



## Desenvolvimento de Eletrodos de ABS impressos em 3D e em papel para aplicação em eletrocatalise

Thaís C. Braga

### Resumo

Processos eletrocatalíticos são essenciais na química atual, principalmente nos processos de eletrossíntese, sensoriamento eletroquímico de alvos moleculares e, além disso, desempenham papel fundamental na conversão, armazenamento e produção de energia. Diante da importância desse assunto, modificamos o ABS para utilização em eletrodos impressos em 3D e em papel para aplicação em estudos de eletrocatalise.

**Palavras-chave:** eletrodos impressos em 3D; eletrocatalise; energia.

### Introdução

Devidos aos problemas relacionados a alta emissão de gases causadores do efeito estufa, decorrente dos processos de produção de energia, a sociedade atual vem empregando esforços para o desenvolvimento de fontes de energia “limpa” e fontes de energia que sejam sustentáveis a longo prazo. Dentre as tecnologias já existentes, é possível destacar a produção de hidrogênio a partir de água. Esse processo é chamado de *water splitting* e tem as mesmas características da eletrólise da água em que o hidrogênio produzido pode ser armazenado para uso posterior<sup>1-3</sup>. O ânodo produz oxigênio através reação de oxidação da água também chamada de reação de desprendimento de oxigênio (OER – *Oxygen Evolution Reaction*), e o cátodo produz hidrogênio através da reação da redução de prótons. Essa reação é conhecida como reação de evolução de hidrogênio (HER – *Hydrogen Evolution Reaction*)<sup>4</sup>.

A eletrocatalise é indispensável nos processos químicos atuais, seja para geração, conversão ou armazenamento de energia. Além disso, processos eletrocatalíticos podem ser utilizados em síntese de moléculas e até mesmo no sensoriamento eletroquímico de

alvos moleculares<sup>5-7</sup>. Apresentada a importância da eletrocatalise, o desenvolvimento de novos eletrodos torna-se imprescindível para a ampliação das suas aplicações tecnológicas.

Nesse âmbito o projeto teve como objetivo modificar o ABS com diferentes aditivos para o desenvolvimento de uma tinta condutora para deposição em papel produzindo um eletrodo e o desenvolvimento do filamento condutor de ABS para produção de eletrodos impressos em 3D e, assim desenvolvendo uma plataforma para produção de eletrodos em substratos de baixo custo.

No desenvolvimento desses eletrodos o ABS (acrilonitrila butadieno estireno) foi o polímero escolhido por apresentar boa resistência química, baixo índice de absorção de água e, elevada estabilidade dimensional. Ademais, este polímero é um material de fácil moldagem, que apresenta um bom equilíbrio entre resistência à tração, ao impacto, abrasão, dureza superficial, rigidez e resistência a variações de temperatura. As características químicas e físicas do ABS em conjunto com o baixo custo e alta disponibilidade o tornam uma escolha ideal para este projeto.

Uma aplicação que merece destaque é a utilização do ABS como filamento em impressoras 3D operando no modo FDM (*fused deposition modeling*). As vantagens da utilização do ABS e PLA em impressora 3D estão relacionadas a integridade estrutural, robustez do projeto final e preço do polímero<sup>8</sup>. Modificando o ABS e o tornando condutor é possível ampliar o escopo de aplicação deste polímero em eletrodos de baixo custo.

Nesse contexto, com a popularização da impressão em 3D uma nova rota de baixo custo e baixo risco se tornou disponível e possibilitou o desenvolvimento de novos produtos com menor tempo de comercialização devido ao menor tempo de manufatura. Há uma tendência crescente para a incorporação de materiais capazes de funcionalizar os objetos, criando sensores eletrônicos em peças produzidas por impressão 3D. Porém para atingir esse objetivo, é necessário o desenvolvimento de materiais com propriedades específicas como condutividade elétrica e que apresentem baixo custo e fácil utilização.

## Resultados e Discussão

Foram desenvolvidas quatro tintas com os aditivos negro de fumo max 22, negro de fumo 72R, grafite e óxido de grafeno reduzido. Cada aditivo foi solubilizado com ABS em acetona e aplicado sobre o papel para encontrar qual tinta apresentava melhor desempenho e a proporção adequada do aditivo.

As proporções de aditivos analisadas foram 10%, 20%, 30%, 40% e 50%, exceto o óxido de grafeno reduzido que foi analisado em 50%.

No desenvolvimento do filamento condutor o negro de fumo foi incorporado no ABS pelo mesmo método de solubilização em acetona utilizada para a produção dos eletrodos em papel, neste caso foi produzido filamentos com 20% e 30% de negro de fumo max 22, este aditivo foi escolhido nestas proporções, pois apresentou condutividade que os demais não apresentarem no teste pré-avaliativo, ademais entre os dois negro de fumo apenas este apresentou condutividade em 20%. A extrusora de bancada Filmaq3D foi utilizada para preparar os filamentos de impressora 3D.

Analisando primeiramente os eletrodos desenvolvido com ABS modificado com os aditivos, os resultados obtidos com os testes pré-avaliativos indicaram que com o aumento da proporção do negro de fumo max 22 as tintas perdem aderência no papel, aquelas com porcentagem maior que 40% apresentaram rachaduras e baixa aderência após a secagem completa da tinta, as tintas com negro de fumo 72R apresentaram o mesmo comportamento. Os eletrodos em papel desenvolvidos com tintas de ABS modificado com grafite G67, nas 5 diferentes proporções de grafite, demonstraram aderência e uniformidade satisfatórias da tinta após a completa secagem. Os eletrodos em papel com ABS modificado com r-GO 50% apresentou aderência e uniformidade satisfatórias da tinta após a secagem.

Em relação ao teste pré-avaliativo da condutividade com o multímetro apenas as tintas com 30% negro de fumo 72R apresentaram ser condutoras, substituindo este negro de fumo pelo max 22 as tintas apresentaram condutividade com proporções de 20% e 30% do aditivo.

Os eletrodos modificados com grafite e r-GO não apresentarem condutividade provavelmente pelas folhas de grafite e de r-GO não estarem expostas a superfície.

Tendo em vista que apenas as tintas com negro de fumo apresentaram ser condutoras em um primeiro momento, o negro de fumo max 22 foi selecionado para o desenvolvimento dos filamentos para impressão em 3D, isto pois com 20% este apresentou condutividade e proporcionava uma flexibilidade maior em comparação quando utilizado 30% do aditivo. Ademais, de acordo com o fabricante o negro de fumo especial VULCAN, XCmax 22 é um negro de fumo altamente condutor que atinge a condutividade com as cargas mais baixas dos negros de fumo de tradicionais. A incorporação do negro de fumo especial VULCAN XCmax 22 em formulações normalmente requer 50% da carga necessária de outros negros de fumo Cabot<sup>9</sup>, esta

informação foi fundamental para a escolha por este negro de fumo no desenvolvimento dos filamentos condutores, os filamentos com r-GO e grafite estavam programados para serem desenvolvidos quando as atividades foram suspensas.

Embora a suspensão das atividades tenham inviabilizado a conclusão do cronograma, o ABS modificado com negro de fumo max 22 se mostrou uma alternativa viável para a produção dos eletrodos em 3D. Os filamentos produzidos com 20% de negro de fumo max 22 apresentaram flexibilidade razoáveis, a mudança na flexibilidade do ABS, provavelmente é decorrente da incorporação do negro de fumo, a partir dessas observações um desafio a ser superado seria o aumento da flexibilidade dos filamentos. Infelizmente a avaliação dessas alterações não puderam ser averiguadas devido à suspensão das atividades, sendo um fator importante para futuros estudos.

## Conclusão

Os resultados esperados eram o desenvolvimento de eletrodos de baixo custo, porém eficientes para a aplicação em eletrocatalise, embora as caracterizações necessárias para uma avaliação mais aprofundada não foram possíveis de serem realizadas pela suspensão das atividades devido à pandemia, que prejudicou o término do projeto, os resultados iniciais demonstram que a produção desses eletrodos e dos filamentos condutores para impressoras 3D é promissora.

## Referências

- (1) Roger, I.; Shipman, M. A.; Symes, M. D. Earth-Abundant Catalysts for Electrochemical and Photoelectrochemical Water Splitting. *Nat. Rev. Chem.* 2017, 1 (1), 0003.
- (2) Suen, N.-T.; Hung, S.-F.; Quan, Q.; Zhang, N.; Xu, Y.-J.; Chen, H. M. Electrocatalysis for the Oxygen Evolution Reaction: Recent Development and Future Perspectives. *Chem Soc Rev* 2017, 46 (2), 337–365.
- (3) Galán-Mascarós, J. R. Water Oxidation at Electrodes Modified with Earth-Abundant Transition-Metal Catalysts. *ChemElectroChem* 2015, 2 (1), 37–50.
- (4) Doyle, R. L.; Lyons, M. E. G. The Oxygen Evolution Reaction: Mechanistic Concepts and Catalyst Design. In *Photoelectrochemical Solar Fuel Production*; Giménez, S., Bisquert, J., Eds.; Springer International Publishing: Cham, 2016; pp 41–104.
- (5) Bonacin, J. A.; Dos Santos, P. L.; Katic, V.; Foster, C. W.; Banks, C. E. Use of Screen-printed Electrodes Modified by Prussian Blue and Analogues in Sensing of Cysteine. *Electroanalysis* 2018, 30 (1), 170–179.
- (6) dos Santos, P. L.; Katic, V.; Toledo, K. C. F.; Bonacin, J. A. Photochemical One-Pot Synthesis of Reduced Graphene Oxide/Prussian Blue Nanocomposite for Simultaneous Electrochemical Detection of Ascorbic Acid, Dopamine, and Uric Acid. *Sens. Actuators B Chem.* 2018, 255, 2437–2447.
- (7) Monteiro, M. C.; Toledo, K. C. F.; Pires, B. M.; Wick, R.; Bonacin, J. A. Improvement of Efficiency of Electrocatalytic Reduction of Hydrogen Peroxide by Prussian Blue Produced from [Fe(CN)<sub>5</sub>(Mpz)]<sup>2-</sup> Complex. *Eur. J. Inorg. Chem.* 2017.
- (8) Hesse, B. ABS or PLA: Which 3D printing filament should you use? <https://www.digitaltrends.com/cool-tech/abs-vs-pla-3d-printing-materials-comparison/> (accessed Oct 03, 2020).
- (9) Cabot, VULCAN XCmax 22 Specialty Carbon Black. *SPECIALTY CARBON BLACKS*, pp. 1-2, Nov, 2015.