



## Desenvolvimento de célula para espectroeletróquímica Raman para estudos de mecanismo de reação em processos de oxidação de água

Matheus F. dos Santos\*, Vera Katic, Pâmyla L. dos Santos, Bruno M. Pires, André L. B. Formiga, Juliano A. Bonacin.

### Resumo

Nesse trabalho, uma célula para espectroeletróquímica Raman em formato cúpula e eletrodos de trabalho foram desenvolvidos usando a tecnologia de impressão 3D, os quais foram usados no estudo de mudanças estruturais do Azul da Prússia (AP) em função do potencial aplicado.

### Palavras-chave:

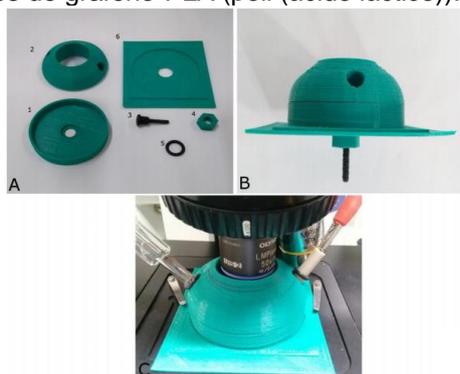
Impressão 3D, espectroeletróquímica Raman, célula impressa em 3D para espectroeletróquímica Raman

### Introdução

A espectroeletróquímica Raman é uma ferramenta poderosa para caracterizar e entender mudanças estruturais de moléculas durante reações eletroquímicas. Medições *in-situ* permitem identificar sítios catalíticos e intermediários reativos, o que facilita a compreensão de mecanismos reacionais. Entretanto, uma das limitações da técnica é o alto custo da célula espectroeletróquímica (CEE). Dessa forma, a tecnologia de impressão em 3D surge como uma excelente alternativa para a produção de uma célula de qualquer geometria, de baixo custo e robusta. Nesse sentido, o objetivo desse trabalho foi desenvolver uma CEE impressa em 3D e utilizá-la no estudo espectroeletróquímico do AP.

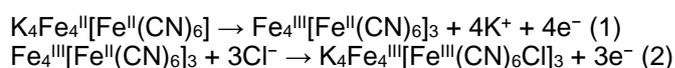
### Resultados e Discussão

A Figura 1 mostra fotos capturadas da CEE impressa em 3D com filamentos de ABS (acrilonitrila-butadieno-estireno) e eletrodo de trabalho 3D usando filamentos condutivos de grafeno-PLA (poli (ácido láctico)).

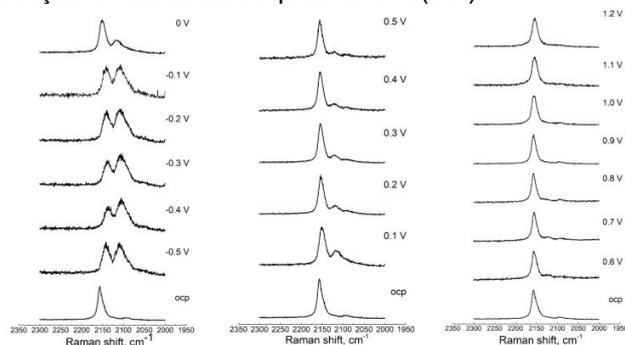


**Figura 1.** (A) Componentes da CEE impressa em 3D: (1) copo, (2) tampa, (3) eletrodo, (4) porca, (5) anel de borracha, (6) suporte, (B) vista lateral da célula montada, (C) célula acoplada ao equipamento Raman: eletrodo de referência à esquerda e contra eletrodo à direita.

O espectro Raman *in-situ* do AP no eletrodo de grafeno-PLA foi obtido de -0.5 V a +1.2 V vs. Ag/AgCl e é mostrado na Figura 2, o qual foi limitado entre 2200 e 2000  $\text{cm}^{-1}$  para investigar o deslocamento da banda característica do estiramento  $\text{C}\equiv\text{N}$ ,  $\nu(\text{CN})$ , do AP<sup>1</sup>. Em +0.2 V vs. Ag/AgCl ocorre a oxidação do Branco da Prússia (BP) para AP (Eq.1) e em +0.9 V vs. Ag/AgCl ocorre a oxidação do AP para Verde de Berlin (VB) (Eq.2)<sup>2,3</sup>.



Assim, foi possível acompanhar a influência do estado de oxidação do metal na frequência de  $\nu(\text{CN})$ .



**Figura 2.** Espectro Raman do eletrodo de trabalho 3D modificado com AP obtido em potenciais de -0.5 V a 1.2 V vs. Ag/AgCl, em comprimento de onda de excitação de 532 nm.

O ligante cianeto nos compostos BP, AP e VB está coordenado a íons de ferro de diferentes estados de oxidação:  $\text{Fe}^{\text{II}}\text{-CN-Fe}^{\text{II}}$  no BP,  $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-CN-Fe}^{\text{II}}$  no AP e  $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-CN-Fe}^{\text{III}}$  no VB. Isso provoca uma mudança de ambiente químico no cianeto, o que causa alterações na sua frequência vibracional<sup>4</sup>, como mostrou a Figura 2.

### Conclusões

Esse trabalho demonstrou o potencial da tecnologia de impressão 3D, a qual permitiu desenvolver uma CEE simples, de baixo custo, robusta com filamentos de ABS e eletrodos de trabalho com filamentos de grafeno-PLA. A CEE 3D foi testada para medições *in-situ* com eletrodo de trabalho modificado com AP, onde foi possível investigar as mudanças estruturais desse composto durante o processo redox.

### Agradecimentos

Os autores agradecem à CAPES, à FAEPEX-UNICAMP (#2824/17), ao CNPq (#459923/2014-5), ao PIBIC/CNPq, à FAPESP (#2013/22127-2) e ao CNPq-MCT/FAPESP.

<sup>1</sup> Moretti, G. e Gervais, C. *J. Raman Spectrosc.* **2018**, 49 (7), 1198–1204.

<sup>2</sup> Ricci, F. e Palleschi, G. *Biosens. Bioelectron.* **2005**, 21 (3), 389–407.

<sup>3</sup> Kong, B.; Selomulya, C.; Zheng, G. e Zhao, D. *Chem. Soc. Rev.* **2015**, 44 (22), 7997–8018.

<sup>4</sup> Nossol, E. e Zharbin, A. J. G. *J. Mater. Chem.* **2012**, 22 (5), 1824–1833.