



INFLUÊNCIA DA VELOCIDADE VARREDURA NA ELETRODEPOSIÇÃO DE OURO EM ELETRODOS SERIGRAFADOS

Chádia L.S.R. Rosa¹; Manuelle K. Boeira¹; Sthéfane V. Almeida¹; Jacqueline Arguello¹; Vladimir Lavayen¹.

¹Universidade Federal do Rio Grande do Sul – UFRGS
chadia.schissler@gmail.com

Palavras-Chave: eletrodeposição, voltametria cíclica, ouro

Introdução

A utilização de eletrodos serigrafados (SPEs - *Screen-Printed Electrodes*) revolucionou a química eletroanalítica, oferecendo plataformas de baixo custo, versáteis e portáteis. A fabricação desses dispositivos por meio da aplicação de tintas condutivas sobre substratos diversos, como o poli(tereftalato de etileno) (PET), tem se destacado devido à excelente estabilidade, inércia química, praticidade e acessibilidade para produção (Fonseca *et al.*, 2021; Suresh *et al.*, 2021; Oliveira, *et al.*, 2023; Ribeiro *et al.*, 2025). Apesar de suas inúmeras vantagens, os SPEs baseados em tintas de carbono frequentemente apresentam alta resistência de contato e limitações na cinética de transferência de elétrons, o que decorre da natureza dos materiais e da presença de ligantes poliméricos isolantes na formulação da tinta (Crapnell & Banks, 2024).

Para superar essas limitações, a modificação da superfície dos eletrodos torna-se uma alternativa interessante, visto que permite aumentar a sensibilidade e em alguns casos tornar o eletrodo mais seletivo. A modificação com partículas de ouro é uma estratégia consolidada, pois o ouro aumenta significativamente a área superficial efetiva, além de facilitar a rápida transferência de elétrons e melhorar o sinal eletroquímico (Oliveira *et al.*, 2024). Entre os métodos de modificação, a eletrodeposição do ouro via voltametria cíclica (VC) destaca-se por ser uma técnica rápida e econômica que fornece informações essenciais sobre a nucleação e o crescimento do metal na interface do eletrodo (Hezard *et al.*, 2012).

A justificativa para o estudo da influência da velocidade de varredura na eletrodeposição de ouro baseia-se na correlação direta entre este parâmetro e o desempenho analítico do eletrodo modificado. A velocidade de varredura modula a termodinâmica de crescimento de partículas e o controle difusional, sendo capaz de definir a formação de aglomerados dispersos ou uma rede densa de nanopartículas com alta atividade catalítica. Nesse sentido, compreender esse mecanismo permite projetar eletrodos que maximizem a área eletroativa e minimizem a resistência à transferência de carga (Ribeiro *et al.*, 2025). Diante desse contexto, o presente trabalho tem como objetivo investigar a influência da velocidade de varredura na eletrodeposição de ouro em eletrodos serigrafados, fabricados com tinta condutiva de grafite e esmalte aplicada em substrato de PET (SPCE).



Material e Métodos

- **Fabricação e Modificação dos Eletrodos**

Os eletrodos flexíveis de grafite foram confeccionados a partir da deposição de uma tinta condutiva a base de grafite disperso em esmalte sobre substrato plástico de PET (Fonseca *et al.*, 2021; Oliveira *et al.*, 2024; Ribeiro *et al.*, 2025). Após homogeneização, a tinta foi aplicada sobre o substrato e mantida em processo de secagem à temperatura ambiente (25 °C) durante 24 h. Após a cura, os eletrodos foram recortados e a área geométrica de trabalho delimitada (Oliveira *et al.*, 2024).

A modificação superficial foi realizada por eletrodeposição de ouro utilizando voltametria cíclica em solução contendo 10 mmol L⁻¹ de ácido tetracloroáurico (HAuCl₄). A influência dos parâmetros de deposição foi avaliada variando-se a velocidade de varredura em 5, 10, 20 e 50 mV s⁻¹ e mantendo-se constantes todos os demais parâmetros experimentais. Foram aplicados 20 ciclos para cada velocidade, sempre com um novo eletrodo. Durante o processo, ocorreu a redução eletroquímica das espécies Au(III), promovendo a nucleação e o crescimento de partículas metálicas sobre a superfície do eletrodo de grafite (Hezard *et al.*, 2012; Miller *et al.*, 2025).

- **Caracterização Eletroquímica**

A caracterização dos eletrodos modificados foi realizada por voltametria cíclica em solução de H₂SO₄ 0,01 mol L⁻¹. Os voltamogramas foram registrados na região de formação e redução dos óxidos de ouro, permitindo a avaliação da quantidade de material eletrodepositado (Hezard *et al.*, 2012). A área eletroativa de ouro foi estimada pela integração da carga associada ao pico de redução do óxido de ouro, após correção da linha de base, utilizando-se o valor de referência de 390 μC cm⁻² para uma monocamada.

O desempenho eletroquímico dos eletrodos foi avaliado utilizando 1 mmol L⁻¹ de hexacianoferrato(II) de potássio em solução de KCl 0,1 mol L⁻¹. Foram analisadas as correntes de pico anódica e catódica, a separação entre potenciais de pico (ΔE_p) e a razão I_{pc}/I_{pa}, parâmetros empregados para investigação da reversibilidade do sistema e eficiência de transferência eletrônica na interface eletrodo/solução (Oliveira *et al.*, 2024; Ribeiro *et al.*, 2025). A morfologia dos eletrodos modificados (SPCE/Au) foi analisada através de um microscópio eletrônico de varredura (MEV) Zeiss EVO MA10, que permitiu correlacionar as características estruturais de cada condição de eletrodeposição (Miller *et al.*, 2025). As imagens foram adquiridas utilizando detector de elétrons secundários (SEI), tensão de aceleração de 10 kV, distância de trabalho de 8 mm e ampliação de 1.000×

Resultados e Discussão

A influência da velocidade de varredura no processo de eletrodeposição de ouro foi investigada por meio de estudos do perfil voltamétrico do ouro em solução de H₂SO₄,

caracterização eletroquímica utilizando o sistema redox ferri/ferrocianeto e análises de microscopia.

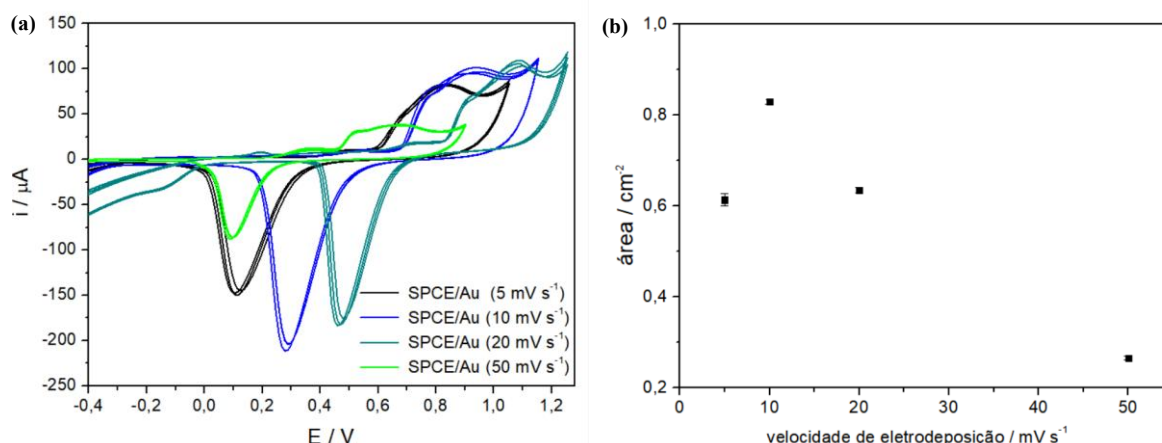
- **Caracterização eletroquímica da eletrodeposição de ouro**

Os voltamogramas cíclicos registrados em solução de H_2SO_4 $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ exibiram os processos característicos de formação e redução dos óxidos superficiais de ouro. O perfil voltamétrico apresenta picos anódicos superiores a $+1,1 \text{ V}$ (formação de óxidos) e um pico catódico bem definido ao redor de $+0,89 \text{ V}$ (redução dos óxidos), cuja intensidade de carga reflete a extensão da superfície metálica depositada (Hezard *et al.*, 2012).

Ao analisar os dados observa-se que a nucleação da primeira camada de ouro sobre o carbono amorfo do eletrodo (grafite) exige alta energia de ativação. No entanto, com o avanço dos ciclos, a redução do íon Au^{3+} sobre sítios já ancorados ("ouro sobre ouro") desloca o pico para potenciais menos catódicos, evidenciando que o crescimento sobre o próprio metal é termodinamicamente mais facilitado que a nucleação inicial sobre a tinta condutiva (Oliveira *et al.*, 2024; Hezard *et al.*, 2012).

A integração da carga do pico de redução permitiu estimar a área eletroativa real, revelando forte dependência com a velocidade de varredura. A maior área interfacial foi atingida em 10 mV s^{-1} , decaindo drasticamente em velocidades superiores. Pode-se observar que em baixas velocidades existe maior controle cinético difusional e um balanço ótimo entre nucleação e crescimento, o que é evidenciado pelas imagens de MEV, onde essa condição resulta em uma alta densidade de partículas dispersas (Miller *et al.*, 2025).

Figura 1: Voltamogramas cíclicos dos eletrodos SPCE/Au obtidos em diferentes velocidades de eletrodeposição ($5, 10, 20$ e 50 mV s^{-1}) registrados em H_2SO_4 $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ (a). Área eletroativa calculada a partir da carga de redução do óxido de ouro em função da velocidade de eletrodeposição (b).



Fonte: Autores, 2026.

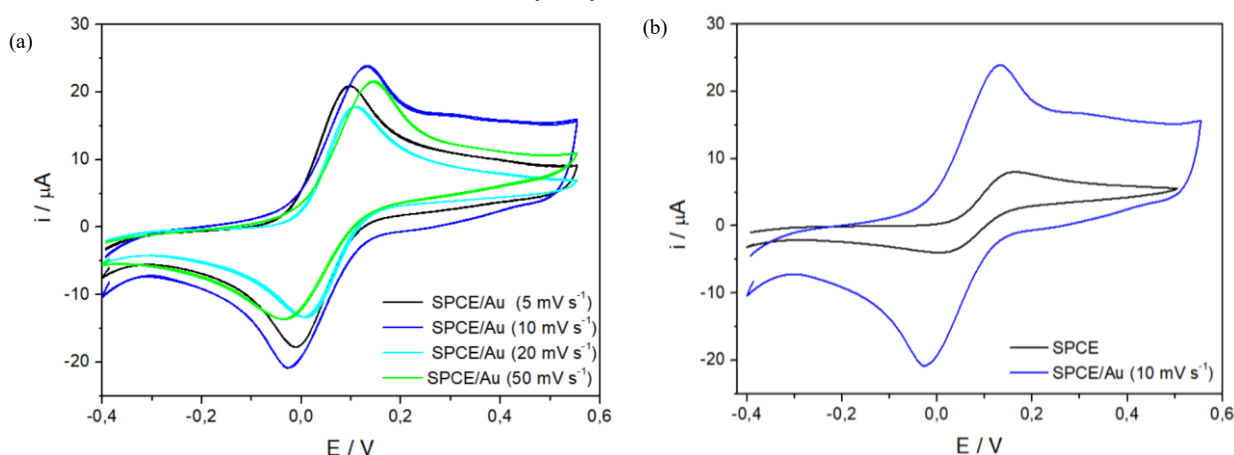
Em contrapartida, sob velocidades elevadas (50 mV s^{-1}), a variação brusca de potencial limita o controle estrutural ordenado e favorece a coalescência. As imagens de MEV refletem esse evento por meio da aglomeração e compactação de partículas, o que reduz severamente a área superficial acessível ao eletrólito (Ribeiro *et al.*, 2025). Tais resultados

evidenciam que a eficiência analítica do dispositivo depende da morfologia gerada (densidade de sítios catalíticos) e não do mero acúmulo de massa metálica.

• Avaliação da transferência eletrônica

A resposta eletroquímica dos eletrodos foi avaliada utilizando 1 mmol L^{-1} de hexacianoferrato(II) de potássio em solução de KCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. Em comparação ao eletrodo não modificado (SPCE), todos os eletrodos contendo ouro apresentaram um aumento significativo das correntes de pico anódica e catódica, evidenciando uma melhora expressiva na transferência de carga entre a superfície do eletrodo e a espécie redox em solução (Oliveira *et al.*, 2024; Hezard *et al.*, 2012).

Figura 2: Voltamogramas cíclicos do sistema ferri/ferrocianeto obtidos em diferentes velocidades de varredura (a); Comparação dos voltamogramas cíclicos obtidos para SPCE e SPCE/Au (10 mV s^{-1}) do sistema ferri/ferrocianeto.



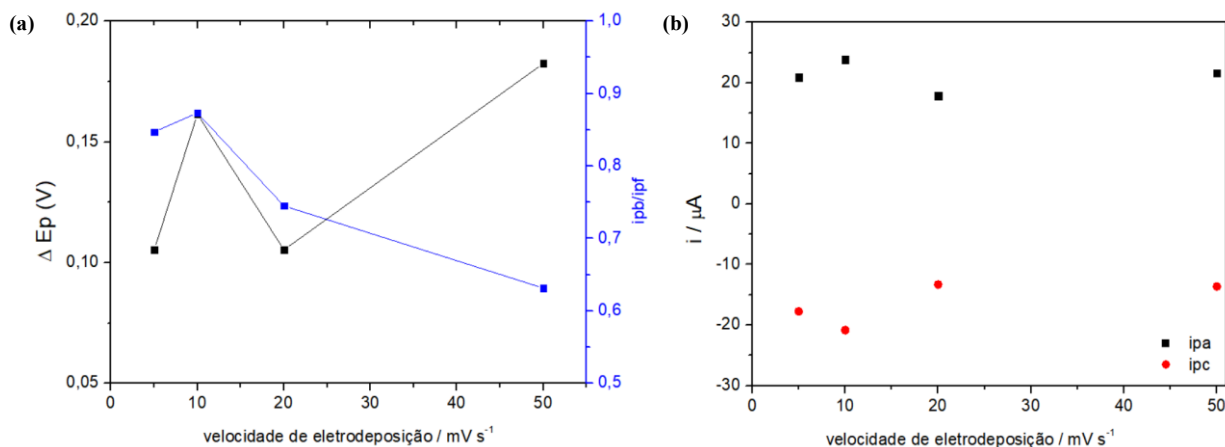
Fonte: Autores, 2026.

O incremento de corrente observado após a modificação confirma a contribuição das partículas de ouro para o aumento da área eletroquimicamente ativa e para a facilitação dos processos de transferência eletrônica (Ribeiro *et al.*, 2025). Esse comportamento é consistente com as propriedades catalíticas intrínsecas, a alta relação área/volume e a elevada condutividade elétrica do ouro metálico (Crapnell; Banks, 2024).

A análise dos parâmetros de reversibilidade demonstrou que a velocidade de eletrodeposição influencia significativamente o desempenho analítico dos eletrodos. Teoricamente, valores menores de separação entre os potenciais de pico (ΔE_p) e razões de corrente (i_p/i_{p_a}) mais próximas da unidade indicam sistemas com comportamento mais reversível e com menor resistência interfacial à transferência de elétrons (Oliveira *et al.*, 2024). Os resultados mostraram que os eletrodos obtidos a 10 mV s^{-1} apresentaram os menores valores de ΔE_p e razões i_p/i_{p_a} mais próximas de 1, evidenciando uma cinética de transferência eletrônica muito mais favorável (Ribeiro *et al.*, 2025).



Figura 3: Variação de ΔE_p em função da velocidade de eletrodeposição (a). Razão I_{pc}/I_{pa} e correntes de pico obtidas para os diferentes eletrodos modificados (b).



Fonte: Autores, 2026.

A superioridade do desempenho na condição de 10 mV s^{-1} sugere que essa velocidade produz uma distribuição mais uniforme das partículas de ouro na superfície do eletrodo (Miller *et al.*, 2025). Segundo Miller *et al.* (2025) uma distribuição estrutural homogênea maximiza a acessibilidade da sonda redox aos sítios eletroativos e minimiza as limitações de transporte de carga na interface eletrodo-solução, o que justifica correntes mais intensas e menor ΔE_p observados.

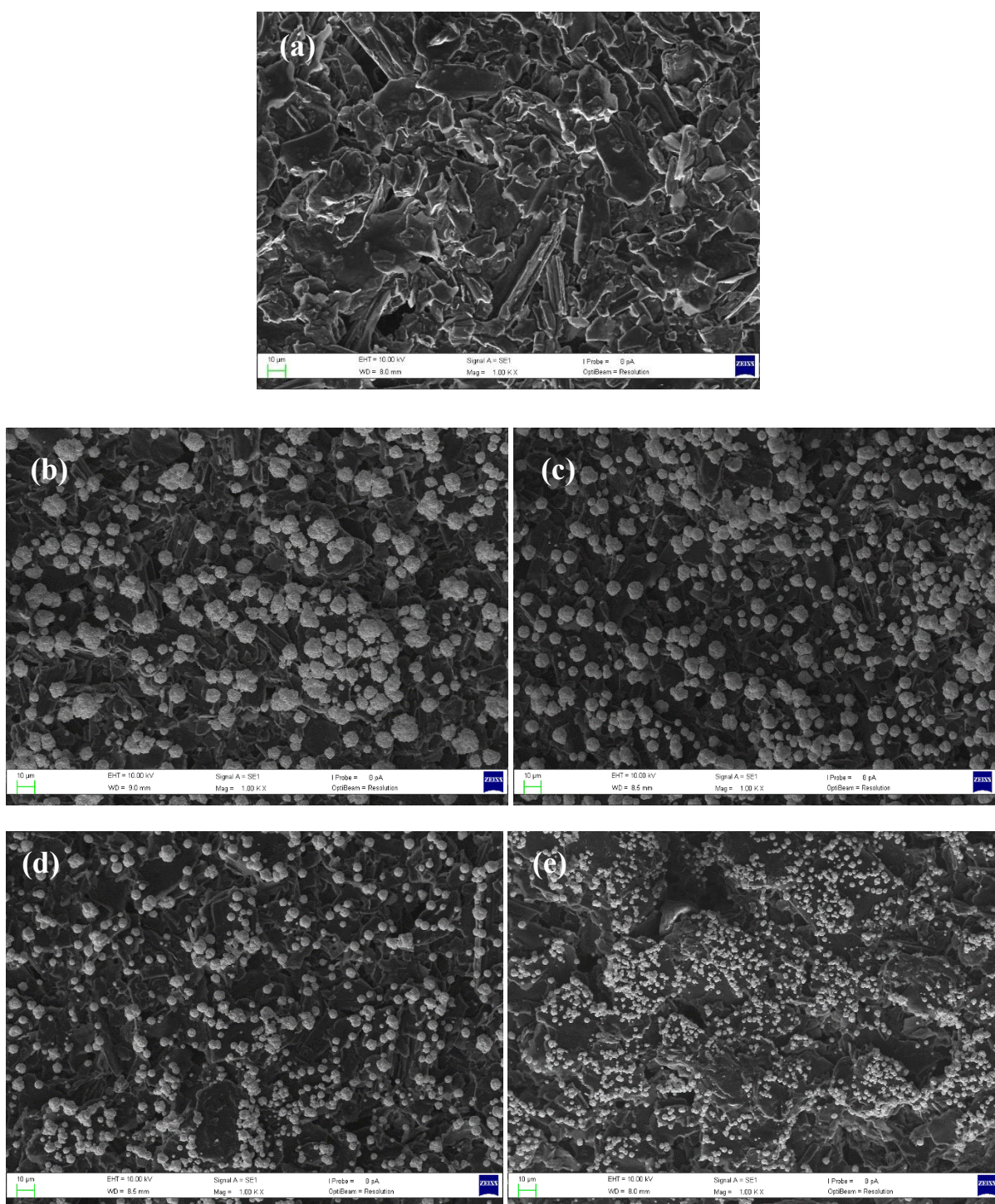
• Caracterização morfológica por MEV

Conforme mencionado, as micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) evidenciaram diferenças marcantes na morfologia dos depósitos produzidos sob distintas velocidades de eletrodeposição. As alterações morfológicas observadas corroboram perfeitamente os resultados eletroquímicos, demonstrando a estreita relação entre a nano/microestrutura gerada e o desempenho analítico do eletrodo (Ribeiro *et al.*, 2025; Hezard *et al.*, 2012).

Ao analisar as imagens de MEV, percebe-se na condição de 10 mV s^{-1} , que apresentou a melhor resposta eletroquímica, uma maior homogeneidade na distribuição das partículas de ouro e um desenvolvimento superficial superior quando comparado às demais condições (Oliveira *et al.*, 2024). Velocidades de varredura mais elevadas ao limitarem o tempo cinético para o crescimento ordenado, tendem a favorecer o fenômeno de coalescência (aglomeração) dos núcleos metálicos (Hezard *et al.*, 2012). Essa interpretação visual é totalmente consistente com a tendência observada para o decréscimo da área eletroativa, o aumento dos valores de ΔE_p e a limitação das correntes faradaicas em altas velocidades (Miller *et al.*, 2025).



Figura 4: Micrografias de MEV da superfície dos eletrodos de grafite antes e após a eletrodeposição de ouro. (a) Eletrodo de grafite não modificado (SPCE); (b) SPCE/Au 5 mV s^{-1} ; (c) SPCE/Au 10 mV s^{-1} ; (d) SPCE/Au 20 mV s^{-1} ; e (e) SPCE/Au 50 mV s^{-1} . A barra de escala corresponde a $10 \mu\text{m}$.



Fonte: Autores, 2026.



Conclusões

Os resultados demonstraram que a velocidade de varredura exerce influência significativa sobre a formação das estruturas de ouro, que afeta diretamente o desempenho eletroquímico.

A caracterização em meio ácido evidenciou que a condição de 10 mV s^{-1} proporcionou a maior área eletroativa, indicando um equilíbrio favorável entre os processos de nucleação e crescimento das partículas, além disso a avaliação utilizando o sistema ferri/ferrocianeto confirmou que os eletrodos modificados apresentaram maior eficiência de transferência eletrônica em comparação ao eletrodo não modificado, destacando-se novamente a velocidade de 10 mV s^{-1} pelos menores valores de ΔE_p e razões I_{pc}/I_{pa} mais próximas de 1.

As análises por MEV corroboraram os resultados eletroquímicos, revelando uma distribuição mais homogênea das partículas de ouro na condição de 10 mV s^{-1} .

Agradecimentos

Este estudo foi financiado em parte pela Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código Financeiro 001. Os autores agradecem o apoio financeiro recebido do CNPq, FINEP, FAPERGS e PROPESQ-UFRGS.

Referências

- CRAPNELL, R. D.; BANKS, C. E. Electroanalytical Overview: Screen-Printed Electrochemical Sensing Platforms. **ChemElectroChem**, 11, e202400370, 2024.
- HEZARD, T.; FAJERWERG, K.; EVRARD, D.; COLLIÈRE, V.; BEHRA, P.; GROS, P. Gold Nanoparticles Electrodeposited on Glassy Carbon Using Cyclic Voltammetry: Application to Hg(II) Trace Analysis. **J. Electroanal. Chem.**, 664, 46-52, 2012.
- MILLER, C.; HUSSAIN, K. K.; KEATTCH, O.; PATEL, B. A. Deposition of Gold Nanoparticles Is Varied by Different Scales of Various Surface Patterns on 3D Printed Electrodes. **Electrochim. Acta**, 529, 146401, 2025.
- OLIVEIRA, I. G. S.; GALLINA, F. C.; SILVA, A. P.; SILVA, A. C.; BIMBI JÚNIOR, F. E.; CARVALHO, A. E.; LANZA, M. R. V.; MARTELLI, S. M.; BARROS, W. R. P. Disposable and Flexible Screen-Printed Carbon Electrode Modified with Au/Poly- β -Cyclodextrin as Electrochemical Platform for Estriol Detection. **Microchem. J.**, 206, 111521, 2024.
- RIBEIRO, C. M. G.; SILVA, L. V.; GONÇALVES, J. D.; PINHO, L. D.; SANCHES, M. E. M.; BARROS, R. F.; SALLES, M. O. Advances in Carbon-Based Electrodes: Characterization of Screen-Printed and Laser-Induced Graphene Techniques. **J. Solid State Electrochem.**, 30, 247-268, 2025.
- FONSECA, W. T.; et al. Disposable and Flexible Electrochemical Paper-Based Analytical Devices Using Low-Cost Conductive Ink. **Electroanalysis**, 33(6), 1520-1527, 2021.
- OLIVEIRA, A. E. F.; PEREIRA, A. C.; RESENDE, M. A. C. Fabrication of Low-Cost Screen-Printed Electrode in Paper Using Conductive Inks of Graphite and Silver/Silver Chloride. **Electroanalysis**, 35(2), e202200093, 2023.