

OBTENÇÃO DE ELETRODOS IMPRESSOS SUSTENTÁVEIS BASEADOS EM MATERIAIS CARBONÁCEOS E LÍQUIDO IÔNICO

Ana Cecília M. dos Santos¹; Fábio B. C. Costa²; Letícia B. L. Rocha²; Silvana M. e Silva²; Ana Cristina M. da Silva²; Valéria C. Fernandes^{1,3,4}.

¹Grupo de Pesquisa em Eletroquímica Energia e Materiais – GPEEM, Universidade Federal da Bahia (UFBA), Instituto de Química, Departamento de Físico-Química. Salvador, Bahia, Brasil.

²Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal da Bahia (UFBA). Salvador, Bahia, Brasil.

³Programa de Pós-Graduação em Energia e Ambiente (PGENAM), Universidade Federal da Bahia (UFBA).

⁴Programa de Pós-Graduação em Química (PGQUIM), Universidade Federal da Bahia (UFBA).

Palavras-Chave: eletrodeposição, grafeno, Acetato de propilamônio.

Introdução

Eletrodos impressos (EI) são sistemas eletroquímicos obtidos em um arranjo de eletrodos que possibilita a produção, em uma única etapa, de uma célula eletroquímica completa, e são conhecidos por terem uma economia no custo na sua produção (Da Silva, *et al*, 2020; Taleat, *et al*, 2014; Arduini, *et al*, 2015). Em geral os EI são produzidos em sua grande maioria pelo método de *screen printing*, ou seja, a partir da deposição, manual ou automatizada de uma tinta com características condutoras sobre um suporte inerte (Trojanowicz, *et al*, 2016). Esses sistemas alcançaram grande relevância, principalmente por serem descartáveis, não havendo necessidade de regeneração da sua superfície permitindo dessa forma, análises *in-situ*, tanto qualitativas quanto quantitativas, com extrema rapidez, sensibilidade e reprodutibilidade (Andreotti, *et al*, 2019).

Tintas condutoras são pigmentos compostos por substâncias orgânicas ou inorgânicas que, quando aplicadas a uma superfície sólida, convertem-se em uma camada fina como consequência da evaporação e reações químicas dos solventes presentes nestes com outras substâncias. Nesse sentido, e considerando como características desejáveis, boa condutividade, fácil aplicabilidade e aderência a superfícies sólidas, dentre os materiais mais estudados na fabricação de tintas condutoras destacam-se os materiais derivados do carbono. Os materiais carbonáceos apresentam inúmeras vantagens como: ampla janela de potenciais eletroquímicos, condutividade elétrica e térmica, estabilidade, entre outros (Andreotti, *et al*, 2019; Da Silva, *et al*, 2020; Sadeghi, *et al*, 2013). Dentre os materiais carbonáceos, o grafeno é um dos derivados de carbono mais importantes nas aplicações eletroquímicas devido à organização de seus átomos que lhe confere a característica de ser um bom condutor de corrente elétrica.

A eficiência desse tipo de sistema tem relação direta com a condutividade dos materiais empregados. Diversos aditivos e ligantes são atualmente utilizados para maximizar propriedades desse tipo de sistema, contudo, grande parte desses materiais adicionados às tintas são moleculares, tais como: ésteres, éteres, quinonas, resinas, derivados de petróleo etc. Segundo Liu *et al*. (2021), em sua grande maioria, esses compostos apresentam baixa condutividade, o que reduz a eficiência da tinta, bem como podem causar riscos à saúde humana. Neste sentido, a substituição por materiais de menor toxicidade é desejável e os líquidos iônicos (LIs) surgem como uma alternativa viável.

Os líquidos iônicos (LIs) são sais orgânicos, inorgânicos ou híbridos, gerados através da mistura de um ácido e uma base, que se apresentam líquidos em temperaturas próximas à 100 °C. Além disso, por apresentarem íons em sua composição, ao interagirem, proporcionam

uma boa condução de corrente elétrica (Costa, *et al*, 2021). Neste contexto, os LIs foram utilizados nesse trabalho como modificadores em uma tinta de grafeno comercial na produção de eletrodos sustentáveis (baseados na tecnologia dos eletrodos impressos).

Uma outra opção de modificação dos eletrodos impressos, é a modificação da sua superfície através da eletrodeposição de um metal. A eletrodeposição pode ser obtida a partir da aplicação de corrente ou potencial elétrico a um eletrodo, com a finalidade de reduzir um metal de interesse na superfície de um substrato (Santos, *et al*, 2017; Brett & Brett, 1996). A técnica de eletrodeposição possibilita a produção de materiais de diferentes tamanhos e formas geométricas tornando-os versáteis em relação a sua aplicabilidade. Ademais, modificando as condições experimentais, sejam elas: ajustes dos parâmetros de deposição ou a composição do eletrólito, é possível o controle da espessura e composição das camadas do eletrodepósito e este controle pode auxiliar na determinação da sua estrutura e adesão (Santos, *et al*, 2017). Assim sendo, este trabalho tem como objetivo a avaliação preliminar de eletrodos sustentáveis de PET (tereftalato de polietileno), baseados na tecnologia dos eletrodos impressos usando tinta de grafeno comercial modificada com líquidos iônico e eletrodepósito de Pt.

Material e Métodos

Síntese e caracterização do líquido iônico

O líquido iônico acetato de propilamônio ([PRA][Ac]) utilizado neste trabalho foi sintetizado utilizando a metodologia aplicada por Costa, *et al*, 2021, na qual trata-se de uma reação de neutralização com estequiometria 1:1 em mol seguindo o modelo ácido-base de Brønsted-Lowry. A caracterização estrutural do LI foi realizada por RMN ^1H . O LI foi diluído em clorofórmio deuterado e espectros de ^1H foram obtidos utilizando um espectrômetro Varian 500. Medidas de viscosidade foram realizadas com o auxílio de um viscosímetro (Anton Paar, SVM 3000) no intervalo de temperaturas de 293,15 K à 333,15 K.

Preparo da tinta, eletrodos e caracterização eletroquímica

O eletrodo impresso foi produzido utilizando PET como substrato devido ao custo reduzido e possibilidade de reciclagem. A placa de PET comercial (GLASSPACK[®], 1mm) foi cortada, lavada e após secagem foi lixada com lixa de granulometria 120, e posteriormente higienizada com água deionizada e álcool etílico 99%. A tinta foi preparada usando a metodologia apresentada no trabalho de Costa, *et al*, 2021, que consiste na preparação de uma mistura gravimétrica de 6 % m/m de LI para 94% m/m de tinta base. A tinta base utilizada nesse trabalho foi uma tinta comercial condutiva da Inktronica[®]. Utilizou-se um molde vazado de 0,33 cm² de área geométrica para delimitar a área dos eletrodos. A tinta modificada com LI foi então aplicada ao substrato utilizando o método “silk screen”.

A eletrodeposição de Pt sobre o eletrodo foi realizada utilizando-se a técnica de voltametria cíclica (VC). Anteriormente ao processo de eletrodeposição os eletrodos foram ativados durante 250 ciclos e com velocidade de varredura de potências de 0,5 V s⁻¹ em solução de H₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹ (eletrólito suporte). Para o processo de eletrodeposição utilizou-se uma solução contendo Pt 10⁻³ mol L⁻¹ em H₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹ em uma região de potenciais de -0,6 V à 1,0 V por 300 ciclos e velocidade de varredura de 0,5 V s⁻¹. As caracterizações eletroquímicas foram realizadas antes e após a eletrodeposição de Pt através de voltametrias cíclicas no eletrólito suporte na velocidade de 0,01 V s⁻¹ e região de potenciais de -0,4 V à 1,4 V. Em todos os experimentos eletroquímicos utilizou-se uma célula eletroquímica convencional para 3

eletrodos. Utilizou-se como eletrodo de trabalho os eletrodos de tinta de grafeno modificados ou não com LI e eletrodepósitos de Pt, eletrodo de referência de Ag/AgCl e o um eletrodo de platina como contra eletrodo. Todas as análises eletroquímicas foram obtidas com o auxílio de um potenciostato/galvanostato PGSTAT128N – Metrohm/Autolab. Todos as soluções foram preparadas com água Ultrapura.

Caracterização morfológica

A caracterização morfológica foi realizada através da Microscopia Eletrônica de varredura (MEV) antes e após a eletrodeposição de Pt com o auxílio de Microscopio eletrônico de Varredura JEOL JSM 6610LV.

Resultados e Discussão

A caracterização estrutural e a pureza de líquidos iônicos têm sido estimadas qualitativamente usando espectroscopia de RMN de ^1H em solventes deuterados (Damodaran, *et al*, 2022; Cassol, *et al*, 2006). O uso dessa técnica, no entanto, exige uma atenção extra na obtenção dos dados de RMN. Uma metodologia que pode ser utilizada, consiste no desvio relativo entre os valores exibidos nas integrais experimentais e teóricas, a fim de determinar a diferenciação na relação de integrais entre cátions e ânions, além de identificar picos não condizentes com a estrutura do LI sintetizado (de Medeiros, *et al*, 2024). A Figura 1 mostra o espectro de Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio (RMN ^1H) para o LI sintetizado em CDCl_3 .

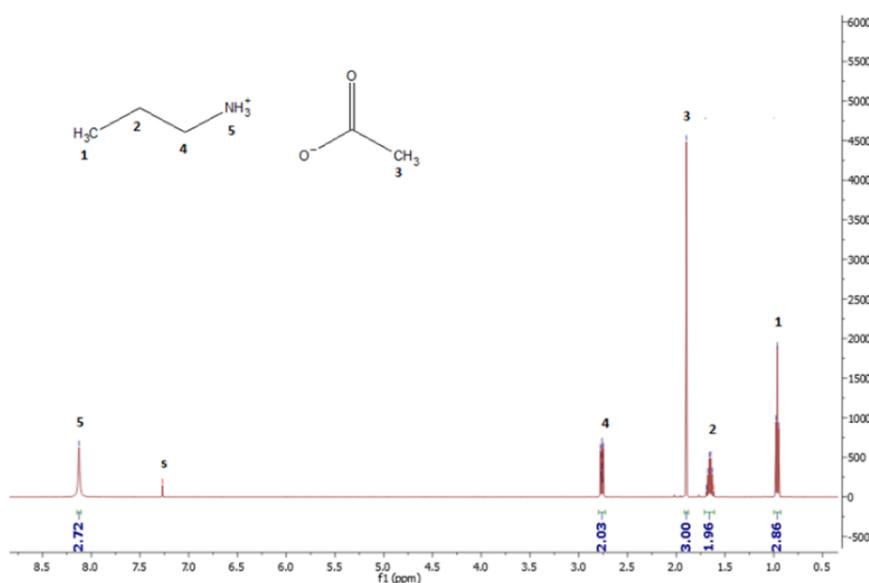


Figura 1. Espectro de RMN ^1H para o [PRA][Ac].

Na Figura 1 é possível observar os picos característicos dos deslocamentos químicos dos hidrogênios do LI sintetizado. A pureza relativa foi estimada utilizando a Equação 1.

$$\text{Pureza relativa} = (1 - (i-x)/x) \quad (1)$$

Em que: i é o valor experimental da integral, determinado através do software MestreNova®; e x é o valor teórico esperado, isto é, a área total dos picos que é proporcional a quantidade de

núcleos de hidrogênio presentes na estrutura do LI. O valor de pureza relativa estimado foi de 98,25 %.

Considerando que dentre as propriedades físico-químicas dos LIs que influenciam diretamente nas aplicações industriais está a viscosidade, esta propriedade foi avaliada em função da temperatura. O resultado obtido pode ser visualizado na Figura 2 e indica um comportamento do tipo newtoniano, onde a viscosidade diminui exponencialmente à medida que a temperatura aumenta. A depender da aplicação é desejável alta viscosidade (lubrificantes) ou baixa viscosidade (solventes verdes). Ademais, a viscosidade é uma propriedade importante dos líquidos iônicos que afeta suas propriedades eletroquímicas, incluindo condutividade, transporte de carga e difusão.

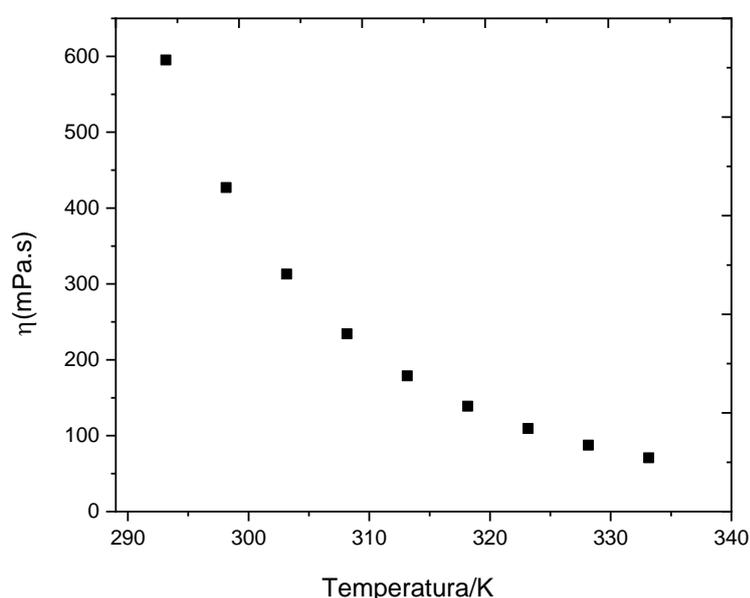
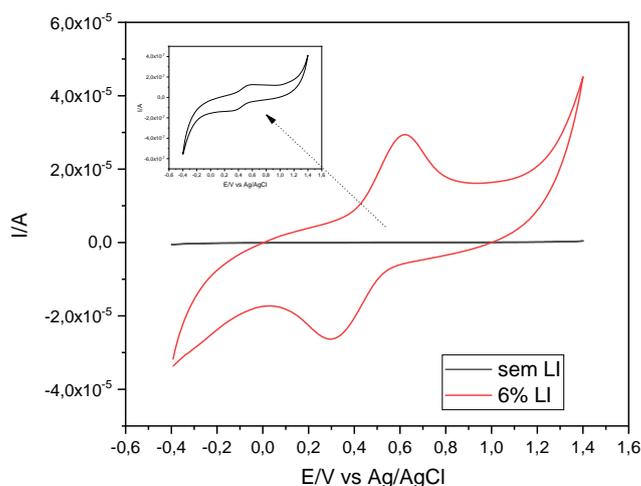
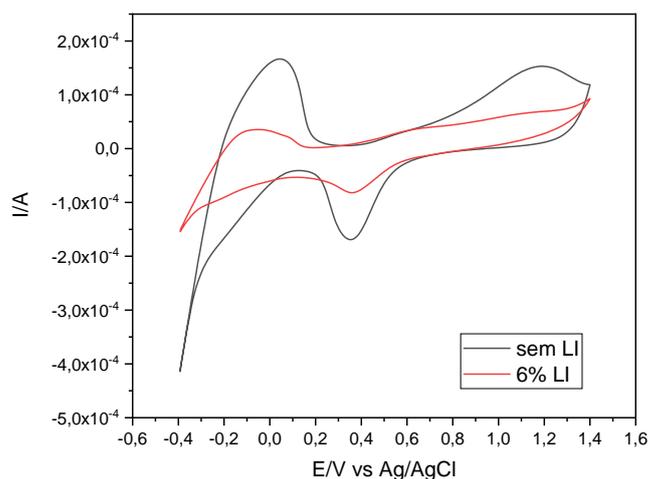


Figura 2. Gráfico de viscosidade em função da temperatura para o LI [PRA][Ac]. $p = 1\text{atm}$.

A Figura 3 apresenta os voltamogramas obtidos para os eletrodos impressos na presença e ausência do LI e antes e após a eletrodeposição de Pt.



(a)



(b)

Figura 3. Respostas voltamétricas obtidas em solução de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ para os eletrodos na ausência e presença de LI: (a) antes e (b) após o processo de eletrodeposição de Pt. $v = 0,01 \text{ V s}^{-1}$.

Na comparação das respostas eletroquímicas antes do processo de eletrodeposição (Figura 3a) observa-se um aumento bastante significativo das correntes associadas aos processos redox para o eletrodo modificado com LI na região de potenciais avaliada. Este comportamento indica que uma pequena porcentagem de LI (6%) como modificador de tinta de grafeno pode ter aumentado as características condutivas do eletrodo avaliado. Na Figura 3b podem ser observadas as respostas voltamétricas após o processo de eletrodeposição da Pt na ausência e na presença do LI. Analisando as respostas voltamétricas constata-se que o processo de eletrodeposição da Pt ocorreu sobre os eletrodos e apresenta um perfil de acordo com o esperado para uma resposta eletroquímica típica de Pt policristalina em soluções ácidas. Foi possível também identificar os picos associados aos processos de adsorção (Hads) e dessorção (Hdes) de hidrogênio e oxidação/redução de óxidos de Pt (PtOx) com melhor definição dos processos para o eletrodo na ausência de LI (Figura 3b – curva em preto). Outro aspecto importante, é que de acordo com o resultado apresentado na Figura 4a era esperado que após o

processo de eletrodeposição de Pt o aumento de corrente verificado na presença de LI se mantivesse. No entanto, quando se compara as curvas voltamétricas na presença e ausência de LI verificou-se uma diminuição das correntes associadas aos processos redox para o eletrodo que foi obtido com LI conforme pode ser visualizado na Figura 3b (curva vermelha). Apesar disso, os eletrodos na presença do LI são muito estáveis em comparação aos obtidos na ausência e acredita-se que possivelmente o LI esteja atuando como um *binder*.

A Figura 4 apresenta as caracterizações morfológicas dos eletrodos com e sem LI na composição da tinta e antes e após a eletrodeposição de platina.

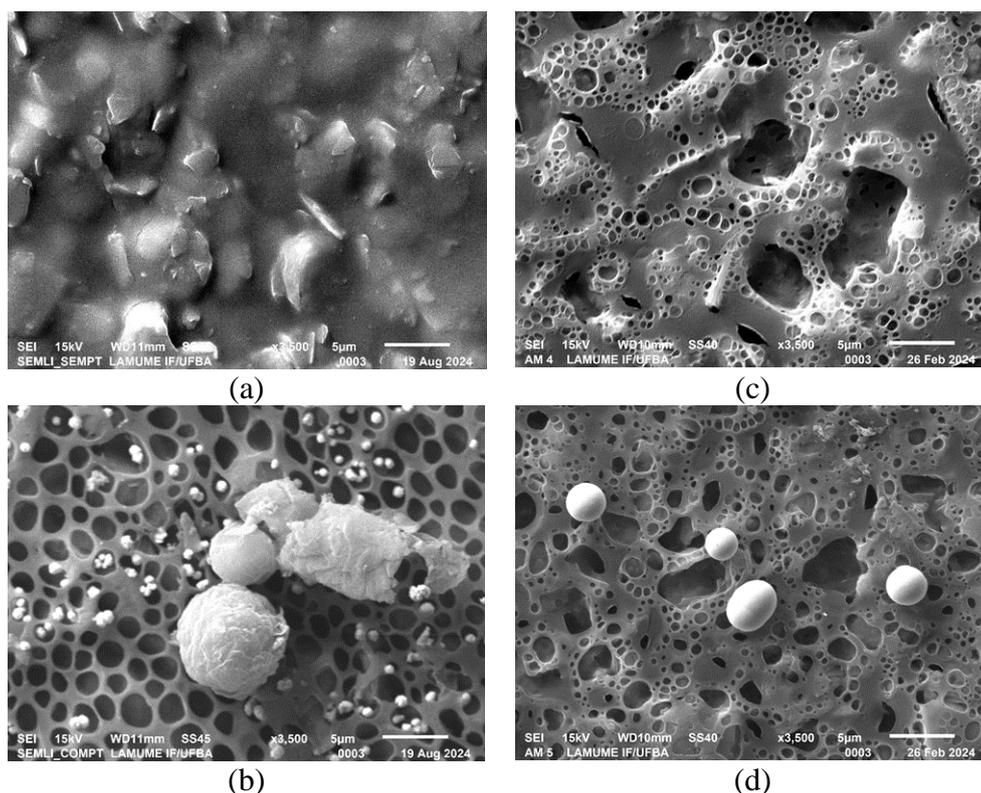


Figura 4. Microscopias dos eletrodos: antes (a e c) e após (b e d) o processo de eletrodeposição de Pt e na ausência (a e b) e presença de LI (c e d). Ampliação de 3.500 vezes.

Comparando as imagens obtidas nas Figuras 4a e 4c observa-se que a presença de LI na formulação da tinta provoca diferenças significativas na morfologia com o aparecimento de cavidades e porosidades. Essa diferença morfológica pode ser responsável pelo aumento expressivo nas correntes relacionadas aos processos redox quando se compara os resultados voltamétricos apresentados na Figura 3a, uma vez que a presença de porosidade pode aumentar a área eletroquimicamente ativa disponível. As investigações por MEV após o processo de eletrodeposição e na ausência de LI (Figura 4b) revelaram micrografias com quantidade e tamanho regulares de cavidades quando se compara com os resultados na presença de LI (Figura 4d). Adicionalmente é também verificado nas imagens das Figuras 4b e d a presença de eletrodos de Pt com morfologia do tipo globular. É importante destacar que os eletrodos de Pt na ausência de LI aparecem também no interior das cavidades, enquanto na presença do LI aparentemente os eletrodos de platina se encontram superficialmente.

Conclusões

O LI foi sintetizado com elevado grau de pureza e a eficiência da síntese pode ser verificada por Ressonância Magnética Nuclear (RMN ^1H). Os valores de viscosidade decaem exponencialmente com o aumento da temperatura e este comportamento já está descrito na literatura para outros líquidos iônicos. Os eletrodos foram obtidos de forma satisfatória na presença e ausência de LI e são muito estáveis eletroquimicamente. Os resultados apresentados também demonstraram que a presença de LI na formulação da tinta (fração de $\pm 6\%$ em massa) pode provocar um aumento significativo de corrente quando comparado ao eletrodo com a tinta de grafeno pura. No entanto, observou-se uma melhor definição de picos e correntes redox maiores após o processo de eletrodeposição para o eletrodo sem LI. Esse comportamento pode estar relacionado à atuação do LI como um *binder*. As análises de MEV indicaram que a presença de LI modifica a morfologia da camada carbonácea de forma significativa, uma vez que sua presença provoca a formação de poros e cavidades. Entretanto, na ausência de LI as cavidades são de tamanho mais regulares e os eletrodepósitos de Pt estão depositados na superfície e também no interior das cavidades. Este resultado pode explicar as diferenças observadas no comportamento eletroquímico quando se compara as respostas voltamétricas da Figura 3b. Os resultados apresentados são preliminares e outras análises estão sendo realizadas para elucidar a participação do LI nos diferentes eletrodos obtidos. Além disso, este trabalho tem se mostrado bastante promissor devido a versatilidade de utilização desse tipo de eletrodo, baixo custo do substrato e alta estabilidade.

Agradecimentos

Agradecemos a Universidade Federal da Bahia, a Financiadora de Estudos e Projetos (FINEP 0057/21 – USINA), CNPq (408927/2022-4 – Inova Grafeno) e FAPESB por todo financiamento e amparo.

Referências

- BRETT, C. M. A.; BRETT, A. M. O. *Electroquímica: Princípios, Métodos e Aplicações*, Coimbra, Livraria Almeida, 373-384, 1996.
- ANDREOTTI, I. A. A. *Desenvolvimento de sensores impressos e descartáveis para a detecção de compostos de importância Ambiental e biológica*. Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 10-50, 2019.
- DA SILVA, E. M. *Development of a composite electrode based on graphite and polycaprolactone for the determination of antihypertensive drugs*. *Microchemical Journal*, 1-2, 2020.
- TALEAT, Z.; KHOSHROO, A.; MAZLOUM-ARDAKANI, M. *Screen-printed electrodes for biosensing: A review*. *Microchimica Acta*, 865-891, 2014.
- ARDUINI, F. *Effective electrochemical sensor based on screen-printed electrodes modified with a carbon black-Au nanoparticles composite*. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 536-543, 2015.
- SADEGHI, S.; HEMMATI, M.; GARMROODI, A. *Preparation of Ag- Nanoparticles/Ionic-Liquid Modified Screen-Printed Electrode and Its Application in the Determination of Metronidazole*. *Electroanalysis*, 316-322, 2013.
- COSTA, F., PAIXÃO, F. S., ZIMMERMANN, A. S., DA SILVA, A. C. M., & MATTEDI, S. *Physical and chemical properties of binary mixtures of dibutylammonium-based ionic liquids and water*. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, 1-14, 2021.
- SANTOS, J. P. T. S. *Uso de ferramentas quimiométricas para a obtenção de eletrodepósitos de Pt/Ti para eletro-oxidação de etanol*. Universidade Federal da Bahia, Salvador – BA, 40-94, 2017.



LIU, L., SHEN, Z., ZHANG, X., & MA10, H. Highly conductive graphene/carbon black screen-printing inks for flexible electronics. *Journal of colloid and interface science*, 12-21, 2021.

TROJANOWICZ, M. Impact of nanotechnology on design of advanced screen-printed electrodes for different analytical applications. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, Elsevier, 22-47, 2016.

DAMODARAN, K. Recent advances in NMR spectroscopy of ionic liquids. *Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy*, Elsevier, 1-27, 2022.

STARK, A, BEHREND, P., BRAUN, O., MÜLLER, A., RANKE, J., ONDRUSCHKA, B., & JASTORFF, B. . Purity specification methods for ionic liquids. *Green Chemistry*, 1152-1161, 2008.

CASSOL, C. C., EBELING, G., FERRERA, B., & DUPONT, J. A simple and practical method for the preparation and purity determination of halide-free imidazolium ionic liquids. *Advanced Synthesis & Catalysis*, 243-248, 2006.

DE MEDEIROS, L. H., DE SOUSA, M. A., DA SILVA, E. E., DA COSTA, M. F., FEITOSA, F. X., COSTA, F., ... & DE SANT'ANA, H. B. Thermophysical Characterization of Protic Ionic Liquids: Density Measurements, Group Contribution Method, and PC-SAFT Modeling Application. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2024.