemas têm a capacidade de utilizar quantidades muito menores de amostras e reagentes do que sistemas convencionais. Além disso, sistemas microfluídicos permitem a realização de separações e detecções com alto grau analítico de sensibilidade oferecendo baixos custo e tempo de análise [1].

O fluxo dos fluidos em dispositivos microfluídicos é, na grande maioria, laminar e esta condição é caracterizada pelo baixo número de Reynolds ( $Re \leq 2300$ ), uma vez que o fluxo laminar apresenta maior resistência viscosa em relação à resistência inercial [2], conforme Equação 1.

$$Re = \rho U D_h / \mu \quad \text{Equação 1}$$

Onde,  $\rho$  é a densidade do fluido,  $U$  é a velocidade média,  $D_h$  é o diâmetro hidráulico e  $\mu$  é a viscosidade dinâmica.

De acordo com a segunda Lei de Newton temos que a força é produto da massa pela aceleração (Equação 2). No entanto, por se tratar de sistemas que aplicam fluidos podemos dividir a Equação 2 pelo volume, de maneira que seja considerada a densidade ( $\rho$ ) ao invés da massa ( $m$ ), conforme demonstrado na Equação 3.

$$F = m \cdot a \quad \text{Equação 2}$$

$$F = \rho \cdot a \quad \text{Equação 3}$$

Transferindo a densidade e a aceleração para o lado esquerdo da Equação 3, temos a seguinte configuração (Equação 4):

$$\rho \frac{\delta \bar{u}}{\delta t} = f \quad \text{Equação 4}$$

Onde  $\rho$  é a densidade e o termo  $\frac{\delta \bar{u}}{\delta t}$  é a aceleração.

Para um fluido incompressível (densidade constante), pressão e velocidade são as variáveis selecionadas para descrever um escoamento. Logo, a utilização das equações de Navier-Stokes em sistemas de microescala assume um fluxo contínuo. Devido a característica microfluídica e não-turbulenta em baixa velocidade (Re baixo), o campo de velocidade ( $\bar{u}$ ) para fluidos newtonianos acaba sendo governado por estas equações [2] (Equação 5):

$$\rho \left( \frac{\delta \bar{u}}{\delta t} + \bar{u} \cdot \nabla \bar{u} \right) = -\nabla p + \mu \nabla^2 \bar{u} + f \quad \text{Equação 5}$$

Onde,  $p$  é dado como pressão,  $\bar{u}$  como velocidade e  $f$  como forças atuando no fluido por unidade de volume.

Devido o baixo Re, o termo que caracteriza os efeitos convectivos (não lineares) pode ser desprezado [2,3], gerando a Equação 6:

$$\rho \frac{\delta \bar{u}}{\delta t} = -\nabla p + \mu \nabla^2 \bar{u} + f \quad \text{Equação 6}$$

A conservação da massa caracteriza a equação de continuidade, e ao assumirmos um fluido incompressível, podemos demonstrar a Equação 7:

$$\frac{\delta \bar{u}}{\delta t} + \nabla \cdot (\rho \bar{u}) = 0 \quad \text{Equação 7}$$

A relação superfície-volume é inversamente proporcional ao comprimento, o que nos leva ao fato de que em dispositivos microfluídicos, essa relação aumenta com a diminuição do canal [2,4]. Kjeang e colaboradores, descrevem que o aumento da relação superfície-volume é favorável para reações heterogêneas, reações eletroquímicas típicas de células a combustível. Em contrapartida, a diminuição do diâmetro do canal resulta em maiores perdas por atrito [2]. Esse fator nos leva ao fluxo de Hagen-Poiseuille para resistência hidráulica de seções transversais retangulares (Equação 8) [4]:

$$\Delta p = \frac{32 \mu L U}{D_h^2} \quad \text{Equação 8}$$

A Equação 8 demonstra o quão relevante é o processo da queda de pressão devido ao atrito, ou seja, a dificuldade de um fluido escoar, influenciado pelo atrito com as paredes e entre as próprias moléculas do fluido, fator dimensionado pela viscosidade ( $\mu$ ). A viscosidade juntamente com a velocidade média  $U$  em um canal de comprimento  $L$  e diâmetro hidráulico  $D_h$  são de extrema importância ao desenvolver células a combustível microfluídicas, cuja formação do fluxo laminar é controlada pela pressão.

A potência de bombeamento ( $W$ ) utilizada para conduzir o fluxo também deve ser considerada e é resultante do produto da queda de pressão pela vazão ( $Q$ ) conforme demonstrado na Equação 9.

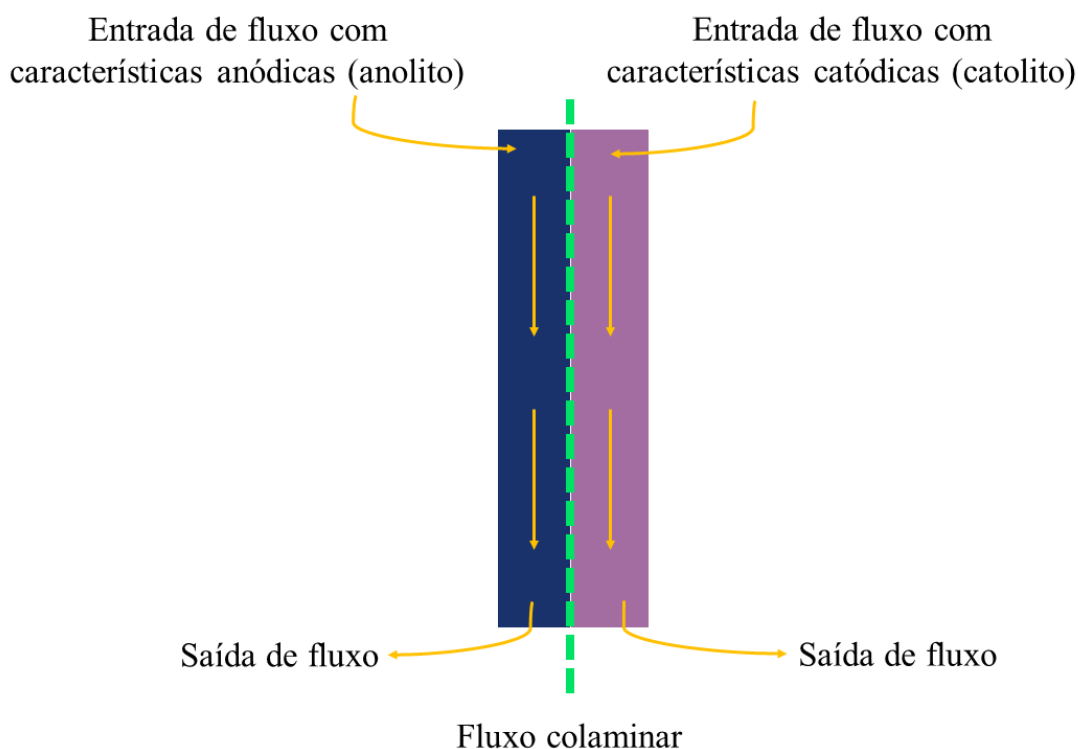
$$W = \Delta p Q = \frac{32 \mu L U Q}{D_h^2} \quad \text{Equação 9}$$

As moléculas do fluido, quando em contato com a parede, apresentam velocidade nula ( $U_0$ ) que aumenta gradativamente até chegar ao centro do escoamento ( $U_1, U_2, U_3, \dots$ ), com a influência da viscosidade, há dissipação de energia provocando a diminuição da pressão do fluido ao longo do escoamento. Com a diminuição do canal, para sistemas microfluídicos, as perdas por atrito aumentam e conseqüentemente a queda de pressão. Portanto, uma maneira de compensar estas perdas seria através da potência de bombeamento que é diretamente proporcional à taxa de vazão, conforme a demonstra a Equação 9.

### 1.1.1.2 Fenômenos de transporte

As propriedades de fluxos laminares podem ser exploradas em células a combustíveis microfluídicas ( $\mu$ FCs). Baixos valores de  $Re$  (até 1000) [2] permitem que dois fluxos, um anólito (que contém o combustível) e o católito (que contém o oxidante) fluam paralelamente por um canal microfluídico sem que haja mistura convectiva entre os dois reagentes, este efeito é chamado de fluxo colaminar e permite o transporte iônico através da interface do fluxo de reagentes [2,5]. A Figura 1 representa a formação de um fluxo colaminar formado pela entrada paralela de reagentes.

Figura 1: Representação da formação do fluxo colaminar (linha central tracejada) a partir de dois fluxos com entradas paralelas. As setas indicam o caminho de fluxos com características anódicas (faixa azul) e características catódicas (faixa roxa), podendo ser nominados como anólito e católito, respectivamente. Fonte: Própria autora.



O conceito de transportes de espécies em microescala nos leva a considerar o número

Re que classifica o regime de fluidos e número de Schimidt que caracteriza os fluidos. O produto dessas grandezas adimensionais gera o número de Péclet, conforme demonstra a Equação 10:

$$P_e = \frac{U D_h}{D} \quad \text{Equação 10}$$

Onde,  $D$  é o coeficiente de difusão. Para dispositivos microfluídicos, normalmente se obtém altos número de Péclet, indicando que a taxa de transferência de espécies por difusão transversal é consideravelmente menor do que a velocidade de convecção no sentido do fluxo. Esta característica indica que a transferência por difusão é restrita à uma estreita largura interfacial fluido-fluido no centro do canal [2].

Devido a formação de um fluxo colaminar entre anólito e católito, a interface formada entre a entrada paralela dos reagentes permite o transporte de espécies [5] sem a necessidade de utilizar uma membrana de troca iônica. Para evitar o cruzamento de combustível com oxidante, é necessário que os eletrodos tenham uma separação adequada para a formação da interface durante toda a extensão do microcanal [2]. Além disso, é necessário que o tempo de residência ( $t_{res}$ ) do fluxo no interior do dispositivo eletroquímico microfluídico, seja menor que o tempo de difusão ( $t_{diff}$ ) de uma espécie para o lado do eletrodo oposto [2]. A relação de Einstein para difusão browniana unidimensional expressa essa condição (Equação 11) [6].

$$t_{res} = \frac{L}{U} < \frac{W^2}{2D} = \overline{t_{diff}} \quad \text{Equação 11}$$

Onde,  $L$  é o comprimento do canal e  $W$  é a distância média de difusão (largura). Se imaginarmos um tempo de residência mais elevado do que o tempo de difusão, ou seja, o tempo de permanência do fluxo dentro do dispositivo maior do que o tempo para que ocorra a troca iônica, pode haver o efeito do potencial misto [7], onde há cruzamento das espécies livres do combustível e/ou do oxidante para o lado oposto do eletrodo. Com isso, pode ocorrer uma “disputa reacional” pelos elétrons vindos do ânodo e/ou prótons vindos do cátodo, diminuindo a performance do dispositivo.

A condutividade iônica deve ser consideravelmente elevada para que haja um bom transporte de espécies iônicas de um eletrodo para o outro e também para fechar o circuito elétrico [2]. Essa demanda é atendida com a utilização de eletrólitos suportes contendo, na grande maioria, íons  $H^+$  ou  $OH^-$  [2]. Mesmo utilizando eletrólitos suportes que auxiliem na alta mobilidade de espécies, devemos expressar os efeitos da resistência ôhmica gerada no sistema microfluídico através da expressão representada pela Equação 12:

$$R_f = \frac{d_{ct}}{\sigma A_{ct}} \quad \text{Equação 12}$$

Onde,  $d_{ct}$  demonstra a distância média de transferência de carga entre os eletrodos,  $A_{ct}$  a área

da seção transversal para a transferência de carga e  $\sigma$  expressa a condutividade iônica. Portanto, eletrólitos fortes, que apresentam dissociação completa, demonstram condutividade iônica maior e podem amenizar os efeitos da resistência ôhmica uma vez que a transferência de carga ocorre mais facilmente entre os eletrodos. No entanto, se a distância média entre os eletrodos for muito elevada a resistência do sistema pode ser favorecida, conforme Equação 12.

Além de minimizar os efeitos ôhmicos, utilizar eletrólitos suporte fortes também acarreta em diminuição significativa do transporte por migração. Logo, o transporte de espécies dos reagentes para a superfície do eletrodo é governado, principalmente, por convecção e difusão [2], assim, podemos expressar a conservação de massa de acordo com a Equação 13:

$$\Delta \cdot (C_i \bar{u}) = -\nabla \cdot \bar{J}_i \bar{R}_i \quad \text{Equação 13}$$

Onde, o termo subscripto  $i$  se refere à espécie química,  $C_i$  demonstra a concentração de  $i$  e  $R_i$  demonstra a taxa líquida de geração ou consumo da espécie  $i$  e  $\bar{J}_i$  demonstra o fluxo difusivo.

Para o fluxo difusivo, sob condições de regime estacionário, podemos considerar a primeira Lei de Fick, conforme Equação 14:

$$\bar{J}_i = -D_i \nabla C_i \quad \text{Equação 14}$$

Onde,  $D_i$  representa o coeficiente de difusão da espécie. Por se tratar de uma diluição infinita, ou seja, o soluto se difunde no solvente de maneira que o transporte seja realizado basicamente pelas características do solvente,  $D_i$  é inversamente proporcional à resistência da difusão do soluto no solvente [8].

Kjeang et al. determinaram leis de escalas para dois regimes específicos: (i) regime de  $U^*$  alto cujas características são velocidade alta, diâmetro hidráulico pequeno e largura do eletrodo pequena e (ii)  $U^*$  baixo para velocidade baixa, diâmetro hidráulico pequeno e largura do eletrodo grande [9]. Os autores demonstraram a partir de diversos equacionamentos que em regimes de alta velocidade, a corrente limite é relacionada com a velocidade média. Em regimes de baixa velocidade, o sinal é diretamente proporcional à vazão. Portanto, o fluxo de entrada dos reagentes é igual à conversão eletroquímica, assim, todas as moléculas são convertidas em produtos e corrente, de forma que a corrente máxima seja proporcional à concentração de reagentes na entrada e à velocidade de fluxo [9].

### 1.1.2 Principais configurações

Muitos estudos já foram desenvolvidos em relação a diferentes configurações de  $\mu$ FCs, desde *design* do dispositivo até diferentes combinações entre catalisadores, combustíveis e oxidantes. As  $\mu$ FCs podem apresentar diferentes configurações de fluxos que levam a formação do canal colaminar a partir de dois fluidos diferentes. As duas principais configurações são, (i)



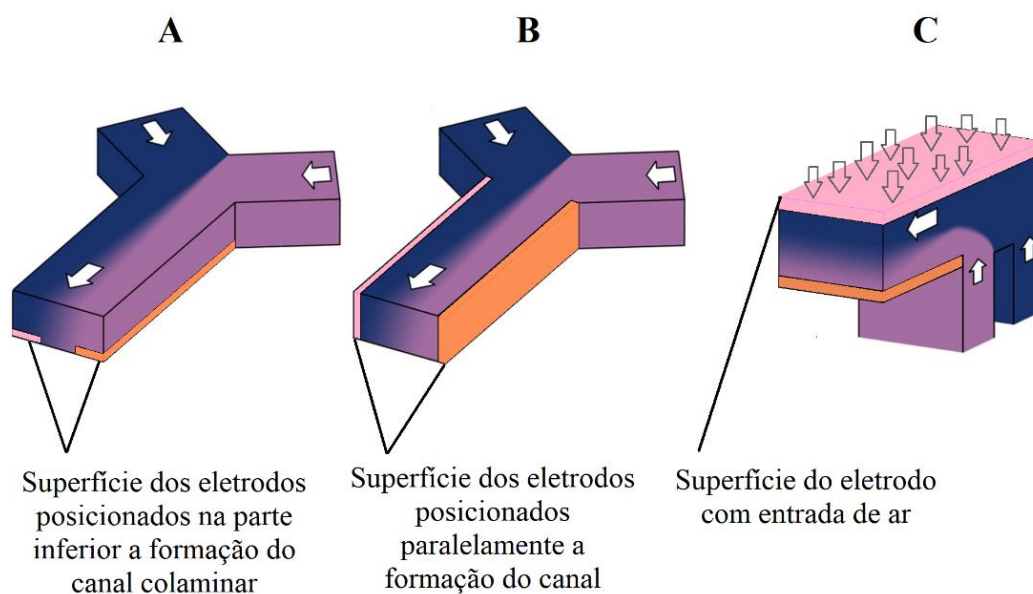
*Flow-by* e (ii) *Flow-through*.

### 1.1.2.1 Configuração *Flow-by*

Dispositivos microfluídicos em configuração *flow-by* (ou *flow-over*), conforme demonstrados na Figura 2 (A, B e C), têm como característica principal o fluxo de reagentes sobre a superfície dos eletrodos que podem apresentar duas posições: na parte inferior ou paralelos a formação do canal colaminar. Diversos grupos publicaram estudos utilizando o dispositivo baseado na formação do canal colaminar de junção Y (duas entradas e uma saída de reagentes) na qual os eletrodos atuam perpendicularmente ao fluxo (Figura 2A) [10–18].

O primeiro grupo a descrever um dispositivo nesta configuração foi o de Ferrigo e colaboradores [10]. Os autores relataram a possibilidade de substituição de uma membrana de troca iônica pelo fluxo colaminar utilizando uma  $\mu$ FC redox com base em PDMS e microcanal de 200  $\mu$ m. O dispositivo foi montado com eletrodos de carbono modificados com Au [10].

Figura 2: Representação de dispositivos microfluídicos em configuração *flow-by* onde os eletrodos estão posicionados (A) na parte inferior e (B) paralelos à formação do canal colaminar. Em (C) observamos a representação de um dispositivo microfluídico com entrada de ar direcionada para um dos eletrodos. Fonte: Adaptado de [7].



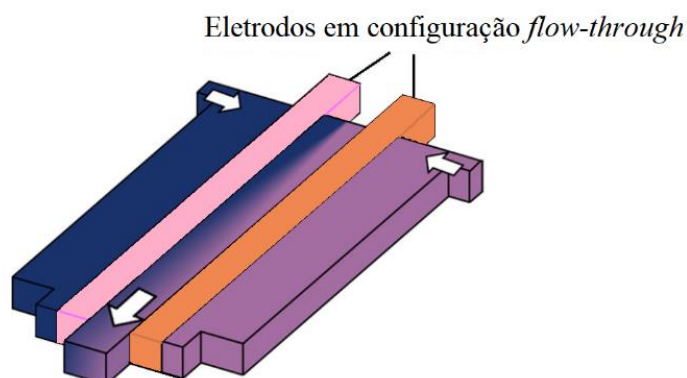
Além da junção Y, há estudos que relatam pequenas variações no formato, como por exemplo, na entrada e saída de reagentes, porém, a posição de eletrodos perpendiculares ao fluxo é mantida [19–21]. Hasegawa e colaboradores descreveram um dispositivo do tipo *flow-by* com eletrodos posicionados na parte inferior do microcanal, contudo, a  $\mu$ FC descrita possuía duas entradas e duas saídas de reagentes, comparado a uma “junção X”. Os autores produziram energia a partir da decomposição de peróxido de hidrogênio utilizando eletrodos de Pt [19].

O grupo de Choban foi o pioneiro em explorar  $\mu$ FCs em configuração *flow-by* com eletrodos posicionados paralelamente ao fluxo colunar [22] conforme modelo apresentado na Figura 2B. O grupo investigou a performance de um dispositivo construído com base em PDMS cujo microcanal apresentava 1000  $\mu\text{m}$  de altura e largura. A  $\mu$ FC de junção Y foi alimentada com ácido fórmico ou permanganato de potássio como combustível e oxigênio em meio ácido como oxidante, ambos utilizando Pt como catalisador [22]. Posteriormente, outros estudos foram publicados, inclusive descrevendo dispositivos desenvolvidos com materiais mais baratos em relação ao PDMS [23–28]. Além disso, também é possível projetar respiradores de ar, de forma a permitir que a reação de redução aconteça utilizando o oxigênio do ar atmosférico como oxidante de maneira que a melhor engenharia do dispositivo para este tipo de configuração seja no formato de F [7], conforme ilustrado na Figura 2C.

### 1.1.2.2 Configuração *Flow-through*

Kjeang et al. descreveram, pela primeira vez, um sistema microfluídico onde os fluxos de reagentes passam necessariamente através dos poros dos eletrodos [29], portanto, a eficiência da reação é aumentada, uma vez que há maior utilização superficial do eletrodo [30]. Para que os fluxos sejam induzidos a passar através dos poros e não apenas sobre a superfície, os eletrodos são levemente comprimidos contra o canal microfluídico, conforme demonstrado na Figura 3.

Figura 3: Representação de dispositivos microfluídicos em configuração *flow-through* onde a superfície dos eletrodos está posicionada de maneira que o fluxo necessariamente se difunda através dos poros dos eletrodos. Fonte: Adaptado de [7].



A base que consiste o canal microfluídico é construído costumeiramente em PDMS e uma lâmina de vidro é utilizada para comprimir os eletrodos contra o microcanal [31–38]. Portanto, dispositivos em configuração *flow-through* devem ser projetados com altura do

microcanal pouco menor do que a espessura do eletrodo poroso para não permitir a passagem de fluxo de reagente por outros espaços que não sejam os poros dos eletrodos.

### 1.1.3 Fabricação

Diversos estudos descrevem a fabricação de dispositivos cujo canal microfluídico tem base em PDMS [7,29,33,36–40], pois se trata de um polímero macio que, na grande maioria, é inerte e compatível com vários tipos de eletrólitos e solventes [41]. Resumidamente, uma mistura líquida do pré-polímero com o agente de cura é acomodada em um molde e submetida a bombeamento a vácuo para expulsar as bolhas de ar que ficaram aprisionadas dentro da mistura.

Quando a peça é solidificada (o processo pode ser acelerado com temperaturas mais elevadas) é obtida uma peça negativa do molde, formando então o microcanal. Para que seja possível acomodar os eletrodos no microcanal e permitir a passagem dos reagentes, a estrutura de PDMS contendo o microcanal é selada a um suporte, normalmente de vidro. Com o intuito de tornar o processo de selagem eficaz, o dispositivo montado deve passar por um tratamento com plasma, que também torna as paredes do microcanal hidrofílicas.

Além do PDMS, também há estudos que relatam a fabricação de dispositivos microfluídicos com base em polimetilmetacrilato (PMMA) de diferentes modelos, mas um dos principais objetivos é utilizar o PMMA de maneira que substitua o vidro [42–47]. Li et al. descrevem um dispositivo com três camadas de PMMA cortadas com sistema a *laser* de CO<sub>2</sub>. O dispositivo tem a estrutura de um “sanduíche” contendo placas de PMMA, superiores, inferiores e uma intermediária contendo o microcanal [44]. Já Jayashree e colaboradores descreveram um sistema com respiradores no cátodo (*air-breathing*) onde utilizaram PMMA apenas para a construção do canal microfluídico [42,43]. Arriaga et al., descreveram um sistema *air-breathing* com placas de PMMA somente para fechar um dispositivo em sistema “sanduíche” e o microcanal foi construído com silicone RTV Rubber Base<sup>®</sup> [47].

A impressão em 3D tem ganhado espaço no mundo microfluídico. Diversos estudos têm sido publicados com aplicação em chips e sensores, seja para utilização biológica ou química [48–52]. Recentemente, nosso grupo de pesquisa *Electrochemistry Research Group (ERG)*, coordenado pelo professor Dr. Cauê Alves Martins, começou a estudar dispositivos microfluídicos impressos em 3D para atuar como células a combustível. Neste contexto, foram construídos sistemas tanto na configuração *flow-through* [53,54] quanto na configuração *flow-by* [55]. Os estudos estão descritos com maiores detalhes nos próximos capítulos e apresentam sistema de selagem tanto irreversíveis quanto reversíveis.

## 1.2 Tipos de impressão em 3D

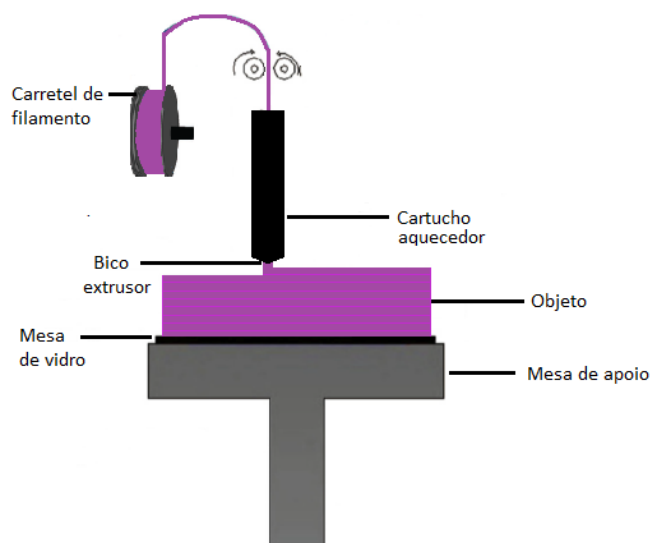
Dentro das diferentes técnicas de impressão em 3D, duas costumam ser utilizadas para construir dispositivos microfluídicos: método FDM (do inglês, *Fused Deposition Modeling*) [56–59] e SLA (Do inglês, *Stereolithography*) [60–62].

### 1.2.1 Impressão do tipo FDM (*Fused Deposition Modeling*)

O processo de impressão por FDM consiste basicamente na construção de um objeto camada sobre camada, utilizando polímeros sensíveis a determinadas taxas de temperatura (termoplásticos). O aquecimento os tornam viscosos e moldáveis, possibilitando a extrusão e deposição do termoplástico fundido sobre uma plataforma lisa e plana que se solidifica logo em seguida [63].

Conforme representado na Figura 4, o termoplástico ou filamento passa por dentro de um cartucho aquecedor até chegar ao bico extrusor que é aquecido e pode atingir altíssimas temperaturas. A faixa de temperatura a ser trabalhada deve ser ajustada de acordo com a faixa de temperatura de fusão do material escolhido [64]. Desta forma, o filamento é extrusado e a impressão é iniciada a partir de sucessivas deposições de camadas do material, até a formação de uma estrutura final [63]. A extrusão ocorre sobre uma plataforma previamente aquecida a fim de amenizar o efeito de encolhimento térmico durante a solidificação do material extrusado [64].

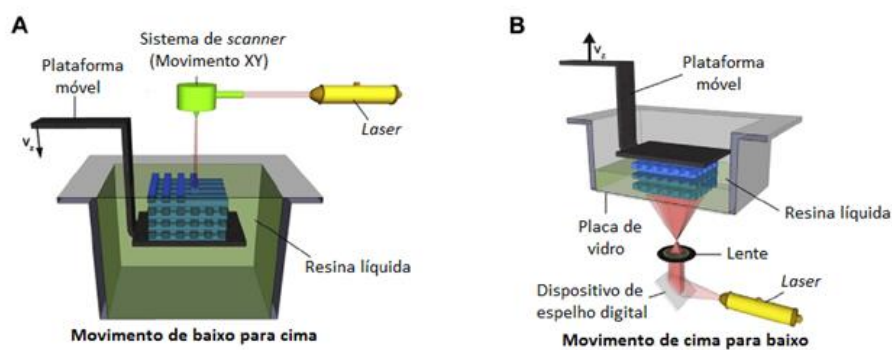
Figura 4: Esquema básico de impressão 3D pelo método FDM. Tanto o bico extrusor quanto a mesa de apoio podem se movimentar nos sentidos X, Y e Z conforme configuração de cada máquina. Adaptado de [65].



### 1.2.2 Impressão do tipo SLA (Stereolithography)

Esta técnica, historicamente, é tida como a primeira tecnologia de impressão em 3D. A estereolitografia foi patenteada por Chuck Hull (1986), que posteriormente fundou a *3D Systems* [66]. Seu princípio de funcionamento é a impressão de objetos através do fotoendurecimento de resinas líquidas que são solidificadas por exposição à luz UV. O *laser* de luz UV é direcionado para a superfície do polímero através de um sistema de *scanner* que se movimenta nas direções X e Y (Figura 5A) ou lentes e espelhos onde a exposição da interface da resina com o *laser* é constante (Figura 5B). Por onde o feixe de luz passa é formada uma camada sólida e em seguida, a plataforma móvel de construção se movimenta em direção à resina até que fique em uma altura equivalente ao da espessura de construção da próxima camada [65].

Figura 5: Esquema básico de impressoras 3D pelo método de estereolitografia. (A) Método tradicional – impressão de baixo para cima. (B) Interface líquida contínua – impressão de cima para baixo. Adaptada de [65].



# OBJETIVOS

## Objetivo Geral

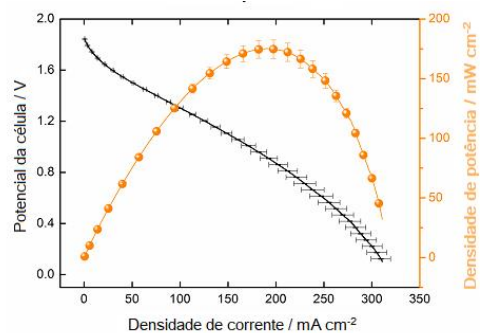
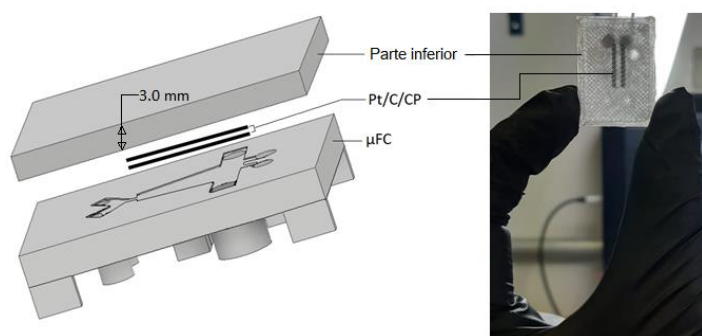
Prototipar células a combustível microfluídicas impressas em 3D.

## Objetivos Específicos

1. Desenvolver dispositivos microfluídicos impressos em 3D em configurações *flow-through* e *flow-over*.
2. Desenvolver uma (foto)célula microfluídica impressa em 3D capaz mitigar poluentes concomitantemente à geração de energia.
3. Avaliar o desempenho de diferentes oxidantes para alimentar células a combustíveis microfluídicas alimentadas por glicerol.
4. Modificar eletrodos utilizando metodologias rápidas como alternativa à sínteses convencionais. Desenvolver células a combustível microfluídicas impressas em 3D reutilizáveis.

## Capítulo 2

Célula a combustível microfluídica impressa em 3D com montagem irreversível e em configuração *flow-through* alimentada por glicerol



## 2.1 Introdução

Neste capítulo detalhamos o desenvolvimento da primeira célula a combustível microfluídica ( $\mu$ FC) impressa em 3D. O modelo foi impresso pelo método de Modelagem por Deposição Fundida (FDM) com tempo total de impressão inferior a 30 min. O dispositivo foi projetado em configuração *flow-through* com formato de montagem irreversível.

Avaliamos a estabilidade da formação do canal colaminar e como prova de conceito alimentamos a  $\mu$ FC com glicerol para atuar como combustível e alvejante comercial como oxidante. Foram adicionados ao dispositivo dois eletrodos porosos modificados com Pt/C que atuaram como ânodo e cátodo.

Os estudos de desempenho do dispositivo foram avaliados através do registro de curvas de polarização e de densidade de potência sob diferentes velocidades de fluxo. Este trabalho resultou no artigo intitulado “*3D-printed glycerol microfluidic fuel cell*” publicado na revista Lab On a Chip [53].

## 2.1 Procedimento Experimental

### 2.1.1 Preparação dos eletrodos e medidas eletroquímicas na $\mu$ FC

A modificação dos eletrodos porosos com base em *carbon paper* (CP) foi realizada de acordo com a metodologia publicada anteriormente por Martins et al. [36,38,67]. Utilizamos 10 mg de Pt/C 60% (E-TEK) dispersos em 900  $\mu$ L de água deionizada (DI) + 900  $\mu$ L de metanol + 200  $\mu$ L de Náfion<sup>®</sup> 5% (v/v) para formar uma tinta catalítica obtida por agitação mecânica por 24 h. Em seguida, uma tira de CP (Toray<sup>®</sup> TGP-060) de 10 mm de comprimento x 1 mm de largura foi imersa 50 vezes na tinta e em seguida seca em estufa a 80°C por 4 h. Os eletrodos porosos modificados com Pt (Pt/C/CP) foram utilizados tanto no ânodo quanto no cátodo.

Uma bomba de seringa dupla (KDS Legato, modelo 101) foi utilizada para conduzir o fluxo dos reagentes através de tubos Tygon<sup>®</sup> para a formação do fluxo colaminar. As curvas de polarização e de densidade de potência foram registradas utilizando um potenciostato/galvanostato (PalmSems 3) sob velocidade de varredura de 10 mV s<sup>-1</sup> com janela de potencial desde o OCV (do inglês, *Open Circuit Voltage*) até 0,1 V.

As velocidades de fluxo utilizadas foram de 100, 300, 500, 700 e 900  $\mu$ L min<sup>-1</sup>. Os experimentos foram realizados utilizando 1 mol L<sup>-1</sup> de glicerol + 1 mol L<sup>-1</sup> de KOH saturados com gás nitrogênio, para alimentar o ânodo, e alvejante industrial 12% em meio ácido (1 mol L<sup>-1</sup> de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), para alimentar o cátodo.



### 2.1.2 Prototipagem, impressão em 3D, montagem da $\mu$ FC e teste de formação do canal colaminar

A  $\mu$ FC foi modelada no *software* Autodesk Inventor<sup>®</sup> 2019 e posteriormente fatiada no *software* Simplify 3D<sup>®</sup>. As peças do dispositivo foram impressas pelo método FDM utilizando uma impressora 3D modelo S3 da Sethi<sup>®</sup>. O termoplástico utilizado para imprimir o canal microfluídico foi o ácido polilático (PLA), enquanto uma peça adicional utilizada exclusivamente para selar a célula foi impressa em polietileno tereftalato glicol (PETG), devido seu alto grau de transparência. A Tabela 1 apresenta os dados dos parâmetros de impressão:

Tabela 1: Parâmetros de impressão da célula a combustível microfluídica. Fonte: própria autora.

	Tempo de impressão / min	Comprimento do filamento / cm	Peso do filamento / g	Custo do material utilizado / US\$*
Canal microfluídico (PLA)	16	~85,0	2,54	0.38
Placa inferior (PETG)	6	~52,0	1,34	1.47

\*Cotação do dólar americano (2020): R\$4,60.

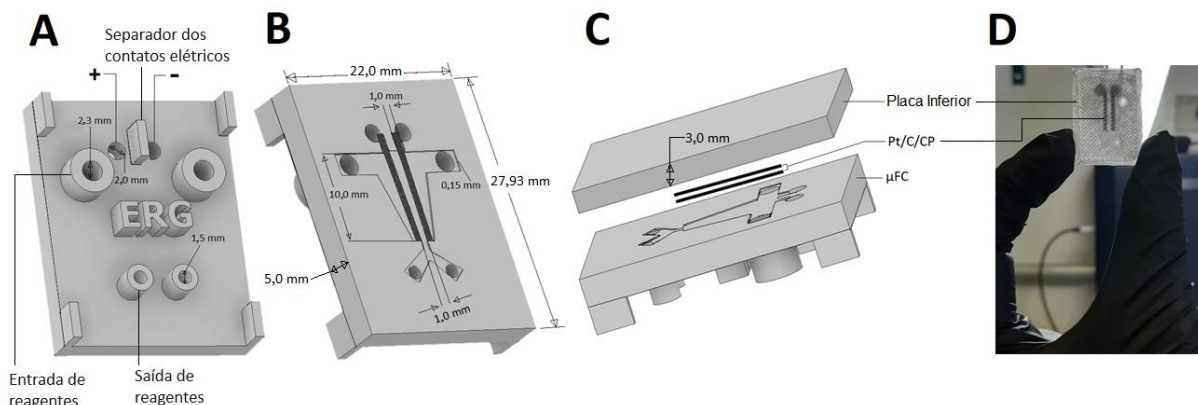
As Figuras 6 (A, B, C) apresentam os detalhes das peças modeladas e a Figura 6D mostra uma imagem real da  $\mu$ FC impressa em 3D. A célula possui 27,93 mm de comprimento x 22 mm de largura x 5 mm de espessura (Figura 6A). A peça contendo o microcanal (Figuras 6A e 6B) contém duas entradas e duas saídas de líquidos, além de furos para os contatos elétricos. Pequenas paredes foram construídas para separar os contatos elétricos e manter as fatias estáveis durante a impressão.

Na Figura 6B, também é possível observar que o lado em que é impresso o microcanal colaminar possui 1,0 mm de largura, 10,0 mm de comprimento e 0,15 mm de profundidade. Os eletrodos porosos de Pt/C/CP estão indicados em preto na Figura 6B. As dimensões descritas resultam em uma área de seção transversal de 0,015 cm<sup>2</sup> utilizada para todas as normalizações de corrente e potência.

Os eletrodos foram prensados entre a peça de PLA e uma peça impressa de PETG (Figura 6C e 6D). Após os eletrodos serem acomodados entre as peças, ambas foram seladas irreversivelmente com cola de cloreto de polivinila (PVC). Esta etapa foi realizada para construir um filme fino de PVC. A célula desmontada é ilustrada na Figura 6C. Finalmente,

fos de alumínio são conectados aos eletrodos usando epóxi de prata. Uma imagem real da célula em comparação com a mão do operador é mostrada na Figura 6D.

Figura 6: Representação esquemática dos componentes da célula a combustível microfluídica impressa em 3D. Detalhes de (A) dimensões para montagem do contato elétrico, entradas e saídas de solução, (B) dimensões do canal microfluídico e a disposição dos eletrodos porosos, (C) disposição de todos os componentes da célula e (D) fotografia da parte inferior da célula montada. As entradas são conduzidas através dos orifícios de 2,3 mm, enquanto as saídas são conduzidas através das aberturas de 1,5 mm. Fonte [53].



Antes da montagem do eletrodo, as partes externas das duas peças são suavemente polidas com lixa d'água, e finalizadas com pinça e agulha para remover obstruções das cavidades. Vale ressaltar que o microcanal e a parte interna da placa de PETG não são pós-tratados. Em seguida, as peças passam por um processo de limpeza em etanol 92,8° durante 6 min em banho ultrassônico e enxaguadas abundantemente com água deionizada. O tempo de impressão somado ao tempo de pós-tratamento é de ~42–45 min.

As velocidades de fluxo são programadas na bomba de seringa dupla. As seringas são acomodadas na bomba e interligadas ao dispositivo microfluídico através dos tubos Tygon® por onde os reagentes (anolito e catolito) são injetados na  $\mu$ FC simultaneamente dos orifícios de entrada até os orifícios de saída do dispositivo (indicados na Figura 6A). Todos os dispositivos descritos nos capítulos seguintes seguem o mesmo sistema de entrada de reagentes.

Para analisar a estabilidade do canal colaminar em diferentes velocidades de fluxo, a  $\mu$ FC impressa foi alimentada por dois corantes de mesma composição ( $1,160 \text{ g mL}^{-1}$ ), porém, de coloração diferentes (vermelho e azul) - cada cor em uma proporção de 10 gotas de corante para 50 mL de água.

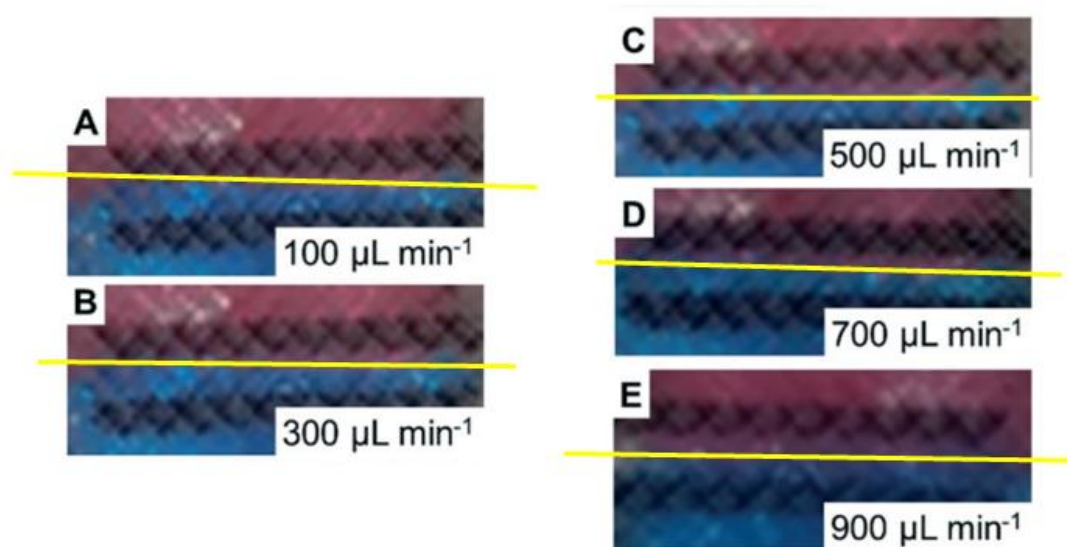
## 2.2 Resultados e Discussão

### 2.2.1 Formação do canal colaminar

O fluxo colaminar demonstrou estabilidade nas faixas de entre  $100\text{--}900 \text{ }\mu\text{L min}^{-1}$

conforme mostram as Figuras de 7A a 7E. Considerando as viscosidades iguais das soluções de corante, é possível garantir que a área da seção transversal é constante para a transferência de carga ( $A_{ct}$ ), o que torna constante a resistência ôhmica para o transporte iônico no microcanal ( $R_f$ ), isso porque a distância entre eletrodos ( $d_{ct}$ ) e a condutividade iônica ( $\sigma$ ) são constantes, como mostrado anteriormente na Equação 12 [2].

Figura 7: Fotografias da formação do canal colaminar na célula microfluídica impressa em 3D, as linhas amarelas destacam a centralização do canal colaminar conforme o aumento da velocidade de fluxo. Registro realizado com dois corantes (vermelho e azul) sob taxas de fluxo conforme indicadas na Figura. Direção de fluxo da esquerda para direita. Fonte [53].



As velocidades de fluxo de 500–900  $\mu\text{L min}^{-1}$  (Figura 7C e 7E) mostram fluxos interfaciais mais centralizados do que em 100 e 300  $\mu\text{L min}^{-1}$  (Figura 7A e 7B). Possivelmente este efeito é uma consequência da hidrofobicidade do PLA, que adiciona tensão de cisalhamento ao fluxo, com inevitáveis mudanças na viscosidade dinâmica ( $\mu$ ) e no número de Reynolds ( $Re$ ), conforme representado na Equação 1 [2].

### 2.2.2 Desempenho da $\mu\text{FC}$ impressa em 3D

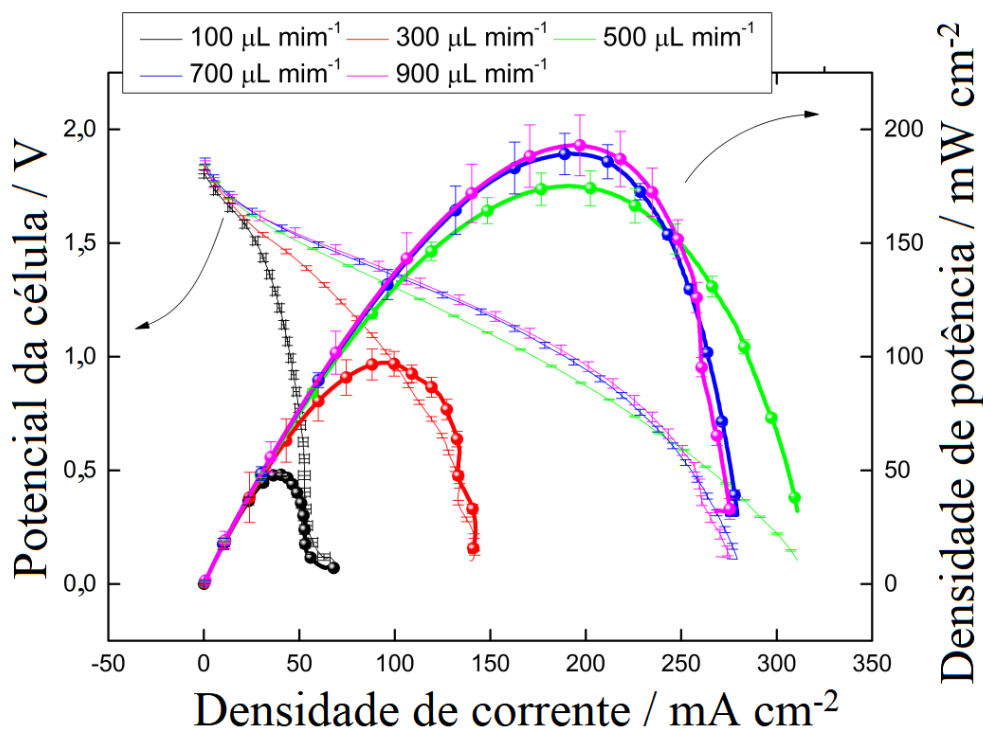
As curvas de polarização construídas através da  $\mu\text{FC}$  impressa em 3D sob diferentes velocidades de fluxo apresentaram OCVs em torno de 1,8 V. Este potencial está próximo de células microfluídicas convencionais de meio misto também alimentadas por álcool [36,38] e superior a células microfluídicas de meio alcalino [68,69]. Dessa forma, a utilização do meio misto garante um elevado OCV se comparado a células totalmente alcalinas.

Um estudo de Martins e colaboradores demonstrou o desempenho de  $\mu\text{FCs}$  alcalinas e de meio misto utilizando alvejante como oxidante e glicerol em meio básico como combustível.

Eles descrevem que o OCV para uma  $\mu$ FC alcalina foi de 1,0 V devido ao início da reação do alvejante em meio alcalino ser registrado em 0,35V e enquanto para a célula de meio misto o OCV foi de 1,97 V, pois o início da reação com o alvejante em meio ácido ocorreu em 1,32 V [36].

Na Figura 8 estão demonstradas as curvas de polarização e de densidade de potência para a  $\mu$ FC impressa em 3D. O primeiro efeito a ser observado é o aumento de densidade de corrente e potência com o aumento da velocidade de fluxo. O aumento da frequência de colisão de reagentes com a superfície do catalisador resulta em aumento de corrente devido ao aumento do grau de avanço da reação.

Figura 8: Curvas de polarização e densidade de potência para a  $\mu$ FC impressa em 3D de meio misto com ânodo e cátodo de Pt/C/CP. As curvas de polarização foram medidas a partir de diferentes velocidades de fluxo (100, 300, 500, 700 e 900  $\mu\text{L min}^{-1}$ ). Foram utilizadas soluções de glicerol saturado com gás  $\text{N}_2$  em 1 mol  $\text{L}^{-1}$  de KOH e alvejante industrial (12%) em  $\text{H}_2\text{SO}_4$  como anolito e catolito, respectivamente. Fonte [53].



É possível observar, através das curvas de polarização, que nos fluxos de 100 e 300  $\mu\text{L min}^{-1}$  a influência da polarização limitada por transporte de massa em relação à polarização por queda Ôhmica é mais acentuada do que em 500, 700 e 900  $\mu\text{L min}^{-1}$ . Contudo, em 100  $\mu\text{L min}^{-1}$ , a partir de  $\sim 50 \text{ mA cm}^{-2}$  ocorre um aumento repentino de corrente, sugerindo que houve esgotamento de oxidante e, portanto,  $\text{H}_3\text{O}^+$  acaba sendo consumido para suprir os elétrons vindos do ânodo. Este fenômeno não é observado nas demais condições, uma vez que

velocidades de fluxo maiores aumentam a passagem de reagentes sobre os eletrodos, evitando o esgotamento de oxidante.

A menor densidade de potência de pico foi registrada em  $100 \mu\text{L min}^{-1}$ , sendo  $48,3 \text{ mW cm}^{-2}$  em 1,3 V. Essa densidade de potência foi maior do que reportado por Martins et al. em uma  $\mu\text{FC}$  de PDMS do tipo glicerol/ $\text{O}_2$  operando a  $400 \mu\text{L min}^{-1}$  ( $25,2 \text{ mW cm}^{-2}$  a  $\sim 0,6 \text{ V}$ ) [38]. Em  $300 \mu\text{L min}^{-1}$ , mais que o dobro de densidade de potência é atingido ( $97,3 \text{ mW cm}^{-2}$ ) em 1,0 V. Os valores de densidade de potência de pico são crescentes conforme o aumento da velocidade de fluxo, atingindo os valores máximos de  $175,2 \text{ mW cm}^{-2}$  em  $500 \mu\text{L min}^{-1}$ ,  $189,1 \text{ mW cm}^{-2}$  em  $700 \mu\text{L min}^{-1}$  e  $193,0 \text{ mW cm}^{-2}$  em  $900 \mu\text{L min}^{-1}$ . Além disso, foi registrada corrente limite em torno de  $310 \text{ mA cm}^{-2}$  em  $500 \mu\text{L min}^{-1}$ .

Observando a proporcionalidade de aumento da densidade de potência em relação às velocidades de fluxo, o aumento do transporte de massa por convecção forçada não é diretamente proporcional ao aumento de densidade de corrente. Uma hipótese seria que, apesar de o fluxo colunar ser estável, o tempo de residência, os catalisadores e a resistência (mesmo que baixa) do sistema podem limitar a coleta de elétrons do glicerol.

Vale ressaltar que a resistência do sistema foi adquirida por espectroscopia de impedância eletroquímica em frequência de 10 MHz registrando valores entre 60 e 80  $\Omega$ . A resistência total registrada, é a soma das resistências da célula e transferência de elétrons, diretamente influenciadas pela concentração do eletrólito, espaçamento entre os eletrodos, condutividade dos eletrodos e conexões elétricas.

Esses resultados mostram a reprodutibilidade da célula a combustível microfluídica impressa em 3D alimentada por glicerol. Sua configuração *flow-through* com funcionamento em meio misto possui densidade de potência de pico superior a todas já reportadas alimentadas por glicerol, exceto pela  $\mu\text{FC}$  de PDMS de glicerol/ $\text{ClO}^-$  de Martins et al. ( $315 \text{ mW cm}^{-2}$  a  $100 \mu\text{L min}^{-1}$ ) [36]. Essa diferença sugere que pode existir alguma contribuição do PLA na tensão de cisalhamento, prejudicando o desempenho do sistema, o que pode ser motivo de investigações futuras através de modificações superficiais.

### 2.3 Conclusões

Este capítulo demonstra a viabilidade de uma célula a combustível microfluídica impressa em 3D com um microcanal projetado para que o fluxo passe através dos poros dos eletrodos. O método de impressão 3D de modelagem por deposição fundida (FDM) é rápido, reprodutível e de baixo custo, o que viabiliza a construção do dispositivo. A principal vantagem em relação ao sistema clássico baseado em PDMS é a prototipagem rápida e a necessidade de

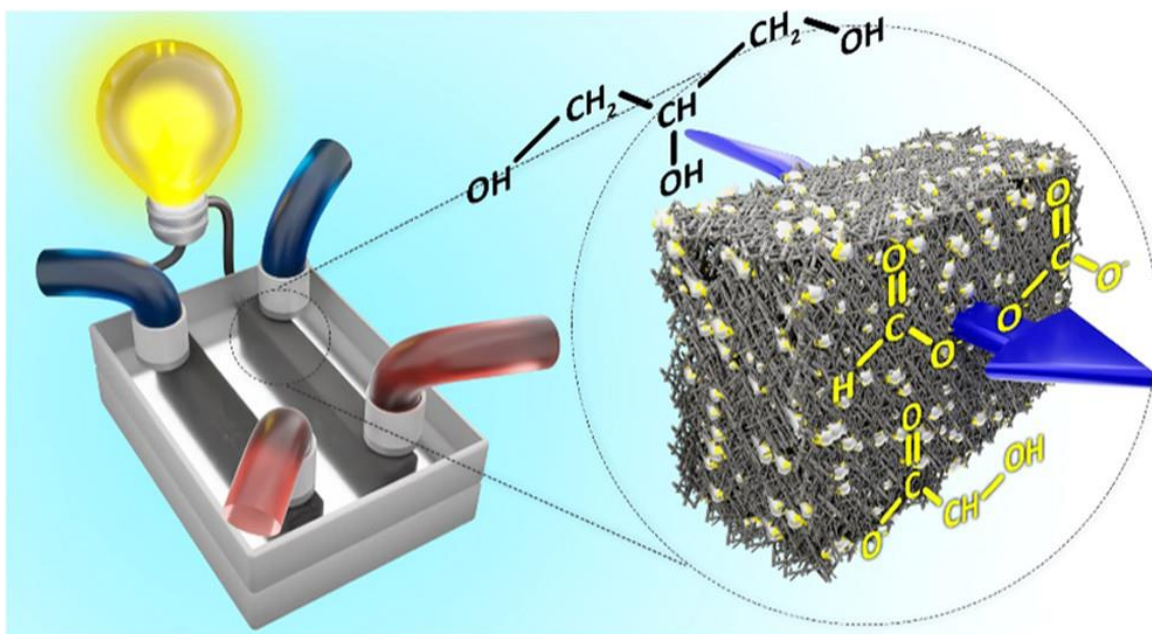
apenas um equipamento, que é uma impressora 3D do tipo FDM, amplamente comercializada. Além disso, há apenas uma etapa na fabricação experimental, seguida pela montagem, enquanto as células de PDMS são construídas em várias etapas.

O microcanal impresso em 3D gera uma área interfacial estável entre as correntes de fluxo, garantindo transferência de carga constante e baixa resistência ôhmica. Alimentamos a célula com glicerol/HClO como prova de conceito, o que levou ao registro de densidade de potência máxima de  $\sim 175 \text{ mW cm}^{-2}$  a 0,9 V sob velocidade de fluxo de  $500 \mu\text{L min}^{-1}$ . O uso deste conversor de energia miniaturizado e de baixo custo mostra uma aplicação potencial na tecnologia de glicerol, mas também é aplicável para qualquer configuração de célula a combustível miniaturizada.



## Capítulo 3

Conversão de glicerol em energia e compostos carbonílicos utilizando a célula a combustível microfluídica impressa em 3D em configuração *flow-through*: modificação *in situ* e *in operando* de ânodos



### 3.1 Introdução

Este capítulo mostra uma célula a combustível microfluídica impressa em 3D em configuração *flow-through* de glicerol/ $\text{Na}_2\text{S}_4\text{O}_8$ . Relatamos um sistema capaz de produzir energia concomitantemente com a geração de produtos derivados da oxidação do glicerol. Os dispositivos foram montados com Pt/C/CP para atuar como cátodo e Pt/C/CP modificados com Bi como ânodo.

As principais novidades deste capítulo são a metodologia de modificação dos eletrodos porosos de Pt/C em uma célula a combustível microfluídica impressa em 3D capaz de converter glicerol em energia e compostos com valor de mercado. Os ânodos de Pt/C foram modificados com Bi pelos métodos *in situ* (antes de alimentar a célula com os reagentes) e *in operando* (enquanto a célula é alimentada pelos reagentes). Demonstramos como os ânodos modificados com Bi podem melhorar a potência do dispositivo e a conversão do glicerol, além de avaliar qual metodologia – *in situ* ou *in operando* - apresentou melhor desempenho. Este trabalho resultou no artigo intitulado “*Glycerol Is Converted into Energy and Carbonyl Compounds in a 3D-Printed Microfluidic Fuel Cell: In Situ and In Operando Bi Modified Pt Anodes*” publicado na revista ACS Applied Material & Interfaces [54].

### 3.2 Procedimento Experimental

Aqui utilizamos o dispositivo microfluídico em configuração *flow-through* descrito no capítulo anterior. O dispositivo permite o emprego de diferentes combinações combustível/oxidante e catalisadores, a conversão de energia e a simultânea formação de compostos carbonílicos.

#### 3.2.1 Síntese e preparação dos eletrodos porosos de Pt/C/CP

Utilizamos NPs de Pt/C previamente sintetizadas para modificar eletrodos porosos de CP como cátodo e o mesmo catalisador com e sem modificação como ânodos. Para a síntese das NPs de Pt/C, 483 mg de  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  (Sigma-Aldrich, reagente ACS  $\geq 37,50\%$  Pt base) foram dissolvidos em uma solução composta por 39,7 mg de poli(vinilpirrolidona) (Sigma-Aldrich, K30) em 50 mL de dimetilformamida (Sigma-Aldrich, ACS Reagent  $\geq 99,8\%$ ) sob agitação constante. Uma vez que o  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  foi completamente dissolvido, a solução adquiriu uma coloração laranja. Em seguida, 500 mg de  $\text{NaBH}_4$  (Sigma-Aldrich, pó  $\geq 98,0\%$ ) foram adicionados lentamente à solução por 10 min, durante os quais a solução tornou-se preta. Após 30 min, 121 mg de *Carbon Vulcan* (Cabot, VXC72) foram lentamente adicionados à solução e



agitados continuamente por mais 30 min. Por fim, a agitação foi interrompida e 50 mL de acetona (Synth, 100% pura) foram adicionados ao béquer e transferidos para um banho ultrassônico por 1 h.

Após a ultrasonicação, a solução foi deixada em repouso entre 1 e 2 h, e um precipitado sólido preto foi formado no fundo do béquer, deixando um sobrenadante claro no topo. A parte líquida foi descartada e o precipitado foi redissolvido cuidadosamente em água DI e filtrado a vácuo. A filtração foi realizada alternando entre acetona e água DI como solvente de lavagem até que o filtrado ficasse transparente. Os sólidos recolhidos em papel filtro foram transferidos para uma estufa para secagem por 12 horas a 60 °C.

A cristalinidade e o tamanho do cristalito foram determinados usando um difratômetro de raios X-700 Shimadzu equipado com uma fonte de cobre, operando com um monocromador a 0,02° de 20 a 100  $2\theta$  à 2°  $\text{min}^{-1}$ . O tamanho do cristalito foi determinado pela equação de Scherrer calculada usando o pico atribuído para Pt(111). A carga de Pt no *carbon black* foi determinada por análise termogravimétrica realizada em um TA Instruments modelo TGA 2950 de 25 a 800 °C a 5 °C  $\text{min}^{-1}$ .

O pó de Pt/C após secagem, foi usado para preparar a tinta catalítica. 10 mg de NPs Pt/C foram suspensos em 1,2 mL de água + 900  $\mu\text{L}$  de metanol + 200  $\mu\text{L}$  de Náfion® a 5%. Assim, tiras de 10 mm de comprimento  $\times$  1 mm de largura de CP (Toray TGP-060) foram imersas na tinta e sonicadas por 15 min. Essa técnica aumenta a dispersão das NPs [70]. Finalmente, os eletrodos porosos de Pt/C/CP foram secos a 50 °C por 24 h e usados para os experimentos de meia-célula e na  $\mu\text{FC}$ .

### 3.2.2 Medidas em meia-célula e $\mu\text{FC}$

As medidas eletroquímicas de meia-célula foram realizadas para identificar o comportamento eletroquímico e o potencial de início da eletro-oxidação do glicerol e da redução do persulfato de sódio ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ ). Usamos uma célula convencional de três eletrodos contendo um eletrodo reversível de hidrogênio (ERH) e um contra-eletrodo de Pt com elevada área superficial. Como eletrodos de trabalho foram utilizados Pt/C/CP e Pt/C/CP modificados com Bi. As medições foram realizadas em um potenciostato/galvanostato (PalmSens3) a 0,05  $\text{V s}^{-1}$ . O perfil Pt/C/CP foi registrado em uma solução de 1,0  $\text{mol L}^{-1}$  de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , a reação anódica foi investigada em 0,1  $\text{mol L}^{-1}$  de glicerol + 0,1  $\text{mol L}^{-1}$  de KOH, e a reação catódica foi investigada em 0,5  $\text{mol L}^{-1}$  de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$  + 1,0  $\text{mol L}^{-1}$  de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

O desempenho das  $\mu\text{FCs}$  foi investigado por curvas de polarização e de densidade de

potência coletadas do OCV até 0,1 V a uma velocidade de fluxo de 25 a 300  $\mu\text{L min}^{-1}$ . As medidas foram coletadas com um potenciostato/galvanostato (PalmSens3), e o fluxo foi controlado por uma bomba de seringa KDS Legato, modelo 101. A corrente e a potência foram normalizadas pela área da seção transversal do ânodo (0,015  $\text{cm}^2$ ).

### 3.2.3 Modificação *in situ* e *in operando* dos ânodos e performance da $\mu\text{FC}$

As  $\mu\text{FCs}$  impressas em 3D foram montadas com eletrodos de Pt/C/CP tanto no ânodo quanto no cátodo, no entanto, os ânodos foram modificados com Bi seguindo duas estratégias - *in situ* [67] e *in operando* [30]. Essas estratégias são ilustradas na Figura 9. A modificação *in situ* consiste em fluir um precursor metálico em um eletrólito (por exemplo, uma solução salina) ao longo do eletrodo poroso para modificá-lo, enquanto o eletrólito flui ao longo do lado oposto.

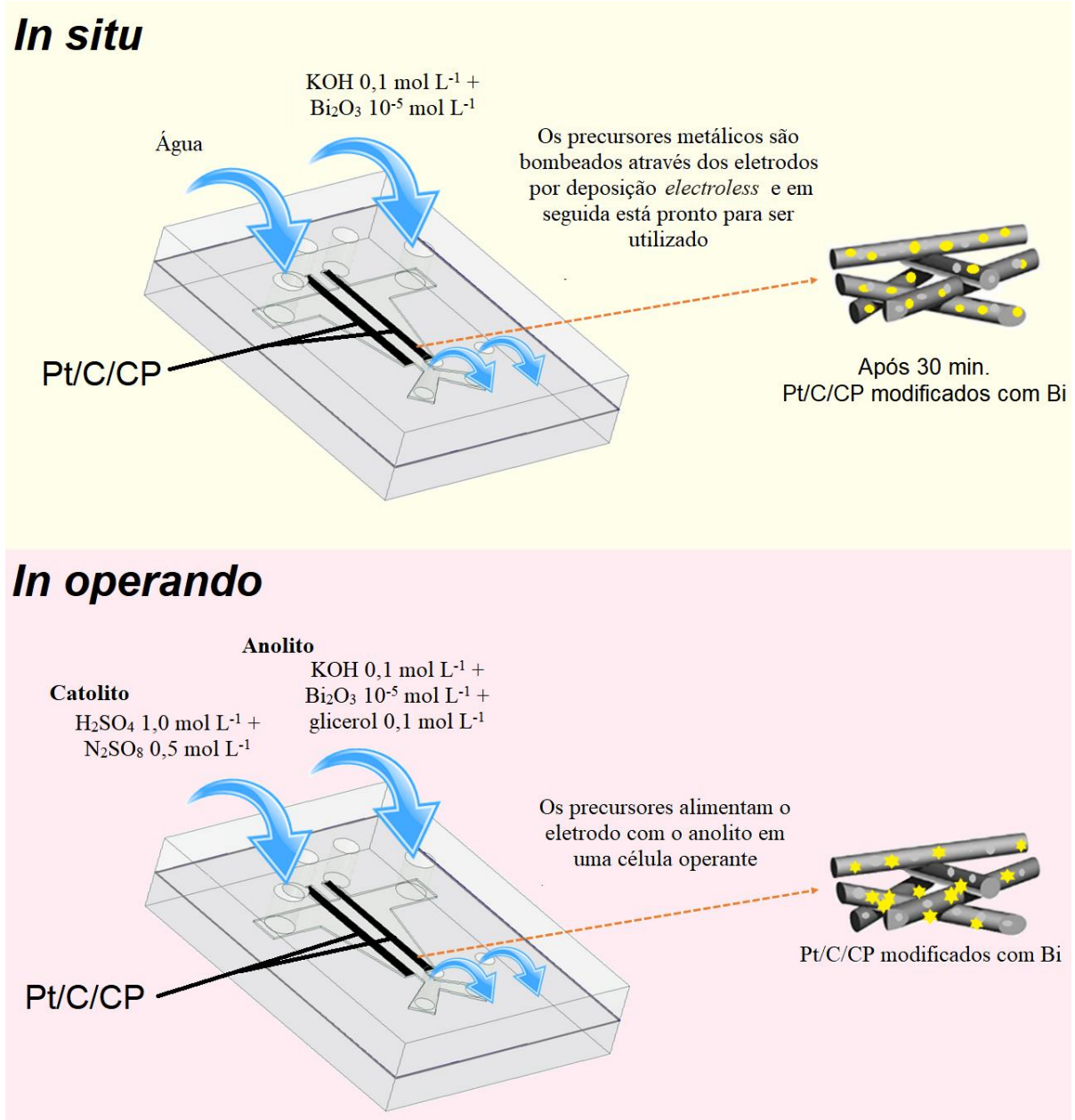
Assim, um fluxo colaminar é formado e o cátion do precursor é eletrodepositado durante o fluxo se um potencial adequado for aplicado entre os dois eletrodos [67]. Neste trabalho, modificamos a técnica ao fluir precursores que se depositam sem a aplicação de potencial (*electroless*). Em seguida, a água é bombeada para limpar os resíduos não depositados e o eletrodo modificado *in situ* está pronto para uso. Para a estratégia *in operando*, o modificador (um sal, um óxido, estruturas de carbonos avançadas, etc.) é suspenso/dissolvido na solução enquanto o  $\mu\text{FC}$  está operando [30]. Portanto, nesta abordagem, o modificador é adicionado ao anólito ou católito (dependendo de cada eletrodo a ser modificado) enquanto a célula está gerando energia. Ambas as estratégias modificam o eletrodo exatamente onde necessário porque ele se encaixa no mesmo local onde o reagente irá fluir (*in situ*) ou estará fluindo (*in operando*).

Modificamos Pt/C/CP *in situ* fluindo 0,1  $\text{mol L}^{-1}$  de KOH +  $10^{-5}$   $\text{mol L}^{-1}$   $\text{Bi}_2\text{O}_3$  no ânodo e apenas água através do cátodo de Pt/C/CP a 50  $\mu\text{L min}^{-1}$  por 30 min. Diferente de Martins et al. [67], usamos apenas água no lado do cátodo porque o Bi é depositado espontaneamente, sem o processo de eletrólise na Pt, conforme relatado anteriormente [71,72]. Após modificada, a  $\mu\text{FC}$  de meio misto com ânodo de Bi-Pt/C/CP operou alimentada por 0,1  $\text{mol L}^{-1}$  de KOH + 0,1  $\text{mol L}^{-1}$  de glicerol como anólito e 1,0  $\text{mol L}^{-1}$  de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  + 0,5  $\text{mol L}^{-1}$  de  $\text{N}_2\text{S}_2\text{O}_8$  como católito.

Para a modificação *in operando*, o ânodo de Pt/C/CP foi constantemente modificado enquanto alimentado por 0,1  $\text{mol L}^{-1}$  de KOH +  $10^{-5}$   $\text{mol L}^{-1}$  de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  + 0,1  $\text{mol L}^{-1}$  de glicerol como anólito e 1,0  $\text{mol L}^{-1}$   $\text{H}_2\text{SO}_4$  + 0,5  $\text{mol L}^{-1}$  de  $\text{N}_2\text{S}_2\text{O}_8$  como católito durante a operação (Figura 9). Algumas das  $\mu\text{FCs}$  impressas em 3D foram abertas após a modificação do ânodo, e

os eletrodos foram caracterizados por meio de imagens de microscopia eletrônica de varredura usando um microscópio modelo MEV JEOL JSM-6380LV e medindo a composição química da superfície acoplando o MEV a um detector de energia dispersiva de raios X (EDX) Thermo Scientific (Noran System Six).

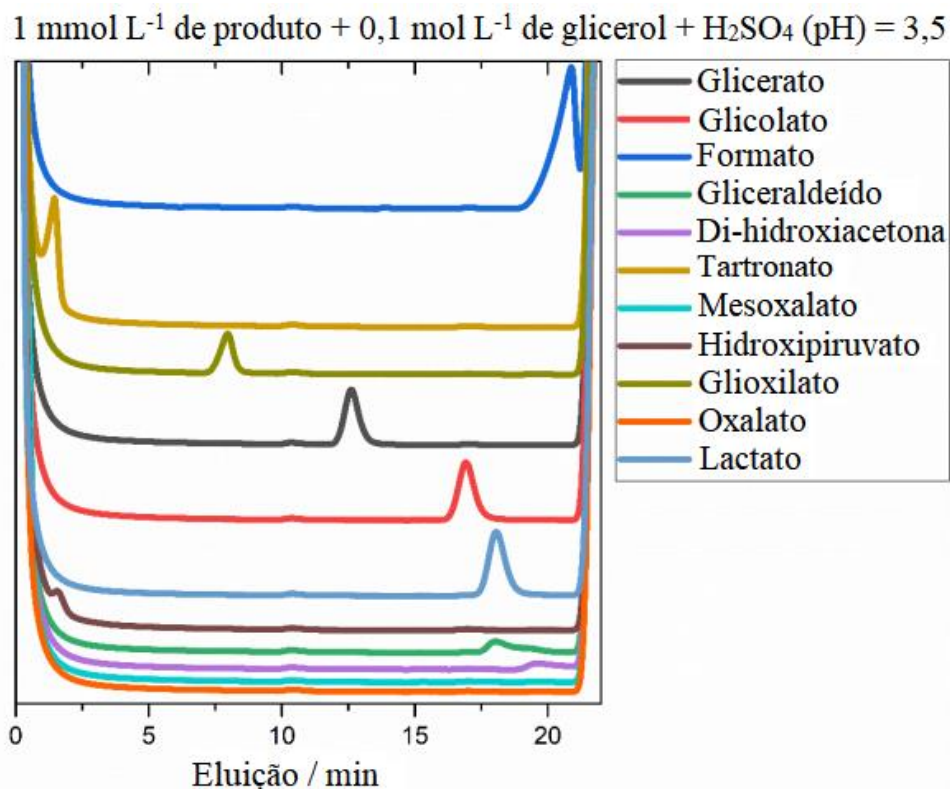
Figura 9: Modelo da célula a combustível microfluídica impressa em 3D e a ilustração dos métodos para modificação de eletrodos. Na estratégia *in situ*, os precursores metálicos são bombeados através do eletrodo para deposição eletrolítica e uso posterior. Na estratégia *in operando*, os precursores alimentam o eletrodo com o anólito em uma célula em operação. Aqui, NPs de Pt/C/CP foram modificadas com Bi, mas outros ad-átomos podem ser usados. Fonte [54].



### 3.2.4 Análise dos produtos gerados a partir da conversão de glicerol

A conversão de glicerol e os produtos coletados na saída das  $\mu$ FCs foram medidos por cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC, do inglês *High Performance Liquid Chromatography*) usando um Shimadzu LC-6AD com UV-vis e detectores de índice de refração. A fase móvel foi  $0,5 \text{ mmol L}^{-1}$  de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  a  $0,6 \text{ mL min}^{-1}$ , com  $20 \mu\text{L}$  de volume injetado. Foi utilizada uma sequência de três colunas, uma Aminex HPX-87H e duas Shodex Sugar SH1011, todas a  $84 \text{ }^\circ\text{C}$  e todas precedidas por uma coluna Aminex H cation guard. A quantificação foi feita considerando padrões externos para os seguintes produtos possíveis: glicerato, glicolato, formato, gliceraldeído, di-hidroxiacetona, tartronato, mesoxalato, hidroxipiruvato, glioxilato, oxalato e lactato. Cromatogramas ilustrativos para cada composto na presença de glicerol são mostrados na Figura 10.

Figura 10: Cromatogramas dos padrões de alguns possíveis produtos da eletro-oxidação do glicerol. As amostras foram preparadas adicionando  $1 \text{ mmol L}^{-1}$  de cada produto a uma solução contendo  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  de glicerol +  $\text{H}_2\text{SO}_4$  adicionado para atingir pH 3,5. Fonte [54].



Em cada caso, as amostras foram coletadas na saída do  $\mu$ FC (Figura 9) após operar potenciostaticamente no potencial correspondente a  $3/4$  da densidade de potência máxima ( $P_{\text{max}}$ ), ou seja, após registrar a curva de densidade de potência, identificou-se o  $3/4$  da  $P_{\text{max}}$  para determinar o potencial aplicado ( $E$ ), pois  $P = j \times E$ , onde  $j$  é a densidade de corrente. Todas as

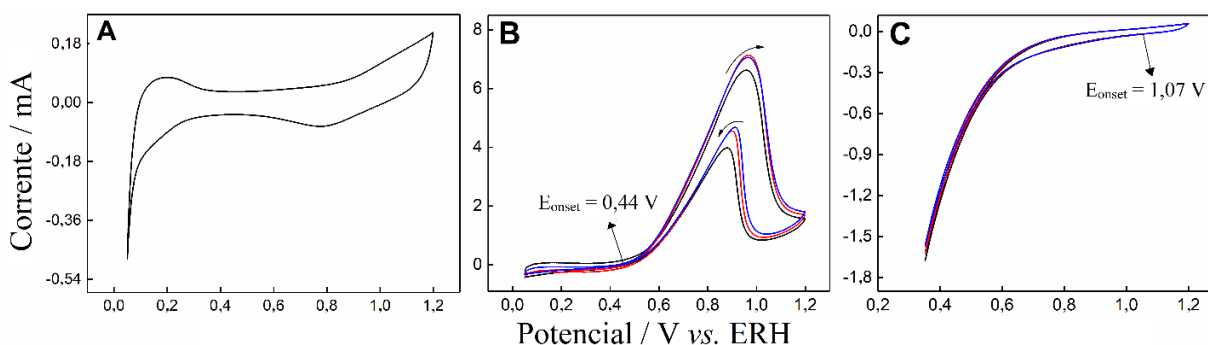
seções frontais (frentes de onda) em uma área da seção transversal do escoamento são iguais, independentemente do tempo de aplicação do potencial assim, coletamos amostras suficientes para análise de HPLC, com 120  $\mu\text{L}$  no mínimo, já que cada análise leva 20  $\mu\text{L}$ . Portanto, o tempo de amostragem varia com a vazão. Vale ressaltar que esperamos até que o volume morto com reagentes intactos passasse pela célula para iniciar a coleta das amostras.

### 3.3 Resultados e Discussão

#### 3.3.1 Caracterização eletroquímica

Antes dos testes na  $\mu\text{FC}$ , cada reação de meia-célula foi investigada individualmente (Figuras 11A, 11B, 11C). O perfil do material base, Pt/C/CP, no eletrólito ácido revela as características das NPs de Pt (Figura 11A), confirmando a deposição de Pt no CP. O eletrodo Pt/C/CP é estável para voltametrias cíclicas sucessivas na presença de glicerol em solução alcalina (Figura 11B) e  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$  em solução ácida (Figura 11C), apresentando correntes anódicas e catódicas, respectivamente. Os potenciais de início ( $E_{\text{onset}}$ ) das reações de meia-célula coletados da derivada dos voltamogramas [73,74] foram de 1,07 V para redução de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$  e 0,44 V para eletro-oxidação de glicerol, sugerindo um OCV de 0,63 V. O OCV positivo garante um  $\Delta G$  negativo e uma reação espontânea.

Figura 11: Voltamogramas de Pt/C/CP em (A) 0,1 mol  $\text{L}^{-1}$  de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , em (B) 0,1 mol  $\text{L}^{-1}$  de glicerol + 0,1 mol  $\text{L}^{-1}$  de KOH, e em (C) 0,5 mol  $\text{L}^{-1}$  de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$  + 1,0 mol  $\text{L}^{-1}$  de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Todos os experimentos foram realizados a 0,05  $\text{V s}^{-1}$ . Fonte [54].



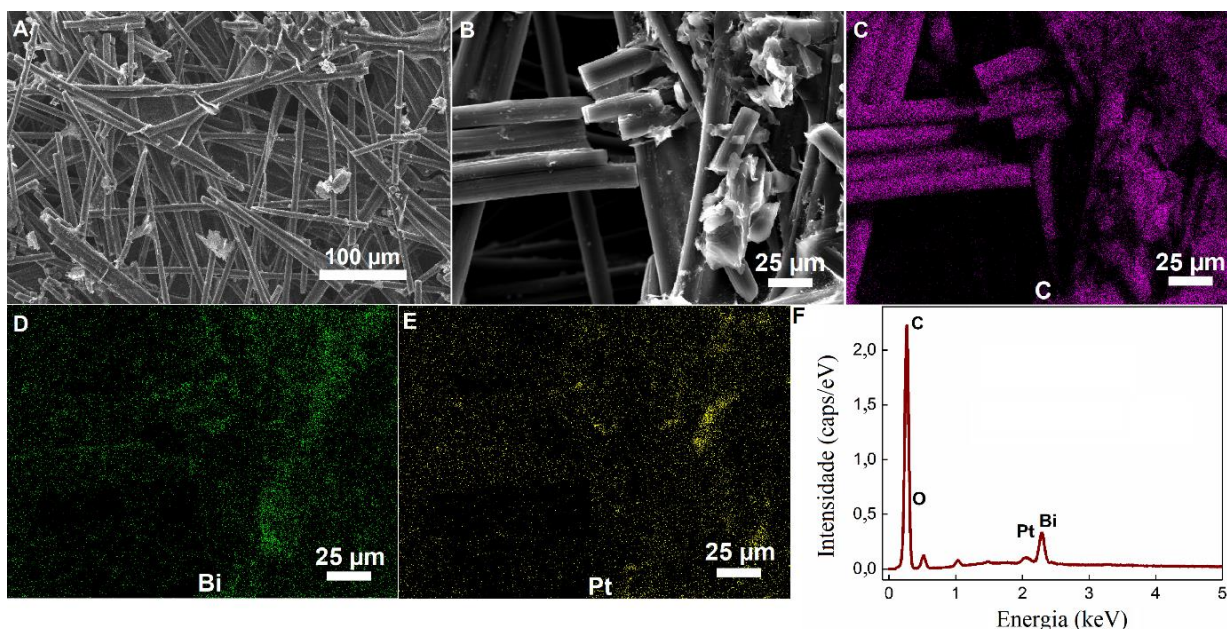
#### 3.3.2 Caracterização das NPs de Pt/C modificadas com Bi pelo método in situ e in operando

O esquema para modificações com Bi em Pt/C/CP está resumido na Figura 9. A caracterização de Pt/C/CP modificado com Bi *in situ* ( $\text{Bi}_{\text{in-situ}}$ -Pt/C/CP) é mostrado na Figura 12. As fibras de carbono do CP em  $\text{Bi}_{\text{in-situ}}$ -Pt/C/CP são mostrados na Figura 12A, e uma região selecionada (Figura 12B) foi investigada em termos da composição do mapeamento químico



para carbono (Figura 12C), Bi (Figura 12D) e Pt (Figura 12E). A região de Bi coincide com a região de Pt, conforme revelado comparando as Figuras 12D e 12E. Assim, as NPs Pt são decoradas por Bi sem agregação sobre o CP. Além disso, o espectro mostrado na Figura 12F indica a presença de Bi e Pt, com presença mais evidente de Bi. Martins e colaboradores relataram a decoração de Pt/C/CP com Fe sob potencial aplicado e, de forma semelhante, encontraram decoração homogênea de Pt [67]. A estratégia *in situ* e sem aplicação de potencial promove a decoração homogênea de Bi sobre as NPs de Pt/C dispersas em CP.

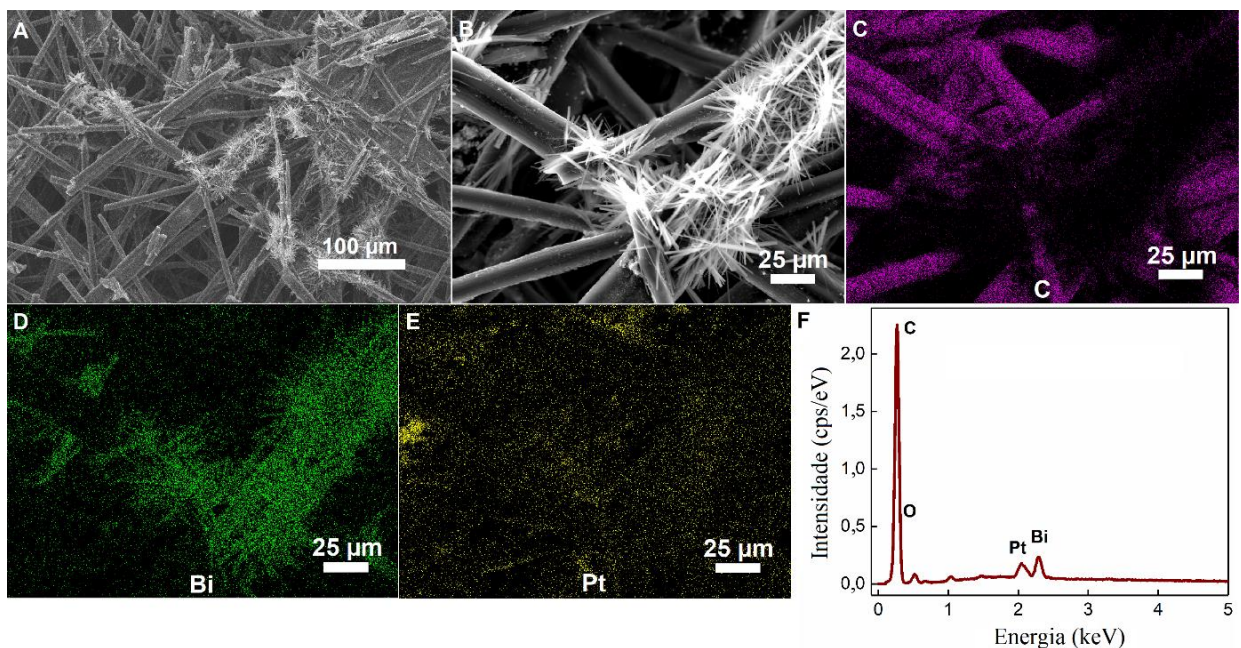
Figura 12: Imagens representativas de microscopia eletrônica de varredura de (A) Bi-Pt/C/CP modificado pelo método *in situ*. (B) Imagens selecionadas para o mapeamento de composição química por energia dispersiva de raios X, que são detalhadas individualmente para (C) carbono, (D) bismuto e (E) platina. (F) Espectro representativo de energia dispersiva de raios X. Fonte [54].



A caracterização da modificação de Pt/C/CP com Bi *in operando* é apresentada na Figura 13 (Bi<sub>in-op</sub>-Pt/C/CP). A imagem de MEV revela dendritos (Figura 13A). O mapeamento da composição química da superfície de uma imagem selecionada (Figura 13B) evidencia que esses dendritos são construídos de partículas semelhantes a bastonetes e o carbono (Figura 13C), Bi (Figura 13D) e Pt (Figura 13E) comprovam a modificação superficial (o espectro de raios X é mostrado na Figura 13F). Partículas semelhantes a bastões foram relatadas a partir de síntese química para fotocatalise [75,76]. Considerando que os precursores de Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> são partículas sem forma definida (Figura 14), essas partículas dendríticas foram sintetizadas involuntariamente no pelo método *in operando*, como consequência do potencial aplicado e da alimentação constante com Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. A composição exata das partículas requer investigações mais avançadas e podem ser Bi<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>, δ-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ou uma mistura [75,76]. Portanto, neste capítulo

consideramos como óxidos de Bi. Após a modificação do ânodo, as  $\mu$ FCs equipadas com os ânodos  $\text{Bi}_{\text{in-situ}}\text{-Pt/C/CP}$  e  $\text{Bi}_{\text{in-op}}\text{-Pt/C/CP}$  foram utilizadas para conversão química e energética de glicerol.

Figura 13: Imagens representativas de microscopia eletrônica de varredura de (A)  $\text{Bi-Pt/C/CP}$  modificado pelo método *in operando*. (B) Imagens selecionadas para o mapeamento de composição química por energia dispersiva de raios X, que são detalhadas individualmente para (C) carbono, (D) bismuto e (E) platina. (F) Um espectro representativo de energia dispersiva de raios X. Fonte [54].

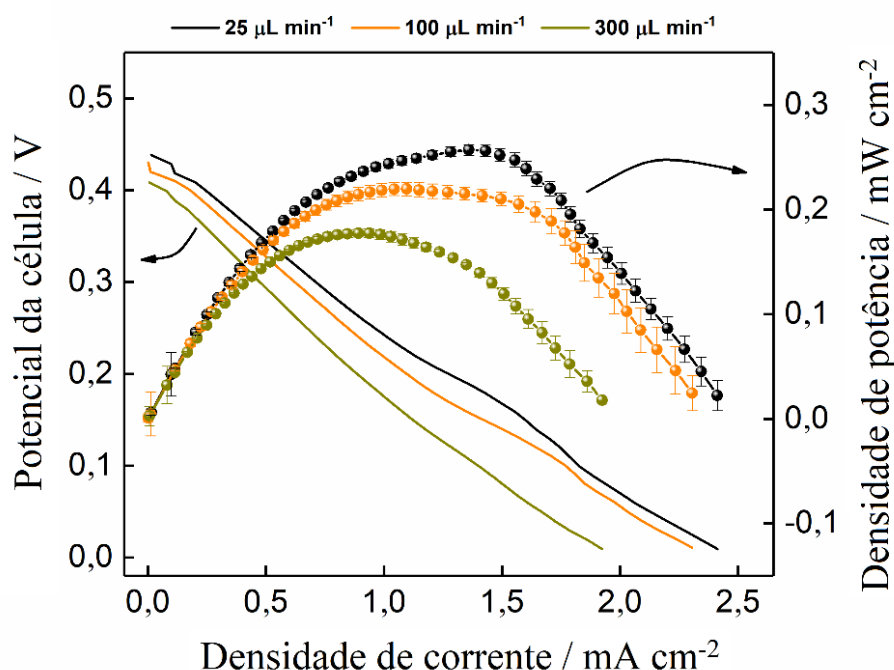


### 3.3.3 Conversão de glicerol em energia e compostos carbonílicos

O desempenho e o regime operacional das  $\mu$ FCs de glicerol/ $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$  de meio misto foram testados considerando as curvas de polarização e de densidade de potência com eletrodos de  $\text{Pt/C/CP}$ , conforme mostrado na Figura 14.

As curvas de polarização são dominadas pela polarização por queda ôhmica. A polarização de ativação em baixas densidades de corrente é alta devido à atividade limitada do ânodo e a corrente limite não é atingida (Figura 14). O OCV é de aproximadamente 0,43 V, inferior ao valor teórico de 0,63 V, sugerido pela reação de meia-célula (Figura 11). A  $P_{\text{max}}$  atinge  $\sim 0,2 \text{ mW cm}^{-2}$  a 25 e  $100 \mu\text{L min}^{-1}$ . A  $P_{\text{max}}$  é ainda menor em  $300 \mu\text{L min}^{-1}$ , com registro de  $0,17 \text{ mW cm}^{-2}$ , sugerindo que um menor tempo de residência é menos eficiente para a reação global. Portanto, usamos  $100 \mu\text{L min}^{-1}$  como velocidade de fluxo para todas as  $\mu$ FCs.

Figura 14: Curvas de polarização e densidade de potência para a célula a combustível microfluídica de meio misto de glicerol/ $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$  impressa em 3D, com Pt/C/CP como ânodo e cátodo em configuração *flow-through*. As células a combustível microfluídicas foram alimentadas  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  de glicerol +  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  de KOH saturados com  $\text{N}_2$  que atuaram como anólito e  $0,5 \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$  +  $1,0 \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  que atuaram como católito. As curvas de polarização foram medidas a partir do OCV até  $0,01 \text{ V}$  a  $0,01 \text{ V s}^{-1}$ . As diferentes velocidades de fluxo são mostradas na Figura. Fonte [54].



As curvas de polarização são dominadas pela polarização por queda ôhmica. A polarização de ativação em baixas densidades de corrente é alta devido à atividade limitada do ânodo e a corrente limite não é atingida (Figura 14). O OCV é de aproximadamente  $0,43 \text{ V}$ , inferior ao valor teórico de  $0,63 \text{ V}$ , sugerido pela reação de meia-célula (Figura 11). A  $P_{\text{max}}$  atinge  $\sim 0,2 \text{ mW cm}^{-2}$  a  $25$  e  $100 \mu\text{L min}^{-1}$ . A  $P_{\text{max}}$  é ainda menor em  $300 \mu\text{L min}^{-1}$ , com registro de  $0,17 \text{ mW cm}^{-2}$ , sugerindo que um menor tempo de residência é menos eficiente para a reação global. Portanto, usamos  $100 \mu\text{L min}^{-1}$  como velocidade de fluxo para todas as  $\mu\text{FCs}$ .

A Figura 15A mostra as curvas de polarização e densidade de potência para as  $\mu\text{FCs}$  de glicerol/ $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$  equipadas com os três diferentes ânodos. Todos os sistemas são dominados por polarizações ôhmicas. O OCV aumenta de  $0,43 \text{ V}$  (Pt/C/CP) para  $0,8$  e  $1,0 \text{ V}$  para a  $\mu\text{FC}$  com ânodos de  $\text{Bi}_{\text{in-op}}\text{-Pt/C/CP}$  e  $\text{Bi}_{\text{in-situ}}\text{-Pt/C/CP}$ , respectivamente. O  $\text{Bi}_{\text{in-situ}}\text{-Pt/C/CP}$  aumenta a atividade para a eletro-oxidação do glicerol, diminuindo as polarizações por ativação em baixas densidades de corrente (Figura 15A). A densidade máxima de corrente também é melhorada com o ânodo modificado, chegando a  $6,8 \text{ mA cm}^{-2}$  para a célula com  $\text{Bi}_{\text{in-situ}}\text{-Pt/C/CP}$ . As densidades de potência são melhoradas em toda a faixa de densidades de corrente

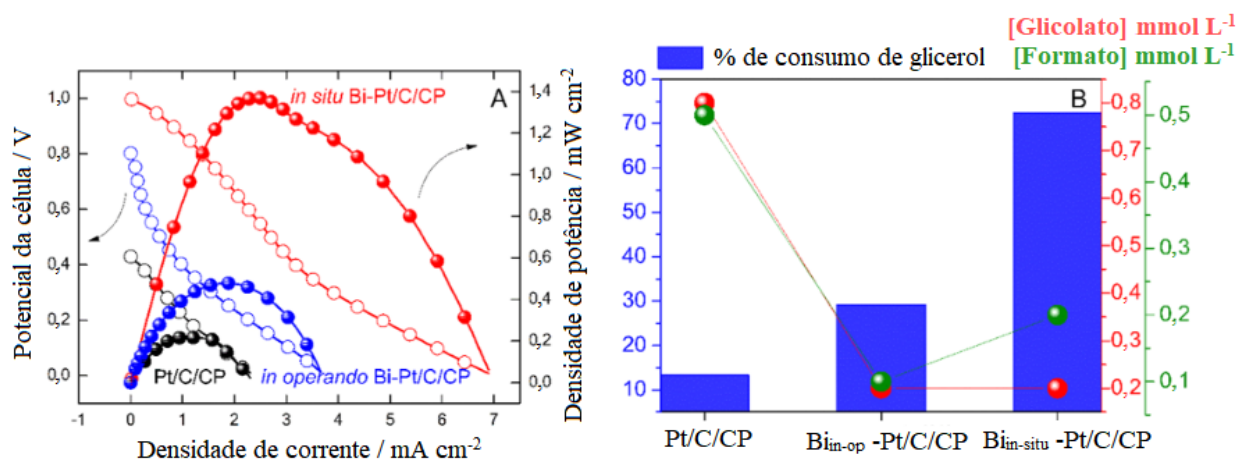


usando os ânodos modificados, e a  $P_{\max}$  foi encontrada em  $1,35 \text{ mW cm}^{-2}$  com o ânodo de  $\text{Bi}_{\text{in-situ}}\text{-Pt/C/CP}$ .

A reação de eletro-oxidação do glicerol é potencializada com a Pt decorada com Bi, conforme previamente investigado em medidas de meia-célula por Souza e colaboradores [71,77], o que está de acordo com os resultados aqui encontrados. Os dendritos de óxidos de Bi não são eletroativos sozinhos para eletro-oxidação de glicerol, contudo, decorar Pt/C/CP *in situ* com Bi melhora a densidade de corrente e a densidade de potência. Por outro lado, o excesso de dendritos de óxido de Bi construídos no processo de modificação *in operando* parece limitar o aumento da atividade. As NPs de Pt decoradas com Bi aumentam a atividade, tornando o desempenho geral melhor do que para  $\mu\text{FC}$  com um ânodo não modificado. Assim, o ânodo  $\text{Bi}_{\text{in-situ}}\text{-Pt/C/CP}$  é o catalisador mais ativo.

As altas densidades de corrente encontradas nos experimentos com as  $\mu\text{FCs}$  são consequência direta da conversão do glicerol, conforme mostra a Figura 15B. Experimentos potencioestáticos operando a  $3/4$  da  $P_{\max}$  revelaram 13,4, 29,2 e 72,4% de conversão de glicerol para as células com Pt/C/CP,  $\text{Bi}_{\text{in-op}}\text{-Pt/C/CP}$  e  $\text{Bi}_{\text{in-situ}}\text{-Pt/C/CP}$ , respectivamente. Em todos os casos, encontramos apenas glicolato e formato como produtos, que são as principais rotas para a eletro-oxidação do glicerol em superfícies de Bi/Pt em meio alcalino [71,77].

Figura 15: (A) Média de três curvas de polarização e densidade de potência para as células a combustível microfluídicas de glicerol/ $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$  impressa em 3D montadas com Pt/C/CP, Bi-Pt/C/CP modificados *in situ* e *in operando* como ânodos e Pt/C/CP como cátodos. (B) A concentração de produtos e consumo de glicerol após operar a  $3/4$  da  $P_{\max}$ : 0,33 V para Pt/C/CP, 0,43 V para *in operando* Bi-Pt/C/CP e 0,83 V para *in situ* Bi-Pt/C/CP. Os experimentos foram realizados com  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  de glicerol +  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  de KOH saturados com  $\text{N}_2$  como anólito e  $0,5 \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$  +  $1,0 \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  saturados com  $\text{N}_2$  como católito. As curvas de polarização foram medidas a partir do OCV até 0,1 V a uma velocidade de varredura de  $0,01 \text{ Vs}^{-1}$  e velocidade de fluxo de  $100 \mu\text{L min}^{-1}$  a  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ . Fonte [54].



A  $\mu\text{FC}$  montada com o ânodo de Pt/C/CP apresentou o menor índice de conversão, mas

a maior concentração de glicolato e formato,  $\sim 0,8$  e  $\sim 0,5$  mmol L<sup>-1</sup>, respectivamente. Bi<sub>in-op</sub>-Pt/C/CP induz a conversão intermediária de glicerol e a menor concentração de glicolato e formato. A célula com o ânodo de Bi<sub>in-situ</sub>-Pt/C/CP levou à maior conversão de glicerol, concentração igualmente baixa de glicolato (em comparação com Bi<sub>in-op</sub>-Pt/C/CP,  $\sim 0,2$  mmol L<sup>-1</sup>) e concentração intermediária de formato de  $0,2$  mmol L<sup>-1</sup> (Figura 15B). Os valores detalhados de cada composto e suas respectivas porcentagens de conversão estão detalhados na Tabela 2, as velocidades de fluxo selecionadas para os experimentos utilizando a  $\mu$ FC.

Tabela 2: Concentração de produtos e de glicerol após operação da  $\mu$ FC de glicerol/N<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> impressa em 3D a  $\frac{3}{4}$  da P<sub>max</sub> montadas com os três diferentes ânodos e Pt/C/CP como cátodo. Fonte: própria autora.

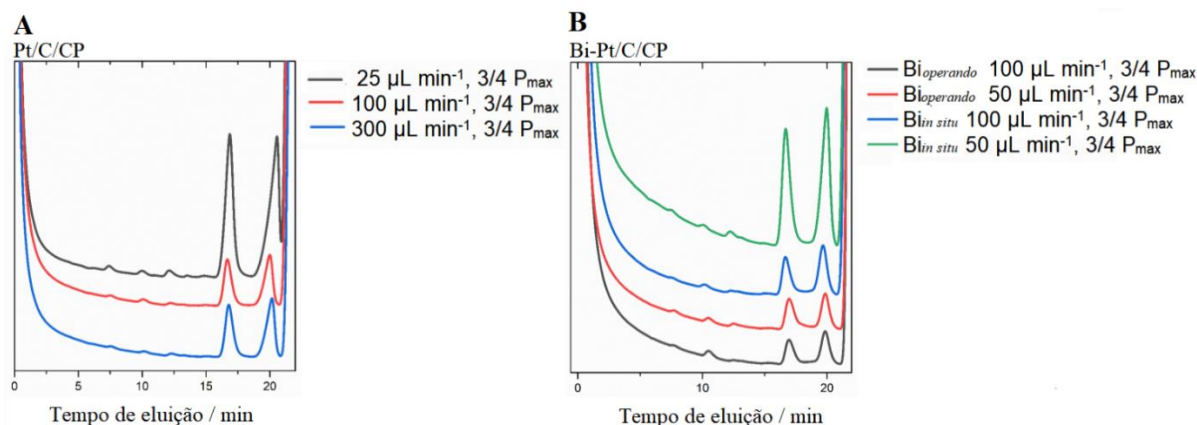
Compostos / mmol L <sup>-1</sup>				
Velocidade de fluxo / $\mu$ L min <sup>-1</sup>	Glicolato	Formato	Glicerol	% de conversão
100 <sub>Pt/C/CP</sub>	0,8	0,5	86,6	13,4
50 <sub>Bi-in situ</sub>	0,7	0,4	20,1	79,9
100 <sub>Bi-in situ</sub>	0,2	0,2	27,6	72,4
50 <sub>Bi-in operando</sub>	0,2	0,1	84,7	15,3
100 <sub>Bi-in operando</sub>	0,2	0,1	70,8	29,2

A Figura 15B mostra a maior produção de glicolato e formato e a menor conversão de glicerol para o eletrodo não modificado. Os eletrodos modificados com Bi produziram menos quantidades dos mesmos dois produtos carbonílicos, mas maior conversão de glicerol, indicando que os eletrodos Bi-Pt estão produzindo mais carbonato (que não é detectado por HPLC). O resultado é virtualmente oposto ao observado em células convencionais devido às diferenças mecânicas óbvias: (i) nos dispositivos  $\mu$ FC, os reagentes e intermediários reagem sucessivamente em sítios ativos ao longo dos eletrodos porosos até encontrar o canal colunar e (ii) a reação de oxidação consome um íon hidroxila para cada elétron que é transferido para o cátodo; assim, a conversão muito maior no dispositivo certamente diminui muito mais o pH interfacial do que no caso do eletrodo planar policristalino usado na célula convencional de três

eletrodos de Souza et al. [71,77]. Outro aspecto importante a ser observado na Figura 15B é a relação entre as concentrações de glicolato e formato. A modificação *in operando* sugere que o ânodo oxida e quebra as ligações C–C do glicerol ou outro intermediário C3. Por outro lado, o catalisador modificado *in situ* produz mais formato, sugerindo que parte do glicolato produzido após a quebra de uma ligação C–C de uma molécula C3 é ainda mais oxidado, produzindo mais formato ou carbonato. Finalmente, a menor taxa de conversão do eletrodo não modificado está ligada ao conhecido envenenamento por CO de superfícies de Pt pura [78,79], limitando outras reações de superfície. O Bi–Pt contorna a formação de CO [71] ou acelera sua oxidação, diminuindo o envenenamento por CO, enquanto o equilíbrio entre a disponibilidade de superfície do ânodo modificado *in operando* rendeu uma conversão intermediária de glicerol.

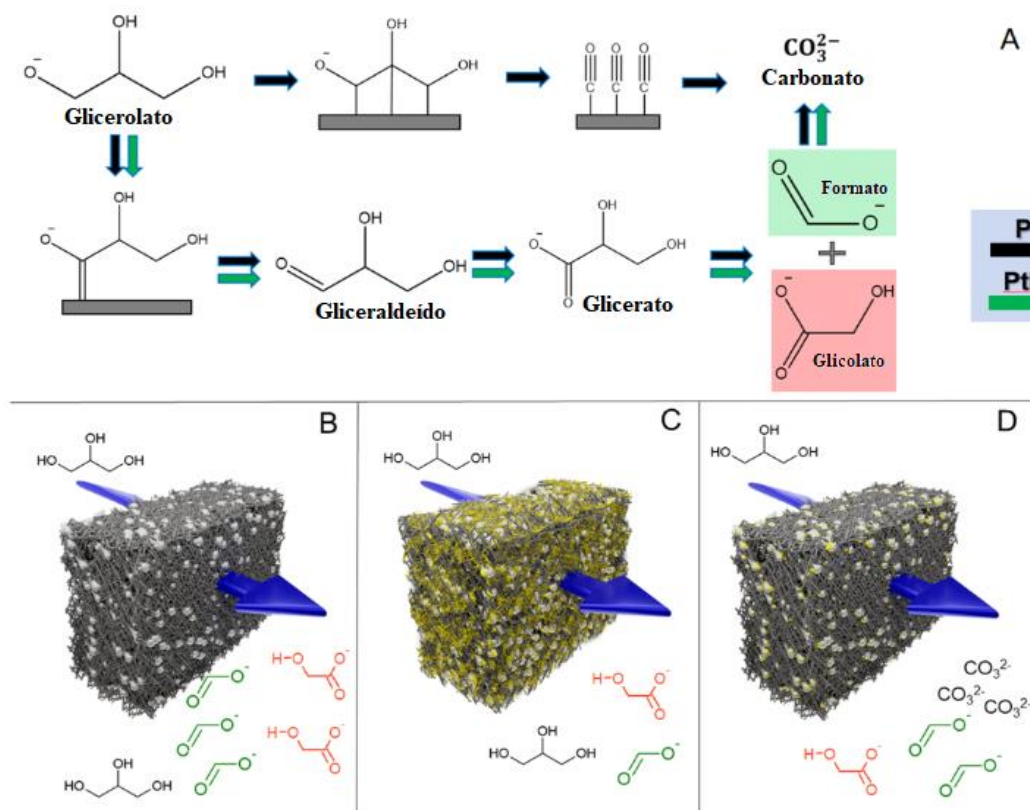
Os resultados mostrados na Figura 16 são qualitativamente semelhantes aos obtidos em células eletroquímicas convencionais de três eletrodos quando se utiliza um método de coleta de amostras acoplado a uma varredura de potencial positivo [71,77], com algumas diferenças importantes. Começando pelas semelhanças, vale notar que os principais produtos aqui observados (glicolato e formato) também foram observados por Souza e colaboradores [71,77]. Contudo, na célula convencional de três eletrodos, os autores também observaram a presença de glicerato e lactato [80]. As reações sequenciais encontradas em um sistema real em fluxo e com eletrodos porosos podem induzir estágios posteriores de conversão do glicerol [38]. Um composto parcialmente oxidado, em contato com os poros do eletrodo pode reagir com outro sítio ativo e ser novamente oxidado e assim sucessivamente até que alcance a saída do dispositivo.

Figura 16: Cromatogramas dos produtos de saída da  $\mu$ FC de glicerol/ $N_2S_2O_8$  impressa em 3D operando a  $3/4$  da  $P_{max}$  para células montada com (A) ânodo de Pt/C/CP, (B) ânodos de Pt/C/CP modificado com Bi *in situ* e *in operando*. Todos os sistemas foram equipados com cátodo de Pt/C/CP. As velocidades de fluxo são indicadas na Figura. Fonte [54].



A Figura 17 (A, B, C, D) ilustra a hipótese discutida neste capítulo, considerando as vias relatadas para a eletro-oxidação do glicerol até o momento [81,82]. Uma provável via de reação para formar glicolato e formato é ilustrada na Figura 17A. Em meio alcalino, o íon glicerato é formado e é mais reativo que o glicerol. Este íon forma glicolato e formato passando pelo gliceraldeído e sua subsequente oxidação a glicerato, nenhum foi detectado em nossa análise de HPLC. A possibilidade de oxidação do carbono secundário, originando diidroxiacetona, também é discutida; no entanto, esta espécie mantém um equilíbrio com o gliceraldeído, que é então oxidado a glicerato. A oxidação completa do formato pode ocorrer em uma via tripla, conforme sugerido por Jiang et al. [83]. O formato adsorvido pode ser (i) convertido diretamente em  $\text{CO}_2$  ( $\text{CO}_3^{2-}$  neste caso), (ii) pode passar pelo intermediário CO, e (iii) através de um  $\text{HCOO}$  adsorvido menos ativo [83]. O  $\text{HCOO}$  adsorvido foi posteriormente confirmado por McPherson et al. por FTIR *in situ* durante a eletro-oxidação de ácido fórmico [84] e por Ferre-Vilaplana et al. [85], onde foi demonstrado por DFT que  $\text{HCOO}$  forma  $\text{CO}_2$  por adsorção em átomos de Bi no topo dos sítios de Pt. Assim, a Figura 17A ilustra os possíveis caminhos de reação, sem quaisquer detalhes mecanísticos, pois exigiria uma investigação mais aprofundada para a reação dominada por transporte de massa convectivo forçado.

Figura 17: (A) Vias ilustrativas da eletro-oxidação do glicerol em (B) Pt/C/CP e em ânodos de Pt/C/CP modificados com Bi (C) *in operando* e (D) *in situ*. Fonte [54].



A Figura 17B ilustra esquematicamente as vias sugeridas, onde um excesso de glicerol fica intacto e a maior parte da reação sequencial leva aos dois compostos carbonílicos, o que poderia explicar a baixa conversão e densidade de corrente para o sistema equipado com ânodo de Pt/C/CP. A presença de NPs de Pt/C modificadas com Bi aumenta a conversão de glicerol e diminui a quantidade de compostos carbonílicos na saída usando Bi<sub>in-op</sub>-Pt/C/CP, o que sugere que mais elétrons são obtidos para formação de formato, glicolato e carbonato (CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>) (Figura 17C). A ausência de CO adsorvido aumenta a utilização da superfície, mas a presença de óxidos de Bi inativos limita a atividade da superfície, gerando conversão intermediária de combustível e densidade de corrente - a Figura 17C ilustra esta hipótese. As NPs bem dispersas e decoradas de forma homogênea no ânodo de Bi<sub>in-situ</sub>-Pt/C/CP evitam o envenenamento por CO sem qualquer cobertura física de óxidos de Bi inativos. Essas características levam a uma alta conversão de glicerol e a uma composição desbalanceada de compostos carbonílicos, mais ricos em formato, que é um composto mais oxidado (Figura 17D). Portanto, a alta densidade de corrente pode ser explicada como consequência da conversão de glicerol em compostos mais oxidados e carbonato, conforme ilustrado no esquema da Figura 17D.

Demonstramos como as estratégias *in situ* e *in operando* podem ser usadas para modificar eletrodos porosos para compor as  $\mu$ FCs. Esses métodos geram diferentes eletrodos, a estratégia *in situ* decora os NPs de Pt homogeneamente com Bi, enquanto a *in operando* constrói dendritos de Bi, sintetizadas de forma não intencional. Nesta prova de conceito, a modificação *in situ* foi mais eficiente para construir ânodos ativos, produzindo maior potência de saída no glicerol/Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> da  $\mu$ FC impressa em 3D de meio misto. A presença do ânodo de Bi<sub>in-situ</sub>-Pt/C/CP evita o envenenamento por CO (e outros intermediários [86]), levando a uma reação mais completa. Acreditamos que a abordagem *in operando* não deve ser descartada. Por exemplo, o efeito da redução da concentração de Bi no desempenho do  $\mu$ FC em termos de potência e seletividade de reação pode ser estudado. Mostramos que é possível produzir energia concomitantemente a compostos carbonílicos que têm interesse de mercado em uma célula a combustível microfluídica direta e escalável de glicerol. Embora a quantidade de compostos produzidos pelo dispositivo aqui relatado seja baixa, eles são produzidos em zero *bias*, sem *input* em termos de energia elétrica. Uma profunda investigação de mercado e engenharia da célula e/ou eletrodo são fundamentais para transitar em direção a um produto comercial, contudo, este trabalho é um ponto de partida para estudar cenários mais realistas. Além das reações investigadas, essas estratégias de modificação de eletrodos podem ser utilizadas para acelerar o desenvolvimento de novos catalisadores ativos e seletivos, contornando etapas de

síntese.

### 3.4 Conclusões

Este capítulo mostrou uma célula de combustível microfluídica impressa em 3D alimentada por glicerol e persulfato de sódio que produz energia e compostos carbonílicos. Este conversor energético e químico de baixo custo foi construído com Pt/C/CP poroso como ânodo e cátodo, e o ânodo foi modificado com Bi nos dispositivos montados e prontos para uso. O ânodo das células a combustível modificados com Bi aumenta a potência de saída e altera os caminhos da reação anódica.

Os ânodos foram modificados antes de alimentar a célula com reagentes (*in situ*; Bi<sub>in-situ</sub>-Pt/C/CP) e durante a alimentação da célula com reagentes (*in operando*; Bi<sub>in-op</sub>-Pt/C/CP). A modificação *in situ* promove a decoração homogênea de Pt com Bi, enquanto dendritos de óxidos de Bi em forma de bastonete são formados no *in operando*, o que limita o desempenho, pois os óxidos sozinhos não são ativos para a eletro-oxidação do glicerol e podem cobrir os sítios ativos - embora seja melhor em comparação com o ânodo não modificado. A célula a combustível microfluídica equipada com o ânodo de Bi<sub>in-situ</sub>-Pt/C/CP revela alto desempenho.

Em comparação à célula com o ânodo não modificado, o ânodo Bi<sub>in-situ</sub>-Pt/C/CP diminui as polarizações por ativação, aumenta a tensão de circuito aberto para 1,0 V e aumenta a densidade de potência máxima em 6,5 vezes e a conversão de glicerol para 72% em 25°C.

Em termos de conversão química, a operação potenciostática das células leva à produção de glicolato e formato. A célula equipada com Pt/C apresenta baixa conversão de glicerol (13,4%) e as maiores concentrações dos dois compostos carbonílicos, o que explica a baixa densidade de corrente e potência, respectivamente. A presença de NPs Bi<sub>in-situ</sub>-Pt/C decoradas e bem dispersas sobre o CP evita envenenamentos, levando a reação a etapas avançadas de oxidação, o que pode explicar a alta conversão de glicerol e potência de saída. Assim, o ânodo pode ser modificado para ajustar a mistura de produtos e sua concentração em uma reação acoplada espontânea. As estratégias *in situ* e *in operando* para modificação de eletrodos podem ser usadas posteriormente para quaisquer células a combustível microfluídicas ou eletrolisadores existentes. As células podem se beneficiar ainda mais ao investigar diferentes eletrólitos, concentrações e catalisadores.



## Capítulo 4

(Foto)célula a combustível microfluídica impressa em 3D compartimentada alimentada por poluente em configuração *flow-over* (*flow-by*)



## 4.1 Introdução

Aqui demonstramos a combinação de uma célula a combustível microfluídica com o processo de fotocatalise em um só dispositivo que denominamos (foto)célula a combustível microfluídica ( $\mu$ pFC). Utilizando um dispositivo impresso em 3D em configuração *flow-by* e montado de maneira reversível, descrevemos a conversão do tipo poluente orgânico/oxidante em energia usando a energia solar como força motriz. Apresentamos o primeiro conversor de energia impresso em 3D que opera com materiais fotossensíveis.

Utilizamos o método de FDM para fabricar o dispositivo. Como fotoânodo, utilizamos um eletrodo poroso modificado com baixo teor de Pt, 0,75% Pt-BiVO<sub>4</sub>, e um cátodo que atuou na ausência de luz de Pt/C/CP. Avaliamos a estabilidade do fluxo colunar e como prova de conceito, usamos o poluente modelo rodamina B como combustível e O<sub>2</sub> em meio ácido como oxidante.

Analizamos as curvas de polarização e de densidades de potência geradas pelo funcionamento do dispositivo. Além disso, monitoramos seu funcionamento por mais de cinco horas para avaliar sua estabilidade e taxas de conversão. Este trabalho resultou no artigo intitulado “*Harvesting Energy from an Organic Pollutant Model Using a New 3D-Printed Microfluidic Photo Fuel Cell*” publicado na revista ACS Applied Material & Interfaces [55]. Este dispositivo também resultou em um depósito de patente intitulado “(foto)célula a combustível microfluídica impressa em 3D”. O depósito foi configurado como patente de invenção com número de registro BR10202101347.

## 4.2 Procedimento Experimental

### 4.2.1 Síntese e caracterização do fotoânodo

A síntese utilizada para modificar o fotoânodo foi realizada pelo grupo de pesquisa Nano&Photon localizado na UFMS, nossos parceiros e colaboradores na elaboração do artigo proveniente deste capítulo. Foram sintetizados BiVO<sub>4</sub> e Pt-BiVO<sub>4</sub> com baixo teor de Pt a partir da mistura de 4,268 g de Bi(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·5H<sub>2</sub>O dissolvidos em 11 mL de HNO<sub>3</sub> (2 mol L<sup>-1</sup>) e 1,03 g de NH<sub>4</sub>VO<sub>3</sub> dissolvido em 19,8 mL de NaOH (1 mol L<sup>-1</sup>). A mistura foi agitada por 2,5 h e o pH mantido em 5,5 devido a adição de NaOH em menor concentração. Em seguida, a solução foi transferida para um recipiente de teflon de 0,11 L, colocado em autoclave de aço inoxidável durante 6h com temperatura crescente até atingir 140°C. Após resfriamento espontâneo até atingir a temperatura ambiente, o produto foi centrifugado a 4000 rpm e lavado duas vezes com etanol, em seguida, o pó foi seco a 60°C por 12h.



O fotocatalizador contendo baixo teor de Pt (Pt-BiVO<sub>4</sub>) foi sintetizado via fotorredução de BiVO<sub>4</sub> previamente sintetizado. Foram adicionados 234 mg de BiVO<sub>4</sub> em 250 mL de solução aquosa de metanol 10% e levados a ultrassom durante 10 min. Em seguida, 90 µL de H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> (0,1 mol L<sup>-1</sup>) foram adicionados e o recipiente foi exposto a uma lâmpada UV de 300 W durante 90 min sob agitação para depositar 0,75% de Pt no BiVO<sub>4</sub>, em valores nominais. Após a fotorredução, o produto foi lavado com água DI e seco em temperatura ambiente. Este fotoânodo foi nomeado como 0,75% Pt-BiVO<sub>4</sub>.

A morfologia dos materiais foi investigada por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) em microscópio Zeiss, modelo Sigma, equipado com um Canhão de Emissão de Campo (FEG, do inglês, *Field Emission Gun*) e Espectroscopia de energia dispersiva de raios X (Oxford). Os padrões cristalográficos foram analisados usando um Difrátômetro de Raios X (DRX) – Bruker, com radiação K $\alpha$  ( $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$ ). Os dados foram coletados em passo angular de 0,02° entre 20 e 80° de 2 $\theta$ . O *band gap* dos materiais foi estudado por Espectroscopia de Reflectância Difusa (DRS, do inglês, *Diffuse Reflectance Spectroscopy*) modelo Lambda 650 da PerkinElmer equipado com uma esfera integradora de 200 a 700 nm.

A morfologia dos fotocatalisadores em pó de 0,75% Pt-BiVO<sub>4</sub> foi investigada por Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) utilizando um microscópio FEI-Tecnaí G2 200 kV. A composição química da superfície foi investigada por Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por raios X (XPS, do inglês, *X-Ray Photoelectron Spectroscopy*) utilizando um espectrômetro ScientaOmicronESCA+ integrado com um analisador hemisférico de alto desempenho (EAC2000) e radiação monocromática Al K $\alpha$  ( $h\nu = 1486,6 \text{ eV}$ ) como fonte de excitação. A pressão operacional foi de 10<sup>-9</sup> Pa, e os espectros de alta resolução do XPS foram registrados com uma passagem de energia constante de 20 eV sendo 0,05 eV por etapa.

#### 4.2.2 Preparação dos eletrodos

Tintas catalíticas foram preparadas para cada fotocatalisador. Uma dispersão de 10 mg de BiVO<sub>4</sub> ou 0,75%Pt-BiVO<sub>4</sub> foi adicionada em 1,8 mL de água DI + 200 µL de Náfion<sup>®</sup> 5%. Outra tinta foi preparada com 10 mg de Pt/C (60%, E-TEK) em 1,2 mL de água + 200 µL de Náfion<sup>®</sup> 5% + 900 µL de metanol. Tiras de CP Toray TGP-060 (25 mm de comprimento x 1 mm de largura) foram imersas na tinta e levadas para o ultrassom por 15 min. Por fim, os catalisadores porosos foram secos a 50°C em estufa durante 24 h. As dispersões de BiVO<sub>4</sub>/CP e 75%Pt-BiVO<sub>4</sub>/CP foram utilizadas como fotoânodo enquanto Pt/C/CP foi utilizado como cátodo.

O mesmo método de modificação de eletrodos foi feito tanto para as medidas

eletroquímicas em meia-célula, quanto para as medidas na  $\mu\text{pFC}$ . Adicionalmente, para as medidas de  $\mu\text{pFC}$ , uma tira de cobre atuou como contato elétrico entre o CP modificado e o potenciostato/galvanostato, tendo sido o cobre colado ao eletrodo através do epóxi de prata. Apesar dos eletrodos terem dimensões de (25 x 1) mm, apenas (14 x 1) mm do cátodo e do ânodo ficam expostos ao fluxo (Figura 18), formando uma seção transversal de  $0,0266 \text{ cm}^2$ , que foi utilizada para a normalização de corrente e potência.

#### 4.2.3 Medidas (foto)Eletroquímicas em meia-célula

A fotoeletroatividade dos eletrodos foi estudada por voltametria cíclica em uma célula convencional de três eletrodos que foram conectados a um potenciostato/galvanostato (PalmSens 3). O eletrodo de trabalho foi  $\text{BiVO}_4/\text{CP}$  ou 75%  $\text{Pt-BiVO}_4$ , o eletrodo de referência foi de  $\text{Ag}/\text{AgCl}$  e uma placa de  $\text{Pt}$  de elevada área superficial foi usada como contra-eletrodo. Todas as medidas em meia-célula foram realizadas a  $0,05 \text{ V s}^{-1}$  na ausência (escuro) ou presença de luz. Utilizamos um simulador solar equipado com lâmpada de  $\text{Xe}$  de 150 W, modelo 105000, Abet Tech, acoplada a um filtro AM 1,5 G. Todos os experimentos foram calibrados com uma célula solar de referência modelo 15151, Abet Tech, para garantir uma intensidade de luz de  $200 \text{ mW cm}^{-2}$ .

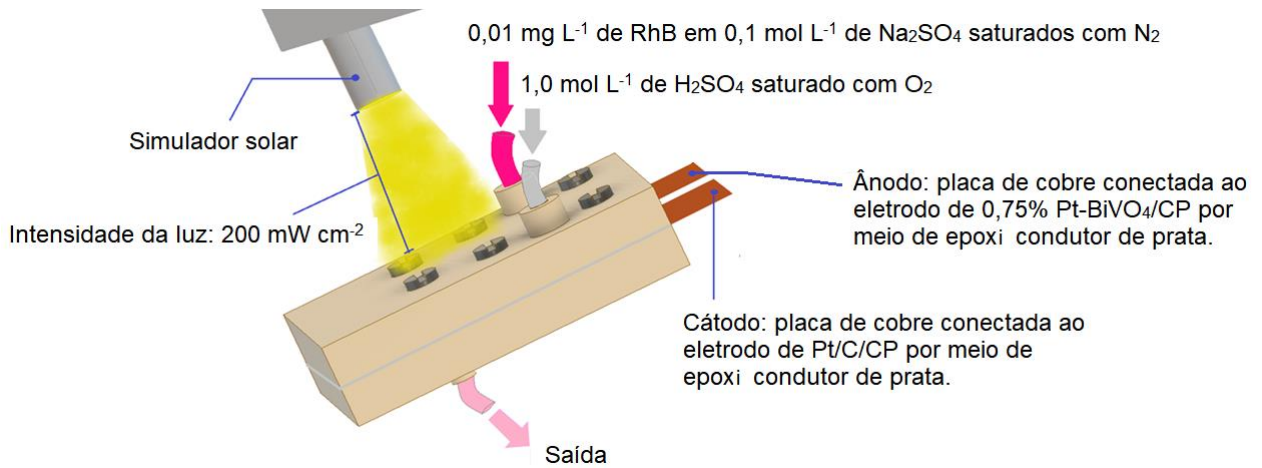
Utilizamos rodamina B (RhB -  $\text{C}_{28}\text{H}_{31}\text{ClN}_2\text{O}_3$ ) como poluente modelo para a reação de (foto)eleto-oxidação em meia-célula. Portanto, a atividade dos fotoânodos  $\text{BiVO}_4/\text{CP}$  e 0,75%  $\text{Pt-BiVO}_4/\text{CP}$  foi analisada em uma solução aquosa saturada com  $\text{N}_2$  de  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  contendo  $0,01 \text{ mg mL}^{-1}$  de RhB e a atividade do cátodo  $\text{Pt}/\text{C}/\text{CP}$  foi analisada em  $1 \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  saturado com  $\text{O}_2$ .

#### 4.2.4 Medidas (foto)eletroquímicas na $\mu\text{pFC}$

Registramos curvas de polarização e de densidade de potência da  $\mu\text{pFC}$  impressa em 3D com eletrodos porosos em meio misto. O dispositivo foi montado com um fotoânodo ( $\text{BiVO}_4/\text{CP}$  ou 75% $\text{Pt-BiVO}_4/\text{CP}$ ) e um cátodo de  $\text{Pt}/\text{C}/\text{CP}$ . Ambos os eletrodos foram posicionados no microcanal e o dispositivo foi fechado com parafusos convencionais. Uma solução de  $0,01 \text{ mg mL}^{-1}$  de RhB em solução aquosa de  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  saturada com  $\text{N}_2$  foi utilizada como anólito. Como católito, uma solução de  $1 \text{ mol L}^{-1}$   $\text{H}_2\text{SO}_4$  saturada com  $\text{O}_2$ . As soluções foram conduzidas para dentro da  $\mu\text{pFC}$  por uma bomba de seringa dupla (KDS Legato, modelo 101). As curvas de polarização e densidade de potência foram coletadas a partir do OCV até  $0,01 \text{ V}$  nas velocidades de fluxo de 1, 10, 50, e  $100 \mu\text{L min}^{-1}$ . As medidas foram registradas em um potenciostato/galvanostato (PalmSens 3). A configuração esquemática dos

experimentos com a  $\mu$ FC impressa em 3D está ilustrada na Figura 18.

Figura 18: Esquema ilustrativo da configuração experimental da  $\mu$ FC impressa em 3D. Fonte [55].



#### 4.2.5 Prototipagem, impressão em 3D, montagem e formação do canal coliminar da $\mu$ FC compartimentada

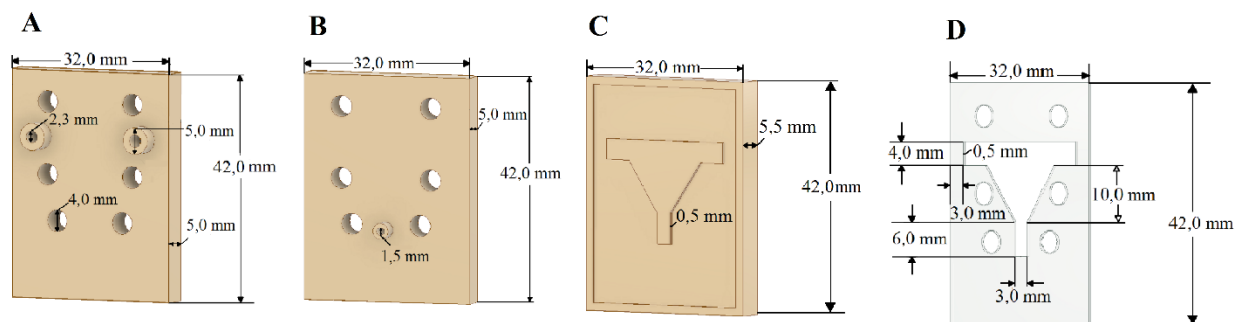
A célula foi impressa em 3D pelo método FDM utilizando o polímero termoplástico PLA. Utilizamos uma impressora da empresa Seth 3D<sup>®</sup> modelo S3, configurada na resolução de impressão de 0,1 mm. A construção do sistema demanda a impressão de pelo menos três peças: (i) uma placa inferior utilizada para auxiliar na saída dos reagentes, (ii) uma placa superior para a entrada de reagentes e (iii) um *template* para possibilitar a construção de um filme de PDMS onde é construído o microcanal. O tempo total de impressão da célula foi de aproximadamente 55 minutos e do *template* para o PDMS de aproximadamente 25 minutos. Os parâmetros gerais de impressão estão dispostos na Tabela 3.

Tabela 3: Parâmetro de impressão da  $\mu$ FC. Fonte: própria autora.

	Tempo de impressão / min	Comprimento do filamento / cm	Peso do filamento / g	Custo do material utilizado / US\$
Placa inferior	26	182,2	5,44	0.81
Placa superior	29	188,0	5,61	0.83
<i>Template</i> para o PDMS	25	195,0	5,82	0.86

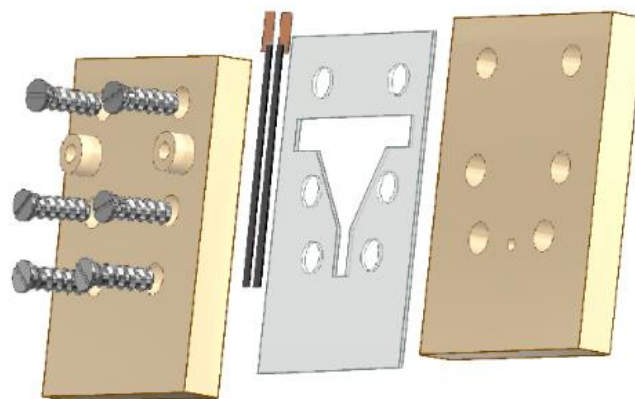
Conforme mostrado na Figura 19 (A,B,C,D). A placa superior contém duas entradas (Figura 19A) e a placa inferior possui uma saída (Figura 19B). O *template* impresso para fabricar o microcanal de PDMS tem espessura de 0,5 mm (Figura 19C). O microcanal representado na Figura 19D é construído com base em PDMS que é acomodado no *template* e retirado após a cura do filme.

Figura 19: Esquema ilustrativo da  $\mu$ FC, apresentando a (A) vista da placa superior, (B) placa inferior, (C) *template* para o PDMS e (D) o microcanal de PDMS. Fonte [55].



A montagem da célula foi feita em modelo “sanduíche” conforme o esquema da Figura 20. Os pares de eletrodos de CP modificados e o microcanal de PDMS são prensados com o auxílio de parafusos convencionais entre as placas superior e inferior.

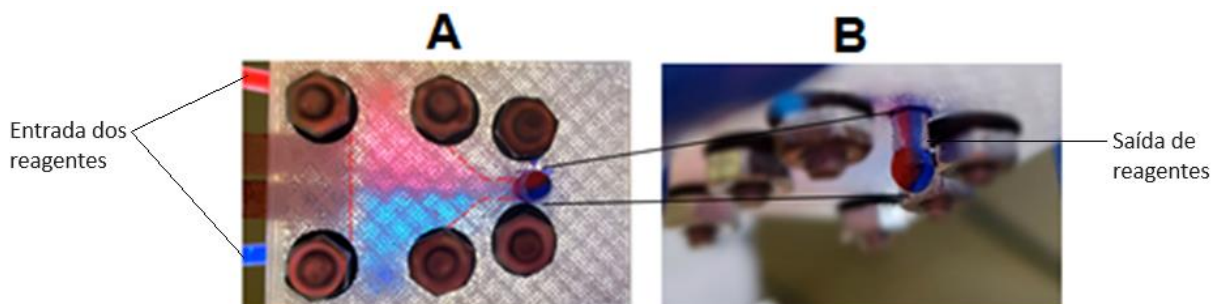
Figura 20: Esquema ilustrativo de montagem da  $\mu$ FC impressa em 3D compartimentada. Fonte [55].



Para que haja transporte iônico através do canal colaminar, sua formação deve ser estável. Para analisar a formação do canal, alimentamos ambas as entradas com corantes (5 gotas em 50 mL de água) sob fluxos iguais de 1, 10, 50 e 100  $\mu\text{L min}^{-1}$ . A interface dos líquidos permaneceu estável, como mostra a Figura 21A. Os líquidos não se misturaram dentro da célula e é possível observar esse efeito através da gota na saída contendo um lado azul e outro vermelho bem definidos representado na Figura 21B. Adicionalmente, a folha de cobre utilizada como contato elétrico não influencia nas medidas eletroquímicas, pois não entra em contato

com as soluções, conforme destacado (linhas tracejadas) na Figura 21A.

Figura 21: Fotografia (A) da parte inferior da  $\mu$ pFC montada e operando com dois corantes e (B) de uma gota na saída do dispositivo. Fonte [55].



### 4.3 Resultados e Discussão

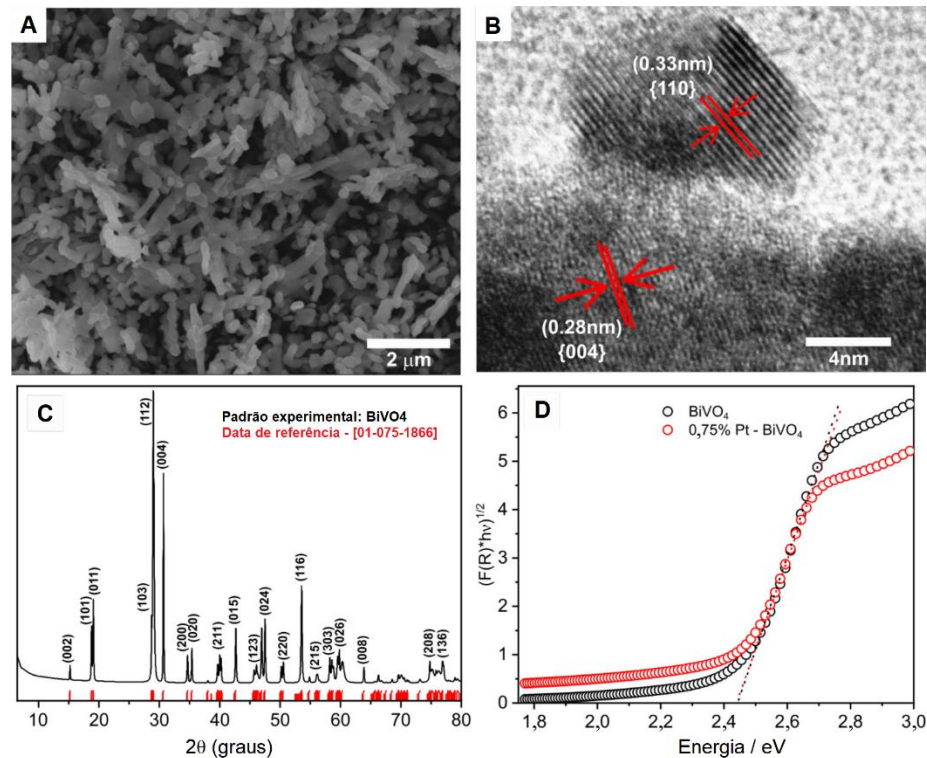
#### 4.3.1 Caracterização do (foto)catalisadores

A Figura 22 (A, B, C, D) mostra as caracterizações físicas e os gráficos de energia de *band gap* para os fotocatalisadores de  $\text{BiVO}_4$  e 0,75%  $\text{Pt-BiVO}_4$ . A Figura 22A representa a imagem de MEV de  $\text{BiVO}_4$ , que mostra partículas irregulares e ramificadas com tamanho médio de  $204 \pm 66$  nm. Após a fotodeposição de NPs de Pt na superfície de  $\text{BiVO}_4$ , não foi observada nenhuma alteração morfológica, sugerindo a formação de pequenas NPs. A morfologia de 0,75%  $\text{Pt-BiVO}_4$  foi posteriormente investigada por MET de alta resolução, conforme mostrado na Figura 23B. As imagens de TEM confirmaram a formação de NPs de Pt menores que 10 nm na superfície de  $\text{BiVO}_4$ . As NPs de Pt apresentam distâncias interplanares de 0,28 e 0,33 nm associadas aos planos (004) e (110) da fase monoclinica de  $\text{BiVO}_4$  e ortorrômbica de  $\text{PtO}_2$ , respectivamente. Além disso, o padrão de difração de raios X do  $\text{BiVO}_4$  revelou picos estreitos de difração atribuídos a fase scheelita monoclinica (arquivo ICSD 1751866), conforme mostrado na Figura 22C, com orientação preferencial junto com facetas {040}. Nos padrões de DRX são visíveis apenas os picos de  $\text{BiVO}_4$ , uma vez que o teor de Pt é inferior a 1% em peso e abaixo do limite de detecção da técnica.

Os gráficos de  $T_{\text{auc}}$  na Figura 22D de  $\text{BiVO}_4$  e 0,75%  $\text{Pt-BiVO}_4$  obtidos por DRS apresentaram *band gap* indireto de 2,45 eV, tanto para  $\text{BiVO}_4$  quanto para 0,75%  $\text{Pt-BiVO}_4$  [87,88]. Além disso, a absorção óptica se estende pela região do visível com uma absorção não nula, principalmente para o material contendo NPs de Pt. Esse aumento na absorção pode vir de espécies de Pt oxidada ( $\text{PtO}$  e/ou  $\text{PtO}_2$ ), que apresentaram propriedades de absorção de luz nesta faixa de comprimento de onda [89,90].



Figura 22: Caracterizações físicas do fotocatalisador de 0,75% Pt-BiVO<sub>4</sub> por (A) MEV, (B) imagens MET de alta resolução e (C) padrão DRX. (D) Plot de Tauc para a determinação indireta de *band gap* de BiVO<sub>4</sub> e 0,75% Pt-BiVO<sub>4</sub>. Fonte [55].

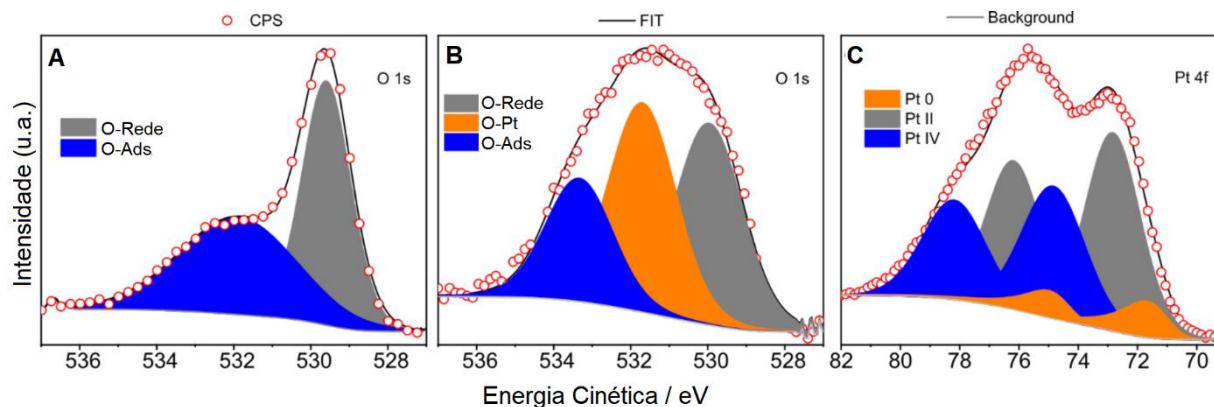


Para obter mais informações sobre a composição da superfície, foram realizadas medidas de XPS, conforme Figura 23 (A, B, C). Os espectros mostraram apenas as linhas dos elementos V, O, Pt e C (usados como referência interna para calibração de energia). Isso exclui a possível presença de íons de  $\text{PtCl}_6^{2-}$  e/ou  $\text{PtCl}_4^{2-}$  na superfície do BiVO<sub>4</sub>. Não foram observadas alterações nos espectros de alta resolução de Bi 4f com picos em 164,4 e 159,0 eV (com uma diferença de energia de 5,3 eV) e V 2p em 524,0 e 516,6 eV (com uma diferença de energia de 7,4 eV) após a deposição de Pt, indicando que as espécies de bismuto e vanádio existem nos estados trivalentes e pentavalente, respectivamente [91,92].

O O 1s mostrou características distintas, onde duas espécies de oxigênio se encaixam completamente no espectro de BiVO<sub>4</sub> puro atribuído a espécies adsorvidas (e/ou vacâncias de oxigênio) em 532,2 eV e oxigênio da rede do BiVO<sub>4</sub> em 529,6 eV (Figura 23A). Após a fotorredução da Pt<sup>4+</sup> na superfície de BiVO<sub>4</sub>, surge um novo pico centrado em 531,7 eV (Figura 23B), conforme esperado para óxidos de Pt [93]. Além disso, os espectros de alta resolução de Pt 4f mostraram três dupletos principais, com energias características de Pt 4f<sub>7/2</sub> localizadas em 74,8, 72,8 e 71,2 eV (Figura 23C), que são atribuídas a PtO<sub>2</sub> (38,79%), PtO (50,78%) e Pt<sup>0</sup> (10,43%), respectivamente [89,94]. A análise de XPS sugere, portanto, que espécies metálicas (Pt<sup>0</sup>) e seus respectivos óxidos (PtO<sub>2</sub>/PtO) estão presentes na superfície de BiVO<sub>4</sub> após 90 min

de fotorredução.

Figura 23: Espectros de XPS de alta resolução de O 1s de (A) BiVO<sub>4</sub>, (B) 0,75% Pt-BiVO<sub>4</sub> e (C) Pt 4f<sub>7/2</sub> em 0,75% Pt-BiVO<sub>4</sub> demonstrando os três estados de oxidação das NPs de Pt. Fonte [55].



#### 4.3.2 Desempenho (foto)eletrocatalítico dos eletrodos porosos

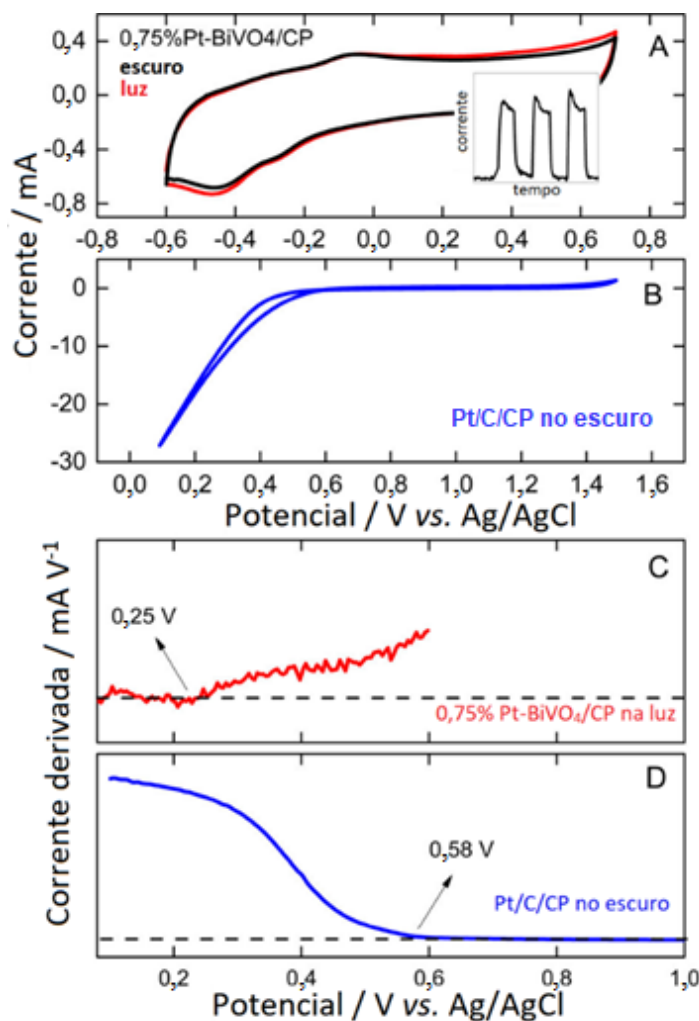
Os voltamogramas de BiVO<sub>4</sub>/CP não demonstraram fotocorrente líquida detectável para a fotoeletro-oxidação da RhB. Apesar da transferência de elétrons não ter sido desconsiderada, a corrente capacitiva do CP poroso pode mascarar correntes muito baixas. De qualquer modo, nenhuma atividade catalítica líquida foi registrada. Pt-BiVO<sub>4</sub>/CP no “escuro” não mostra nenhuma corrente faradaica na presença de RhB, contudo, é possível observar um ligeiro aumento na corrente em aproximadamente -0,1 V e uma redução centrada em aproximadamente -0,45 V referente à formação e redução de óxidos de Pt em eletrólitos aquosos (Figura 24A).

Na presença de luz, Pt-BiVO<sub>4</sub>/CP apresentou corrente líquida, como mostra a Figura 24A, indicando fotoeletroatividade. A luz induz h<sup>+</sup> na superfície do catalisador, que eletro-oxida parcialmente RhB adsorvida ou seus fragmentos, levando a uma corrente líquida que começa em torno de 0,2 – 0,3 V (curva vermelha na Figura 24A). A presença de corrente capacitiva do CP dificulta a visualização dessa corrente. Então realizamos uma medida de cronoamperometria a 0,6 V, alternando entre exposição à luz e “escuro”, revelando fotoeletrocorrente (*inset* na Figura 24A). Além disso, coletamos também voltamogramas de Pt/C/CP no escuro na presença de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> saturado com O<sub>2</sub> que revela as correntes catódicas esperadas, como mostra a Figura 24B.

Um dos principais parâmetros eletrocatalíticos é o potencial de início da reação (E<sub>i</sub>), que está relacionado à energia necessária para iniciar a reação na superfície do catalisador. O E<sub>i</sub> pode ser obtido com precisão a partir da derivada de um voltamograma [95], aplicando d<sup>2</sup>E/dt<sup>2</sup> [74]. E<sub>i</sub> é determinado no intercepto de f(x) = 0 com o voltamograma derivado [74].

Voltamogramas derivados no sentido direto da fotoeletro-oxidação de RhB e eletrorredução de  $O_2$  são mostrados na Figura 24C e 24D, respectivamente. Os voltamogramas derivativos foram construídos aplicando uma derivada a  $dj/dE$  na região próxima ao início de cada reação, que é 0,08-0,60 V para a reação anódica e 1,0-0,1 V para a reação catódica. Determinamos o  $E_i$  como 0,25 V e 0,58 V para as reações de oxidação e redução respectivamente. Os experimentos em meia-célula sugerem um OCV teórico de 0,33 V. Um OCV positivo resulta em uma variação de energia livre de Gibbs negativa. Conseqüentemente, essas reações de meia-célula podem ser acopladas para produzir energia espontaneamente.

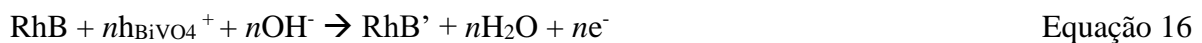
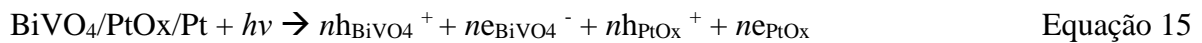
Figura 24: Voltamogramas (A) do fotoânodo de Pt-BiVO<sub>4</sub> sob presença e ausência de luz (200 mW cm<sup>-2</sup>) em 0,01 mg mL<sup>-1</sup> de Rodamina B em 0,1 mol L<sup>-1</sup> de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (pH 9,0) saturados com N<sub>2</sub> e (B) de Pt/C/CP em 1 mol L<sup>-1</sup> de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> saturado com O<sub>2</sub>. Todos os voltamogramas foram registrados em 0,05 V s<sup>-1</sup>. Anexado em (A) uma cronoamperometria a 0,6 V demonstrando pares de exposição ao escuro e a luz. Voltamogramas derivativos são apresentados (C) da fotoeletro-redução da Rodamina B sob luz e (D) da eletrorredução do oxigênio no escuro ( $f(x)=0$  é representado pelas linhas tracejadas). Fonte [55].





### 4.3.3 Desempenho da $\mu$ FC impressa em 3D

Uma vez que o fotoânodo é irradiado, elétrons e buracos são formados na banda de valência e de condução dos semicondutores ( $\text{BiVO}_4$  e  $\text{PtO}_x/\text{Pt}$ ), respectivamente, conforme ilustrado na Equação 15. Os buracos fotogerados na superfície do  $\text{BiVO}_4$  podem oxidar RhB na presença de  $\text{OH}^-$ , conforme representado na Equação 16. Os elétrons do combustível alimentam os buracos na interface  $\text{BiVO}_4$ /eletrólito enquanto os elétrons fotogerados da junção  $\text{BiVO}_4/\text{PtO}_x$  passam pelo circuito externo para reduzir  $\text{O}_2$  em meio ácido no lado do cátodo, como mostrado na Equação 17. A reação geral transforma RhB orgânico em sua forma oxidada ( $\text{RhB}'$ ), além de reduzir  $\text{O}_2$  em  $\text{H}_2\text{O}$  e/ou  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Além disso, a manutenção da reação global evita a recombinação  $h^+/e^-$ , uma vez que os buracos são consumidos no fotoânodo e os elétrons no cátodo espontaneamente.



A Figura 25 mostra a média de três curvas de polarização e de densidade de potência em diferentes velocidades de fluxo. O uso do fotoânodo de  $\text{BiVO}_4/\text{CP}$  excitado por luz melhorou o desempenho em comparação com o sistema no escuro a  $100\mu\text{L min}^{-1}$  (inserção na Figura 25A). A densidade de potência máxima aumentou de 0,01 a 0,02  $\text{mW cm}^{-2}$  e a densidade de corrente máxima de 0,34 a 0,94  $\text{mA cm}^{-2}$ . O OCV aumentou de 0,08 para 0,15 V devido ao deslocamento no potencial de início da fotoeletro-oxidação do corante. Embora o fotoânodo livre de Pt tenha demonstrado atividade, os valores são muito baixos devido à alta taxa de recombinação do par elétron-buraco. Esse baixo desempenho demonstrado na presença de luz e no escuro sugere baixa fotoatividade de  $\text{BiVO}_4$  para a reação anódica.

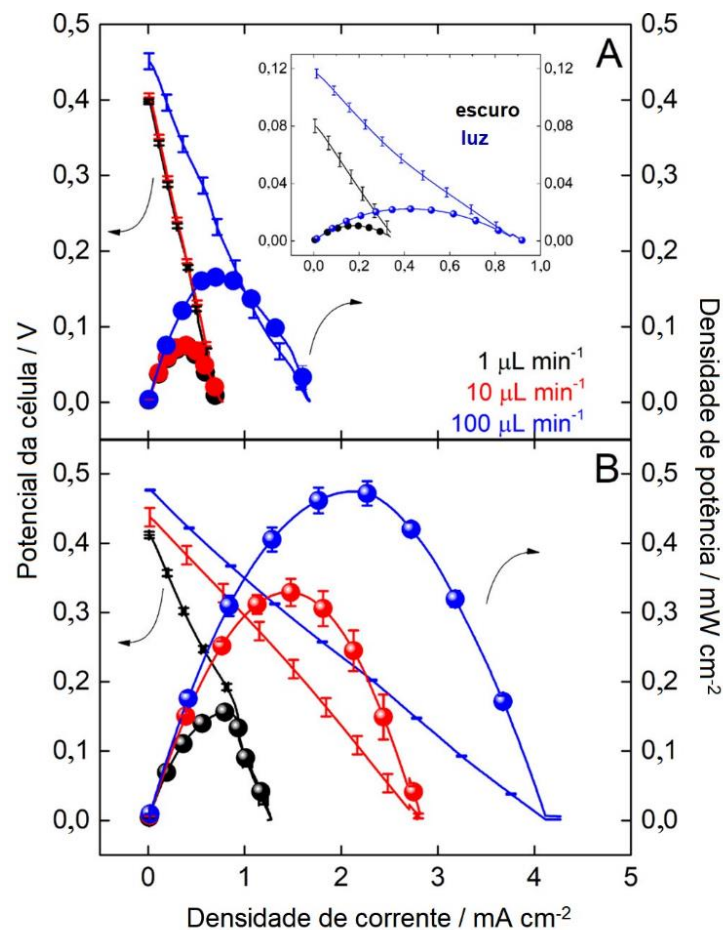
A Figura 25A mostra o desempenho da  $\mu$ FC impressa em 3D operando no “escuro” com o ânodo de  $\text{Pt-BiVO}_4/\text{CP}$ . O OCV varia de 0,39 à 0,45 V na faixa de 1 à  $100\mu\text{L min}^{-1}$ . A célula demonstrou instensa polarização por ativação devido às baixas propriedades catalíticas do ânodo no “escuro”. Em  $100\mu\text{L min}^{-1}$ , o dispositivo atuando no “escuro” e alimentado por RhB e  $\text{O}_2$  produziu 0,17  $\text{mW cm}^{-2}$  de densidade de potência máxima à 0,24 V. Além disso, foi registrado 1,69  $\text{mA cm}^{-2}$  como densidade de corrente máxima.

O sistema impresso em 3D com o ânodo de  $\text{Pt-BiVO}_4$  operando na presença de luz apresentou melhora de desempenho em relação ao mesmo sistema operando no escuro, como mostra a Figura 25A. O OCV variou de 0,41 a 0,48 V para as diferentes velocidades de fluxo, o que não está longe do valor teórico previsto por medidas de meia-célula (Figura 24). Vale

ressaltar que o uso do fotoânodo decorado com Pt facilitou a reação anódica, aumentando o OCV em 4,4 vezes em comparação com a célula montada com  $\text{BiVO}_4/\text{CP}$ .

A Figura 25B mostra que o aumento na velocidade de fluxo aumenta a densidade de corrente. Isso acontece porque mais reagentes atingem os sítios ativos do catalisador, aumentando a conversão eletroquímica. A densidade de corrente máxima aumentou de 1,27 para  $4,09 \text{ mA cm}^{-2}$  para  $1$  e  $100 \text{ } \mu\text{L min}^{-1}$ . Os experimentos em triplicata demonstram um sistema reprodutível e estável.

Figura 25: Desempenho da  $\mu\text{FC}$  impressa em 3D de meio misto, com curvas de polarização e densidade de potência para os fotoânodos de  $\text{Pt-BiVO}_4$  (A) na ausência de luz e (B) na presença de luz. Todos os experimentos foram realizados com um cátodo, na ausência de luz, de  $\text{Pt/C/CP}$ . Para o anólito foi utilizada uma solução aquosa de  $0,01 \text{ mg mL}^{-1}$  de  $\text{RhB}$  +  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  saturada com  $\text{N}_2$ , para o católito foi utilizada uma solução aquosa de  $1 \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  saturada com  $\text{O}_2$ . O anexo em (A) mostra o desempenho da célula com  $\text{BiVO}_4$  puro aplicado como fotoânodo a  $100 \text{ } \mu\text{L min}^{-1}$  (intensidade da luz:  $200 \text{ mW cm}^{-2}$ ). Fonte [55].

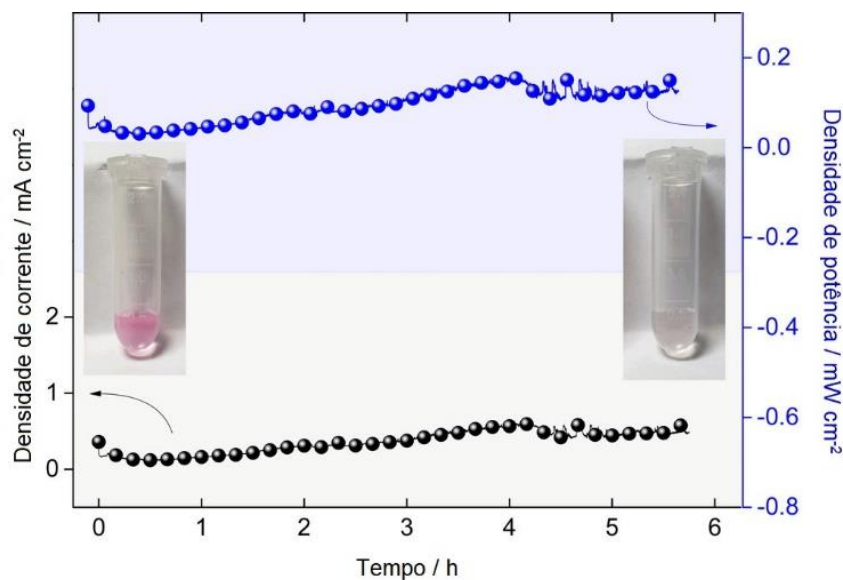


A  $\mu\text{FC}$  impressa em 3D alimentada por  $\text{RhB}$  e  $\text{O}_2$  produziu  $0,48 \text{ mW cm}^{-2}$  a  $0,23 \text{ V}$  com velocidade de fluxo de  $100 \text{ } \mu\text{L min}^{-1}$ . Quando comparada com o dispositivo na ausência de luz, a densidade de potência máxima apresentou um aumento de  $\sim 2,8$  vezes, ambos em  $100 \text{ } \mu\text{L min}^{-1}$  (Figura 25), demonstrando contribuição fotocatalítica.

Após as observações feitas com as curvas de polarização e de densidade de potência, analisamos a estabilidade da  $\mu$ pFC em um experimento de cronoamperometria a 0,26 V e  $1 \mu\text{L min}^{-1}$  (Figura 26). Esse experimento estacionário simula uma célula a combustível em operação. Portanto, a estabilidade é interpretada como a capacidade de manter constantes a densidade de corrente e de potência. A densidade de corrente de saída é bastante estável, levando a uma densidade de potência quase estável. As densidades de correntes variam entre  $\sim 0,12$  e  $0,61 \text{ mA cm}^{-2}$ , que está dentro dos valores previstos pela curva de polarização na Figura 25B a  $1 \mu\text{L min}^{-1}$ . A densidade de potência varia entre  $0,03$  e  $0,16 \text{ mW cm}^{-2}$ . A  $\mu$ pFC funcionou continuamente por 5 h e 40 min até que houve uma queda abrupta de corrente interrompendo a geração de energia.

A amostra coletada na saída da célula durante o experimento é incolor devido à fotoeletro-oxidação de RhB (Figura 26), ao passo que a solução de entrada ( $0,01 \text{ mg mL}^{-1}$  de RhB em  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) tem cor magenta. Entretanto, a comparação direta com a amostras não é adequada, uma vez que o anólito é misturado na saída da célula (na proporção de 1:1) com o católito incolor ( $1 \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  saturado com  $\text{O}_2$ ). Portanto, a amostra de saída é comparada com uma solução de anólito/católito 1:1 (v/v), conforme mostrado na fotografia colocada no início do experimento na Figura 26. A amostra de saída é mais clara do que a solução misturada, indicando a degradação de RhB após o funcionamento da  $\mu$ pFC.

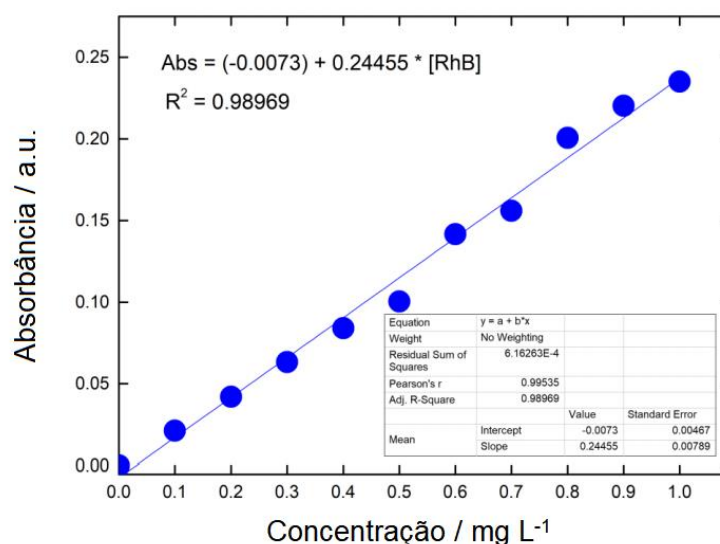
Figura 26: Teste de estabilidade a longo tempo da  $\mu$ pFC impressa em 3D realizado sob condições potenciostáticas a 0,26 V durante 5 h e 40 min em fluxo de  $1 \mu\text{L min}^{-1}$  de meio misto com anólito de  $0,01 \text{ mg L}^{-1}$  de RhB em solução aquosa de  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  saturada com  $\text{N}_2$  e como católito  $1 \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  saturado com  $\text{O}_2$ . Como fotoânodo foi utilizado Pt-BiVO<sub>4</sub>/CP que foi exposto a luz ( $200 \text{ mW cm}^{-2}$ ) e Pt/C/CP como cátodo. A Figura mostra as fotos da solução de anólito/católito 1:1 (v/v) em comparação com a amostra de saída após o experimento. Fonte [55].



O microcanal do dispositivo tem 500  $\mu\text{m}$  de altura e os eletrodos porosos são de 190  $\mu\text{m}$ . Embora parte do reagente flua através dos eletrodos porosos, outra parte flui intacta pela  $\mu\text{pFC}$  e ainda pode ser fotodegradada devido ao curto caminho óptico dentro dos microcanais. Assim, o combustível poluente é fotoquimicamente e fotoeletroquimicamente convertido na  $\mu\text{pFC}$ .

Monitoramos quantitativamente o consumo de RhB por espectroscopia no UV-vis após 5h e 40 min de operação potenciostática (experimento mostrado na Figura 26) e para o mesmo experimento sem potencial aplicado. Uma curva de calibração é mostrada na Figura 27, e a porcentagem de degradação foi calculada considerando a solução diluída (1:1 RhB/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) como 100%. O processo fotoeletroquímico consumiu 73,6% do combustível, enquanto que apenas por processo fotoquímico houve um consumo de 54,1%.

Figura 27: Curva de calibração externa de RhB em 1 mol L<sup>-1</sup> de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Fonte [55].



Portanto, fica claro que Pt-BiVO<sub>4</sub> retira energia do poluente, enquanto parte do combustível que passa pelo eletrodo também sofre degradação. O uso de microcanais para a construção de conversores fotoeletroquímicos de energia permite mitigar poluentes aliado à geração de energia.

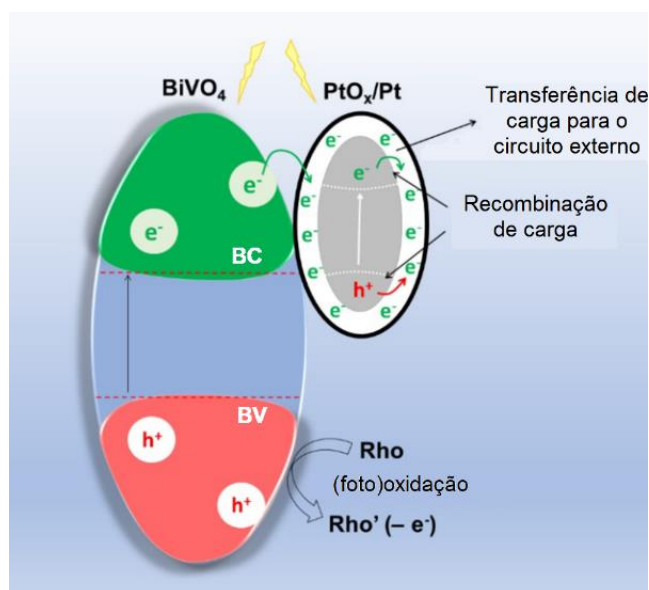
#### 4.3.4 Mecanismo modelo para a reação em superfície

A fotorredução do precursor de Pt (H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>) em BiVO<sub>4</sub> é um fenômeno de superfície, assim, as nanopartículas podem não se reduzir completamente para Pt<sup>0</sup>. Espécies PtO<sub>x</sub> encontradas nas medidas de XPS podem estar segregadas da parte metálica em contato com o eletrólito. A presença de óxido de Pt no núcleo de NPs promove uma junção

metal/semicondutor sob excitação luminosa, e os elétrons foto gerados em  $PtO_x$  tipo *p* são transferidos para a Pt metálica, deixando buracos na banda de valência de  $PtO_x$ . Portanto, esta separação de carga aumenta a probabilidade de ocorrer a foto-oxidação do combustível sobre a superfície de  $BiVO_4$  pelos buracos foto gerados. Finalmente, os elétrons acumulados nas nanopartículas à base de Pt podem reduzir as espécies  $PtO_x$  para completar o processo de fotorredução ( $PtO_2 > PtO > Pt$ ) ou provavelmente são extraídos para o circuito externo para produzir energia e reduzir  $O_2$  no cátodo.

As vias de reação propostas para a reação de superfície após fotoexcitação de ambos os semicondutores ( $BiVO_4$  e  $0,75\%Pt-BiVO_4$ ) estão representadas na Figura 28. O próprio  $BiVO_4$  é capaz de gerar baixas densidades de corrente, consequência da fotoeletro-oxidação conduzida pelos buracos foto gerados na banda de valência de  $BiVO_4$ .

Figura 28: Modelo ilustrativo da fotoeletro-oxidação da RhB sobre *carbon paper* modificado com  $0,75\% Pt-BiVO_4$ . Fonte [55].



No entanto, a presença, mesmo que em baixa porcentagem, de NPs de Pt em  $BiVO_4$  impede a recombinação  $h^+/e^-$  no fotocatalisador através da coleta de elétrons foto gerados na banda de condução do  $BiVO_4$  por uma junção Schottky formada na interface semicondutor ( $BiVO_4$ )/metal ( $Pt^0$ ) [96]. Isso favorece a via de oxidação direta de RhB via buracos foto gerados na banda de valência de  $BiVO_4$  (Equação 15).

#### 4.4 Conclusões

Demonstramos neste capítulo uma (foto)célula a combustível microfluídica impressa em 3D reutilizável ( $\mu pFC$ ). Como prova de conceito, alimentamos o dispositivo com um poluente modelo e registramos a produção de corrente concomitantemente com sua degradação

na presença de energia solar. O uso da manufatura aditiva permitiu a construção de um sistema compartimentado, de baixo custo e com formação de fluxo colunar estável. Este modelo nos permite avaliar diferentes (foto)eletrocatalisadores de forma rápida.

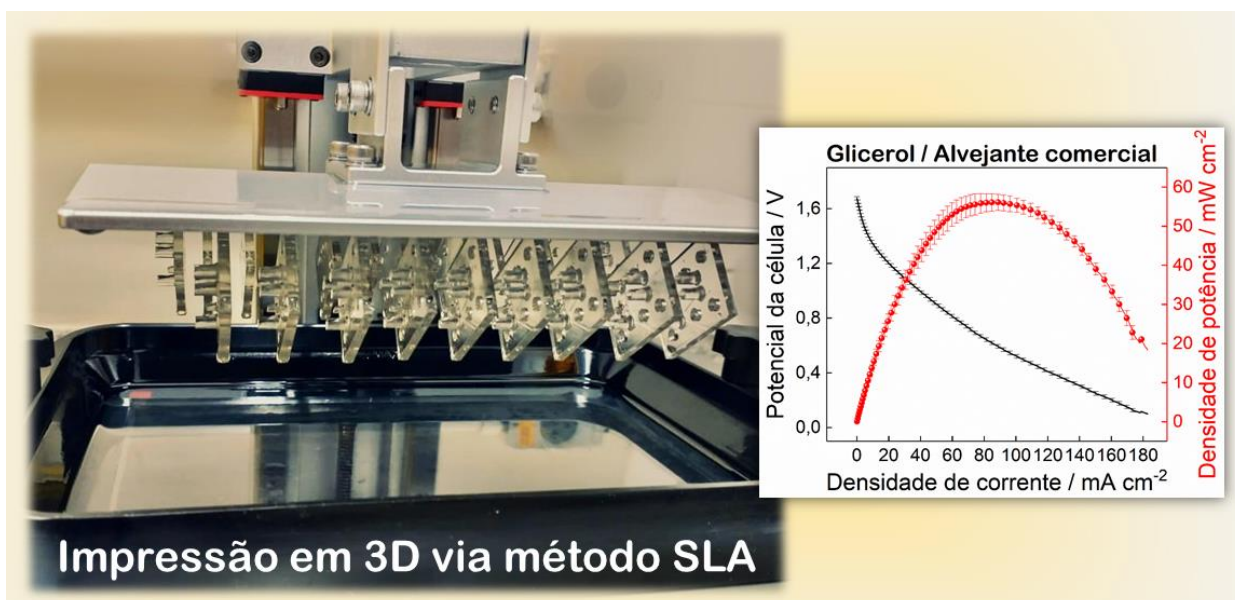
Registramos alto desempenho da  $\mu$ FC impressa em 3D quando equipada com um fotoânodo de 0,75% Pt-BiVO<sub>4</sub> disperso em CP e um cátodo de Pt/C dispersas em CP, utilizando RhB como combustível e O<sub>2</sub> como oxidante. A RhB (C<sub>28</sub>H<sub>31</sub>N<sub>3</sub>O<sub>3</sub>) é composta por várias ligações C–C e C=C juntamente com três ciclos de carbono e um heterociclo. Uma eletro-oxidação direta de RhB para produzir corrente detectável dificilmente é alcançada usando eletrocatalisadores existentes em potenciais elétrico aplicável. A engenharia microfluídica, o meio misto e eletrodos porosos unidos à fotocatalise de superfície permitiram, pela primeira vez, a geração de energia utilizando um combustível desta natureza.

A  $\mu$ FC ao ser alimentada por RhB e O<sub>2</sub> produziu uma densidade de potência máxima de 0,48 mW cm<sup>-2</sup>, que está próximo às referências para um sistema microfluídico alimentado por um corante. A célula opera com corrente e densidade de potência constantes por mais de 5h e 30 min, levando a descoloração do corante, ou seja, 73,6% da RhB é consumida por processos foto(eleto)químicos. Assim, a  $\mu$ FC impressa em 3D é capaz de produzir energia e mitigar o poluente utilizando energia solar. A estratégia de utilizar um sistema sem membrana, eletrodos porosos, meios mistos e fotocatalise (com baixo teor de metais nobres), abre a possibilidade de utilizar a manufatura aditiva para estudos de fotocatalise, independentemente da aplicação.



## Capítulo 5

Célula a combustível microfluídica impressa em 3D compartimentada em configuração *flow-through*: estudo de oxidantes



## 5.1 Introdução

Neste capítulo, reportamos uma  $\mu$ FC impressa em 3D em configuração *flow-through* com montagem compartimentada, ou seja, um dispositivo com capacidade de reutilização. Como prova de conceito, realizamos um estudo entre a combinação de glicerol como combustível e diferentes oxidantes, entre eles, líquidos e gasosos.

Além de descrever a performance do dispositivo sob alimentação com diferentes oxidantes, conseguimos registrar curvas de polarização e de densidade de potência utilizando um cátodo totalmente livre de metais, enquanto o ânodo foi montado com base em Pt/C/CP. Testamos também a estabilidade da formação do canal colaminar.

Nosso objetivo através deste estudo foi desenvolver um dispositivo microfluídico que proporcione maior facilidade de montagem e desmontagem, além de possibilitar a utilização de diferentes combinações entre combustíveis, oxidantes e eletrodos em um mesmo dispositivo. Este trabalho resultou no manuscrito (em processo de submissão) intitulado “*Exploring liquid oxidants and metal-free cathode for enhanced performance in a reusable 3D printed glycerol microfluidic fuel cell*”.

## 5.2 Procedimento Experimental

### 5.2.1 Preparação e modificação dos eletrodos porosos

Tanto para experimentos de meia-célula quanto para a  $\mu$ FC, tiras de CP (Toray TGP 060) foram cortadas (~ 13 mm de comprimento e 4 mm de largura) antes das preparações e modificações. Como método de ativação, todas as tiras passaram por tratamento térmico, a fim de retirar todas as impurezas remanescentes de produção e uma camada de polímero hidrofóbico sobre as fibras de carbono.

Todos os experimentos (meia-célula e  $\mu$ FC) foram realizados utilizando tiras menores de CP de 11 mm de largura e 1 mm de comprimento. O comprimento imerso na meia-célula foi de 10 mm, com 1 mm restante para acomodar o jacaré utilizado como conexão elétrica. Para a  $\mu$ FC, o comprimento do microcanal também é de 10 mm de comprimento, sendo utilizado 1 mm de sobra para facilitar a conexão entre CP e o epóxi de prata utilizado durante a montagem do dispositivo.

#### 5.2.1.1 Modificação dos eletrodos porosos

Para a modificação do ânodo, uma dispersão de Pt/C foi preparada para modificar o ânodo utilizando 17,5 mg de Pt/C 60% em 750  $\mu$ L de água DI, 750  $\mu$ L de metanol e 173  $\mu$ L de Náfion<sup>®</sup>. Em seguida, a dispersão foi submetida a agitação magnética por 24h.



Cada tira de CP foi imersa na dispersão de Pt/C e submetida a banho ultrassônico por 5 minutos. Em seguida, os catalisadores porosos foram secos a 80°C por 4 horas em estufa. Após a secagem, as tiras foram cortadas em porções de 11 mm de comprimento e 1 mm de largura.

Para o cátodo, os eletrodos porosos utilizados tanto em meia-célula quanto na  $\mu$ FC não foram modificados com catalisadores. Após o método de ativação do CP, as tiras foram cortadas em porções de 11 mm de comprimento e 1 mm de largura.

### 5.2.2 Parâmetros eletrocatalíticos dos eletrodos porosos em meia-célula

Os parâmetros eletrocatalíticos dos eletrodos porosos foram investigados em meia-célula antes de serem utilizados na  $\mu$ FC. Os catalisadores foram estudados por voltametria cíclica em uma célula convencional de três eletrodos conectada a um potenciostato/galvanostato (PalmSens 3). Pt/C/CP e CP foram utilizados como eletrodos de trabalho, Ag/AgCl como eletrodo de referência e uma placa de Pt de elevada área superficial foi usada como contra-eletrodo. Para ambos eletrodos de trabalho, as medidas eletroquímicas foram realizadas a 0,05 V s<sup>-1</sup>. As correntes foram normalizadas por 0,2 cm<sup>2</sup>, área geométrica do eletrodo poroso que foi imerso na solução durante as medidas em meia-célula.

Para o estudo do ânodo de Pt/C/CP, utilizamos uma solução aquosa de 0,1; 0,5 e 1 mol L<sup>-1</sup> de glicerol + 1 mol L<sup>-1</sup> de KOH saturada com gás N<sub>2</sub>. As eletro-oxidações de glicerol ocorreram entre -0,9 e 0,25 V vs. Ag/AgCl. Já para a avaliação do cátodo de CP livre de metais, utilizamos 1 mol L<sup>-1</sup> de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, variando os oxidantes conforme apresentado na Tabela 4.

Tabela 4: Oxidantes e janelas de potenciais de redução utilizados nos estudos do cátodo em meia-célula. Para o bombeamento do ar na célula eletroquímica foi utilizada uma bomba de aquário comum.

Oxidante	Estado físico do oxidante	Concentrações/tempo de saturação	Janela de potencial (V vs. Ag/AgCl)
Ar atmosférico	Gasoso	Célula eletroquímica aberta durante o experimento	0,4 a -0,75
Ar atmosférico bombeado*	Gasoso	Saturação por 15 min.	0,4 a -0,75
Oxigênio puro	Gasoso	Saturação por 15 min.	0,4 a -0,75
Persulfato de sódio	Líquido	0,1; 0,5 e 1 mol L <sup>-1</sup>	1,2 a 0,2
Ácido hipocloroso (Alvejante)	Líquido	12% (meio ácido)	1,2 a -0,3

### ***5.2.3 Prototipagem e impressão 3D da $\mu$ FC compartimentada em configuração *flow-through****

A célula foi impressa em 3D pelo método SLA (do inglês, *Stereolithography Apparatus*) utilizando a resina para impressão do tipo 3D UV *wavelength 405 nm clear*. Utilizamos uma impressora da empresa ANYCUBIC® modelo Phono Mono X em configuração “bat”. O dispositivo foi modelado com o *software* Autodesk Inventor® 2023 e fatiado no ChituBox.

Em seguida, o dispositivo passou por um processo de lavagem e cura. Para isso, foi utilizada uma máquina própria para este tipo de procedimento, a *Wash & Cure Plus* da ANYCUBIC®. O processo de lavagem ocorreu durante 10 minutos com as peças impressas totalmente imersas em álcool isopropílico. É necessário que a lavagem ocorra antes da solidificação total da peça para que qualquer resquício de resina líquida seja retirada da impressão e não agregue detalhes indesejáveis ao objeto. Após a lavagem, o dispositivo passou pelo processo de cura, quando a peça é posicionada sobre uma plataforma rotacional com 360° de rotação para um alcance completo da luz UV de 405 nm durante 2 minutos. Em seguida, a peça estava pronta para utilização.

Conforme ilustrado na Figura 29 (A, B e C), a célula possui dois orifícios para contatos elétrico, duas entradas e duas saídas para os reagentes. As dimensões estão descritas na Tabela 5. Além disso, a célula possui 6 orifícios para acomodar os parafusos (Figura 29C). O microcanal microfluídico entre os eletrodos tem 1 mm de largura, 10 mm de comprimento e 0,15 mm de altura, formando uma área da seção transversal de 0,015 cm<sup>2</sup>. Esta área é utilizada para normalizar a corrente de saída e a potência.

Para fechar o dispositivo e permitir a passagem de fluxos sem que haja vazamentos, uma “tampa” sem detalhes (exceto pelos orifícios para acomodar os parafusos), representada na Figura 29B, também foi modelada, impressa e tratada pós impressão 3D nas mesmas condições da  $\mu$ FC.

As impressões de ambas as peças ( $\mu$ FC e tampa) demoram cerca de 2 horas e 31 minutos. Contudo, a dimensão da bandeja que acomoda as peças permite a impressão simultânea de até ~ 22 peças sem que este tempo de impressão seja alterado, desde que sempre sejam impressas na mesma posição, a Figura 30 (A e B) apresenta imagens reais de como é possível imprimir várias peças simultaneamente e sua posição de impressão.

Figura 29: Representação 3D (A) da  $\mu$ FC para impressão em 3D com dois contatos elétricos, duas entradas e duas saídas (frente) e representação da disposição de eletrodos porosos (*Carbon paper*) sobre o canal microfluídico (verso). (B) Tampa para eliminar vazamentos. (C) Dispositivo montado. Fonte: própria autora.

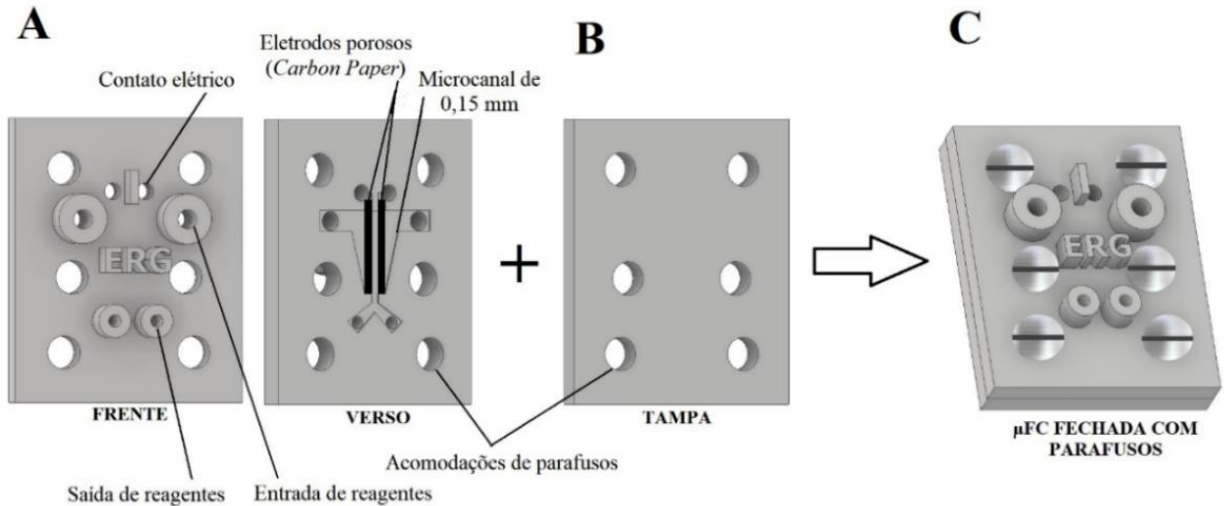
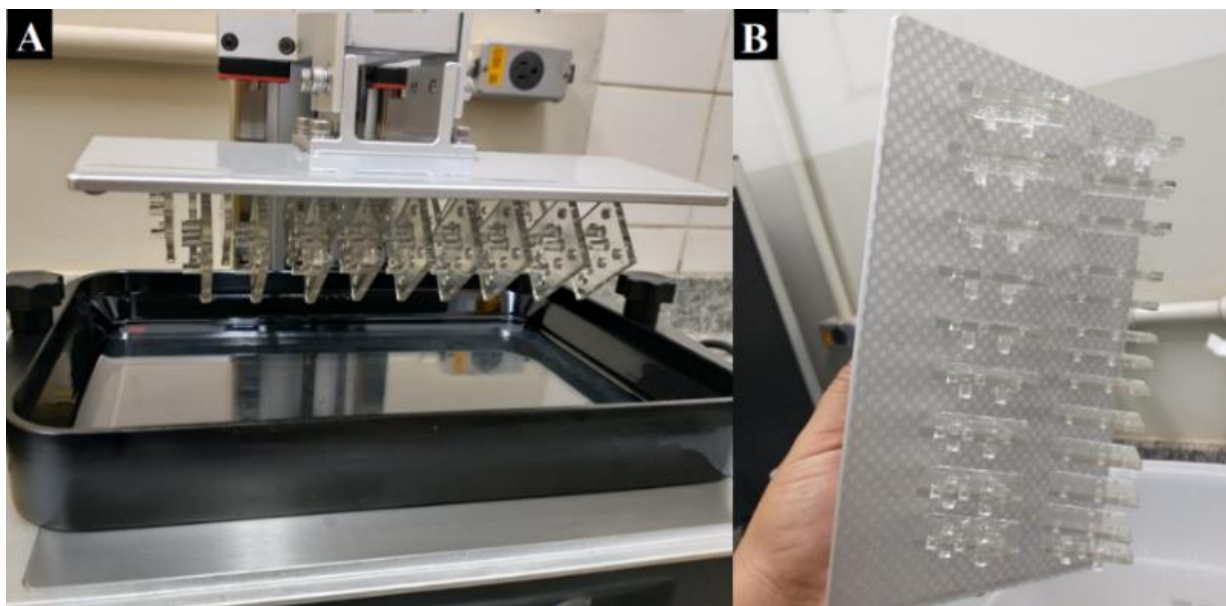


Tabela 5: Dimensões em milímetros da célula microfluídica impressa em 3D. Fonte: Própria autora.

	Contato elétrico / mm	Entrada de reagentes / mm	Saída de reagentes / mm	Acomodação dos parafusos / mm	Largura x comprimento x espessura / mm
Diâmetro interno	2	1,5	1,5	4,00	
Diâmetro externo	----	5,00	3,00	----	
Comprimento externo	----	3,20	3,20	----	
	----	----	----	----	28,0 x 34,0 x 3,0

\*A tampa não possui detalhes, exceto os espaços para acomodações dos parafusos, portanto, os orifícios, comprimento, largura e espessura são os mesmos da  $\mu$ FC.

Figura 30: Imagens reais das (A) peças impressas com a bandeja ainda acoplada na impressora 3D do tipo SLA em configuração “bat” e (B) peças impressas na bandeja desacoplada da máquina.

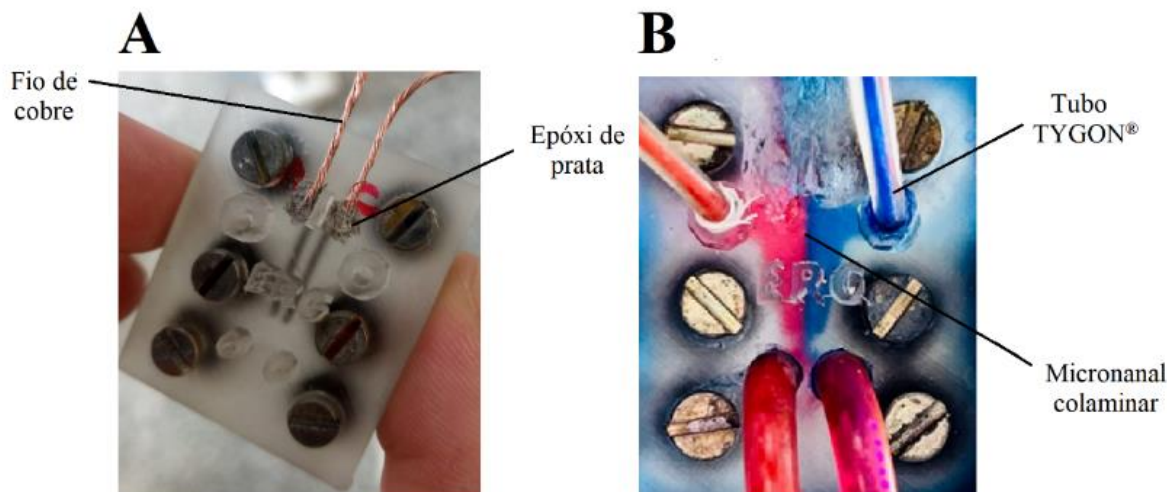


#### 5.2.4 Montagem da $\mu FC$ impressa em 3D

Os eletrodos porosos de Pt/C/CP e CP foram colocados em seus respectivos locais conforme ilustrado na Figura 29A, alocados no verso da peça. A peça que contém o canal microfluídico + eletrodos foi pressionada contra a tampa e ajustada com seis parafusos comuns, conforme ilustrado na Figura 29C. Fios de cobre foram conectados aos eletrodos usando epóxi de prata para o contato elétrico. Uma imagem real da célula é mostrada na Figura 31A, com detalhes do sistema fechado com parafusos, da conexão elétrica dos fios de cobre com o epóxi de Ag e as entradas e saídas de reagentes utilizando tubos Tygon<sup>®</sup>.

Testamos também a formação do canal colaminar utilizando corantes de cores diferentes, porém, de mesma composição, conforme descrito nos capítulos anteriores (Capítulo 2 e 4). Na Figura 31B é possível observar em uma imagem real, a formação do canal colaminar cujos corantes contornam todo o desenho do canal microfluídico e nitidamente observamos um lado de entrada em vermelho e outro em azul, onde os líquidos coloridos não se misturam no centro do microcanal.

Figura 31: Imagem real da célula impressa pelo método SLA, (A) montada, com destaque para a conexão entre os fios de Cu e os eletrodos utilizando epóxi de Ag e (B) parte superior da  $\mu$ FC montada, demonstrando a formação do microcanal colaminar a partir da entrada paralela de dois corantes (vermelho e azul) através de tubos Tygon<sup>®</sup>. Fonte: própria autora.



### 5.2.5 Medidas eletroquímicas na $\mu$ FC compartimentada

Uma bomba de seringa dupla (KDS Legato, modelo 101) foi utilizada para conduzir o fluxo dos reagentes através de tubos Tygon<sup>®</sup> para a formação do fluxo colaminar. As curvas de polarização e de densidade de potências foram adquiridas com fluxos de 100, 300, 500, 700 e 900  $\mu\text{L min}^{-1}$ .

Como ânodo foi utilizado Pt/C/CP, enquanto no cátodo foi utilizado apenas CP, um potencial catalisador livre de metais. Catalisadores de CP livres de metais tem potencial uso para oxidantes líquidos [37]. O anólito e o católito foram escolhidos conforme a avaliação dos resultados dos estudos em meia-célula (discutido mais adiante). Logo, foi utilizado como anólito 1 mol  $\text{L}^{-1}$  de glicerol + 1 mol  $\text{L}^{-1}$  de KOH. Já para o católito foram escolhidos dois oxidantes: 1 mol  $\text{L}^{-1}$  de persulfato de sódio em meio ácido e ácido hipocloroso. Os registros foram feitos sob velocidade de varredura de 10  $\text{mV s}^{-1}$  com janela de potencial desde o OCV até 0,1 V.

As correntes e potências foram normalizadas por 0,015  $\text{cm}^2$ , referente à área da seção transversão dos eletrodos porosos. O cálculo é feito a partir do comprimento do CP (1 cm) multiplicado pela espessura que o CP adquire dentro do dispositivo fechado (0,015 cm). Comparamos a performance da  $\mu$ FC impressa em 3D compartimentada em configuração *flow-through* alimentada por glicerol com os oxidantes líquidos (i) 1 mol  $\text{L}^{-1}$  de persulfato de sódio e (ii) HClO de um alvejante industrial. As velocidades de fluxos analisadas foram 100, 300, 500, 700 e 900  $\mu\text{L min}^{-1}$ .

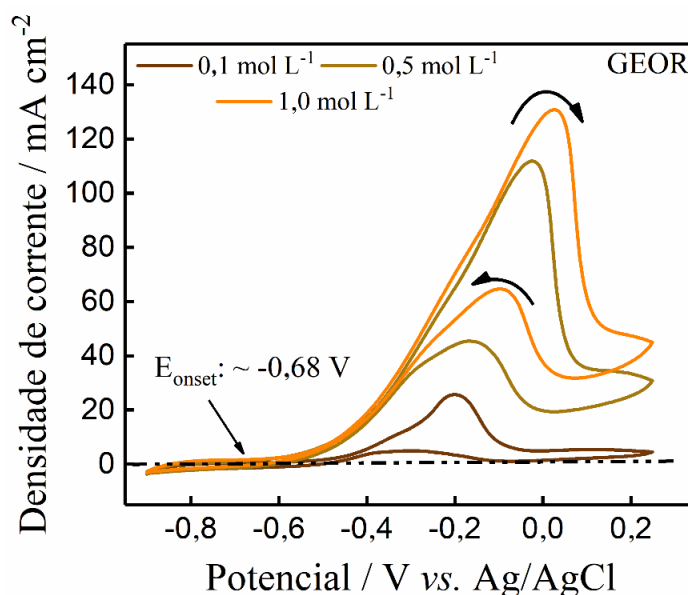
## 5.3 Resultados e Discussão

### 5.3.1 Desempenho eletrocatalítico do ânodo

Eletrodos porosos de CP modificados com Pt/C foram submetidos a reações de eletro-oxidação de glicerol (GEOR, do inglês *Glycerol Electrooxidation Reaction*) em três diferentes concentrações, conforme demonstram os voltamogramas apresentados na Figura 32. As medidas com  $1 \text{ mol L}^{-1}$  de glicerol mostram densidade de corrente de pico de  $130 \text{ mA cm}^{-2}$  durante a varredura em direção a potenciais mais positivos, quase 5 vezes maior do que para  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  (Figura 32). O voltamograma em  $0,5 \text{ mol L}^{-1}$  de glicerol mostra densidade de corrente de  $111 \text{ mA cm}^{-2}$ . O aumento da concentração resultou no aumento da densidade de corrente. Isso sugere que a superfície do eletrodo poroso ainda não está saturada/envenenada em  $1 \text{ mol L}^{-1}$  de glicerol.

O aumento de concentração do glicerol aumentou consideravelmente as densidades de corrente de pico, no entanto, não influenciaram consideravelmente nos  $E_{\text{onset}}$  conforme demonstrado por Suzuki e colaboradores, que estudaram a eletro-oxidação de glicerol em meio alcalino sob diferentes concentrações [97]. Conforme apontado na Figura 32, o  $E_{\text{onset}}$  para as três concentrações foi de aproximadamente  $\sim -0,68 \text{ V}$ , potencial próximo ao reportado por Martins et al. [36] sob as mesmas condições. Devido à maior densidade de corrente de pico, a concentração de  $1 \text{ mol L}^{-1}$  foi utilizada como analito fixo para o estudo dos diferentes oxidantes na  $\mu\text{FC}$  compartimentada em configuração *o flow-through*.

Figura 32: Voltamogramas de Pt/C/CP em  $1 \text{ mol L}^{-1}$  de KOH + 0,1, 0,5 ou  $1 \text{ mol L}^{-1}$  de glicerol. Indicação do  $E_{\text{onset}}$  para  $1 \text{ mol L}^{-1}$  de glicerol na Figura. Fonte: própria autora.



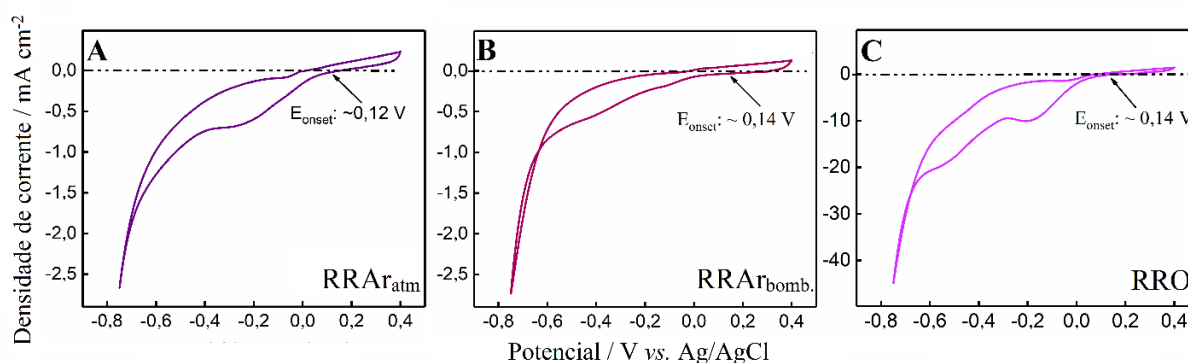


### 5.3.2 Desempenho eletrocatalítico do cátodo

O alto custo de metais e significativos impactos ambientais tem alavancado estudos de cátodos livres de metais, principalmente com base em carbono [37,98–100]. Desta forma, investigamos a redução de oxidantes gasosos e líquidos sobre CP livre de metal. Este estudo nos possibilitou verificar quais oxidantes teriam aplicabilidade quando acoplados à eletro-oxidação de glicerol em  $\mu$ FCs. Os parâmetros considerados foram os registros das maiores densidades de corrente e  $E_{onsets}$ .

Iniciando com oxidantes gasosos, estudamos a reação de redução de oxigênio do ar atmosférico ( $RRAr_{atm}$ ), oxigênio do ar atmosférico bombeado ( $RRAr_{bomb}$ ) e oxigênio puro (RRO). Vale ressaltar que ar bombeado consiste em saturar a solução eletrolítica com ar utilizando uma bomba simples de aquário. Os voltamogramas para cada reação estão representados nas Figuras 33 (A, B, e C), respectivamente. As densidades de correntes máximas para  $RRAr_{atm}$  e  $RRAr_{bomb}$  são praticamente equivalentes, conforme demonstra a Figura 33A e 33B. Contudo, para RRO (Figura 33C) a densidade de corrente máxima registrada é consideravelmente maior em relação à  $RRAr_{atm}$  (Figura 33A) e  $RRAr_{bomb}$  (Figura 33B).

Figura 33: Reações de redução de oxigênio em 1 mol L<sup>-1</sup> de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> proveniente do (A) ar atmosférico, (B) ar atmosférico bombeado e (C) puro. Fonte: própria autora.



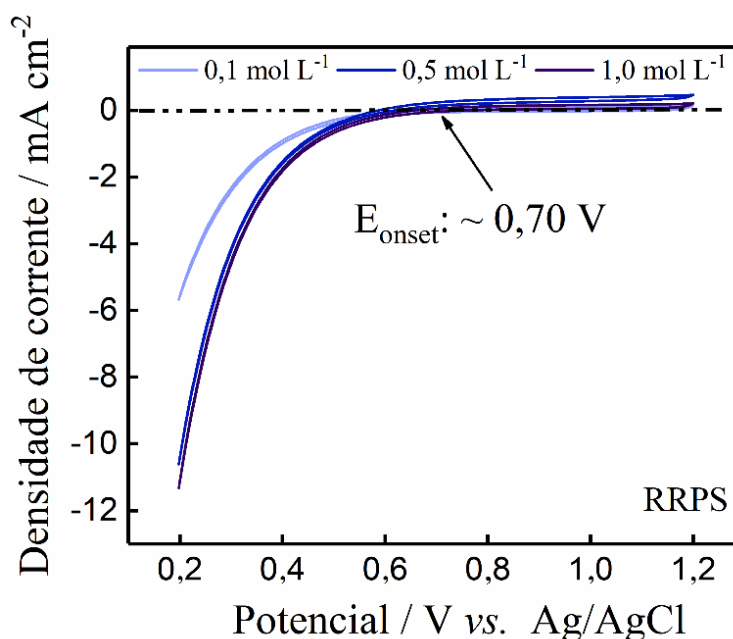
Os voltamogramas das Figuras 33B e 33C mostram um pico pouco definido na região catódica entre -0,3 V e -0,7 V, indicando a redução de oxigênio. Randviir et al. relatam reações de redução de oxigênio em meio ácido sobre diferentes eletrodos com base em grafeno [101]. Os autores relatam picos catódicos entre -0,57 e -0,95 vs. SCE que indicam a redução de oxigênio [101], potenciais próximos aos observados nas Figuras 34B e 34C. Na presença de ar atmosférico (Figura 33A) esse pico não é visível, demonstrando que há um aumento da chegada de O<sub>2</sub> ao eletrodo poroso com o bombeamento do ar dentro da célula (Figura 33B). Logo, com a reação saturada de O<sub>2</sub> puro (Figura 33C), o pico se torna ainda mais evidente, o que justifica o aumento de corrente em quase duas vezes em relação ao voltamograma na presença de ar



bombeado (Figura 33B). Além disso, os  $E_{onsets}$  para a reação de redução de oxigênio do ar atmosférico, ar bombeado e puro são praticamente iguais, sendo  $\sim 0,12\text{V}$ ,  $\sim 0,14\text{V}$  e  $\sim 0,14\text{V}$ , respectivamente.

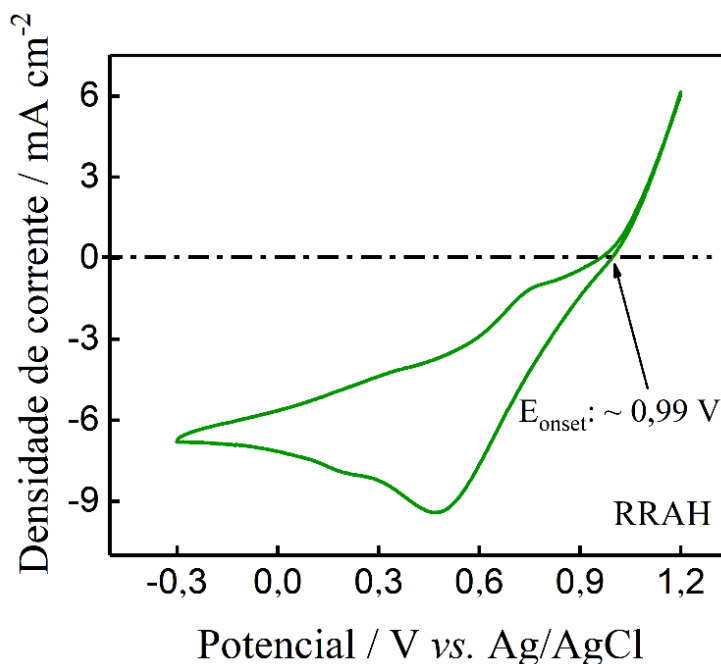
Entre os oxidantes líquidos, avaliamos a reação de redução do persulfato de sódio (RRPS) nas concentrações de 0,1, 0,5 e 1 mol L<sup>-1</sup>, conforme demonstrado na Figura 34. A densidade de corrente máxima para 0,1 mol L<sup>-1</sup> é de  $-5,61\text{ mA cm}^{-2}$  enquanto para as concentrações de 0,5 e 1 mol L<sup>-1</sup> as densidades de corrente máximas praticamente duplicam. Souza et al. descreveram um  $E_{onset}$  de 1,07 V para redução de 0,5 mol L<sup>-1</sup> de persulfato de sódio em meio ácido sobre Pt/C/CP [54]. Neste trabalho, identificamos um perfil similar relatado pelo grupo [54], mas com um  $E_{onset}$  aproximadamente de 0,70 V, que é 0,37 V maior. Isso se deve ao fato de não utilizarmos Pt, mas sim um catalisador de CP livre de qualquer metal, tornando sua utilização promissora para este tipo de oxidante.

Figura 34: Voltamogramas de CP em 1 mol L<sup>-1</sup> de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e 0,1, 0,5 ou 1 mol L<sup>-1</sup> de persulfato de sódio. O  $E_{onset}$  está indicado na Figura. Fonte: própria autora.



Finalmente, analisamos a reação de redução de HClO (RRAH, reação de redução de ácido hipocloroso). Este oxidante foi inicialmente proposto por Martins et al. com objetivo de promover uma fonte alternativa de HClO [36]. A Figura 35 mostra o voltamograma para a reação de redução de HClO em meio ácido. Existe um largo pico de redução e o voltamograma apresenta resistência, está inclinado, diferentemente dos voltamogramas relatados por Martins et al. [36]. Isso se deve ao fato da ausência de metais no catalisador, de modo que apenas o CP ativado participa da redução de HClO.

Figura 35: Voltamograma de CP em meio de HClO de alvejante em 1 mol L<sup>-1</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Fonte: própria autora.



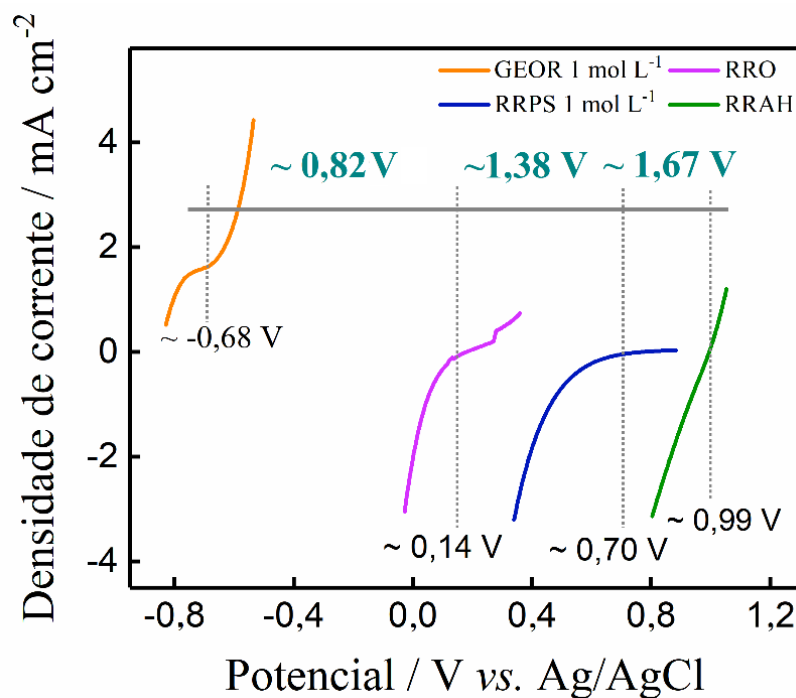
Martins e colaboradores reportaram  $E_{\text{onset}}$  de 0,83 V em um estudo de cátodos livres de metal para  $\mu$ FCs de glicerol/alvejante [36], enquanto que nossos resultados mostram  $E_{\text{onset}}$  de  $\sim 0,99$  V. Esta pequena diferença pode ser devido ao uso de alvejantes de diferentes marcas. Analisando as densidades de correntes para os oxidantes aqui estudados, o oxigênio apresentou valores bem menores em relação ao persulfato de sódio e HClO. Em persulfato de sódio a 1 mol L<sup>-1</sup> foi registrada densidade de corrente máxima de redução maior do que para HClO. No entanto, apesar de a densidade de corrente máxima de HClO ser pouco menor, o  $E_{\text{onset}}$  ganha do persulfato de sódio em  $\sim 0,3$  V. Neste contexto, como demonstrado previamente na literatura [36,37,53], o HClO de alvejantes pode ser uma potencial fonte de oxidantes de alto desempenho para  $\mu$ FCs, com  $E_{\text{onset}}$  mais positivos e elevadas densidades de corrente.

Após os estudos de meia-célula para avaliar as concentrações do combustível glicerol e os diferentes oxidantes, separamos as regiões próximas aos  $E_{\text{onset}}$  das diferentes reações para identificar os potenciais teóricos de circuito aberto para as reações acopladas (Figura 36). Os  $E_{\text{onset}}$  das reações catódicas são relacionados ao valor para a reação de oxidação de 1 mol L<sup>-1</sup> de glicerol em meio alcalino, que tem início em  $\sim -0,68$  V. Os  $E_{\text{onset}}$  para redução de oxidantes em meio ácido foram  $\sim 0,14$  V para redução de O<sub>2</sub> puro,  $\sim 0,70$  V para 1 mol L<sup>-1</sup> de persulfato de sódio e  $\sim 0,99$  V para redução de HClO do alvejante. Então, podemos prever os OCVs teóricos para cada combinação de glicerol/oxidante, sendo eles  $\sim 0,820$  V para glicerol/oxigênio,  $\sim 1,38$  V para glicerol/persulfato de sódio e  $\sim 1,67$  V para glicerol/HClO. Estes resultados mostram um

OCV positivo para as diferentes combinações. Sabendo que  $\Delta G = -nFE$ , e substituindo o potencial da célula  $E$  pelo OCV teórico, temos que  $\Delta G$  será sempre negativo para estas diferentes condições. Este resultado garante que essas reações serão espontâneas se acopladas, podendo produzir energia. Adicionalmente, fica evidente que uma  $\mu FC$  alimentada por glicerol/persulfato de sódio e glicerol/alvejante são mais promissoras que aquela alimentada por glicerol/ $O_2$ , em termos de OCV. Isso se deve ao fato do uso de oxidantes líquidos, evitando a dependência da eficiência da reação catódica com a (i) solubilidade do gás no líquido e com (ii) limitações mecânicas ligadas ao transporte de massa.

Independentemente do oxidante utilizado, este amplo OCV se deve ao fato do uso do meio-misto, caracterizado pelo acoplamento de uma reação de oxidação em meio básico à uma reação de redução em meio ácido. Membranas de trocas iônicas comuns exigem condições totalmente alcalinas ou totalmente ácidas [2], contudo as  $\mu FC$ s permitem o uso de meio misto devido à ausência de membrana. Desta forma, com os estudos de meia-célula foi possível otimizar a configuração da reação acoplada. Sendo assim, o próximo item mostra  $\mu FC$  impressas em 3D e em configuração *flow-through* operando com glicerol e oxidantes líquidos.

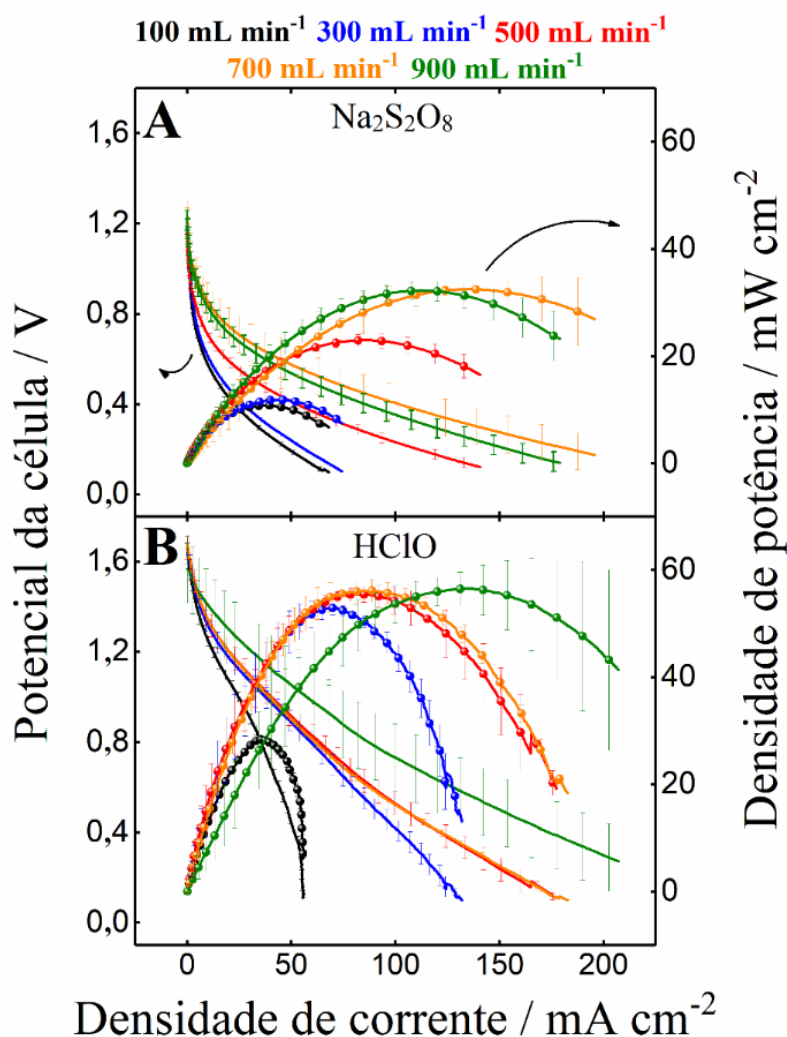
Figura 36: Varreduras lineares do início das reações de oxidação de glicerol em meio alcalino (curva laranja). Redução de oxigênio puro (curva violeta), redução de  $1 \text{ mol L}^{-1}$  de persulfato de sódio (curva azul) e redução de HClO em meio ácido (curva verde). As varreduras são referentes aos voltamogramas cíclicos estáveis a  $0,05 \text{ V s}^{-1}$  para cada reação. Fonte: própria autora.



### 5.3.3 Desempenho dos oxidantes persulfato de sódio e HClO de alvejante na $\mu$ FC impressa em 3D compartimentada em configuração *flow-through*

Comparamos a performance da  $\mu$ FC impressa em 3D compartimentada em configuração *flow-through* alimentada por glicerol com os oxidantes líquidos (i)  $1 \text{ mol L}^{-1}$  de persulfato de sódio e (ii) HClO do alvejante acidificado. As velocidades de fluxos analisadas foram  $100, 300, 500, 700$  e  $900 \text{ } \mu\text{L min}^{-1}$ . Todas as curvas de polarização e potência estão representadas na Figura 37 (A, B).

Figura 37: Curvas de polarização e densidade de potência para a  $\mu$ FC de (A) glicerol/persulfato de sódio e (B) glicerol/HClO com Pt/C/CP como ânodo e CP livre de metais como cátodo. As curvas de polarização foram medidas a partir do OCV até  $0,1 \text{ V}$  a  $0,01 \text{ V s}^{-1}$ . Foi utilizado  $1 \text{ mol L}^{-1}$  de glicerol +  $1 \text{ mol L}^{-1}$  de KOH como anólito. Alvejante comercial em  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ou  $1 \text{ mol L}^{-1}$  de persulfato de sódio +  $1 \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  foram utilizados como católito. Todas as soluções foram saturadas com  $\text{N}_2$ . Velocidades de fluxo indicadas na Figura. Fonte: própria autora.



Os OCVs registrados para a  $\mu$ FC glicerol/HClO foram em torno de  $1,6 \text{ V}$  enquanto para

glicerol/persulfato de sódio foi de ~1,18 V, próximos aos previstos toricamente na Figura 36. As  $\mu$ FC alimentadas com ambos oxidantes mostram aumento de densidade corrente e de potência com aumento da velocidade de fluxo até 700  $\mu\text{L min}^{-1}$ . Em 900  $\mu\text{L min}^{-1}$  (curvas verdes), as densidades de corrente e potência, para os dois oxidantes, se mantiveram praticamente iguais as registradas no fluxo de 700  $\mu\text{L min}^{-1}$ . Contudo, como apontam as barras de erro da curva de polarização (Figura 37A, 37B), o sistema se torna menos estável devido a elevada velocidade de fluxo, que deturpa o canal colaminar em altas densidades de corrente.

As densidades de potência para a  $\mu$ FC alimentada com HClO são superiores aquelas para o sistema alimentado por persulfato de sódio para todas as velocidades de fluxo (Figuras 37A e 37B), esse comportamento também é observado para os OCVs e densidades de corrente. No entanto, alguns efeitos diferentes em relação as densidades de corrente podem ser observados, em 100  $\mu\text{L min}^{-1}$  (curva preta), o potencial da célula do sistema alimentado por HClO (Figura 37B) cai monotonamente devido à polarização por queda ôhmica até 54,5  $\text{mA cm}^{-2}$ , em seguida, a corrente se mantém constante com abrupta queda de potencial. Este efeito é conhecido como *starving*, onde o transporte de massa do oxidante é limitante para dar continuidade à reação, ou seja, é insuficiente para suprir a quantidade de elétrons que chegam no cátodo [102]. Este efeito é muito interessante pois sugere que o ânodo de Pt/C/CP é capaz de entregar mais elétrons ao cátodo do que o eletrodo é capaz de fornecer à reação de redução. Isso se deve ao elevado tempo de residência na velocidade de fluxo de 100  $\mu\text{L min}^{-1}$ . O *starving* do cátodo alimentado por HClO acontece na densidade de corrente limite de 67,7  $\text{mA cm}^{-2}$ . Nas Tabelas 6 e 7 estão descritos os valores alcançados de OCVs, densidades de corrente e potência para cada oxidante e velocidades de fluxo.

Tabela 6: Desempenho da célula a combustível microfluídica impressa em 3D alimentada com o oxidante  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ . Fonte: própria autora.

	Velocidades de fluxo / $\mu\text{L min}^{-1}$				
	100	300	500	700	900
OCV / V	1,18	1,17	1,17	1,21	1,22
Densidade de potência máxima / $\text{mW cm}^{-2}$	10,8	11,8	23,0	32,4	32,3
Densidade de corrente máxima / $\text{mA cm}^{-2}$	67,7	74,5	140,4	195,0	196,1

Tabela 7: Desempenho da célula a combustível microfluídica impressa em 3D alimentada com o oxidante HClO. Fonte: própria autora.

	Velocidades de fluxo / $\mu\text{L min}^{-1}$				
	100	300	500	700	900
OCV/V	1,6	1,6	1,6	1,6	1,5
Densidade de potência máxima / $\text{mW cm}^{-2}$	28,3	52,9	55,6	55,9	56,5
Densidade de corrente máxima / $\text{mA cm}^{-2}$	55,5	132,13	176,8	182,8	206,9

A comparação de performance entre os oxidantes líquidos demonstram que o alvejante ganha em termos de OCVs, favorecendo a combinação glicerol/HClO. Além disso, apresentaram as maiores densidades de corrente e potência máximas. Este ganho ocorre pois além do oxidante principal (HClO), provavelmente  $\text{Cl}_2$  é reduzido no cátodo devido ao meio ácido [36].

#### 5.4 Conclusões

Foi reportado pela primeira vez uma  $\mu\text{FC}$  reutilizável e totalmente impressa em 3D. Como prova de conceito, investigamos o desempenho do sistema alimentado por oxidantes líquido e gasosos no cátodo de *carbon paper* (CP) livre de metais, enquanto a reação anódica de eletro-oxidação de glicerol sobre Pt/C/CP foi mantida constante. Os oxidantes estudados foram o  $\text{O}_2$  do ar, do ar atmosférico com e sem bombeamento, persulfato de sódio e HClO de alvejante acidificado, todos em meio ácido. A configuração da  $\mu\text{FC}$  foi decidida a partir do estudo de reações em meia-célula, levando em conta o potencial de início das reações, densidades de corrente e potencial de circuito aberto (OCV) teórico.

As medidas em meia-célula de redução de  $\text{O}_2$  em diferentes concentrações (ar atmosférico, ar bombeado e puro) sobre CP apresentaram os menores parâmetros eletrocatalíticos. Os potenciais de circuito aberto obtidos a partir das reações em meia-célula para as diferentes combinações seguiram a seguinte ordem crescente: glicerol/ $\text{O}_2$  < glicerol/persulfato de sódio < glicerol/HClO. Os oxidantes líquidos se apresentam em concentrações mais altas do que o oxigênio dissolvido, que tem a reação limitada pela baixa solubilidade, sugerindo um caminho alternativo para melhorar o desempenho de  $\mu\text{FC}$ s

comumente limitadas por transporte de massa, e por isso promovem maiores OCVs quando acoplados à reação anódica. Neste contexto, os oxidantes líquidos foram utilizados para a investigação da nova  $\mu$ FC desenvolvida.

A combinação de uma  $\mu$ FC de meio misto glicerol/persulfato de sódio registrou uma densidade de potência máxima de  $29,87 \text{ mW cm}^{-2}$  em  $700 \mu\text{L min}^{-1}$ , enquanto o sistema glicerol/HClO registrou  $56,15 \text{ mW cm}^{-2}$ , um valor aproximadamente 2 vezes maior que para persulfato de sódio. Como reportado em outros estudos, o alvejante industrial tem demonstrado ser um dos mais promissores oxidantes líquidos em termos de geração de corrente e potência. O alvejante é uma fonte barata de HClO, que possui elevada solubilidade em água e possui disponibilidade com baixo custo de mercado. Além disso, é possível utilizá-lo em reações de redução em cátodo livre de metais. Neste trabalho, registramos OCVs de 1,6 V, logo, estes valores demonstram que utilizar este oxidante líquido combinado com cátodos não metálicos trazem valores comparáveis a cátodos metálicos, tradicionalmente utilizados na reação de redução de oxigênio.

Até o momento, não há registros de células microfluídicas impressas em 3D em configuração *flow-through* que permitam a reutilização, ou seja, troca de eletrodos mantendo o mesmo dispositivo. O dispositivo desenvolvido possibilita aplicações e estudos em inúmeras combinações entre combustíveis/oxidante e eletrodos, inclusive para modificações *in situ* e *in operando*.



# Conclusões Gerais

Esta tese reporta o desenvolvimento da primeira célula a combustível microfluídica impressa em 3D no mundo, bem como o desenvolvimento do dispositivo em termos de engenharia e eletrocatalise. A construção das  $\mu$ FCs antes da publicação dos nossos resultados era feita por fotolitografia de um *template*, que serve de molde para a construção de peças de polidimetilsiloxano (PDMS). No entanto, este método exige especialidade do operador e equipamentos como fonte de UV e ambiente de trabalho livre de contaminantes (sala branca). A possibilidade de utilizar manufatura aditiva para a construção de  $\mu$ FCs acarreta em barateamento do processo, facilidade de operação, rapidez de prototipação e diminuição de etapas de construção.

Uma  $\mu$ FC impressa em 3D em configuração *flow-through* foi alimentada por glicerol e alvejante gerando densidades de potência próximas as de dispositivos convencionais sob condições parecidas. Além disso, um dispositivo já montado foi utilizado para investigação de novos catalisadores através de modificação *in situ* e *in operando* de eletrodos, o que demonstra que além proporcionar geração de energia, o mesmo dispositivo pode ser utilizado para modificar eletrodos com diferentes metais, diminuindo etapas de síntese. Esses ensaios proporcionaram o desenvolvimento do primeiro conversor de energia com concomitante produção de compostos carbonílicos em temperatura ambiente utilizando glicerol como combustível.

Comprovamos também, que assim como em sistemas impressos em 3D reutilizáveis em configuração *flow-through*, sistemas em configuração *flow-by* (*flow-over*) também podem ser promissores, tanto para geração de energia quanto para mitigação de poluentes. Neste trabalho descrevemos uma (foto)célula microfluídica impressa em 3D que foi capaz de oxidar o poluente modelo, resultando na degradação do poluente concomitantemente à geração de energia.

Apesar de suas diferentes possibilidades de aplicações, havia a necessidade de dispositivos que fossem capazes de serem reutilizados, pois além de economicamente serem mais viáveis, tornam os processos experimentais mais rápidos. Propusemos então, um dispositivo impresso em 3D por estereofotolitografia com um sistema de parafusamento que permite a retirada e encaixe de novos eletrodos e como prova de conceito, fizemos um estudo de diferentes oxidantes que poderiam alimentar o dispositivo. Com esse dispositivo, mostramos que a reutilização não interfere na formação do canal colaminar e nem na geração de corrente e potência.

As diferentes provas de conceito descritas ao longo deste trabalho apontam para o avanço da tecnologia de impressão em 3D dentro de sistema microfluídicos, em especial,  $\mu$ FCs. Os procedimentos e dispositivos descritos nesta tese mostram estratégias mais baratas, facilitadas e com aplicações comparáveis a sistemas convencionais.

## Referências

- [1] G.M. Whitesides, The origins and the future of microfluidics, *Nature*. 442 (2006) 368–373. <https://doi.org/10.1038/nature05058>.
- [2] E. Kjeang, *Microfluidic Fuel Cells and Batteries*, Springer International Publishing, Cham, 2014. <https://doi.org/10.1007/978-3-319-06346-1>.
- [3] A. S. Neto, Fundamentos da Turbulência nos Fluidos, Cap. 1, (n.d.). <http://www.fem.unicamp.br/~im450/palestras&artigos/Cap1-ASilveiraNeto.pdf> (accessed March 17, 2023)
- [4] N.-T. Nguyen, S.T. Wereley, *Fundamentals and applications of microfluidics*, 2nd ed, Artech House, Boston, 2006.
- [5] E. Kjeang, N. Djilali, D. Sinton, Microfluidic fuel cells: A review, *Journal of Power Sources*. 186 (2009) 353–369. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2008.10.011>.
- [6] A. Einstein, *Investigations on the Theory of the Brownian Movement*, Courier Corporation, 1956.
- [7] M.-A. Goulet, E. Kjeang, Co-laminar flow cells for electrochemical energy conversion, *Journal of Power Sources*. 260 (2014) 186–196. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2014.03.009>.
- [8] M.A. Cremasco, *Fundamentos de transferência de massa*, Editora Blucher, 2021.
- [9] E. Kjeang, B. Roesch, J. McKechnie, D.A. Harrington, N. Djilali, D. Sinton, Integrated electrochemical velocimetry for microfluidic devices, *Microfluid Nanofluid*. 3 (2007) 403–416. <https://doi.org/10.1007/s10404-006-0128-1>.
- [10] 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.* 124 (2002) 12930–12931. <https://doi.org/10.1021/ja020812q>.
- [11] R.K. Arun, W. Bekele, A. Ghatak, Self oscillating potential generated in patterned micro-fluidic fuel cell, *Electrochimica Acta*. 87 (2013) 489–496. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2012.09.114>.
- [12] E. Kjeang, B.T. Proctor, A.G. Brolo, D.A. Harrington, N. Djilali, D. Sinton, High-performance microfluidic vanadium redox fuel cell, *Electrochimica Acta*. 52 (2007) 4942–4946. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2007.01.062>.
- [13] K.G. Lim, G.T.R. Palmore, Microfluidic biofuel cells: The influence of electrode diffusion layer on performance, *Biosensors and Bioelectronics*. 22 (2007) 941–947. <https://doi.org/10.1016/j.bios.2006.04.019>.
- [14] 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, *Journal of Power Sources*. 196 (2011) 9270–9275. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2011.07.064>.

- [15] 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, *Applied Thermal Engineering*. 30 (2010) 1863–1871. <https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2010.04.029>.
- [16] H.-Y. Wang, J.-Y. Su, Membraneless microfluidic microbial fuel cell for rapid detection of electrochemical activity of microorganism, *Bioresource Technology*. 145 (2013) 271–274. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2013.01.014>.
- [17] A. Zebda, L. Renaud, M. Cretin, C. Innocent, R. Ferrigno, S. Tingry, Membraneless microchannel glucose biofuel cell with improved electrical performances, *Sensors and Actuators B: Chemical*. 149 (2010) 44–50. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2010.06.032>.
- [18] Z. Li, Y. Zhang, P.R. LeDuc, K.B. Gregory, Microbial electricity generation via microfluidic flow control, *Biotechnology and Bioengineering*. 108 (2011) 2061–2069. <https://doi.org/10.1002/bit.23156>.
- [19] S. Hasegawa, K. Shimotani, K. Kishi, H. Watanabe, Electricity Generation from Decomposition of Hydrogen Peroxide, *Electrochem. Solid-State Lett.* 8 (2004) A119. <https://doi.org/10.1149/1.1849112>.
- [20] P.O. López-Montesinos, N. Yossakda, A. Schmidt, F.R. Brushett, W.E. Pelton, P.J.A. Kenis, Design, fabrication, and characterization of a planar, silicon-based, monolithically integrated micro laminar flow fuel cell with a bridge-shaped microchannel cross-section, *Journal of Power Sources*. 196 (2011) 4638–4645. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2011.01.037>.
- [21] M.H. Sun, G. Velve Casquillas, S.S. Guo, J. Shi, H. Ji, Q. Ouyang, Y. Chen, Characterization of microfluidic fuel cell based on multiple laminar flow, *Microelectronic Engineering*. 84 (2007) 1182–1185. <https://doi.org/10.1016/j.mee.2007.01.175>.
- [22] E.R. Choban, L.J. Markoski, A. Wieckowski, P.J.A. Kenis, Microfluidic fuel cell based on laminar flow, *Journal of Power Sources*. 128 (2004) 54–60. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2003.11.052>.
- [23] S.J. Peighambaroust, S. Rowshanzamir, M. Amjadi, Review of the proton exchange membranes for fuel cell applications, *International Journal of Hydrogen Energy*. 35 (2010) 9349–9384. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2010.05.017>.
- [24] A. Déctor, J.P. Esquivel, M.J. González, M. Guerra-Balcázar, J. Ledesma-García, N. Sabaté, L.G. Arriaga, Formic acid microfluidic fuel cell evaluation in different oxidant conditions, *Electrochimica Acta*. 92 (2013) 31–35. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2012.12.134>.
- [25] R. Galindo, A. Dector, L.G. Arriaga, S. Gutiérrez, P. Herrasti, Maghemite as a catalyst for glucose oxidation in a microfluidic fuel cell, *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 671 (2012) 38–43. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2012.02.020>.
- [26] D. Morales-Acosta, H. Rodríguez G., L.A. Godínez, L.G. Arriaga, Performance increase of microfluidic formic acid fuel cell using Pd/MWCNTs as catalyst, *Journal of Power Sources*. 195 (2010) 1862–1865. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2009.10.007>.
- [27] I.B. Sprague, P. Dutta, S. Ha, Characterization of a membraneless direct-methanol micro fuel cell, *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part A: Journal of Power and Energy*. 223 (2009) 799–808. <https://doi.org/10.1243/09576509JPE724>.
- [28] S.K. Yoon, G.W. Fichtl, P.J.A. Kenis, Active control of the depletion boundary layers in microfluidic electrochemical reactors, *Lab Chip*. 6 (2006) 1516–1524. <https://doi.org/10.1039/B609289F>.

- [29] E. Kjeang, R. Michel, D.A. Harrington, N. Djilali, D. Sinton, A Microfluidic Fuel Cell with Flow-Through Porous Electrodes, *J. Am. Chem. Soc.* 130 (2008) 4000–4006. <https://doi.org/10.1021/ja078248c>.
- [30] M.-A. Goulet, O.A. Ibrahim, W.H.J. Kim, E. Kjeang, Maximizing the power density of aqueous electrochemical flow cells with in operando deposition, *Journal of Power Sources.* 339 (2017) 80–85. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2016.11.053>.
- [31] D. Fuerth, A. Bazylak, Up-Scaled Microfluidic Fuel Cells With Porous Flow-Through Electrodes, *Journal of Fluids Engineering.* 135 (2013). <https://doi.org/10.1115/1.4023449>.
- [32] B. Ho, E. Kjeang, Planar Multiplexing of Microfluidic Fuel Cells, *Journal of Fluids Engineering.* 135 (2013). <https://doi.org/10.1115/1.4023447>.
- [33] E. Kjeang, R. Michel, D.A. Harrington, D. Sinton, N. Djilali, An alkaline microfluidic fuel cell based on formate and hypochlorite bleach, *Electrochimica Acta.* 54 (2008) 698–705. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2008.07.009>.
- [34] J.W. Lee, E. Kjeang, Chip-embedded thin film current collector for microfluidic fuel cells, *International Journal of Hydrogen Energy.* 37 (2012) 9359–9367. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2012.02.155>.
- [35] J.W. Lee, E. Kjeang, Nanofluidic fuel cell, *Journal of Power Sources.* 242 (2013) 472–477. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2013.05.129>.
- [36] 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, *Chemical Communications.* 54 (2018) 192–195. <https://doi.org/10.1039/C7CC08190A>.
- [37] 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.* 3 (2020) 8286–8293. <https://doi.org/10.1021/acsanm.0c01722>.
- [38] 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.* 271 (2018) 537–543. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2018.03.197>.
- [39] D.C. Duffy, J.C. McDonald, O.J.A. Schueller, G.M. Whitesides, Rapid Prototyping of Microfluidic Systems in Poly(dimethylsiloxane), *Anal. Chem.* 70 (1998) 4974–4984. <https://doi.org/10.1021/ac980656z>.
- [40] J.C. McDonald, D.C. Duffy, J.R. Anderson, D.T. Chiu, H. Wu, O.J.A. Schueller, G.M. Whitesides, Fabrication of microfluidic systems in poly(dimethylsiloxane), *ELECTROPHORESIS.* 21 (2000) 27–40. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1522-2683\(20000101\)21:1<27::AID-ELPS27>3.0.CO;2-C](https://doi.org/10.1002/(SICI)1522-2683(20000101)21:1<27::AID-ELPS27>3.0.CO;2-C).
- [41] J.N. Lee, C. Park, G.M. Whitesides, Solvent Compatibility of Poly(dimethylsiloxane)-Based Microfluidic Devices, *Anal. Chem.* 75 (2003) 6544–6554. <https://doi.org/10.1021/ac0346712>.
- [42] 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.* 9 (2006) A252. <https://doi.org/10.1149/1.2185836>.
- [43] R.S. Jayashree, L. Gancs, E.R. Choban, A. Primak, D. Natarajan, L.J. Markoski, P.J.A. Kenis, Air-Breathing Laminar Flow-Based Microfluidic Fuel Cell, *J. Am. Chem. Soc.* 127 (2005) 16758–16759. <https://doi.org/10.1021/ja054599k>.

- [44] A. Li, S.H. Chan, N.-T. Nguyen, A laser-micromachined polymeric membraneless fuel cell, *J. Micromech. Microeng.* 17 (2007) 1107. <https://doi.org/10.1088/0960-1317/17/6/002>.
- [45] J.L. Cohen, D.J. Volpe, D.A. Westly, A. Pechenik, H.D. Abruña, A Dual Electrolyte H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> Planar Membraneless Microchannel Fuel Cell System with Open Circuit Potentials in Excess of 1.4 V, *Langmuir*. 21 (2005) 3544–3550. <https://doi.org/10.1021/la0479307>.
- [46] J.L. Cohen, D.A. Westly, A. Pechenik, H.D. Abruña, Fabrication and preliminary testing of a planar membraneless microchannel fuel cell, *Journal of Power Sources*. 139 (2005) 96–105. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2004.06.072>.
- [47] 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, *Journal of Power Sources*. 371 (2017) 10–17. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2017.10.026>.
- [48] Y. He, Y. Wu, J. Fu, Q. Gao, J. Qiu, Developments of 3D Printing Microfluidics and Applications in Chemistry and Biology: a Review, *Electroanalysis*. 28 (2016) 1658–1678. <https://doi.org/10.1002/elan.201600043>.
- [49] 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 Nanofluid*. 20 (2016) 50. <https://doi.org/10.1007/s10404-016-1715-4>.
- [50] A.S. Munshi, R.S. Martin, Microchip-based electrochemical detection using a 3-D printed wall-jet electrode device, *Analyst*. 141 (2016) 862–869. <https://doi.org/10.1039/C5AN01956G>.
- [51] 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, *Sensors and Actuators B: Chemical*. 226 (2016) 196–203. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2015.11.040>.
- [52] A.J.L. Morgan, L.H.S. 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*. 11 (2016) e0152023. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0152023>.
- [53] K.-E. Guima, P.-H. L. Coelho, M.A. G. Trindade, C. Alves Martins, 3D-Printed glycerol microfluidic fuel cell, *Lab on a Chip*. 20 (2020) 2057–2061. <https://doi.org/10.1039/D0LC00351D>.
- [54] 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*. 14 (2022) 25457–25465. <https://doi.org/10.1021/acsami.2c04313>.
- [55] 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*. 12 (2020) 54563–54572. <https://doi.org/10.1021/acsami.0c14464>.
- [56] É.M. Kataoka, R.C. Murer, J.M. Santos, R.M. Carvalho, M.N. Eberlin, F. Augusto, R.J. Poppi, A.L. Gobbi, L.W. Hantao, Simple, Expendable, 3D-Printed Microfluidic Systems for Sample Preparation of Petroleum, *Anal. Chem*. 89 (2017) 3460–3467. <https://doi.org/10.1021/acs.analchem.6b04413>.



- [57] J.M. Lee, M. Zhang, W.Y. Yeong, Characterization and evaluation of 3D printed microfluidic chip for cell processing, *Microfluid Nanofluid.* 20 (2016) 5. <https://doi.org/10.1007/s10404-015-1688-8>.
- [58] P.J. Kitson, M.H. Rosnes, V. Sans, V. Dragone, L. Cronin, Configurable 3D-Printed millifluidic and microfluidic ‘lab on a chip’ reactionware devices, *Lab Chip.* 12 (2012) 3267–3271. <https://doi.org/10.1039/C2LC40761B>.
- [59] M.K. Gelber, R. Bhargava, Monolithic multilayer microfluidics via sacrificial molding of 3D-printed isomalt, *Lab Chip.* 15 (2015) 1736–1741. <https://doi.org/10.1039/C4LC01392A>.
- [60] A. Bertsch, S. Heimgartner, P. Cousseau, P. Renaud, Static micromixers based on large-scale industrial mixer geometry, *Lab on a Chip.* 1 (2001) 56–60. <https://doi.org/10.1039/B103848F>.
- [61] T. Woo Lim, Y. Son, Y. Jin Jeong, D.-Y. Yang, H.-J. Kong, K.-S. Lee, D.-P. Kim, Three-dimensionally crossing manifold micro-mixer for fast mixing in a short channel length, *Lab on a Chip.* 11 (2011) 100–103. <https://doi.org/10.1039/C005325M>.
- [62] R. Nielson, B. Kaehr, J.B. Shear, Microreplication and Design of Biological Architectures Using Dynamic-Mask Multiphoton Lithography, *Small.* 5 (2009) 120–125. <https://doi.org/10.1002/sml.200801084>.
- [63] A. Ambrosi, M. Pumera, 3D-printing technologies for electrochemical applications, *Chem. Soc. Rev.* 45 (2016) 2740–2755. <https://doi.org/10.1039/C5CS00714C>.
- [64] M. Hofmann, 3D Printing Gets a Boost and Opportunities with Polymer Materials, *ACS Macro Lett.* 3 (2014) 382–386. <https://doi.org/10.1021/mz4006556>.
- [65] R.H. Awad, S.A. Habash, C.J. Hansen, Chapter 2 - 3D Printing Methods, in: S.J. Al’Aref, B. Mosadegh, S. Dunham, J.K. Min (Eds.), *3D Printing Applications in Cardiovascular Medicine*, Academic Press, Boston, 2018: pp. 11–32. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-803917-5.00002-X>.
- [66] Nossa história, 3D Systems. (2017). <https://br.3dsystems.com/our-story> (accessed April 2, 2023).
- [67] 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.* 305 (2019) 47–55. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2019.03.018>.
- [68] 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.* 51 (2015) 2536–2539. <https://doi.org/10.1039/C4CC08529A>.
- [69] S. Miao, S. He, M. Liang, G. Lin, B. Cai, O.G. Schmidt, Microtubular Fuel Cell with Ultrahigh Power Output per Footprint, *Advanced Materials.* 29 (2017) 1607046. <https://doi.org/10.1002/adma.201607046>.
- [70] 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/O<sub>2</sub> Electrochemical Reactions, *Electroanalysis.* 32 (2020) 1084–1092. <https://doi.org/10.1002/elan.201900625>.
- [71] M.B.C. de Souza, R.A. Vicente, V.Y. Yukuhiro, C.T.G. V. M. T. Pires, W. Cheuquepán,

- J.L. Bott-Neto, J. Solla-Gullón, P.S. Fernández, Bi-modified Pt Electrodes toward Glycerol Electrooxidation in Alkaline Solution: Effects on Activity and Selectivity, *ACS Catal.* 9 (2019) 5104–5110. <https://doi.org/10.1021/acscatal.9b00190>.
- [72] E. Bertin, S. Garbarino, D. Guay, Formic acid oxidation on Bi covered Pt electrodeposited thin films: influence of the underlying structure, *Electrochimica Acta.* 134 (2014) 486–495. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2014.04.111>.
- [73] A. Murthy, A. Manthiram, Application of Derivative Voltammetry in the Analysis of Methanol Oxidation Reaction, *J. Phys. Chem. C.* 116 (2012) 3827–3832. <https://doi.org/10.1021/jp2092829>.
- [74] G.L. Caneppele, C.A. Martins, Revisiting glycerol electrooxidation by applying derivative voltammetry: From well-ordered bulk Pt to bimetallic nanoparticles, *Journal of Electroanalytical Chemistry.* 865 (2020) 114139. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2020.114139>.
- [75] J. Yang, Z. Liu, Y. Wang, X. Tang, Construction of a rod-like Bi<sub>2</sub>O<sub>4</sub> modified porous g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> nanosheets heterojunction photocatalyst for the degradation of tetracycline, *New J. Chem.* 44 (2020) 9725–9735. <https://doi.org/10.1039/D0NJ01922D>.
- [76] J. Luo, S. Jia, J. Zhao, D. Jiang, Q. Zhan, T. Shang, Y. Xu, Facile synthesis of  $\delta$ -Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> particles/rod-like Bi<sub>4</sub>O<sub>7</sub> composite with enhanced visible light-driven photocatalytic performance, *J Mater Sci: Mater Electron.* 33 (2022) 4681–4693. <https://doi.org/10.1007/s10854-021-07655-y>.
- [77] M.B.C. de Souza, V.Y. Yukuhiro, R.A. Vicente, C.T.G. Vilela Menegaz Teixeira Pires, J.L. Bott-Neto, P.S. Fernández, Pb- and Bi-Modified Pt Electrodes toward Glycerol Electrooxidation in Alkaline Media. Activity, Selectivity, and the Importance of the Pt Atoms Arrangement, *ACS Catal.* 10 (2020) 2131–2137. <https://doi.org/10.1021/acscatal.9b04805>.
- [78] C.A. Martins, M.J. Giz, G.A. Camara, Generation of carbon dioxide from glycerol: Evidences of massive production on polycrystalline platinum, *Electrochimica Acta.* 56 (2011) 4549–4553. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2011.02.076>.
- [79] J.F. Gomes, C.A. Martins, M.J. Giz, G. Tremiliosi-Filho, G.A. Camara, Insights into the adsorption and electro-oxidation of glycerol: Self-inhibition and concentration effects, *Journal of Catalysis.* 301 (2013) 154–161. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2013.02.007>.
- [80] C.C. Lima, M.V.F. Rodrigues, A.F.M. Neto, C.R. Zanata, C.T.G.V.M.T. Pires, L.S. Costa, J. Solla-Gullón, P.S. Fernández, Highly active Ag/C nanoparticles containing ultra-low quantities of sub-surface Pt for the electrooxidation of glycerol in alkaline media, *Applied Catalysis B: Environmental.* 279 (2020) 119369. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2020.119369>.
- [81] C.A. Martins, P.S. Fernández, G.A. Camara, Alternative Uses for Biodiesel Byproduct: Glycerol as Source of Energy and High Valuable Chemicals, in: M. Trindade (Ed.), *Increased Biodiesel Efficiency: Alternatives for Production, Stabilization, Characterization and Use of Coproduct*, Springer International Publishing, Cham, 2018: pp. 159–186. [https://doi.org/10.1007/978-3-319-73552-8\\_7](https://doi.org/10.1007/978-3-319-73552-8_7).
- [82] M.S.E. Houache, K. Hughes, E.A. Baranova, Study on catalyst selection for electrochemical valorization of glycerol, *Sustainable Energy Fuels.* 3 (2019) 1892–1915. <https://doi.org/10.1039/C9SE00108E>.
- [83] J. Jiang, J. Scott, A. Wieckowski, Direct evidence of a triple-path mechanism of formate



- electrooxidation on Pt black in alkaline media at varying temperature. Part I: The electrochemical studies, *Electrochimica Acta*. 104 (2013) 124–133. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2013.04.093>.
- [84] I.J. McPherson, P.A. Ash, R.M.J. Jacobs, K.A. Vincent, Formate adsorption on Pt nanoparticles during formic acid electro-oxidation: insights from in situ infrared spectroscopy, *Chem. Commun.* 52 (2016) 12665–12668. <https://doi.org/10.1039/C6CC05955D>.
- [85] A. Ferre-Vilaplana, J.V. Perales-Rondón, J.M. Feliu, E. Herrero, Understanding the Effect of the Adatoms in the Formic Acid Oxidation Mechanism on Pt(111) Electrodes, *ACS Catal.* 5 (2015) 645–654. <https://doi.org/10.1021/cs501729j>.
- [86] A.C. Garcia, M.J. Kolb, C. van Nierop y Sanchez, J. Vos, Y.Y. Birdja, Y. Kwon, G. Tremiliosi-Filho, M.T.M. Koper, Strong Impact of Platinum Surface Structure on Primary and Secondary Alcohol Oxidation during Electro-Oxidation of Glycerol, *ACS Catal.* 6 (2016) 4491–4500. <https://doi.org/10.1021/acscatal.6b00709>.
- [87] J.K. Cooper, S. Gul, F.M. Toma, L. Chen, Y.-S. Liu, J. Guo, J.W. Ager, J. Yano, I.D. Sharp, Indirect Bandgap and Optical Properties of Monoclinic Bismuth Vanadate, *J. Phys. Chem. C*. 119 (2015) 2969–2974. <https://doi.org/10.1021/jp512169w>.
- [88] M.V. Malashchonak, E.A. Streltsov, D.A. Kuliomin, A.I. Kulak, A.V. Mazanik, Monoclinic bismuth vanadate band gap determination by photoelectrochemical spectroscopy, *Materials Chemistry and Physics*. 201 (2017) 189–193. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2017.08.053>.
- [89] S. Semlali, T. Pigot, D. Flahaut, J. Allouche, S. Lacombe, L. Nicole, Mesoporous Pt-TiO<sub>2</sub> thin films: Photocatalytic efficiency under UV and visible light, *Applied Catalysis B: Environmental*. 150–151 (2014) 656–662. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2013.12.042>.
- [90] S. Kim, S.-J. Hwang, W. Choi, Visible Light Active Platinum-Ion-Doped TiO<sub>2</sub> Photocatalyst, *J. Phys. Chem. B*. 109 (2005) 24260–24267. <https://doi.org/10.1021/jp055278y>.
- [91] S.S. Patil, M.G. Mali, M.A. Hassan, D.R. Patil, S.S. Kolekar, S.-W. Ryu, One-Pot in Situ Hydrothermal Growth of BiVO<sub>4</sub>/Ag/rGO Hybrid Architectures for Solar Water Splitting and Environmental Remediation, *Sci Rep.* 7 (2017) 8404. <https://doi.org/10.1038/s41598-017-08912-z>.
- [92] S. Xiong, T. Wu, Z. Fan, D. Zhao, M. Du, X. Xu, Preparation of a Leaf-Like BiVO<sub>4</sub>-Reduced Graphene Oxide Composite and Its Photocatalytic Activity, *Journal of Nanomaterials*. 2017 (2017) e3475248. <https://doi.org/10.1155/2017/3475248>.
- [93] G. Arteaga, L.M. Rivera-Gavidia, S.J. Martínez, R. Rizo, E. Pastor, G. García, Methanol Oxidation on Graphenic-Supported Platinum Catalysts, *Surfaces*. 2 (2019) 16–31. <https://doi.org/10.3390/surfaces2010002>.
- [94] F. Fina, H. Ménard, J.T. S. Irvine, The effect of Pt NPs crystallinity and distribution on the photocatalytic activity of Pt-g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, *Physical Chemistry Chemical Physics*. 17 (2015) 13929–13936. <https://doi.org/10.1039/C5CP00560D>.
- [95] D.H.K. Murthy, M. Gao, M.J.W. Vermeulen, L.D.A. Siebbeles, T.J. Savenije, Mechanism of Mobile Charge Carrier Generation in Blends of Conjugated Polymers and Fullerenes: Significance of Charge Delocalization and Excess Free Energy, *J. Phys. Chem. C*. 116 (2012) 9214–9220. <https://doi.org/10.1021/jp3007014>.
- [96] C. Zhou, S. Wang, Z. Zhao, Z. Shi, S. Yan, Z. Zou, A Facet-Dependent Schottky-

- Junction Electron Shuttle in a BiVO<sub>4</sub>/Au–Cu<sub>2</sub>O Z-Scheme Photocatalyst for Efficient Charge Separation, *Advanced Functional Materials*. 28 (2018) 1801214. <https://doi.org/10.1002/adfm.201801214>.
- [97] N.Y. Suzuki, P.V.B. Santiago, T.S. Galhardo, W.A. Carvalho, J. Souza-Garcia, C.A. Angelucci, Insights of glycerol electrooxidation on polycrystalline silver electrode, *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 780 (2016) 391–395. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2016.02.020>.
- [98] D.K. James, J.M. Tour, Graphene: Powder, Flakes, Ribbons, and Sheets, *Acc. Chem. Res.* 46 (2013) 2307–2318. <https://doi.org/10.1021/ar300127r>.
- [99] M. Shao, Q. Chang, J.-P. Dodelet, R. Chenitz, Recent Advances in Electrocatalysts for Oxygen Reduction Reaction, *Chem. Rev.* 116 (2016) 3594–3657. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.5b00462>.
- [100] C. Van Pham, M. Klingele, B. Britton, K.R. Vuyyuru, T. Unmuessig, S. Holdcroft, A. Fischer, S. Thiele, Tridoped Reduced Graphene Oxide as a Metal-Free Catalyst for Oxygen Reduction Reaction Demonstrated in Acidic and Alkaline Polymer Electrolyte Fuel Cells, *Advanced Sustainable Systems*. 1 (2017) 1600038. <https://doi.org/10.1002/adsu.201600038>.
- [101] E.P. Randviir, C.E. Banks, The Oxygen Reduction Reaction at Graphene Modified Electrodes, *Electroanalysis*. 26 (2014) 76–83. <https://doi.org/10.1002/elan.201300477>.
- [102] N. Arjona, M.-A. Goulet, M. Guerra-Balcázar, J. Ledesma-García, E. Kjeang, L.G. Arriaga, Direct Formic Acid Microfluidic Fuel Cell with Pd Nanocubes Supported on Flow-Through Microporous Electrodes, *ECS Electrochem. Lett.* 4 (2015) F24. <https://doi.org/10.1149/2.0031504eel>.

