

# Comparação entre os métodos de ativação e estudo de propriedades eletroquímicas de eletrodos impressos em 3D a partir de diferentes filamentos

Palavras-Chave: [Impressora 3D], [Sensoriamento], [Eletroquímica]

Autores/as:

Naile Vacilotto Neumsteir (Aluna)

Prof. Dr. Juliano Alves Bonacin (orientador/a)

Dr<sup>a</sup>. Cristiane Kalinke (coorientadora)

**Universidade Estadual de Campinas**  
**Instituto de Química**

## INTRODUÇÃO

Sensores eletroquímicos são capazes de monitorar reações químicas na interface eletrodo/solução de uma cela eletroquímica, sendo os mais convencionais o de carbono vítreo (Glassy Carbon Electrode - GCE) e de metias como ouro e platina. Entretanto, estes eletrodos podem sofrer envenenamento e não apresentarem especificidade química dependendo da reação a ser monitorada<sup>1</sup>, além de terem um alto custo de fabricação. Os eletrodos impressos em 3D por modelagem de deposição fundida (Fused Deposition Modeling – FDM) são uma alternativa promissora na área de eletroanalítica devido a sua acessibilidade, reprodutibilidade, baixo custo e facilidade de produção, podendo ser utilizados em processos como detecção de analitos e *water splitting*.

Esses eletrodos também possuem a vantagem de poderem ser produzidos com

diversos filamentos condutores e de serem facilmente modificados superficialmente para estudo de reações específicas. Por serem uma excelente alternativa, os eletrodos impressos em 3D estão sendo cada vez mais utilizados nos mais diversos processos eletroquímicos no meio industrial e acadêmico. A literatura relata resultados positivos da aplicação destes eletrodos na detecção de peróxido de hidrogênio<sup>2</sup>, compostos fenólicos<sup>3</sup>, moléculas biologicamente ativas<sup>4</sup>, dopamina<sup>5</sup> e outros analitos

Entretanto, esses eletrodos possuem a necessidade de passar por processos de ativação para que apresentem uma resposta analítica satisfatória. Diante deste cenário, o projeto tem como objetivo a comparação entre os métodos de ativação de eletrodos impressos em 3D a partir de diferentes filamentos juntamente com o estudo das propriedade eletroquímicas dos mesmo. Os filamentos utilizados foram o Black Magic (BM), a base de grafeno, e o Proto Pasta (PrP), a base de

negro de fumo (*carbon black*). A ativação destes eletrodos consiste na remoção da camada superficial de polímero que envolve os filamentos e da funcionalização do material carbonáceo a partir de processos eletroquímicos. Para a comparação, foram levados em consideração alguns parâmetros essenciais para um bom desempenho de um eletrodo: taxa de transferência de elétrons, reusabilidade. A caracterização eletroquímica desse projeto é a continuação do projeto anterior onde tivemos duas publicações decorrentes dos trabalhos realizados. (DOI: 10.1039/C9AN01926J. **Comparison of activation processes for 3D printed PLA-graphene electrodes: electrochemical properties and application for sensing of dopamine**, *Analyst*, 2020, 145, 1207-1218 [o qual foi capa da Revista *Analyst*]; DOI: 10.1016/j.aca.2020.10.034. **Sensing of L-methionine in biological samples through fully 3D-printed electrodes**, *Analytica Chimica Acta*, 2021, 1142, 135-142)

## METODOLOGIA

### Impressão dos eletrodos

O método de impressão 3D utilizado foi o FDM<sup>6</sup> no qual a construção do objeto é feita camada por camada. Os eletrodos foram impressos de acordo com o designer e dimensões apresentada com a figura 2. Esta representação foi elaborada na plataforma online Tinkercad<sup>®</sup>.

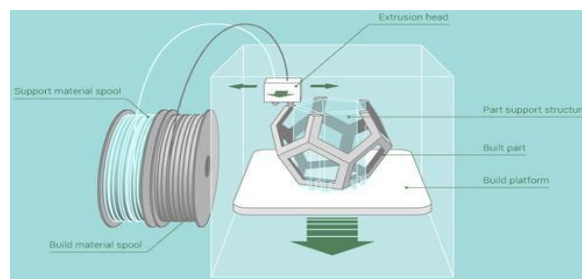


Figura 1: Esquema de funcionamento de uma impressora 3D FDM (figura adaptada da referência 6).

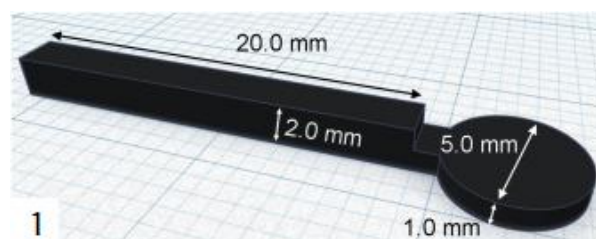


Figura 2: Representação e dimensões dos eletrodos 3D.

### Ativação dos eletrodos

Foram utilizados os seguintes métodos para a ativação dos eletrodos:

- Eletroquímica: oxidação com potencial de +1,8 V (vs. SCE) por 900 s, seguida de redução com potencial de 0,0 a -1,8 V em solução de tampão fosfato 0,1 mol L<sup>-1</sup>.
- Dimetilformamida (DMF): imersão em DMF por 10 minutos. Também foi feita a combinação deste método com o método eletroquímico.
- NaOH: Imersão em solução de NaOH 1,0 mol.L<sup>-1</sup> por 30 min, seguida por ativação eletroquímica.

### Caracterização eletroquímica

Realizada com potenciostato, eletrodo de referência SCE, contra eletrodo de platina e sondas eletroquímicas de [Ru(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>]<sup>3+/4+</sup>, [Fe(CN)<sub>6</sub>]<sup>3-/4-</sup> e/ou analito (dopamina, cisteína e outros). A constante de transferência eletrônica  $K_{obs}$  foi determinada pelo método

de *Nicholson*<sup>7</sup> (equação 1), em que *D* é o coeficiente de difusão para eletrólito da sonda, *n* é o número de elétrons envolvidos no processo, *F* é a constante de Faraday, *v* é a velocidade de varredura, *R* é a constante dos gases, *T* é a temperatura e  $\Delta E_p$  é a separação dos picos do voltamograma. A área eletroativa dos eletrodos foi determinada a partir da equação de *Randles-Sevcick*<sup>8</sup> (equação 2), na qual *I<sub>p</sub>* é corrente de pico, *A* é a área do eletrodo, *D* é o coeficiente de difusão para o eletrólito da sonda, *n* é o número de elétrons envolvido no processo e *v* é a velocidade varredura.

$$K_{obs} = [2.18 \left(\frac{D\alpha n F v}{RT}\right)^{1/2}] \exp\left[-\left(\frac{\alpha^2 n F}{RT}\right)\right] \Delta E_p \quad (1)$$

$$I_p = 2.69 \times 10^5 A C D^{1/2} n^{3/2} v^{1/2} \quad (2)$$

### Caracterização morfológica e superficial

Realizada a partir da microscopia de varredura eletrônica (MEV) para análise da morfologia da superfície, Raman Confocal para obter a razão *I<sub>D</sub>/I<sub>G</sub>*.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

### Eletrodos com filamento BM

Através da figura 3 é possível observar que o eletrodo não ativado apresenta uma superfície mais homogênea e lisa quando comparada com as superfícies dos eletrodos ativados. O DMF e NaOH, promoveram a remoção de parte da camada de ácido polilático da superfície dos eletrodos através de dissolução e saponificação, respectivamente, de modo a expor nano fios de grafeno. Note que os eletrodos ativados

com NaOH tiveram uma maior exposição dos nano fios.

A tabela 1 mostra alguns resultados obtidos através da caracterização eletroquímica dos eletrodos. É possível observar que o eletrodo ativado com o método de NaOH apresentou melhores valores para a banda *I<sub>D</sub>/I<sub>G</sub>* (relacionada aos defeitos do material, que colaboram para a melhora da resposta eletroquímica) e área eletroativa *A<sub>e</sub>*, além de um valor consideravelmente elevado para a constante de transferência eletrônica *k<sup>o</sup><sub>obs</sub>*.

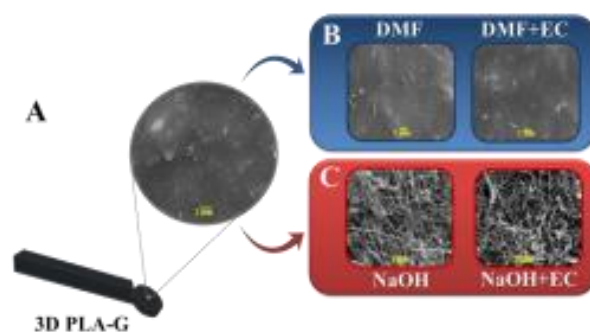


Figura 3: Imagens de MEV dos eletrodos 3D BM sem ativação (A), ativados com DMF (B) e com NaOH (C).

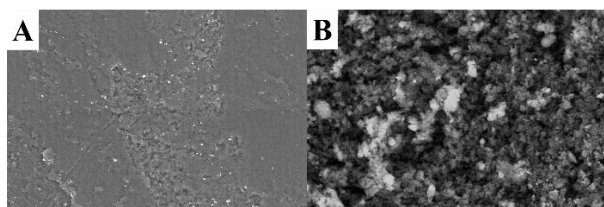
Tabela 1 – Propriedades eletroquímicas dos eletrodos BM.

Ativação	<i>I<sub>D</sub>/I<sub>G</sub></i>	<i>k<sup>o</sup><sub>obs</sub></i> (cm s <sup>-1</sup> )	<i>A<sub>e</sub></i> (cm <sup>2</sup> )
EQ	0,668	1,53x10 <sup>-3</sup>	0,0950
DMF	0,889	3,85x10 <sup>-4</sup>	0,178
DMF+EQ	0,889	5,01x10 <sup>-4</sup>	1,11
NaOH+EQ	0,852	1,11x10 <sup>-3</sup>	3,19

### Eletrodos com filamento PrP

Os eletrodos impressos com o filamento PrP a base de *carbon black* foram caracterizados por análises de MEV antes e após a ativação superficial com DMF+EC. A Figura 4 mostra que o tratamento também promoveu a remoção do PLA da superfície

do eletrodo, expondo o material condutor. É possível notar que este filamento apresenta aglomerados de *carbon black*, como uma morfologia distinta do filamento a base de grafeno, o que era esperado devido a natureza de cada material carbonáceo.



**Figura 4:** Imagens da MEV dos eletrodos 3D PrP sem ativação (A) e ativados com DMF (B).

Além disso, os dois filamentos apresentaram composição elementar diferente, obtida por EDS. O filamento a base de grafeno mostrou a presença de carbono, oxigênio, ferro e titânio. Enquanto o filamento a base de *carbon black* apresentou uma composição de carbono e oxigênio.

Isso demonstra que os filamentos apresentam características físico-químicas distintas, refletindo no desempenho eletroquímico para a determinação de espécies.

## CONCLUSÕES

Através dos resultados obtidos nas caracterizações morfológica e eletroquímica podemos concluir que a ativação básica em NaOH combinada com ativação eletroquímica foi a que mostrou resultado mais satisfatório para a os eletrodos impressos com filamento BM devido remoção do PLA pelo NaOH e formação de defeitos. No que se diz a respeito dos eletrodos impressos com filamento PrP obtemos, até o momento, apenas os resultados da

caracterização morfológica dos eletrodos ativados com DMF, a qual também se mostrou satisfatória uma vez que o solvente removeu o PLA da superfície deste filamento, o que torna promissora a obtenção de bons resultados em futuras caracterizações eletroquímicas de eletrodos com este filamento.

## REFERÊNCIAS

- [1] F. B. Souza, M. **Eletrodos Quimicamente Modificados Aplicados À Eletroanálise: Uma Breve Abordagem.** *Química Nova* 1996, 2 (20), 191–195.
- [2] Katic, V. **Synthesis and Application of Inorganic Materials in Electrochemical Sensing,** Universidade Estadual de Campinas, 2018.
- [3] M. Cardoso, R.; M. H. Mendonça, D.; P. Silva, W.; N. T. Silva, M.; Nos sol, E.; A. B. da Silva, Rodrigo; M. Richter, E.; A. A. Munõz, R. **3D Printing for Electroanalysis: From Multiuse Electrochemical Cells to Sensors.** *Analytica Chimica Acta* 2018, 1033, 49–57.
- [4] R. Liyarita, B.; Abrosi, A.; Pumera, M. **3D Printed Electrodes for Sensing of Biologically Active Molecules.** *Electroanalysis* 2018, 30, 1319–1326.
- [5] L. dos Santos, P.; Katic, V.; C. Loureiro, H.; F. Dos Santos, M.; P. dos Santos, D.; L. B. Formiga, A.; A. Bonacin, J. **Enhanced Performance of 3D Printed Graphene Electrodes after electrochemical pre Treatment: Role of exposed Graphene Sheets.** *Sensors and Actuators B: Chemical* 2019, 281, 837–848.

[6] Como Funciona a Impressora 3D. *Boa Impressão 3D*, 2017.

[7] R. S. Nicholson. **Theory and Application of Cyclic Voltammetry for Measurement of Electrode Reaction Kinetics.** *Analytical Chemistry* **1965**, 1351–1355.

[8] A. J. Bard and L. R. Faulkner, **Electrochemical methods: fundamentals and applications**, Wiley, New York, 2nd ed., 2001.