

Universidade do Estado do Rio de Janeiro

Centro de Tecnologia e Ciências Instituto de Química

Raphaela dos Santos Marçal

Desenvolvimento de eletrodos impressos em 3D para aplicação na Reação de Evolução de Oxigênio

> Rio de Janeiro 2024

Raphaela dos Santos Marçal

Desenvolvimento de eletrodos impressos em 3D para aplicação na Reação de Evolução de Oxigênio

Dissertação apresentada, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre, ao Programa de Pós-graduação em Química, da Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Área de concentração: Química Inorgânica.

Orientadora: Prof.^a Dra. Nakédia Maysa Freitas Carvalho Coorientadora: Dr^a. Ana Luisa Silva

> Rio de Janeiro 2024

CATALOGAÇÃO NA FONTE UERJ / REDE SIRIUS / BIBLIOTECA CTC/Q

M313 Marçal, Raphaela dos Santos.

Desenvolvimento de eletrodos impressos em 3D para aplicação na Reação de Evolução de Oxigênio. – 2024. 100 f.

Orientador (a): Nakédia Maysa Freitas Carvalho Coorientador (a): Ana Luisa Silva

Dissertação (Mestrado) – Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Instituto de Química.

1. Eletrodos – Teses. 2. Catalisadores – Teses. 3. Ferritas – Teses. 4. Níquel – Teses. I. Carvalho, Nakédia Maysa Freitas. II. Silva, Ana Luisa. III. Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Instituto de Química. IV. Título.

CDU 544.6.076.32

Autorizo, apenas para fins acadêmicos e científicos, a reprodução total ou parcial desta dissertação, desde que citada a fonte.

Ryparte in Je Tig Marco? Assinatura

<u>05107 ו 2024</u> Data Raphaela dos Santos Marçal

Desenvolvimento de eletrodos impressos em 3D para aplicação na Reação de Evolução de Oxigênio

Dissertação apresentada, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre, ao Programa de Pós-graduação em Química, da Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Área de concentração: Química Inorgânica.

Aprovada em 05 de abril de 2024.

Banca examinadora:

gov.br	Documento assinado dig NAKEDIA MAYSA FREITAS Data: 17/06/2024 23:34:3 Verifique em https://vali	gitalmente S CARVALHO 1-0300 dar.iti.gov.br	
Prof.ª Dr(a). Nakédia M Instituto de Química - U	laysa Freitas (JERJ gov.b	Documento Documento ANA LUISA S Data: 18/06/ Verifique en	(Orientadora) assinado digitalmente SILVA /2024 10:09:41-0300 n https://validar.iti.gov.br
Dr ^a . Ana Luisa Silva (Co Instituto de Química - U	oorientadora) ^{JERJ} gov.b	Documento a LILIAN FERRE Data: 20/06/2 Verifique em	issinado digitalmente IRA DE SENNA 1024 13:28:51-0300 https://validar.iti.gov.br
Prof. ^a Dr(a). Lílian Fern Instituto de Química - U	reira de Senna JERJ	L	
Prof. Dr. Júlio César M Universidade Federal F	artins da Silva luminense	i International	ocumento assinado digitalmente JLIO CESAR MARTINS DA SILVA ata: 21/06/2024 19:37:15-0300 erifique em https://validar.iti.gov.br
Prof. Dr. Rafael Macha Universidade Federal F	do Dornellas luminense	g <mark>ov.br</mark>	Documento assinado digitalmente RAFAEL MACHADO DORNELLAS Data: 25/06/2024 15:15:31-0300 Verifique em https://validar.iti.gov.br

Rio de Janeiro 2024

AGRADECIMENTOS

A Deus, por sua infinita misericórdia todos os dias, por ter me dado força e entendimento. A glória é Sua!

A minha família, minha rede de apoio, que me ajuda todos os dias para que eu consiga conquistar todos os meus objetivos. Amo vocês!

Ao meu companheiro, Renan, por ser meu braço direito e tornar essa caminhada mais leve. Te amo!

As minhas orientadoras, prof. Dra. Nakédia e Dra. Ana Luisa, pela oportunidade de trabalhar com elas, por me darem todo suporte necessário e me desafiarem e chegar cada vez mais longe. Muito obrigada!

A minha amiga Evelyn pela parceria em análises e disponibilidade em ajudar. Obrigada, amiga!

Ao meu gestor direto, Isaías, pela compreensão, liberação e apoio quando eu mais precisei. Obrigada, chefe!

Aos meus colegas de trabalho pela força e incentivo. Valeu, pessoal!

Aos colegas do GCAS, pelas conversas, risos e auxílios em todos os momentos. Vocês são incríveis!

Aos laboratórios parceiros por permitirem a realização de diversas análises primordiais para o projeto.

Por último, à UERJ, por ser a faculdade mais humana possível, por gerar cursos noturnos, possibilitando que trabalhadores possam estudar. Obrigada por me fazer voltar à academia!

O presente trabalho foi realizado com apoio das seguintes agências de fomento: CAPES, CNPq e FAPERJ.

Eu sou o sonho dos meus pais, que eram sonhos dos avós, que eram sonhos dos meus ancestrais. Vitória é o sonho dos olhares, que nos aguardam nos lares, crendo que na volta somos mais.

RESUMO

MARÇAL, R. S. **Desenvolvimento de eletrodos impressos em 3D para aplicação na Reação de Evolução de Oxigênio.** 2024. 99 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Instituto de Química, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2024.

Recentemente, houve um avanço significativo na busca por soluções ambientais para os impactos causados pelo uso de combustíveis fósseis como fonte primária de energia, o que tem levado a um aumento no interesse por tecnologias eficientes que possam converter e armazenar energia a partir de fontes renováveis, especialmente aquelas que usam a energia solar para imitar o processo natural de fotossíntese, resultando na produção de hidrogênio a partir da eletrólise da água. No entanto, devido à sua natureza desafiadora tanto cineticamente quanto termodinamicamente, esse processo de fotossíntese artificial precisa do uso de catalisadores estáveis para viabilizar as semirreações de evolução de hidrogênio (HER) e de evolução de oxigênio (OER) para geração de H₂ e O₂, respectivamente. Além disso, outro desafio é em relação aos sistemas eletroquímicos atuais, que são constituídos por eletrodos de alto custo, o que encarece a produção de hidrogênio em larga escala. Com isso, muitos estudos são realizados para obter materiais mais baratos e de fácil aquisição como alternativa eficiente para serem usados nesses sistemas. A impressão 3D se mostra uma excelente opção de ferramenta para a produção de eletrodos impressos condutivos, usando filamentos compósitos. Neste trabalho, realizou-se a modelagem e impressão de eletrodos via impressora 3D para aplicação na reação de oxidação da água, além da síntese e caracterização de ferrita de níquel, NiFe2O4, como eletrocatalisador, e a modificação da superfície dos eletrodos impressos com a NiFe₂O₄ sintetizada. Técnicas como Difração de Raios-X, Microscopia Eletrônica de Varredura e de Transmissão, estabilidade térmica e eletroquímica, foram utilizadas na caracterização dos materiais. O filamento compósito comercial utilizado no trabalho apresentou uma composição de 40% (m/m) de material carbonáceo. Os dados analíticos mostraram a necessidade de ativação dos eletrodos compósitos impressos, que se mostraram promissores para utilização em eletrocatálise. Os eletrodos ativados física/quimicamente apresentaram melhor desempenho em j = 10 mA cm⁻²: sobrepotencial (η) de 810 mV na OER em meio alcalino, e os menores valores de inclinação de Tafel. Entretanto, o eletrodo ativado quimicamente forneceu a menor resistência à transferência de cargas ($Rp = 115 \Omega$). Os eletrodos ativados fisicamente precisam ser estudados mais a fundo pois apesar da natureza capacitiva (Rp = 1,45 k Ω), seus resultados de OER apresentaram tendência inversa ($\eta = 570 \text{ mV}$).

Palavras-chave: eletrodos compósitos, ferrita de níquel, eletrocatalisador, reação de oxidação da água e impressão em 3D.

ABSTRACT

MARÇAL, R. S. Development of 3D printed electrodes for application in the Oxygen Evolution Reaction. 2024. 99 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Instituto de Química, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2024.

Recently, there has been significant progress in the search for environmental solutions to the impacts caused by the use of fossil fuels as a primary source of energy, which has led to an increase in interest in efficient technologies that can convert and store energy from renewable sources, especially those that use solar energy to mimic the natural process of photosynthesis, resulting in the production of hydrogen through water electrolysis. However, due to its challenging nature both kinetically and thermodynamically, this artificial photosynthesis process requires the use of stable catalysts to enable the hydrogen evolution (HER) and oxygen evolution (OER) half-reactions to generate H₂ and O₂, respectively. Furthermore, another challenge lies in the current electrochemical systems, which are made up of high-cost electrodes, thereby increasing the production costs of hydrogen on a large scale. As a result, many studies are being conducted to obtain cheaper and readily available materials as an efficient alternative for these systems. 3D printing has proven to be an excellent tool option for producing conductive printed electrodes, using composite filaments. In this work, electrode modeling and printing were carried out via 3D printer for application in the water oxidation reaction, in addition to the synthesis and characterization of nickel ferrite, NiFe₂O₄, as an electrocatalyst, and surface modification of the printed electrodes with the synthesized NiFe₂O₄. Techniques such as X-ray Diffraction, Scanning and Transmission Electron Microscopy, thermal stability and electrochemical analyses were performed to characterize the composite electrode and nickel ferrite. The commercial composite filament used in the work had a composition of 40% (m/m) of carbonaceous material. The data showed the need of activate the printed composite electrodes, which showed promise for use in electrocatalysis. The physically/chemically activated electrodes showed better performance at $i = 10 \text{ mA cm}^{-2}$: overpotential (n) of 810 mV in the OER in an alkaline medium, and the lowest Tafel slope values. Nevertheless, the chemically activated electrode provided the lowest resistance to charge transfer ($Rp = 115 \Omega$). Physically activated electrodes need to be further studied because despite their capacitive nature ($Rp = 1.45 \text{ k}\Omega$), their OER results showed an inverse trend ($\eta = 570 \text{ mV}$).

Keywords: composite electrodes, nickel ferrite, electrocatalyst, water oxidation reaction, 3D printing.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 -	Representação esquemática da eletrólise da água: reação de evolução de	
	oxigênio (anodo) e reação de evolução de H2 (catodo)	21
Figura 2 -	Mecanismos da reação de evolução de oxigênio	22
Figura 3 -	Catalisadores biológicos para OER	24
Figura 4 -	Esquema de funcionamento de uma impressora 3D por extrusão de	
	material	26
Figura 5 -	Formação de nanotubos de carbono a partir de uma folha de grafite	29
Figura 6 -	Fórmula estrutural do PLA (C ₃ H ₄ O ₂) _n	30
Figura 7 -	Esquema da estrutura cúbica de espinélio para ferrita de níquel - NiFe ₂ O ₄ .	32
Figura 8 -	Esquema da síntese do catalisador ferrita de níquel	35
Figura 9 -	Impressora 3D utilizada para impressão de eletrodos a partir de filamento	
	compósito	36
Figura 10 -	Filamento de PLA condutivo (Alfaohm)	37
Figura 11 -	Esquema simplificado do fluxo de trabalho de impressão 3D mostrando as	
	principais etapas para obtenção da peça impressa	38
Figura 12 -	Difratogramas da NiFe ₂ O ₄	48
Figura 13 -	Difratograma do eletrodo compósito impresso de PLA condutivo	49
Figura 14 -	Difratograma do filamento de PLA condutivo	50
Figura 15 -	Curvas TGA(a) e DTA(b) para o filamento compósito Alfaohm	51
Figura 16 -	Imagens de MEV de NiFe ₂ O ₄ em FTO e espectro de EDS	52
Figura 17 -	Imagens de MEV-FEG de NiFe2O4 no eletrodo de FTO	53
Figura 18 -	Imagens de MEV do eletrodo compósito impresso de PLA condutivo	
	Ei3D e Ei3DA	54
Figura 19 -	Imagens de MEV-FEG do eletrodo compósito impresso Ei3D e Ei3DA	56
Figura 20 -	Imagens de MEV-FEG do eletrodo compósito impresso Ei3D e Ei3DA	
	modificado com NiFe2O4	57
Figura 21 -	Mapas composicionais e espectro de EDS da NiFe2O4 no Ei3Dcat	58
Figura 22 -	Imagens de MO de eletrodos compósitos impressos, em ampliação de 40x	60
Figura 23 -	Imagens de LSCM de eletrodos compósitos impressos sem ativação, com	
	e sem modificação com NiFe ₂ O _{4.}	61

Figura 24 -	Imagens de LSCM de FTO modificado com NiFe2O462
Figura 25 -	Imagens de MET de nanopartículas do filamento Alfaohm
Figura 26 -	Imagens de HRTEM para determinação da distância interplanar referente
	ao plano 002 do material carbonáceo
Figura 27 -	Voltamograma cíclico do estudo de velocidade para o Ei3D em
	K ₃ [Fe(CN) ₆] 5,0 mmol L ⁻¹ e KCl 0,5 mol L ⁻¹ em janela de potencial de
	0,26V a 1,46V (RHE)
Figura 28 -	(a) Voltamograma cíclico do estudo de velocidade do Ei3DA em
	K ₃ [Fe(CN) ₆] 5,0 mmol L ⁻¹ e KCl 0,5 mol L ⁻¹ em janela de potencial de
	0,26V a 1,46V (RHE) e (b) Relação entre as correntes de pico anódica e
	catódica e a raiz quadrada da velocidade para este sistema
Figura 29 -	(a) Voltamograma cíclico do estudo de velocidade do eletrodo de ouro em
	$K_3[Fe(CN)_6]$ 5,0 mmol L ⁻¹ e KCl 0,5 mol L ⁻¹ em uma janela de potencial
	0,26V a 1,46V (RHE) e (b) Relação entre as correntes de pico anódica e
	catódica e a raiz quadrada da velocidade para este sistema
Figura 30 -	Voltamograma cíclico do estudo de velocidade dos eletrodos impressos
	em K ₃ [Fe(CN) ₆] 5,0 mmol L ⁻¹ e KCl 0,5 mol L ⁻¹ em uma janela de
	potencial de 0,26V a 1,46V (RHE)
Figura 31 -	Relação entre a correntes de pico anódica e a raiz quadrada da velocidade
	de eletrodos impressos
Figura 32 -	Voltamogramas cíclicos da caracterização eletroquímica da NiFe2O4 em
	meio alcalino (KOH 1 mol L^{-1}), na velocidade de 10 mV s ⁻¹
Figura 33 -	(a) Voltametria cíclica do filme de NiFe2O4 e Vulcan depositado no
	Ei3DA em diferentes velocidades de varredura de 5 a 100 mV s ⁻¹ . (b)
	Relação linear entre a corrente de carga e a velocidade de varredura
Figura 34 -	Voltamograma de varredura linear com as curvas da reação de oxidação
	da água normalizadas com a área geométrica dos eletrodos Ei3DQ, Ei3DF
	e Ei3DA modificados com RuO ₂
Figura 35 -	Voltamograma de varredura linear com as curvas da reação de oxidação
	da água normalizadas com a área eletroativa dos eletrodos Ei3DQ, Ei3DF
	e Ei3DA modificados com RuO ₂
Figura 36 -	Voltamograma de varredura linear com as curvas da reação de oxidação
	da água dos eletrodos FTO, Ei3DQ, Ei3DF e Ei3DA modificados com

	NiFe ₂ O ₄ /Vulcan e seus respectivos ensaios controle	82
Figura 37 -	Curvas de Tafel dos eletrodos impressos ativados modificados com	
	NiFe ₂ O ₄ e Vulcan e seus respectivos ensaios em branco determinadas em	
	diferentes estágios da OER	84
Figura 38 -	Espectroscopia de impedância eletroquímica dos eletrodos impressos	
	ativados sem modificação em 1 V	86

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 -	Propriedades do filamento Alfaohm	37
Tabela 2 -	Configuração de impressão sugerida ao utilizar o filamento Alfaohm	37
Tabela 3 -	Eletrodos compósitos impressos estudados neste trabalho	40
Tabela 4 -	Condições operacionais da análise de EDX	45
Tabela 5 -	Tabela de composição elementar para NiFe ₂ O ₄ em FTO	53
Tabela 6 -	Tabela elementar do Ei3D	55
Tabela 7 -	Tabela elementar do Ei3DA	55
Tabela 8 -	Proporção determinada experimentalmente de Fe e Ni na amostra de	
	NiFe ₂ O ₄	66
Tabela 9 -	Dados obtidos a partir do estudo de velocidade do Ei3DA em	
	K ₃ [Fe(CN) ₆] 5,0 mmol L ⁻¹ e KCl 0,5 mol L ⁻¹ em janela de potencial de	
	0,26V a 1,46V (RHE)	69
Tabela 10 -	Dados obtidos a partir do estudo de velocidade do eletrodo de ouro em	
	K ₃ [Fe(CN) ₆] 5,0 mmol L ⁻¹ e KCl 0,5 mol L ⁻¹ em janela de potencial de	
	0,26V a 1,46V (RHE)	71
Tabela 11 -	Área eletroativa dos eletrodos impressos	74
Tabela 12 -	Sobrepotenciais determinados na OER para cada tipo de eletrodo	82
Tabela 13 -	Parâmetros de impressão avaliados em impressora 3D de FFF	100

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

CAD	Projeto assistido por computador
CBPF	Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas
CNPEM	Centro Nacional de Pesquisa em Energia e Materiais
DRX	Difração de raios-X
ECSA	Área eletroativa do catalisador
EDS/EDX	Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios-X
EIE	Espectroscopia de Impedância Eletroquímica
Ei3D	Eletrodo compósito impresso em 3D sem tratamento
Ei3DA	Eletrodo compósito impresso em 3D ativado fisicamente e quimicamente
Ei3Dcat	Eletrodo compósito impresso em 3D sem tratamento modificado com catalisador
Ei3DAcat	Eletrodo compósito impresso em 3D ativado fisicamente e quimicamente
	modificado com catalisador
Ei3DF	Eletrodo compósito impresso em 3D ativado fisicamente
Ei3DFcat	Eletrodo compósito impresso em 3D ativado fisicamente modificado com catalisador
Ei3DQ	Eletrodo compósito impresso em 3D ativado quimicamente
Ei3DQcat	Eletrodo compósito impresso em 3D ativado quimicamente modificado com catalisador
FDM	Modelagem por Deposição Fundida
FFF	Fabricação por Filamento Fundido
FTO	Vidro condutor com filme de Óxido de Estanho dopado com Flúor
GCAS	Grupo de Catálise Ambiental e Sustentabilidade Energética
HER	Reação de evolução de hidrogênio
HRTEM	Microscopia Eletrônica de Transmissão de Alta Resolução
LESPA	Laboratório de Espectroanalítica Aplicada
LSCM	Microscopia Confocal a Laser
LNNANO	Laboratório Nacional de Nanotecnologia
MET	Microscopia Eletrônica de Transmissão
MEV-EDS	Microscopia Eletrônica de Varredura e Espectroscopia de Energia Dispersiva

	de Raios-X
MEV-FEG	Microscopia Eletrônica de Varredura de Alta Resolução
МО	Microscopia Óptica
NTC	Nanotubo de carbono
OER	Reação de evolução de oxigênio
PLA	Poli(ácido lático)
TGA	Análise Termogravimétrica
VC	Voltametria Cíclica
UERJ	Universidade do Estado do Rio de Janeiro
UFF	Universidade Federal Fluminense
3D	Tridimensional

SUMÁRIO

INTRODUÇÃO	16
1. OBJETIVOS	18
1.1. Objetivo Geral	18
1.2. Objetivos específicos	18
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	19
2.1. Fotossíntese artificial	19
2.2. Impressão 3D	24
2.3. Eletrodos compósitos	
2.4. Catalisadores	
3. METODOLOGIA	34
3.1. Materiais, reagentes e soluções	34
3.2. Síntese da ferrita de níquel	35
3.3. Modelagem e Prototipagem 3D	
3.3.1. Processos de ativação do eletrodo compósito impresso	
3.3.2. Modificação dos eletrodos compósitos impressos	41
3.4. Eletrodos comerciais utilizados para comparação aos prototipados	42
3.4.1. Obtenção dos filmes finos em eletrodos comerciais	42
3.5. Caracterização química	43
3.6. Caracterização eletroquímica	45
4. RESULTADOS	47
4.1. Caracterização química dos materiais	47
4.1.1. <u>Difração de Raios-X (DRX)</u>	47
4.1.2. <u>Análise Termogravimétrica (TGA)</u>	50
4.1.3. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV-EDS) e (MEV-FEG)	51
4.1.4. Microscopia Óptica (MO) e Microscopia Confocal a Laser (LSCM)	59
4.1.5. Microscopia Eletrônica de Transmissão	63
4.1.6. Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios-X	65
4.2. Caracterização eletroquímica	66
4.2.1. Estudo de Velocidade de Varredura	67
4.2.2. Cálculo da área eletroativa do eletrodo impresso	71

4.2.3. Caracterização eletroquímica da ferrita de níquel	
4.2.4. Determinação da área eletroativa do catalisador (ECSA)	77
4.2.5. <u>Reação de oxidação da água</u>	
4.2.6. <u>Curvas de Tafel</u>	
4.2.7. Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE)	
CONCLUSÃO	
PERSPECTIVAS FUTURAS	
REFERÊNCIAS	
APÊNDICE - Parâmetros de impressão avaliados em impressora 3D de FFF	

INTRODUÇÃO

Grande parte da demanda mundial de energia têm sido atendida por combustíveis fósseis fluidos, como petróleo e gás natural. Porém, acredita-se que esses combustíveis estejam completamente esgotados em aproximadamente cinquenta anos (Schäfer; Chatenet, 2018). Apesar de benéfico em um primeiro momento, devido à alta densidade energética desses combustíveis e a geração de empregos nesse setor, o uso de combustíveis fósseis resultou em prejuízos como problemas de saúde, associados à poluição atmosférica gerada com a queima dos hidrocarbonetos, e a geração dos gases de efeito estufa, que potencializam a degradação do meio ambiente e o aumento da temperatura terrestre (Kalair *et al.*, 2021).

Os impactos ambientais causados na queima dos combustíveis fósseis e o esgotamento dos recursos naturais concentram preocupações em toda parte do mundo, tornando como prioridade o desenvolvimento de fontes energéticas renováveis e sustentáveis, com planejamento completo e integrado a longo prazo para reduzir a emissão de CO₂ a zero, sendo necessários, para tal, combustíveis com baixo teor de carbono, como hidrogênio (Worku *et al.*, 2024). Para que o hidrogênio seja uma boa alternativa em substituição aos hidrocarbonetos como fonte de energia, ele deve ser produzido de forma sustentável, através dos chamados métodos de produção de hidrogênio verde. A eletrólise da água é uma das tecnologias mais usadas para a produção de hidrogênio limpo, pois permite a conversão de energia química em combustível verde (Bulakhe *et al.*, 2022). O termo "fonte de energia verde" pode ser atribuído à energia renovável, energia nuclear e energia derivada da recuperação: gás de aterro, recuperação de calor industrial (Dincer, 2012).

O processo de eletrólise da água é subdividido em duas reações: a reação de evolução de oxigênio (OER) e a reação de evolução de hidrogênio (HER), sendo a HER geralmente limitada pela OER, que é cineticamente lenta devido as suas barreiras cinéticas distintas, o que diminui a eficiência e escalabilidade da eletrólise, fazendo-se necessário o uso de um catalisador para minimizar o sobrepotencial da OER (Zhang; Wang, 2023). Um catalisador para realizar a eletrólise da água deve satisfazer dois requisitos básicos: ser altamente ativo, no qual um sobrepotencial mínimo consiga produzir alta densidade de corrente; e ter uma longa estabilidade (Wang *et al.*, 2016b). Os catalisadores mais usados na eletrólise da água são metais nobres como platina, rutênio e irídio, mas a escassez e o alto custo desses materiais impedem sua implementação em larga escala, o que gera um grande interesse em desenvolver catalisadores de baixo custo e provenientes de elementos abundantes na terra (Bulakhe *et al.*,

2022). Metais da primeira série de transição (por exemplo, ferro, cobalto, manganês e níquel) têm demonstrado serem promissores em substituição aos metais nobres, sendo usados como óxidos ou hidróxidos metálicos. Esses metais de transição são mais baratos, amplamente disponíveis, estáveis e insolúveis em eletrólitos alcalinos (Acharya *et al.*, 2019).

Algumas opções de eletrodos disponíveis para realizar a eletrólise da água são os eletrodos de ouro (Graf; Vonbun-Feldbauer; Koper, 2021), de platina (Vikraman *et al.*, 2021) e de carbono vítreo (Wu *et al.*, 2023). Porém, o alto custo destes materiais é um fator impeditivo para a ampla utilização de seus eletrodos na eletrólise da água, sendo necessário buscar opções mais acessíveis de materiais para fabricação de eletrodos para essa aplicação. Eletrodos compósitos são uma alternativa para a realização de análises eletroquímicas. As vantagens da utilização de compósitos na confecção de eletrodos incluem a facilidade de prepará-los e regenerar sua superfície, a possibilidade de usar vários tipos de solventes, o baixo custo de fabricação, a durabilidade e a possibilidade de inserir modificadores no *bulk* do eletrodo, não apenas na sua superfície, sendo esta última característica extremamente importante na eletrocatálise (Kirti *et al.*, 2021; Silva, 2018).

A impressão 3D é uma tecnologia que vem ganhando muito espaço em diversos segmentos pois evita desperdícios, além de possuir *softwares* de modelagem dos objetos de fácil utilização, em um processo de deposição de material camada por camada controlado digitalmente até que toda a peça seja produzida (Queiroz, 2020). Pode ser aplicada em diversas áreas da química, tais como a eletroquímica, na confecção de eletrodos e células eletroquímicas; sendo possível variar propriedades como rigidez, geometria, tamanho e porosidade ao se utilizar filamentos constituídos por materiais compósitos (Browne; Redondo; Pumera, 2020).

Neste trabalho, foram desenvolvidos eletrodos compósitos impressos modificados com catalisadores para aplicação na reação de oxidação da água, como alternativa de menor custo aos eletrodos disponíveis comercialmente. Atualmente, existem poucos trabalhos que aplicam a impressão 3D na OER, principalmente a partir da fabricação por filamento fundido (FFF). Por isso, percebeu-se a oportunidade de se desenvolver um sistema com eletrodos compósitos impressos, estudando-se formas de ativar o eletrodo e expor a fase condutora, e com a modificação com catalisador, minimizar o sobrepotencial da OER, que é a etapa limitante da eletrólise da água, fornecendo, assim, uma alternativa à produção de hidrogênio, como fonte de energia verde.

1. **OBJETIVOS**

1.1. Objetivo Geral

Modelar e imprimir eletrodos compósitos modificados com catalisadores para aplicação na reação de oxidação da água.

1.2. Objetivos específicos

 Produzir eletrodos compósitos impressos em impressora 3D a partir de um material compósito à base de carbono;

• Caracterizar o eletrodo impresso em 3D por técnicas analíticas, espectroscópicas, morfológicas e eletroquímicas: Difração de raios-X (DRX), Microscopia Eletrônica de Varredura e Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios-X (MEV-EDS), Microscopia Eletrônica de Varredura de Alta Resolução (MEV-FEG), Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET), Microscopia Óptica (MO), Microscopia Confocal a Laser (LSCM), Análise Termogravimétrica (TGA), Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE), Voltametria Cíclica (VC);

Sintetizar a ferrita de níquel (NiFe₂O₄), como catalisador para modificação dos eletrodos impressos, e caracterizá-la por técnicas analíticas, espectroscópicas, morfológicas e eletroquímicas: DRX, Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios-X (EDS/EDX), MEV-EDS, MEV-FEG, Microscopia Confocal a Laser (LSCM), EIE, VC;

• Utilizar o eletrodo compósito impresso modificado com a NiFe₂O₄ sintetizada e com óxido de rutênio (RuO₂), um catalisador de referência, na reação de oxidação da água, e comparar a eficiência com eletrodos comerciais.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Fotossíntese artificial

A expressiva utilização de combustíveis fósseis para geração de energia representa uma ameaça ambiental grave, pois o aumento das emissões de carbono com o crescimento da população e da industrialização tem acelerado as alterações climáticas, resultando em efeitos devastadores na natureza que tendem a ser mais acentuados com o passar dos anos. Estima-se que a demanda global de energia aumente em aproximadamente 50% em uma só geração, o que estimula a substituição de materiais derivados de combustíveis fósseis por materiais mais verdes e processos de fabricação mais sustentáveis (Ashraf *et al.*, 2023; Soon *et al.*, 2023). Fontes renováveis como a energia solar e a energia eólica são geralmente aproveitadas para a obtenção de energia limpa, sem a geração de CO₂. Porém, a completa substituição dos combustíveis fósseis pela energia elétrica renovável nem sempre é possível. Em alguns casos, a fonte energética precisa ser estocada para posterior utilização, como é o caso de períodos de baixa oferta eólica e de energia solar, que são eventos sazonais, mostrando a importância de se pensar no armazenamento de uma grande quantidade de combustível por longos períodos (Dau; Fujita; Sun, 2017).

O armazenamento químico (moléculas como hidrogênio, ou compostos à base de carbono, como metano, metanol) se apresenta como uma alternativa promissora, já que a estocagem de substâncias químicas permite longos períodos de armazenamento, com perdas irrelevantes se comparadas ao estoque de energia eletroquímica (baterias de Li-íon) (Formal *et al.*, 2015). Porém, deve-se observar que determinados processos de queima levarão à produção de poluentes, o que faz com que a produção de hidrogênio se torne um processo desejável quando ele for gerado de maneira limpa e sustentável, pois dependendo da formação e da forma como o carbono é emitido na produção, o hidrogênio pode ser cinza, azul ou verde. O hidrogênio azul é produzido da mesma forma que o hidrogênio cinza, obtidos a partir da reforma a vapor do gás natural, que gera hidrogênio e CO₂ como subproduto. Entretanto, na produção do hidrogênio azul, entre 60-65% do CO₂ produzido pode ser capturado no final do processo, fornecendo hidrogênio com menor quantidade de poluente (Esteves, 2022). O hidrogênio é chamado de verde quando não há emissão de carbono na sua produção, o que acontece somente quando ele é obtido a partir da eletrólise da água, que alimentada por

energias renováveis, como a energia solar ou eólica, permite que a produção de hidrogênio possa ser livre de carbono (Chen *et al.*, 2022).

A eletrólise da água para gerar hidrogênio e oxigênio foi primeiramente demonstrada em 1800, mas a produção de hidrogênio em escala comercial foi apenas desenvolvida nas décadas de 1920 e 1930. A eletrólise da água surge como uma técnica central para ajudar a implementar o hidrogênio como uma fonte energética necessária, pois é a rota mais promissora de conversão de eletricidade renovável em energia. Porém, sua aplicação se restringe a áreas com eletricidade barata ou que demandem hidrogênio de alta pureza, visto que os eletrolisadores comerciais possuem baixa eficiência e alto custo (Cropley; Norman, 2008; Schäfer; Chatenet, 2018).

Duas reações ocorrem na eletrólise da água, sendo a primeira, a reação de oxidação da água, onde ocorre a evolução do gás oxigênio (OER) no anodo; e a segunda, a reação de redução da água ou próton, onde ocorre a evolução do gás hidrogênio (HER) no catodo. As reações podem ser expressas de diferentes maneiras, de acordo com o meio eletrolítico.

A reação global que corresponde à reação de dissociação da água, com os respectivos potenciais padrão, é:

(3)

 $2H_2O_{(l)} \rightarrow 2H_{2(g)} + O_{2(g)}$ (1) $E^0 = -1,23 \text{ V}$

Em meio ácido, tem-se:

Anodo: $2H_2O_{(1)} \rightarrow O_{2(g)} + 4H^+_{(aq)} + 4e^-$ (2) $E^0 = -1,23 \text{ V}$

Catodo: $4H^+_{(aq)} + 4e^- \rightarrow 2H_{2(g)}$ $E^0 = 0 V$

Em meio básico, tem-se:

Anodo:

$$4OH^{-}_{(aq)} \rightarrow 2H_2O_{(1)} + O_{2(g)} + 4e^{-}$$
 (4)
 $E^0 = -0,40 V$
Catodo:
 $2H_2O_{(1)} + 2e^{-} \rightarrow H_{2(g)} + 2OH^{-}_{(aq)}$ (5)
 $E^0 = -0,83 V$

A célula eletrolítica onde ocorrem essas reações é representada na Figura 1.

Figura 1. Representação esquemática da eletrólise da água: reação de evolução de oxigênio (anodo) e reação de evolução de hidrogênio (catodo).



Fonte: Adaptado de "Efficient electrochemical water oxidation in neutral and near-neutral systems with a nanoscale silver-oxide catalyst". Joya, K. S. *et al*, 2016, Nanoscale, v. 8, n. 32, p. 15034. © 2016 The Royal Society of Chemistry.

Apesar do hidrogênio ser o produto mais valioso da eletrólise da água, a semirreação que ocorre no anodo, conduzindo à formação de oxigênio, tem despertado muito interesse. A reação de oxidação da água, iniciada eletrocataliticamente, contribui para a maior parte da sobretensão da célula devido à cinética lenta e ao alto sobrepotencial de ativação da semirreação anódica, que é muito maior do que o sobrepotencial da semirreação catódica, pois a rota de transferência de elétrons necessária para formar o O_2 na OER é muito mais complexa do que a rota de formação do H_2 na HER. Portanto, a reação global de eletrólise da água é limitada principalmente pela cinética lenta da OER no anodo (Formal *et al.*, 2015; Schäfer; Chatenet, 2018). Em meio ácido, a OER é uma reação que envolve a transferência de

4 prótons e 4 elétrons, ao mesmo tempo em que ocorre a formação da ligação O-O, passando pelos estados intermediários M-OH, M-O, e M-OOH, como pode ser visto na Figura 2. O potencial padrão da reação de oxidação da água neste caso é -1,23 V (2). Sendo o potencial padrão da reação de redução de hidrogênio igual a 0 V (3), o potencial mínimo requerido para que ocorra a eletrólise da água é -1,23 V (1), por isso, ela é desfavorável tanto cineticamente quanto termodinamicamente. Em meio alcalino, o OH⁻ é oxidado a O₂ (4), e como neste caso não é necessário quebrar a molécula de água para atingir os estados intermediários devido a presença dos íons OH⁻ em solução, a OER em meio alcalino é muito mais favorecida cineticamente (Bulakhe *et al.*, 2022; Ye *et al.*, 2019).



Figura 2. Mecanismos da reação de evolução de oxigênio.

Legenda: (A) meio ácido; (B) meio alcalino.

Fonte: Adaptado de "Recent advances in non-precious Ni-based promising catalysts for water splitting application". Bulakhe, S. *et al*, 2022, International Journal of Energy Research, v. 46, n. 13, p. 17832. © 2022 John Wiley & Sons Ltd.

Em uma célula eletrolítica que opere a pressão e temperatura constantes, a energia necessária para que a eletrólise da água aconteça será determinada pela variação de entalpia do processo, ΔH . Para que essa reação aconteça, parte da energia terá que ser elétrica. Essa parte de energia corresponde à variação da energia livre de Gibbs, ΔG . O restante corresponde à energia térmica (Q), que é igual ao produto entre a temperatura do processo (T) e a variação de entropia (ΔS). O termo T. ΔS está relacionado com o calor transferido na reação, e assim, a espontaneidade da reação é definida pelo ΔG . A eletrólise é um processo endotérmico ($\Delta H > 0$) e não-espontâneo ($\Delta G > 0$).

A relação entre essas grandezas termodinâmicas pode ser expressa pela equação (6):

$$\Delta G = \Delta H - Q = \Delta H - T \Delta S \qquad (6)$$

Em uma reação eletroquímica, partículas carregadas se movem através da interface eletrodo/eletrólito, e a carga líquida das partículas no eletrólito muda segundo um fator $\pm nF$,

sendo *n* o número de elétrons envolvidos na reação de oxirredução e *F*, a constante de Faraday (96485 C/mol). A mudança na energia eletrostática pode ser dada por $\pm nFE$, onde *E* se refere ao potencial da célula, que aparece na equação (7), expressando a energia livre de Gibbs total em reações eletroquímicas (Bagotskii, 2006).

$$\Delta G^0 = -nFE^0 \qquad (7)$$

O consumo de energia na eletrólise depende da temperatura e da pressão. A energia elétrica requerida na reação (ΔG) de eletrólise diminui conforme a temperatura aumenta, mas a demanda térmica T. ΔS aumenta. A demanda de energia elétrica (ΔG) aumenta conforme a pressão aumenta. Entretanto, ao contrário da demanda elétrica, a demanda térmica T. ΔS diminui à medida que a pressão aumenta (Ursúa; Gandía; Sanchis, 2012).

Para vencer essa barreira energética, têm-se buscado catalisadores capazes de diminuir o sobrepotencial gerado nos eletrodos, de forma a tornar a eletrólise da água um processo viável.

Como a demanda energética na reação de oxidação da água é superior à da redução, catalisadores para OER têm sido mais estudados. Entende-se que o desenvolvimento de um sistema que consiga realizar a OER a partir de eletrodos modificados com catalisadores, contribui para a geração de hidrogênio a partir da eletrólise da água.

Uma das reações que ocorre no processo de fotossíntese é a reação de oxidação da água. Um catalisador biológico encontrado em cianobactérias, algas e plantas superiores consegue fazer a "divisão da água" gerando prótons, elétrons e oxigênio, utilizando a luz solar (reação (2)) (Ye *et al.*, 2019). Esse mecanismo tem sido estudado na tentativa de se reproduzir a mesma reação, em um processo chamado de fotossíntese artificial.

A literatura reporta diversos estudos em que se busca moldar um catalisador artificial com estrutura e propriedades do catalisador biológico que atua no processo de fotossíntese, simulando o cluster de Mn₄CaO₄ em busca de produzir catalisadores eficientes para a fotossíntese artificial (Chen *et al.*, 2019, 2022a; Gerey *et al.*, 2016; Mukhopadhyay *et al.*, 2004; Yao *et al.*, 2021; Zhang; Wang, 2023), como aqueles apresentados na Figura 3. Em princípio, foi percebido que esses catalisadores eram instáveis, mas, com algumas adaptações em sua estrutura, foi possível melhorar a estabilidade e gerar um catalisador eficiente para a eletrólise da água, removendo facilmente prótons e elétrons de sua superfície e gerando O₂ (Chen *et al.*, 2017).

Figura 3. Catalisadores biológicos para OER



Legenda: (A) Um dos primeiros modelos de catalisadores biológicos artificiais desenvolvidos para a reação de evolução de oxigênio; (B) Estrutura recentemente obtida de catalisador biológico artificial para a reação de evolução de oxigênio.

Fonte: Reimpresso de "Natural and Artificial Mn 4 Ca Cluster for the Water Splitting Reaction". Chen, C. *et al*, 2017, ChemSusChem, v. 10, p. 4403. © 2017 Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim.

2.2. Impressão 3D

A impressão 3D é uma tecnologia que está ganhando cada vez mais destaque em diversos segmentos, que vão desde brinquedos, protótipos de residências e até mesmo alimentos. Alguns dos motivos que justificam essa crescente utilização é a facilidade de criação dos objetos nos *softwares* para modelagem e prototipagem em 3D, a rapidez no processo de impressão e a redução de desperdícios (Queiroz, 2020). Promete revolucionar muitas áreas dos processos de fabricação, justamente por modificar as relações atuais entre projeto, fabricação e operação dos dispositivos funcionais.

A impressão 3D é um método de fabricação de peças tridimensionais através da técnica de manufatura aditiva, ou seja, ela forma objetos usando um processo de deposição de material camada por camada controlado digitalmente (Stefano; Silva; Janegitz, 2022). Ao contrário da manufatura subtrativa, onde os objetos previamente desenvolvidos em 3D são obtidos através da remoção de material de um bloco, gerando quantidade de resíduo considerável, a manufatura aditiva é um processo no qual um filamento irá alimentar a impressora 3D e fornecer uma peça composta por este material, onde a quantidade de resíduo

gerada é mínima, já que a impressora utiliza basicamente o necessário para a impressão (Ambrosi; Pumera, 2016).

A extrusão de material é o modelo mais comum de manufatura aditiva, e isso se deve ao fato deste modelo ter sido o primeiro a passar pela queda de patente, no ano de 2009, quando a patente da modelagem por deposição fundida (FDM[®]) perdeu sua validade. No ano de 2014, a estereolitografia (SLA) também passou pela queda de patente. A perda da validade da patente diminuiu consideravelmente os preços das impressoras e, no caso da extrusão de material, o baixo custo dos materiais termoplásticos atrelado à queda de patente cinco anos antes fez com que a extrusão de material se tornasse mais difundida, apesar da SLA ser um modelo de impressão 3D mais antigo (Pitágora; Araújo, 2018).

A extrusão de material utiliza filamentos poliméricos como matéria-prima para confecção de peças impressas em 3D, onde o polímero termoplástico é aquecido ao passar pelo bico extrusor na temperatura de extrusão, com posterior deposição camada por camada na mesa da impressora. É possível otimizar o processo de extrusão de material determinandose as condições ideais de operação relativas a: espessura de camada, velocidade da impressão, temperatura de extrusão e temperatura da mesa de extrusão (Tonatto, 2017).

O processo de impressão em 3D de fabricação por filamento fundido (FFF) é representado na Figura 4. O filamento passa pela extrusora, onde o material passa do estado sólido para o fluídico, onde ele se conserva em um bloco aquecedor que está acoplado a um bico por onde o filamento fluídico sai. Ao tocar a superfície da mesa, que pode ser aquecida ou não, o filamento vai se resfriando e se solidifica, sendo depositado em camadas ao longo do plano X-Y-Z, formando o objeto. O movimento dos eixos X, Y e Z pode mudar de acordo com o fabricante da impressora de FFF, mas sempre seguirá o sistema de coordenadas cartesianas. Os movimentos podem ser realizados pela mesa impressora, de frente para trás, ou para cima e para baixo, ou então pela extrusora, através do eixo Z, de forma a permitir que novas camadas sejam depositadas sobre as camadas já existentes. Na superfície da plataforma, a peça se resfria e se solidifica, dando origem a um objeto 3D (Silva *et al.*, 2021b; Tyson; Hilton; Andreae, 2015).



Figura 4. Esquema de funcionamento de uma impressora 3D por extrusão de material

Fonte: Adaptado de Silva et al., 2021b.

O processo de fabricação de peças 3D inicia-se com o projeto em um *software* de modelagem 3D (Computer Aided Design - CAD) onde se desenvolve o objeto que se deseja imprimir, determinando as suas dimensões. Estes projetos podem ser salvos em vários tipos de formatos, sendo o formato STL, do inglês, *Standard Tessellation Language*, o mais utilizado por ser mais simples e menor. A segunda etapa consiste em configurar os parâmetros de impressão em um segundo *software*, que também será responsável pelo fatiamento da peça. O fatiamento consiste em literalmente fatiar uma peça em inúmeras camadas para que ela possa ser impressa. O arquivo deve ser salvo na extensão G-Code, que é o formato que a impressora reconhece. O G-Code é quem transmite as diretrizes do processo de impressão para a impressora. Suas informações são enviadas à impressora 3D via USB, micro SD ou um *software* de comando (Silva *et al.*, 2021a).

Um progresso considerável tem sido feito para demonstrar a utilidade da impressão 3D nas séries de reações químicas, já que a tecnologia de impressão 3D é muito eficiente para a obtenção de materiais e dispositivos detalhadamente estruturados, incluindo eletrodos e células de eletrólise. Quando esses materiais impressos são funcionalizados e compostos por micro-nano-estruturas, eles podem promover a transferência de elétrons e potencializar a atividade catalítica (Zhou *et al.*, 2023).

Grandes avanços têm sido alcançados na impressão 3D de metais e compósitos de uma diversidade de espécies químicas, desde metais pesados a materiais biológicos. Porém, mais recentemente, tem-se optado por utilizar materiais à base de polímeros na fabricação de objetos em 3D devido à facilidade de operação, boa biocompatibilidade e baixo custo, se comparados a metais e cerâmicas (Bian *et al.*, 2018; O'Neil *et al.*, 2019).

É particularmente interessante o desenvolvimento de plataformas para sistemas eletroquímicos (Richter *et al.*, 2019), principalmente porque a FDM permite a impressão em

uma única etapa, uso de materiais de baixo custo e, em alguns casos, material condutor pode ser incorporado à plataforma para aplicações em sensores e biossensores (Manzanares Palenzuela; Pumera, 2018). Através das publicações ao longo dos anos, percebe-se que a eletroquímica se beneficia da tecnologia de impressão 3D e seu uso no campo eletroquímico/eletroanalítico tem sido uma tendência na fabricação de diversos dispositivos eletroquímicos, como células eletroquímicas e eletrodos (Katic *et al.*, 2019; Pol *et al.*, 2019; Ponce de Leon *et al.*, 2014; Silva *et al.*, 2020; Tourneur *et al.*, 2023).

O desenvolvimento de materiais condutores para impressão 3D permite a construção de plataformas eletroquímicas totalmente integradas. O desafio tem sido o desenvolvimento e a caracterização de filamentos condutores compostos por material polimérico e condutor com melhor desempenho eletroquímico, o que tem levado os pesquisadores a revisar materiais condutores disponíveis comercialmente e suas aplicações, principalmente envolvendo PLA (Da Silveira *et al.*, 2021).

Do ponto de vista da eletroanálise, os resultados obtidos com eletrodos de trabalho impressos com filamentos plásticos condutores são relativamente pobres se comparados a outros substratos de carbono, como por exemplo, eletrodos tradicionais sólidos à base de carbono, como carbono vítreo. Assim, percebe-se a necessidade do desenvolvimento de estudos com o objetivo de melhorar a resposta eletroquímica de materiais compósitos em eletrodos impressos. Uma das maneiras de melhorar o desempenho destes eletrodos compósitos é modificá-los quimicamente, tornando-os mais reativos (Ambrosi; Pumera, 2018; Richter *et al.*, 2019).

A grande maioria dos sensores eletroquímicos impressos em 3D precisam ser prétratados antes de serem utilizados para que se retire o excesso de polímero, que dificulta a exposição da matriz condutora do metal e atrapalha o seu desempenho. Diferentes estratégias têm sido aplicadas nesse sentido, como polimento mecânico, imersão em solventes como DMF e DMSO, para remover o excesso de polímero tornando as estruturas condutivas mais disponíveis e tratamento eletroquímico, aumentando o número de defeitos estruturais na superfície do sensor (Cardoso *et al.*, 2020). Outra forma de tratamento pós-impressão para aumentar a condutividade dos eletrodos baseados em grafeno/PLA impressos em 3D é eletrodeposição de metais nos eletrodos impressos, como a eletrodeposição de ouro (Browne; Redondo; Pumera, 2020). De todos os métodos propostos, a ativação eletroquímica é a forma mais garantida de reprodutibilidade do material, visto que nos demais métodos, fatores como tempo de exposição ao solvente, ou não uniformidade no polimento, podem gerar superfícies heterogêneas.

2.3. Eletrodos compósitos

Eletrodos compósitos são compostos por pelo menos uma fase condutora e pelo menos uma fase isolante. Um dos modelos mais utilizados de eletrodos compósitos consiste em polímeros como fase isolante e uma das formas alotrópicas do carbono (grafite ou grafeno, mais especificamente) como fase condutora (Tallman; Petersen, 1990).

A fase isolante é composta por um material aglutinante, que tem como objetivo envolver as partículas da fase condutora, dispersando essas partículas de forma homogênea pelo compósito, fazendo com que a proporção isolante/condutor seja semelhante em qualquer ponto do eletrodo e tornando o compósito mais estável mecânica e quimicamente (Barbosa, 2018).

O compósito é gerado a partir de pelo menos dois materiais que possuem forma e composição química diferentes, e o resultado desta combinação apresenta características físicas, químicas e mecânicas distintas das substâncias originais (Silva *et al.*, 2010). Os materiais compósitos aparentam ser homogêneos macroscopicamente, mas verifica-se que são heterogêneos quando analisados microscopicamente (Furtado *et al.*, 2015).

Em comparação aos eletrodos com apenas uma fase condutora, como carbono vítreo, mercúrio, platina ou ouro, os eletrodos compósitos são mais leves e mais baratos do que os constituídos por metais nobres. Apresentam uma alta relação sinal/ruído (S/N), o que geralmente se reflete em uma melhora nos limites de detecção, que se tornam mais baixos (Tallman; Petersen, 1990). Dentre outras vantagens dos eletrodos compósitos, pode-se citar a possibilidade de se desenvolver eletrodos em diferentes formas e tamanhos, o que permite uma fácil adaptação em uma variedade de configurações de eletrodos, baixo custo de fabricação, fácil adição de modificadores químicos ao compósito, ampla faixa de aplicação, tanto de pH e potencial como em diferentes solventes, boa condutividade, estabilidade mecânica (Furtado *et al.*, 2015; Semaan *et al.*, 2008).

Uma característica muito importante dos eletrodos compósitos é a sua versatilidade, permitindo a incorporação de modificadores que melhorem sua seletividade e sensibilidade, não apenas em sua superfície, mas no bulk do eletrodo, seja por modificação química das fases condutora e isolante antes da formação do compósito ou com a inserção física desse modificador na matriz do compósito (Furtado *et al.*, 2015; Tallman; Petersen, 1990). O processo eletroquímico ocorre na interface eletrodo-solução, porém, modificações no bulk do

eletrodo afetam propriedades como condutividade eletrônica, dureza, estrutura de banda e absorção óptica (McCreery, 2008).

O carbono, em suas diferentes formas alotrópicas, é o material condutor mais utilizado na composição dos eletrodos compósitos. Os eletrodos usados nesse trabalho são formados por PLA, que é o poli(ácido lático), como material isolante (fase aglutinante), e nanotubo de carbono, como material condutor.

Nanotubos de carbono são arranjos de hexágonos de carbono que formam tubos muito pequenos, com diâmetros variando de alguns angstrons a dezenas de nanômetros, e comprimentos que chegam até vários centímetros. Há dois tipos de nanotubos de carbono: o de parede simples ou tubo de grafeno (NCPS), que é constituído apenas por uma camada de folha de grafeno e o de paredes múltiplas ou tubo de grafite (NCPM), que é constituído por mais uma camada (Dai; Mau, 2001).

A maior parte das propriedades dos nanotubos de carbono de paredes simples depende de seu diâmetro e ângulo quiral (Herbst; Macêdo; Rocco, 2004). Eles podem ser condutores ou semicondutores, dependendo da direção em que a folha de grafite é enrolada para formar o nanotubo. Os nanotubos de carbono de paredes múltiplas apresentam propriedades eletrônicas semelhantes aos de paredes simples devido ao fraco acoplamento dos tubos nos NCPM. Eles conseguem conduzir corrente por longas distâncias sem a necessidade de aquecimento (Baughman; Zakhidov; De Heer, 2002). Os NCPS representam os sistemas mais adequados em termos de facilidade na modelagem computacional; entretanto, a produção dos NCPM é mais facilitada, e tem menor custo (Herbst; Macêdo; Rocco, 2004). Um esquema de como ocorre o empacotamento de folhas de grafite gerando formas tubulares pode ser observado na Figura 5.



Figura 5. Formação de nanotubos de carbono a partir de uma folha de grafite.

Fonte: Acc. Chem. Res. 2002, 35, 12, 1063-1069.

O PLA é um biopolímero termoplástico formado a partir do ácido lático. Por se tratar de um polímero biodegradável e biocompatível, é empregado em aplicações médicas e industriais e desperta o interesse de pesquisadores e produtores, pois além de ser degradável, apresenta outras propriedades que o torna um forte concorrente aos plásticos de origem petroquímica, desde o seu estado amorfo ao cristalino (Serna; Rodríguez; Albán, 2003). Dependendo da sua aplicação, pode ser submetido a diferentes processos, como moldagem, extrusão, eletrofiação e impressão 3D, e assim, adquirir formas e tamanhos diversos (Bozó *et al.*, 2021). A fórmula estrutural do PLA, composto por carbono, oxigênio e hidrogênio, é representada na Figura 6.

Figura 6. Fórmula estrutural do PLA (C₃H₄O₂)_n



Fonte: A autora, 2024.

Eletrodos compósitos impressos em 3D são uma excelente alternativa em substituição aos eletrodos metálicos. A impressão de um material condutor incorporado em um polímero termoplástico por FFF custa significativamente menos do que a impressão 3D de um eletrodo puramente metálico por SLM (fusão seletiva a laser), inclusive devido ao valor da impressora, que é relativamente menor (Browne *et al.*, 2018). Em março de 2024, a impressora GTMax3D Core A2V2, modelo que foi usado neste trabalho, custava entre R\$ 4.700,00 e R\$ 5.130,00. O filamento compósito comercial Alfaohm, da marca FILOALFA®, custava R\$ 267,00. Como um rolo deste filamento pesa 150 g, seria possível imprimir 222 eletrodos compósitos. Um eletrodo comercial de carbono vítreo da marca Hydrocore custava em torno de R\$ 2.500,00. Uma placa de FTO custava R\$ 613,00, que após cortada, pode gerar até 300 eletrodos.

Existem pouquíssimos trabalhos reportados na literatura sobre eletrodos compósitos impressos em 3D modificados com catalisadores para aplicação na OER e na HER. Em um dos trabalhos encontrados, eletrodos compósitos impressos em 3D compostos por um filamento comercial de PLA condutivo foram aplicados na HER, e com o objetivo de melhorar a condutividade e a resposta eletroquímica, foi depositado um revestimento binário de níquel-cobre (Ni-Cu) em diferentes proporções molares (NixCux, NixCu2x e NixCu3x).

Foi observado que os eletrodos recobertos por maiores quantidades de cobre forneceram maiores densidades de corrente, ou seja, o eletrodo recoberto por NixCu3x apresentou maior atividade cinética devido ao aumento da quantidade de cobre no revestimento (Hüner; Demir; Kaya, 2022). Em outro estudo, um filamento de PLA/grafeno foi modificado com dois análogos do catalisador Azul da Prússia: Co₃[Co(CN)₆]₂ e Co₃[Fe(CN)₆]₂, sendo assim, impressos dois tipos de eletrodos compósitos modificados para serem usados na reação de oxidação da água. O eletrodo impresso modificado com Co₃[Co(CN)₆]₂ apresentou menor sobrepotencial na OER, o que significa que ele fornece melhor atividade eletrocatalítica nesta reação (Zambiazi *et al.*, 2020). A escassez de dados na área de impressão 3D por FFF atrelada à aplicação na OER despertou o interesse da pesquisa, buscando novas estratégias para o desenvolvimento de eletrodos a partir de materiais de baixo custo e fácil obtenção.

2.4. Catalisadores

Eletrocatalisadores à base de metais da primeira série de transição são altamente ativos e estáveis como, os compostos de níquel, cobalto e ferro, devido a características como alta abundância na terra, baixo custo, métodos de síntese relativamente fáceis, entre outros. Por isso, são uma boa alternativa frente aos catalisadores à base de metais nobres (Srinivas *et al.*, 2020).

O óxido de ferro possui várias propriedades atrativas, por exemplo: ser abundante, não ser tóxico, ser estável em ambiente aquoso, como também propriedades bioquímicas, magnéticas e catalíticas únicas, que permitem o uso em aplicações técnicas ou biomédicas específicas. As ferritas são de interesse particular devido ao desempenho apresentado em dispositivos biomédicos e magnéticos, baterias recarregáveis, sensores, catálise e tratamento de água (Achola *et al.*, 2022). Ferritas são estruturas do tipo espinélio contendo Fe, que possuem fórmula molecular MFe₂O₄ e são promissores catalisadores para a OER (Darr *et al.*, 2017). Na estrutura do espinélio normal, o Fe₃O₄, magnetita, possui um íon Fe(II) no sítio tetraédrico e dois íons Fe(III) no sítios octaédricos. Nas ferritas MFe₂O₄, o íon metálico M está no estado de oxidação +2 no sítio tetraédrico, e o Fe no estado de oxidação +3 nos sítios octaédricos (Figura 7). Nos espinélios invertidos, o íon Fe(II) ocupa o sítio octaédrico e os íons Fe(III) estão distribuídos entre os sítios octaédricos e tetraédricos.



Figura 7. Esquema da estrutura cúbica de espinélio para ferrita de níquel - NiFe₂O₄.

Fonte: The Materials Project, 2022

O óxido de ferro apresenta efeito catalítico na OER, mas efeitos sinérgicos são observados quando o ferro é combinado com outros metais, como por exemplo, a diminuição do sobrepotencial de um eletrodo de óxido de níquel com a adição de ferro, promovendo fortemente a OER. A ferrita de cobalto (CoFe₂O₄) também é um forte candidato à catalisador de OER, que assim como a ferrita de níquel (NiFe₂O₄), apresentou atividade catalítica superior à do MnFe₂O₄ para a OER (Avcl; Sementa; Fortunelli, 2022). Hidróxidos à base de metais de transição, como os hidróxidos bimetálicos ferro-níquel, também têm sido muito estudados como catalisadores da OER, uma vez que demonstraram melhorar consideravelmente a cinética lenta da OER em sistemas alcalinos (Acharya *et al.*, 2022), enquanto nanocompósitos à base de Ni-Fe têm se mostrado fortes candidatos para a OER e uma ampla variedade de proporções de metais, formas, tamanhos e suportes de catalisadores têm sido relatados (Costa Bassetto *et al.*, 2019).

A literatura dispõe de diversos trabalhos sobre o desenvolvimento de catalisadores para a OER. Em uma revisão sobre impressão 3D para aplicação em eletroquímica, Browne, Redondo e Pumera (2020) defendem que os óxidos de rutênio e irídio (RuO₂ e IrO₂, respectivamente) são os melhores catalisadores para a OER descritos até então, pois apresentam sobrepotenciais em torno de 300 mV a 10 mA cm⁻². Em contrapartida, Costa Bassetto *et al.* (2019) afirmam que grandes esforços têm sido feitos tanto para diminuir a quantidade de catalisador usado na OER quanto para substituir irídio e rutênio por materiais mais abundantes, como níquel, cobalto, ferro e suas ligas. O Co₃O₄ é um bom exemplo, pois pesquisas recentes o apontam como um material anódico bem atraente, já que além de sua alta

atividade para a OER, ele apresenta resistência à corrosão em eletrólitos alcalinos (Wang *et al.*, 2016b). Song e Hu (2014) desenvolveram nanoplacas ultrafinas sintéticas de hidróxidos de dupla camada de cobalto-manganês (CoMn LDH) para aplicação na OER, e este catalisador CoMn LDH apresentou atividade catalítica superior aos óxidos de Co e Mn e até mesmo às nanopartículas de IrO₂.

Na literatura científica, é possível encontrar um grande número de artigos sobre novos catalisadores para a OER, principalmente catalisadores à base de metais da primeira série de transição, por motivos já relatados anteriormente, como a necessidade de substituição dos metais nobres por materiais mais abundantes e mais baratos. Porém, esses catalisadores ainda são muito aplicados a eletrodos comerciais, principalmente carbono vítreo e FTO (Bai et al., 2022; Li; Giordano, 2023; Srinivas et al., 2020; Wang et al., 2016a; Yang et al., 2023). Considerando a disponibilidade dos materiais envolvidos na produção de eletrodos comerciais e também dos catalisadores aplicados na OER, percebeu-se a necessidade de se estudar maneiras financeiramente viáveis e ambientalmente amigáveis de se produzir os insumos utilizados na reação de oxidação da água. Eletrodos compósitos impressos em 3D são bastante aplicados na eletroquímica (Browne et al., 2018; Da Silveira et al., 2021; Hussain et al., 2023), porém, são raros os trabalhos que associam esses materiais à OER (Ying; Browne; Pumera, 2020; Zambiazi et al., 2020). Nesse cenário, buscando-se uma alternativa em substituição aos eletrodos comerciais e aos catalisadores comumente empregados na OER, a impressão 3D por FFF surge como uma possibilidade por ser uma técnica de baixo custo, fácil manipulação e rápida obtenção dos produtos. Neste trabalho, foi utilizado um filamento comercial de PLA e material carbonáceo, um material biodegradável, o que torna a técnica sustentável. Como é necessário de catalisador para a OER ocorrer, foi sintetizada a NiFe₂O₄, um óxido bimetálico composto por metais da primeira série de transição. Os resultados foram comparados aos de eletrodos comerciais e um catalisador de referência, RuO₂, verificando a viabilidade e eficiência desse sistema.

3. METODOLOGIA

Os reagentes químicos utilizados na síntese da ferrita de níquel estão classificados como grau PA (para análise) e não passaram por nenhum processo de purificação adicional.

A água deionizada utilizada na solubilização dos reagentes é produzida pelo próprio laboratório.

3.1. Materiais, reagentes e soluções

Na síntese do catalisador NiFe₂O₄, foram usados Ni(NO₃)₂·6H₂O - nitrato de níquel(II) hexahidratado (peso molecular: 290,79 g/mol, pureza: \geq 97,0%, marca: Sigma Aldrich); Fe(NO₃)₃·9H₂O - nitrato de ferro(III) nonahidratado (peso molecular: 404,00 g/mol, pureza: \geq 98%, marca: Sigma Aldrich) e ácido cítrico (peso molecular: 192,12 g/mol, pureza: \geq 99,5%, marca: Merck).

Para a impressão dos eletrodos, foi utilizado o filamento compósito à base de nanotubo de carbono e poli(ácido lático) (PLA) – Alfaohm (Marca: FILOALFA®).

Na ativação dos eletrodos compósitos impressos, foram usados dimetilformamida (peso molecular: 73,09 g/mol, pureza: 99,8%, marca: J. T. Baker) e álcool etílico absoluto (peso molecular: 46,07 g/mol, pureza: 99,5%, marca: Dinâmica).

Na caracterização eletroquímica e aplicação dos eletrodos compósitos impressos, foram utilizados KOH - hidróxido de potássio (peso molecular: 56,11 g/mol, pureza: 90%, marca: Sigma Aldrich), hexacianoferrato(III) de potássio (peso molecular: 329,25 g/mol, pureza: \geq 99,0%, marca: Merck), KCl - cloreto de potássio (peso molecular: 74,56 g/mol, marca: Sigma Aldrich), VULCAN® XC72 - negro de fumo (peso molecular: 12,01 g/mol, marca: Cabot), RuO₂ - óxido de rutênio (peso molecular: 133,07 g/mol, pureza: 99,9%, marca: Sigma Aldrich).

3.2. Síntese da ferrita de níquel

A ferrita de níquel foi sintetizada a partir de um método sol-gel, proposto por ISLAM et al., 2017. De acordo com a metodologia escolhida, nitrato de níquel(II) hexahidratado e nitrato de ferro(III) nonahidratado foram dissolvidos em água destilada e, posteriormente, foi adicionado ácido cítrico a esta solução, segundo uma proporção molar de 3:1 de ácido cítrico: cátions totais, sob agitação por 1 h a 25 °C. As soluções foram mantidas a 70 °C em placa de aquecimento com agitação constante até que fossem obtidos géis amorfos. Esta etapa se caracteriza por reações de hidrólise simples e de condensação. O processo de secagem é crucial na obtenção do produto final. Segundo a metodologia proposta, os géis seriam secos a 120 °C por 12 h em estufa a vácuo. Entretanto, como o laboratório não dispõe de estufa à vácuo, a secagem à 120 °C foi feita em mufla. Após a secagem, os géis passaram por uma moagem com almofariz e pistilo, e o pó resultante foi calcinado a 600 °C por 12 h para obtenção da fase cristalina pura de ferrita de níquel. A Figura 8 apresenta um esquema das etapas da síntese do catalisador ferrita de níquel, conforme realizada no laboratório.





Fonte: A autora, 2024
A síntese da ferrita de níquel forneceu 94% de rendimento e cerca de 0,4 g de material, o que foi suficiente para condução dos testes de caracterização do catalisador e modificação tanto dos eletrodos compósitos impressos quanto do eletrodo comercial utilizado, FTO.

3.3. Modelagem e Prototipagem 3D

O *software* de modelagem usado foi o Tinkercad[®], que é um *software* desenvolvido para modelagem de peças em 3D. Para o fatiamento das peças modeladas, utilizou-se a plataforma Repetier Host, desenvolvida pela Hot-World GmbH & Co. KG e licenciada pela Apache License, onde está hospedado os *softwares* Slicer (3D Slicer), o Ultimaker Cura, desenvolvido e licenciado pela Ultimaker e o Simplify 3D, *software* utilizado neste trabalho, desenvolvido e licenciado pela Simplify 3D Co.

A maioria dos *softwares* utilizados possui licenças educacionais adquiridas de forma gratuita, com exceção do Simplify 3D que foi adquirido pela orientadora dessa dissertação de forma particular. A impressão foi realizada em impressora da marca GTMax3D modelo Core A2V2 (Figura 9) com 220 cm³ de volume de impressão, localizada no Laboratório de Materiais Inorgânicos para Aplicações Ambientais e Energia Renovável (lab. 314) do Instituto de Química da UERJ.

Figura 9. Impressora 3D utilizada para impressão de eletrodos a partir de filamento compósito.



Fonte: Adaptado de GTMax3D, 2023.

Os eletrodos foram impressos a partir do filamento comercial Alfaohm (Figura 10).

Figura 10. Filamento de PLA condutivo (Alfaohm).



Fonte: Adaptado de Filoalfa, 2023.

Segundo o fabricante, trata-se de um filamento compósito cujo material base é constituído por poli(ácido lático) e nanotubos de carbono. A partir dessa informação, a fase condutora do eletrodo foi considerada como material carbonáceo. A ficha técnica deste material (Filoalfa, 2019) apresenta algumas de suas propriedades, segundo a tabela 1.

Propriedades	Valor
Densidade	$1,35 \text{ g.cm}^{-3}$
Alongamento na ruptura	12,00%
Resistência à ruptura	25 MPA
	15 ohm (ao longo da camada);
Resistencia eletrica da superficie	20 ohm (perpendicular as camadas)
Diâmetro	1 75mm
	1,7,511111

Tabela 1. Propriedades do filamento Alfaohm.

Fonte: Filoalfa, 2019.

A ficha técnica também sugere uma configuração de impressão, descrita na tabela 2.

Tabela 2. Configuração de impressão sugerida ao utilizar o filamento Alfaohm.

Configuração de impressão sugerida				
Temperatura da mesa de impressão	0-50°C			
Temperatura do bico da extrusora	190-210°C			
Velocidade de impressão	10-50mm/s			

Fonte: Filoalfa, 2019.

A Figura 11 apresenta um esquema simplificado do fluxo de trabalho para a obtenção de uma peça impressa em uma impressora 3D, desde a etapa de modelagem até a sua impressão.

Figura 11. Esquema simplificado do fluxo de trabalho de impressão 3D mostrando as principais etapas para obtenção da peça impressa.



Fonte: A autora, 2024.

No software Tinkercad, foram determinadas as dimensões do eletrodo:

- Na parte quadrada: 1 cm x 1 cm x 0,2 cm;
- Na parte retangular: 2 cm x 0,3 cm x 0,2 cm.

As dimensões foram escolhidas de forma que, na parte quadrada, a área modificada com catalisador tivesse 1 cm². Já a parte retangular, referente ao contato elétrico, foi projetada para ter 2 cm, que seria a altura necessária para o eletrodo chegar ao eletrólito, de forma que apenas a parte quadrada ficasse submersa.

O arquivo foi salvo no formato .STL, e em seguida, com o auxílio do *software* Simplify 3D, foi feito o fatiamento da peça e foram ajustados os parâmetros de impressão, como: diâmetro do bico da extrusora: 0,60 mm; altura da camada primária (espessura da linha): 0,1000 mm; porcentagem de preenchimento da peça: 100%; temperatura da mesa de impressão: 60 °C; temperatura do bico da extrusora: 210 °C; velocidade de impressão: 60 mm/s. Os parâmetros foram determinados experimentalmente, a partir de um estudo feito para determinação das melhores condições de impressão de eletrodos termoplásticos. Os resultados obtidos no estudo estão dispostos no Apêndice A.

Feitos os ajustes, o código .STL foi convertido em código G-Code e o arquivo foi salvo em um Micro SD, que permitiu a transferência das informações para a impressora GTMax3D Core A2V2.

A impressão de um único eletrodo gastou cerca de 7 minutos. Optou-se pela impressão simultânea de 16 eletrodos, que levou em torno de 1 h. Portanto, houve ganho de tempo de trabalho ao se imprimir vários eletrodos ao mesmo tempo.

Foi produzido um total de 120 eletrodos, considerando uma parte destinada à caracterização do material e uma parte destinada à aplicação destes na reação de oxidação da água.

3.3.1. Processos de ativação do eletrodo compósito impresso

Com o intuito de melhorar a capacidade de detecção eletroquímica, várias técnicas de ativação de eletrodos à base de carbono foram desenvolvidas há algumas décadas, como polimento mecânico, tratamento químico, plasma de O_2 ou tratamento a laser e pré-tratamento eletroquímico (Li *et al.*, 2019).

Após a impressão, os eletrodos compósitos passaram por etapas de ativação. O estudo foi realizado em 3 condições de ativação: ativação física, ativação química e ativação física e química.

A ativação física (ou mecânica) foi realizada a partir do lixamento da superfície dos eletrodos. A condição escolhida para a ativação mecânica foi o tratamento com a lixa 1200 mm, que fornece um lixamento mais brando, necessário para expor ainda mais as áreas condutoras do compósito. Como o eletrodo proposto apresenta espessura de 2 mm, bem fina, julgou-se prudente o lixamento nessa condição menos agressiva.

A ativação química, ou ativação com solventes, foi conduzida com a imersão dos eletrodos em dimetilformamida por dez minutos, seguido de lavagem com álcool etílico absoluto e posterior secagem ao ar durante 24 horas (Rewatkar; Goel, 2020). A ativação química proporciona uma melhoria efetiva na condutividade dos eletrodos devido à fragmentação física do polímero, que aumenta a disponibilidade do material condutor à base de carbono em todo o eletrodo (Browne; Redondo; Pumera, 2020).

A ativação física e química consistiu em realizar os dois métodos de ativação em sequência, iniciando-se pela ativação física e finalizando-se pela ativação química.

No término das ativações, os eletrodos foram lavados em água deionizada e secos em argônio. Após a ativação, os eletrodos foram submetidos aos testes de caracterização e aplicação. Como modificador dos eletrodos, foi utilizado o catalisador ferrita de níquel potencializado com VULCAN® XC72 (negro de fumo), numa proporção 1:1 de cada material. Foram feitos ensaios em branco contendo apenas o negro de fumo, para verificar qualquer interferência deste material na corrente determinada.

As caracterizações químicas foram feitas em eletrodos impressos sem tratamento (Ei3D), eletrodos impressos sem tratamento modificados com catalisador (Ei3Dcat), eletrodos impressos ativados fisicamente e quimicamente (Ei3DA) e eletrodos impressos ativados fisicamente e quimicamente modificados com catalisador (Ei3DAcat), e nessa etapa, a modificação dos eletrodos foi feita com o catalisador NiFe₂O₄, pois necessitava-se avaliar o perfil da superfície do eletrodo com a adição do catalisador sintetizado. Já os testes eletroquímicos foram feitos em eletrodos impressos sem tratamento (Ei3D), eletrodos impressos ativados fisicamente e quimicamente (Ei3DA), eletrodos impressos ativados fisicamente e quimicamente (Ei3DA), eletrodos impressos ativados fisicamente modificados com catalisador (Ei3DFcat), eletrodos impressos ativados fisicamente modificados com catalisador (Ei3DQcat) e eletrodos impressos ativados fisicamente modificados com catalisador (Ei3DAcat), e nessa etapa, foram utilizados dois catalisadores: alguns eletrodos foram modificados com a mistura NiFe₂O₄/VULCAN® XC72; e outros eletrodos foram modificados com o catalisador cada tipo de eletrodo estudado está descrito na tabela 3.

Tipos de	Decorição	Catalisadores		
eletrodos	Descrição	Carac. Química	Carac. Eletroquímica	
E3D	Ei3D eletrodos impressos sem tratamento		N/A	
Ei3Dcat	i3Dcat eletrodos impressos sem tratamento modificados com catalisador		N/A	
E3DA	EBDA eletrodos impressos ativados fisicamente e quimicamente		N/A	
E3DAcat	eletrodos impressos ativados fisicamente e quimicamente modificados com catalisador	NiFe ₂ O ₄	NiFe ₂ O ₄ /Vulcan e RuO ₂	
Ei3DFcat	eletrodos impressos ativados fisicamente, modificados com catalisador	N/A	NiFe ₂ O ₄ /Vulcan e RuO ₂	
Ei3DQcat	eletrodos impressos ativados quimicamente, modificados com catalisador	N/A	NiFe ₂ O ₄ /Vulcan e RuO ₂	

Tabela 3. Eletrodos compósitos impressos estudados neste trabalho.

Fonte: A autora, 2024.

A modificação dos eletrodos foi feita a partir do gotejamento de uma suspensão contendo o catalisador. Para este estudo, foi fixada a carga de catalisador depositado de 0,8 mg/cm², valor escolhido de acordo com a recomendação da literatura (McCrory *et al.*, 2013), sendo a área geométrica da face que será modificada do eletrodo compósito impresso igual a 1 cm². A suspensão do catalisador foi preparada em presença de VULCAN® XC72, em um vial, na seguinte composição: 8 mg da ferrita de níquel sintetizada; 8 mg de VULCAN® XC72; 280 µL de água deionizada; 100 µL de 2-propanol PA; 20 µL de Nafion 117 5% em solução.

O volume total obtido foi de 400 μ L. Esta suspensão foi tratada em banho ultrassônico, e assim, obteve-se uma melhor dispersão das partículas do catalisador. O volume de suspensão aplicada em cada eletrodo foi de 40 μ L, gotejados a partir de uma micropipeta de 50 μ L, respeitando assim, a condição de 0,8 mg/cm² de catalisador na superfície do eletrodo (o valor corresponde à quantidade de ferrita de níquel presente no filme). Após o gotejamento, os eletrodos foram submetidos a aquecimento em mufla a 100 °C por 20 min.

O VULCAN® XC72 foi adicionado ao catalisador em uma proporção de 1:1 com o objetivo de potencializar o efeito catalítico da ferrita de níquel, pois o VULCAN® apresenta a capacidade de aumentar a condutividade elétrica do material, melhorar a dispersão do catalisador no filme e permitir maior aderência do filme ao eletrodo, melhorando o desempenho do catalisador na OER (CABOT, 2017).

Além de NiFe₂O₄ e VULCAN® XC72, RuO₂ comercial foi utilizado como catalisador por se tratar de um material de referência em reações eletrocatalíticas de evolução de oxigênio (Fernandes, 2003). Foi utilizada uma carga de deposição de 1,6 mg/cm² para o catalisador de RuO₂ a partir do gotejamento de 40 μ L desta suspensão.

É possível reutilizar o eletrodo modificado com catalisador caso ele seja impresso com 100% de preenchimento. Para isso, basta lavá-lo com água deionizada e lixar sua superfície. Caso ele seja poroso, a reutilização é dificultada pois é muito complicado de se proceder com a limpeza completa, já que o catalisador permeia para o interior do eletrodo. Com relação à durabilidade, em meio ácido o eletrodo é mais durável. Porém, em meio básico, ele é mais desgastado devido à saponificação do PLA (Wirth *et al.*, 2019).

3.4. Eletrodos comerciais utilizados para comparação aos prototipados

O eletrodo comercial escolhido para comparação com os resultados obtidos com o eletrodo prototipado foi o FTO (óxido de estanho dopado com flúor). O Laboratório de Materiais Inorgânicos para Aplicações Ambientais e Energia Renovável dispõe de outros eletrodos comerciais como: eletrodo de ouro, de prata e de carbono vítreo. A escolha do eletrodo de FTO se baseou em alguns fatores. Primeiramente, óxidos condutores transparentes, como o FTO, têm apresentado condutividade elétrica comparável a dos eletrodos metálicos comerciais disponíveis atualmente, e dessa forma, têm surgido como fortes candidatos à substituição dos eletrodos metálicos como sensores (Oliveira; Pissetti; Lucho, 2016). A utilização de FTO como substrato facilita a caracterização espectroscópica da ferrita de níquel sintetizada devido a sua transparência óptica (Sheridan; Hjelm; Forster, 2007), caso se opte por utilizar técnicas espectroscópicas para caracterização do catalisador. A configuração do eletrodo de FTO foi o fator decisivo para a sua escolha como eletrodo comercial comparativo ao eletrodo compósito impresso. O eletrodo prototipado foi desenvolvido apresentando uma área geométrica de 1 cm², considerando a área de uma das faces do eletrodo impresso, modificada com catalisador, e 2,8 cm² de área total, considerando todas as faces do eletrodo impresso. O FTO permite delimitar com facilidade a área geométrica de 1 cm², o que favorece a comparação de resultados entre os dois eletrodos. A área para deposição do filme fino de catalisador no FTO foi delimitada utilizando uma base de esmalte sintético (Oliveira; Pissetti; Lucho, 2016).

3.4.1. Obtenção dos filmes finos em eletrodos comerciais

As placas de FTO utilizadas possuem dimensões de 1 x 3 cm. A preparação das placas de FTO consistiu em colocá-las em banho ultrassônico por dez minutos em cada condição, na seguinte ordem: água deionizada e sabão; etanol; acetona. Entre as etapas, as placas foram lavadas com água destilada. Após a lavagem, as placas foram colocadas para secar ao ar. E depois, estocadas para posterior utilização.

Os filmes finos de ferrita de níquel e VULCAN® XC72 foram depositados na superfície dos eletrodos comerciais da mesma maneira que foram depositados nos eletrodos

compósitos impressos. A modificação dos eletrodos foi feita a partir do gotejamento de 40 μ L da suspensão contendo 8 mg de ferrita de níquel e 8 mg de VULCAN® XC72 em uma mistura de 280 μ L de água deionizada, 100 μ L de 2-propanol PA e 20 μ L de Nafion 117 5% em solução, na área delimitada de 1 cm² no eletrodo de FTO, na condição de 0,8 mg/cm² de catalisador na superfície do eletrodo. Com relação aos filmes com RuO₂, a deposição também foi feita da mesma maneira que dos eletrodos impressos, ou seja, para uma taxa de deposição de 1,6 mg/cm².

3.5. Caracterização química

Para a caracterização do eletrodo e do catalisador quanto à determinação de composição, estrutura, morfologia, superfície eletroativa e estabilidade térmica, foram usadas as técnicas de Difração de Raios-X (DRX), Microscopia Eletrônica de Varredura e Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios-X (MEV-EDS), Microscopia Eletrônica de Varredura com emissão de campo (MEV-FEG), Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET), Microscopia Óptica (MO), Microscopia Confocal a Laser (LSCM), Análise Termogravimétrica (TGA) e Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios-X (EDS/EDX). Como a ferrita de níquel é um catalisador amplamente usado em OER, foi entendido que não seriam necessárias muitas análises para sua caracterização, tendo-se escolhido DRX, MEV e EDX para tal.

As análises de DRX foram realizadas no Laboratório Multiusuário de Difração de Raios X (LMDRX) do Instituto de Química da UERJ, considerando as seguintes condições analíticas: faixa de 2theta: 10-80°, tamanho do passo: 0,02°/passo, tempo do passo: 0,3°/passo e velocidade do scan: 4°/min. Foi utilizado o difratômetro modelo D8 Advance da marca Bruker e fonte de raios-X constituída de cobre.

A análise termogravimétrica (TGA) foi realizada em um instrumento Shimadzu TG/DTA-60 localizado no Laboratório de Reatores, Cinética e Catálise (Recat) do Departamento de Engenharia Química da Escola de Engenharia da UFF. As amostras foram aquecidas até 1000 °C em uma rampa de 10 °C min⁻¹, sob atmosfera de ar sintético.

As análises de MEV-EDS foram realizadas no Laboratório de Microscopia Eletrônica de Varredura do Instituto de Química da UERJ (LABMEV), onde se utilizou o microscópio eletrônico de varredura modelo JSM-6510LV da marca Jeol com filamento de Tungstênio e

44

tensão de aceleração de 15 kV e detector EDS da marca Thermo Scientific modelo 6742A. As ampliações serão descritas conforme os resultados forem apresentados. Como os dois eletrodos utilizados são condutores (FTO e Ei3D), não houve necessidade de recobrimento dos mesmos com ouro.

As análises de MEV-FEG foram realizadas em dois laboratórios. A ferrita de níquel foi caracterizada no Laboratório Multiusuário de Nanofabricação e Caracterização de Materiais (NANOFAB). Os eletrodos compósitos impressos sem tratamento, ativados e modificados, foram analisados no Laboratório Multiusuário de Nanociência e Nanotecnologia (LABNANO), no CBPF. Em ambos os laboratórios, foi utilizado o microscópio eletrônico de varredura de alta resolução modelo JSM7100FT da marca Jeol, com tensão de aceleração de 15 kV, e detector de elétrons secundários. As ampliações serão descritas conforme os resultados forem apresentados. Na análise dos eletrodos compósitos no CBPF, também foi realizada uma análise de EDS com o *software* Oxford. Como os dois eletrodos utilizados são condutores (FTO e Ei3D), não houve necessidade de recobrimento dos mesmos com ouro.

A análise de Microscopia Eletrônica de Transmissão também foi realizada no laboratório LABNANO, no CBPF. Foi utilizado o microscópio eletrônico de transmissão modelo 2100F, da marca JEOL, com tensão de aceleração de 200 kV. Para gerar as nanopartículas do material do filamento compósito, foi utilizado o ultramicrótomo da marca RMC modelo PowerTome XL, usando lâminas de diamante da marca Diatome, efetuando cortes de 100 nm de espessura.

As análises de Microscopia Óptica foram realizadas no laboratório do Grupo de eletroquímica e eletroanalítica – G2E, na Universidade Federal Fluminense. Foi utilizado o microscópio óptico modelo TNM-07T-PL da marca Kontrol. As ampliações serão descritas conforme os resultados forem apresentados.

As análises de Microscopia Confocal a Laser (LSCM) foram realizadas no Laboratório Nacional de Nanotecnologia (LNNano), que fica no Centro Nacional de Pesquisa em Energia e Materiais (CNPEM), em Campinas-SP. Foi utilizado o microscópio LSCM modelo VK-X200 da marca Keyence, e as determinações foram realizadas em comprimento de onda de 408 nm, na ampliação de 50x, abertura numérica (NA) de 0,95 e distância de trabalho de 350 µm.

A análise de EDX também foi realizada no Recat, tendo sido utilizado um espectrômetro de fluorescência de raios-X por energia dispersiva modelo EDX-720 da Shimadzu, equipado com tubos de raios-X de ródio, e detector de silício, nas condições descritas na tabela 4:

Canais de varredura	Tensão do tubo (kV)	Corrente (µA)	Aquisição (keV)	Análise (keV)	Tempo (s)	DT (%)
Ti-U	50	23 - Auto	0 - 40	0 - 40,0	100	39
Na-Sc	15	248 - Auto	0 - 20	0 - 4,4	100	39

Tabela 4. Condições operacionais da análise de EDX.

Fonte: A autora, 2024.

3.6. Caracterização eletroquímica

A caracterização eletroquímica dos eletrodos compósitos impressos foi realizada utilizando o potenciostato/galvanostato modelo Autolab PGSTAT 302N da Metrohm®, controlados pelo *software* Nova 2.1 situado no Laboratório de Materiais Inorgânicos para Aplicações Ambientais e Energia Renovável da UERJ. Foi usado um sistema de três eletrodos, onde o eletrodo impresso foi usado como eletrodo de trabalho, uma barra de platina foi usada como eletrodo auxiliar e o eletrodo de Calomelano saturado (SCE) foi usado como eletrodo de referência. Os eletrólitos utilizados foram KOH 1 mol L⁻¹ e KCl 0,5 mol L⁻¹. Os potenciais usados nesse trabalho foram medidos vs. SCE e transformados para o valor correspondente ao eletrodo reversível de hidrogênio (RHE) a partir da equação de Nernst (8):

$$E_{RHE} = E_{SCE} + 0.244 \text{ V} + 0.059 \text{ pH}$$
 (8)

Sendo pH = 7 ao se utilizar o eletrólito KCl 0,5 mol L⁻¹ e pH = 14 ao se utilizar KOH 1 mol L⁻¹.

A voltametria cíclica (VC) foi realizada para verificar o perfil eletroquímico dos eletrodos quanto a suas densidades de corrente e estabilidade em altas faixas de potencial. O estudo de velocidade realizado com a sonda eletroquímica composta por ferricianeto de potássio 5,0 mmol L⁻¹ solubilizado em cloreto de potássio 0,5 mol L⁻¹ foi realizado na janela de potencial de -0,4 a 0,8 V (SCE). Já a VC em um intervalo não-faradáico para determinação da área eletroativa do catalisador foi realizada na janela de potencial de -0,2 a 0,2 V (SCE).

A espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) foi utilizada para avaliar a resistência a transferência de cargas e propriedades capacitivas. As medidas de EIE foram realizadas no potencial de 1 V (SCE), na faixa de frequência de 0,1 a 10⁵ Hz com 10 mV de amplitude. O tempo de estabilização do potencial estimado pelo programa Nova 2.1 foi de

200 s. Tanto a voltametria cíclica como a impedância foram realizadas para caracterizar o eletrodo e os filmes preparados com o catalisador.

A oxidação da água foi realizada através da voltametria de varredura linear (LSV), de onde foram obtidos os dados necessários para os cálculos de Tafel, a partir das curvas de polarização, com as quais a atividade eletrocatalítica pôde ser acompanhada. As determinações de LSV foram realizadas na janela de potencial de -0,2 a 2V (SCE), em velocidade de 25 mV s⁻¹, em meio alcalino (KOH 1 mol L⁻¹). A inclinação de Tafel foi determinada a usando a equação $\eta = b \times \log J + a$, sendo J, a densidade de corrente; η , o sobrepotencial e b, a inclinação de Tafel.

As análises de caracterização eletroquímica no potenciostato foram conduzidas no Laboratório de Materiais Inorgânicos para Aplicações Ambientais e Energia Renovável, na UERJ, realizadas em triplicata em eletrodos novos para cada condição descrita no item 3.3.1, com o objetivo verificar a reprodutibilidade dos resultados.

4. **RESULTADOS**

4.1. Caracterização química dos materiais

4.1.1. Difração de Raios-X (DRX)

A primeira análise de caracterização dos materiais foi a difração de raios-x, para verificar a fase cristalina do catalisador sintetizado NiFe₂O₄ e determinar a composição do eletrodo compósito impresso.

O difratograma da NiFe₂O₄ sintetizada foi comparado à referência que consta na base de dados ICSD, e também ao artigo de referência para a síntese a partir de um método sol-gel (Islam *et al.*, 2017). Os difratogramas são apresentados na Figura 12. O perfil do difratograma da amostra sintetizada e calcinada a 600 °C é idêntico ao perfil do padrão de NiFe₂O₄, cuja referência consta na base de dados ICSD 00-010-0325, podendo ser facilmente atribuído à estrutura cúbica de face centrada, e ao grupo espacial *Fd3m*. Os ângulos detectados e suas indexações são, respectivamente, 18,40° (111), 30,36° (220), 35,75° (311), 37,35° (222), 43,47° (400), 53,95° (422), 57,46° (511), 63,15° (440) e 74,65° (533). Os picos intensos e finos confirmam a natureza cristalina da amostra (Abbas *et al.*, 2019), que pode ser associada à mistura homogênea de cátions durante a hidrólise do sol e às etapas subsequentes de condensação (Islam *et al.*, 2017). Não foram verificadas impurezas, pois nenhum pico além dos encontrados na referência foram observados. Também é possível observar que o difratograma do produto sintetizado reproduziu o perfil apresentado no difratograma do artigo de referência, visto que todos os picos característicos da ferrita de níquel estão presentes. Portanto, a síntese foi realizada com sucesso.

O tamanho do cristalito pode ser determinado com a equação de Scherrer (9):

$$D = \frac{K\lambda}{\beta\cos\theta} \tag{9}$$

Onde D é o tamanho do cristalito, K é uma constante que depende do formato da partícula (no caso de partículas esféricas, K=0,9), λ é o comprimento de onda da radiação

eletromagnética emitida (no caso de a fonte ser Cobre, λ Cu= 1,5406 Å, ou 0,154 nm), θ é o ângulo de Bragg em radianos (metade do ângulo de difração), β é a largura à meia altura do pico principal de difração em radianos (Ibiapino *et al.*, 2013).

A partir do difratograma da NiFe₂O₄, foram determinados β e θ , e substituindo na equação (8), foi determinado o valor aproximado de 33 nm para o tamanho do cristalito da NiFe₂O₄. A literatura reporta um tamanho de cristalito de aproximadamente 20 nm determinado a partir da equação de Scherrer (Islam *et al.*, 2017).



Figura 12. Difratogramas da NiFe₂O_{4.}

Legenda: (a) Difratograma da NiFe₂O₄ sintetizada, (b) Difratograma da NiFe₂O₄ do artigo de referência para síntese.

Fonte: (a) A autora, 2024; (b) Adaptado de "Study on the Electrochemical Reaction Mechanism of NiFe₂O₄ as a High-Performance Anode for Li-Ion Batteries". Islam, M. *et al*, 2017, ACS Applied Materials and Interfaces, v. 9, n. 17, p. 14835. © 2017 American Chemical Society.

O difratograma obtido a partir do eletrodo impresso do filamento compósito Alfaohm é representado na Figura 13. Em torno de 15 graus é observado o sinal do PLA no difratograma. Esse pico é característico do PLA na forma de filme fino (Silva; Oliveira; Araujo, 2014), que não apresenta picos de difração devido a sua natureza amorfa, ao contrário do PLA na forma de pellets, que apresenta picos por ser um material semicristalino (Santos; Tavares, 2013).

O Alfaohm é um filamento compósito comercial que é descrito como composto por PLA e nanotubo de carbono. O pico em torno de 26º se refere ao plano (002) da espécie carbonácea presente. A literatura atribui esse pico fino e intenso ao grafite (Li *et al.*, 2013), assim como o pico observado em 55º, referente ao plano (004) (Zhou *et al.*, 2014). Ambos são

descritos como característicos do grafite por outros autores (Edwards *et al.*, 2022). Porém, alguns trabalhos também atribuem o pico (002) ao nanotubo de carbono (Esteves *et al.*, 2019).



Figura 13. Difratograma do eletrodo compósito impresso de PLA condutivo.

Fonte: A autora, 2024.

Posteriormente, foi feita a análise de difração de raios-X do filamento Alfaohm, para verificar se o processo de extrusão poderia ter afetado de alguma forma a composição da fase carbonácea, representado na Figura 14. A análise do filamento Alfaohm forneceu um difratograma muito semelhante ao obtido a partir do eletrodo compósito impresso. A única diferença foi observada na amplitude do pico em 26,4°, que se refere ao plano (002) do material carbonáceo. No eletrodo impresso, esse pico é muito mais intenso. O pico em torno de 15° referente ao PLA em filme foi observada na mesma amplitude do eletrodo impresso. O pico em 55°, referente ao plano (004) do grafite, também foi observado. Avaliando apenas o DRX, não é possível determinar com exatidão qual o material carbonáceo compõe o compósito. Realizou-se, então, a análise de MET para verificar como o material está distribuído, se ele se encontra em forma de folhas de grafite ou como nanotubos de carbono.



Figura 14. Difratograma do filamento de PLA condutivo.

Fonte: A autora, 2024.

4.1.2. Análise Termogravimétrica (TGA)

Análises de TGA-DTA foram realizadas para estimar a proporção (m/m) de PLA do filamento comercial Alfaohm e os resultados estão apresentados na Figura 15. As curvas de TGA para o compósito mostram dois eventos distintos, em que no primeiro evento houve uma perda de 60% do peso total do compósito relacionado ao PLA entre 300 e 350 °C, e de 40% entre 350 e 700 °C. Porém, apenas em cerca de 700 °C ocorreu a degradação total do compósito, pois nessa temperatura é quando há combustão completa do material carbonáceo. Isto significa que a proporção do filamento compósito comercial é de 60% (m/m de PLA) e 40% (m/m de material carbonáceo). A curva de DTA apresentou um pico endotérmico amplo e intenso a 700 °C, consequência da perda de massa do material carbonáceo.

A literatura relata que para o PLA puro, há apenas um estado de perda de massa em aproximadamente 300 °C, referente a sua decomposição em óxidos de carbono e oligômeros cíclicos, até chegarem à unidade monomérica (Lisboa *et al.*, 2023). Já o nanotubo de carbono puro, permanece estável até aproximadamente 620 °C, e exibe perda de massa em torno de 665 °C (Risoluti *et al.*, 2020).

A adição de materiais carbonáceos ao PLA provoca alterações significativas nas propriedades do compósito em relação às propriedades desses materiais separados. Primeiramente, ocorre aumento da estabilidade térmica, pois a temperatura de decomposição do PLA no compósito é superior em relação ao PLA puro. Isso provavelmente se deve ao aumento da condutividade térmica que inibe a decomposição do material em temperaturas menores e ao efeito da nucleação do material carbonáceo no PLA. Essa informação é importante para processos com temperatura controlada. Também é possível estipular a temperatura de trabalho em processos de impressão 3D com este material compósito, visto que não houve degradação antes de 250 °C. Logo, a temperatura de 210 °C, usada neste estudo, é perfeitamente aplicável (Lisboa *et al.*, 2023; Liu; Wu; Xiao, 2017; Silva *et al.*, 2018).



Figura 15. Curvas TGA(a) e DTA(b) para o filamento compósito Alfaohm.

4.1.3. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV-EDS) e (MEV-FEG)

A análise de MEV foi realizada para avaliação da morfologia das espécies, onde também foi possível avaliar a dispersão do catalisador nos eletrodos e se fazer uma estimativa da porcentagem mássica de cada componente a partir do mapeamento da região e obtenção do espectro de EDS. As imagens da análise de MEV, nas ampliações de 150x, 3000x, 5000x e 10 000x e o espectro de EDS na ampliação de 3000x são apresentados na Figura 16. Foi observado na modificação da superfície do FTO que o óxido não se dispersou de maneira uniforme, formando aglomerados de partículas de NiFe₂O₄ por todo o eletrodo.

Fonte: A autora, 2024.



Figura 16. Imagens de MEV de NiFe₂O₄ em FTO e espectro de EDS.

Legenda: (a) Ampliação: 150x, (b) Ampliação: 3000x, (c) Ampliação: 5000x, (d) Ampliação: 10 000x e (e) espectro de EDS para a área analisada na ampliação de 3000x.
Fonte: A autora, 2024.

Para confecção da tabela elementar (tabela 5), foram mapeadas duas regiões, nas ampliações de 3000x e 5000x. Foram reportadas as médias dos resultados encontrados em cada determinação. A composição de níquel, ferro e oxigênio que foi determinada apresentou proporções compatíveis com a fórmula molecular da ferrita de níquel, ou seja, razões atômicas de Ni:Fe:O de 1:2,3:3,4, respectivamente. Os resultados oriundos dessa análise são semi-quantitativos e servem apenas como uma orientação da composição da superfície do catalisador sintetizado.

Elemento	Composição Mássica (%)	Composição Atômica (%)
С	6,60	15,16
0	22,31	43,10
Si	0,70	0,67
Fe	48,27	28,71
Ni	22,12	12,36
Total	100,00	100,00

Tabela 5. Tabela de composição elementar para NiFe₂O₄ em FTO.

Fonte: A autora, 2024.

As imagens obtidas na análise de MEV-FEG da NiFe₂O₄ no FTO são mostradas na Figura 17. As escalas em 17(a) e 17(b) representam 1 μ m de comprimento, enquanto as escalas em 17(c) e 17(d) representam 100 nm de comprimento. A NiFe₂O₄ apresentou morfologia esférica, não sendo possível determinar o tamanho da partícula por MEV. A morfologia encontrada corrobora os dados da literatura (Islam *et al.*, 2017). As imagens 17(c) e 17(d) demonstram que a NiFe₂O₄ é composta por partículas de dimensões nanométricas.

Figura 17. Imagens de MEV-FEG de NiFe₂O₄ no eletrodo de FTO.



Legenda: (a) e (b) Ampliação: 20 000x, (c) Ampliação: 80 000x e (d) Ampliação: 100 000x. Fonte: A autora, 2024.

As imagens de MEV dos eletrodos compósitos impressos são mostradas na Figura 18, nas quais 18(a) e 18(c) se referem ao eletrodo compósito impresso sem tratamento, nas ampliações de 50x e 500x, respectivamente, enquanto 18(b) e 18(d) se referem ao eletrodo compósito impresso ativado, nas ampliações de 50x e 500x, respectivamente. Realizou-se um mapeamento da região para verificar o espectro de EDS com ampliação de 2.000x, relativos ao eletrodo compósito impresso em 3D sem tratamento (Ei3D) e ao eletrodo compósito impresso em 3D sem tratamente (Ei3DA), respectivamente, em 18(e) e 18(f). Pode-se observar em 18(a) e 18(c), uma superfície lisa e sem imperfeições, principalmente com o aumento da ampliação, em (c). Em 18(b) e 18(d), pode-se observar uma superfície com muitas imperfeições devido aos ataques químicos no eletrodo, evidenciados pelos buracos que se formaram.





Legenda: (a) Ei3D, Ampliação: 50x (b) Ei3DA, Ampliação: 50x (c) Ei3D, Ampliação: 500x (d) Ei3DA, Ampliação: 500x (e) espectro de EDS da área analisada do Ei3D na ampliação de 2000x (f) espectro de EDS da área analisada do Ei3DA na ampliação de 2000x.

Fonte: A autora, 2024.

Para confecção das tabelas 6 e 7, tabelas elementares de Ei3D e Ei3DA, respectivamente, foram mapeadas duas regiões, em cada caso, na ampliação de 2000x. Foram reportadas as médias dos resultados encontrados em cada determinação. A proporção atômica C:O é de 4,4:2 em Ei3D e de 5,9:2 em Ei3DA, enquanto no PLA a proporção é de 3:2 $((C_3H_4O_2)_n)$, o que corrobora com a uma exposição maior do material carbonáceo na superfície do eletrodo devido à remoção do PLA após o tratamento físico e químico.

Elemento	Composição Mássica (%)	Composição Atômica (%)
С	62,23	68,76
Ο	37,64	31,21
Fe	0,14	0,03
Total	100,00	100,00

Tabela 6. Tabela elementar do Ei3D.

Fonte: A autora, 2024.

Tabela 7. Tabela elementar do Ei3DA.

Elemento	Composição Mássica (%)	Composição Atômica (%)
С	68,91	74,75
0	30,97	25,22
Fe	0,12	0,03
Total	100,00	100,00

Fonte: A autora, 2024.

As imagens de MEV-FEG para o eletrodo compósito impresso estão dispostas na Figura 19 nas ampliações de 25x, 500x e 50 000x. Em 19(a), 19(c), e 19(e), tem-se imagens do eletrodo compósito impresso em 3D sem tratamento (Ei3D). Em 19(b), 19(d) e 19(f), temse imagens do eletrodo compósito impresso em 3D ativado fisicamente e quimicamente (Ei3DA). Em 19(a), 19(c), e 19(e), pode-se observar uma superfície lisa, com algumas imperfeições oriundas do processo de impressão. Nas regiões mais internas que estão expostas, é possível observar as partículas condutoras esféricas referentes ao material carbonáceo. Em 19(b), 19(d) e 19(f), o lixamento realizado com a lixa 1200 mm é percebido nas ampliações menores da imagem (25x e 500x), sendo possível, inclusive, determinar a orientação do lixamento. Observa-se a formação de buracos na superfície do eletrodo devido à ativação química com DMF e etanol, que expõe ainda mais o material condutivo. É perceptível a diferença entre os espaços formados com a ativação e os gerados no processo de extrusão do material compósito.

As imagens de MEV-FEG encontradas na literatura correspondentes a materiais constituídos de PLA e grafite corroboram com as adquiridas nesse trabalho, na condição "sem tratamento (19(a), 19(c) e 19(e))" (Alam *et al.*, 2019; Lisboa *et al.*, 2023; Przekop *et al.*, 2020).



Figura 19. Imagens de MEV-FEG do eletrodo compósito impresso Ei3D e Ei3DA.

Legenda: (a) Ei3D - Ampliação: 25x, (b) Ei3DA - Ampliação: 25x, (c) Ei3D - Ampliação: 500x, (d) Ei3DA - Ampliação: 500x, (e) Ei3D - Ampliação: 50 000x e (f) Ei3DA - Ampliação: 50 000x. Fonte: A autora, 2024. As imagens de MEV-FEG para o eletrodo compósito impresso modificado com NiFe₂O₄ estão dispostas na Figura 20. Em 20(a), 20(c) e 20(e) tem-se imagens do eletrodo compósito impresso em 3D sem tratamento modificado com catalisador (Ei3Dcat) e em 20(b), 20(d) e 20(f) tem-se imagens do eletrodo compósito impresso em 3D ativado fisicamente e quimicamente modificado com catalisador (Ei3DAcat). Para esta análise, foi usada a mesma dosagem de catalisador usada nas análises eletroquímicas, 0,8 mg/cm², a partir do gotejamento de 40 μ L de solução contendo ferrita de níquel. Esperava-se observar uma distribuição mais homogênea das nanopartículas do catalisador sobre o eletrodo, e o espalhamento do catalisador sobre os orifícios oriundos dos processos de impressão e ativação. Entretanto, não foi o observado, visto que a NiFe₂O₄ apresenta uma tendência de se aglomerar com facilidade. Esse comportamento pode estar associado à propriedade magnética exibida pelas ferritas. E quanto maior a partícula, maior o comportamento magnético e maior a aglomeração (Muñoz Hoyos *et al.*, 2013; Snoek, 1936). Além disso, a alta rugosidade dos substratos analisados pode ter dificultado esse espalhamento.

Figura 20. Imagens de MEV-FEG do eletrodo compósito impresso Ei3D e Ei3DA modificado com NiFe₂O₄.



Legenda: (a) Ei3Dcat - Ampliação: 25x, (b) Ei3DAcat - Ampliação: 25x, (c) Ei3Dcat - Ampliação: 500x, (d) Ei3DAcat - Ampliação: 500x, (e) Ei3Dcat - Ampliação: 10 000x e (f) Ei3DAcat - Ampliação: 10 000x.

Fonte: A autora, 2024.

Os mapas composicionais e o espectro de EDS da NiFe₂O₄ no eletrodo compósito impresso em 3D sem tratamento modificado com catalisador (Ei3Dcat) são apresentados na Figura 21. A Figura 21(a) mostra a região definida para confecção dos mapas composicionais. As Figuras 21(b) e 21(d) apresentam a distribuição de Ni e Fe, respectivamente, onde se observam esses elementos dispersos na superfície do eletrodo. A Figura 21(c) apresenta a distribuição de O, e se observa esse elemento tanto na superfície das partículas de NiFe₂O₄ quanto no corpo do eletrodo, já que o eletrodo compósito é composto por PLA e material carbonáceo, e o oxigênio também se encontra na composição do PLA, além de compor a NiFe₂O₄. A fenda oriunda do processo de impressão aparece apenas na Figura 21(c), devido a distribuição do O presente no PLA. A Figura 21(e) apresenta o espectro de EDS obtido no MEV do Ei3Dcat. A composição atômica determinada, 1:2:5,5 de Ni:Fe:O, respectivamente, está conforme o esperado pela fórmula molecular da ferrita de níquel. A quantidade superior de oxigênio pode ser atribuída à composição do filamento compósito. Os resultados encontrados na análise da NiFe₂O₄ no Ei3Dcat são compatíveis com os determinados na análise de EDS realizada no FTO modificado com NiFe₂O₄.







Legenda: (a) Região delimitada para confecção dos mapas, (b) Mapa de distribuição do Ni, (c) Mapa de distribuição do O, (d) Mapa de distribuição do Fe e (e) Espectro de EDS do Ei3Dcat.
Fonte: A autora, 2024.

4.1.4. Microscopia Óptica (MO) e Microscopia Confocal a Laser (LSCM)

Para verificar como os parâmetros de impressão escolhidos construíram os eletrodos em relação às tramas, bem como para analisar a rugosidade desses eletrodos impressos em 3D e a dispersão da ferrita sobre os eletrodos, realizaram-se medidas de microscopia óptica e microscopia óptica confocal a laser. Também foram realizadas medidas de LSCM no FTO modificado com ferrita de níquel para visualizar como a ferrita se distribuiu em uma superfície aparentemente mais lisa.

As imagens de microscopia óptica dos eletrodos compósitos impressos em 3D sem tratamento (Ei3D), eletrodos compósitos impressos em 3D ativados fisicamente e quimicamente (Ei3DA), eletrodos compósitos impressos em 3D sem tratamento modificados com catalisador (Ei3Dcat) e eletrodos compósitos impressos em 3D ativados fisicamente e quimicamente modificados com catalisador (Ei3DAcat), em ampliação de 40x, são apresentadas na Figura 22. Não foi usado contraste de fase para essa amostra, já que a mesma não é translúcida.

Nas Figuras 22(a) e 22(b), são mostradas imagens do Ei3D. Pode-se observar alguns espaçamentos oriundos do processo de impressão do filamento compósito. Também se observam partículas brilhantes, referentes ao material condutor. Já nas Figuras 22(c) e 22(d), são mostradas imagens do Ei3DA. É possível ver as linhas indicando uma orientação no sentido do lixamento. Também se observam algumas manchas no eletrodo, devido ao ataque químico no material polimérico.

Nas Figuras 22(e) e 22(f), são mostradas imagens do Ei3Dcat. Nas Figuras 22(g) e 22(h), são mostradas imagens do Ei3DAcat, onde na Figura 22(g) é possível observar as manchas na superfície do eletrodo devido ao ataque químico e na Figura 22(h) é possível ver as linhas do lixamento. Nas quatro imagens se verifica a grande quantidade de partículas brilhantes, da NiFe₂O₄ depositada na superfície do eletrodo e do material carbonáceo disperso por todo o eletrodo.



Figura 22. Imagens de MO de eletrodos compósitos impressos, em ampliação de 40x.

Legenda: (a) e (b) Ei3D, (c) e (d) Ei3DA, (e) e (f) Ei3Dcat, (g) e (h) Ei3DAcat. Fonte: A autora, 2024.

A técnica de microscopia confocal a laser (LSCM) permite realizar o imageamento e medidas de topologia com alta profundidade de foco. O equipamento combina a microscopia

óptica convencional e a laser (comprimento de onda = 408 nm) para obter imagens com alta resolução espacial. As imagens são formadas baseadas na luz refletida pela amostra. Através de uma eletrônica embarcada é possível definir o ponto mais alto e ponto mais baixo (eixo-Z) da área de interesse e fatiar as imagens de modo que sejam adquiridas várias imagens da mesma região, mas com pontos diferentes no eixo-Z. Ao final da medida, as imagens são combinadas de tal maneira que é possível efetuar a reconstrução tridimensional (3D) (CNPEM, 2023).

As imagens de LSCM do eletrodo impresso sem nenhuma ativação com e sem modificação são apresentadas na Figura 23, já as imagens de LSCM do FTO modificado com NiFe₂O₄ são apresentadas na Figura 24, em que todas as imagens foram obtidas com ampliação de 50x.

Figura 23. Imagens de LSCM de eletrodos compósitos impressos sem ativação, com e sem modificação com NiFe₂O_{4.}



Legenda: Ei3D - Eletrodo impresso sem nenhuma ativação sem modificação com ampliação de 50x (a): imagem do laser + óptico, (b) imagem da altura, (c) imagem tridimensional (d) imagem do eletrodo sem ampliação no modo assemble (modo em que se permite se visualizar todo o eletrodo).
Ei3Dcat - Eletrodo impresso sem nenhuma ativação modificado com NiFe₂O₄ com ampliação de 50x (e): imagem do laser + óptico, (f) imagem da altura, (g) imagem tridimensional (h) imagem do eletrodo.

Fonte: A autora, 2024.



Figura 24. Imagens de LSCM de FTO modificado com NiFe₂O_{4.}

Legenda: Eletrodo de FTO modificado com NiFe₂O₄ com ampliação de 50x (a): imagem do laser + óptico, (b) imagem da altura, (c) imagem tridimensional (d) imagem do eletrodo sem ampliação no modo assemble (modo em que se permite se visualizar todo o eletrodo)
Fonte: A autora, 2024.

Observou-se que no caso do eletrodo compósito impresso em 3D sem tratamento modificado com catalisador (Ei3Dcat) mostrado na Figura 23(e-h), existem regiões de maior e menor concentração das partículas de NiFe₂O₄, indicando que a deposição do material sobre o eletrodo impresso não está homogênea, o que é comum em caso de modificação superficial por "drop casting", mas também pode ter sido potencializada devido a tendência da própria ferrita em aglomerar-se.

É nítida a diferença entre as superficies dos eletrodos compósitos impressos em 3D sem tratamento modificados com catalisador (Ei3Dcat), em 23(e-h), e eletrodos compósitos impressos em 3D sem tratamento não-modificados (Ei3D), em 23(a-d). Nas imagens 23(e-h), a presença de NiFe₂O₄ na superfície do eletrodo aumenta substancialmente a rugosidade do material. Comparando-se as dispersões da NiFe₂O₄ no eletrodo impresso e no FTO (Figura

24), percebeu-se que a NiFe₂O₄ se dispersou mais no eletrodo impresso, o que era esperado, pois o FTO apresenta uma superfície aparentemente mais lisa, e como a NiFe₂O₄ apresenta propriedades magnéticas, a deposição deste catalisador por gotejamento no FTO resulta em regiões com diferentes concentrações do material devido a aglomeração das partículas. A rugosidade foi determinada na ampliação de 50x. Foi encontrado o valor de rugosidade média de 6.3897 µm para o FTO modificado, 6.3014 µm para o Ei3Dcat e 0.6878 µm para o Ei3D.

A literatura reporta dados de rugosidade de peças impressas em 3D de PLA e dos compósitos PLA-grafeno e PLA-NTC. Não foram encontrados dados de rugosidade para PLA-grafite. A faixa de rugosidade reportada para peças de PLA foi 1,1 μ m - 4,3 μ m e para PLA-grafeno, 1,2 μ m - 3,4 μ m (García *et al.*, 2020). Já para peças de PLA-NTC, foram encontradas rugosidades médias de 3,74 μ m (Petousis *et al.*, 2023).

Com relação ao filme de NiFe₂O₄, a literatura reporta uma rugosidade média de 3 nm. Acredita-se que a diferença entre os valores de rugosidade do Ei3Dcat obtidos experimentalmente e os valores teóricos reside na forma de deposição do filme no eletrodo. Enquanto neste trabalho, os filmes foram depositados por gotejamento, os artigos reportaram filmes de NiFe₂O₄ obtidos por pulverização catódica (Singh *et al.*, 2012) ou revestimento por rotação (spin coating) (Seifikar *et al.*, 2014; Sharma; Bala; Negi, 2016). Isso explica porque a rugosidade medida do filme é maior. Inclusive, explica o aumento considerável da rugosidade do eletrodo impresso com o gotejamento do filme de catalisador.

4.1.5. Microscopia Eletrônica de Transmissão

Para se confirmar de que fase carbonácea o filamento compósito Alfaohm é constituído, foi realizada a análise de microscopia eletrônica de transmissão (MET). O material precisou ser preparado previamente utilizando um ultramicrótomo, gerando nanopartículas do filamento, tornando possível realizar a análise. As micrografias geradas referente ao filamento compósito são apresentadas na Figura 25. É possível observar em 25(a) ao aumentar a magnificação da imagem, a presença de três materiais distintos: esferas (mais claras e mais escuras), cilindros e um material disperso ao fundo. Os cilindros encontrados confirmam a presença de nanotubo de carbono no filamento, conforme a literatura (Lukowiec *et al.*, 2013; Shi *et al.*, 2020; Spinelli *et al.*, 2020), porém verificou-se na área analisada, uma menor quantidade desses tubos em relação aos outros materiais. Em uma magnificação mais

baixa, como em 25(b), observou-se mais precisamente que a fase condutora do filamento é composta por uma "mistura carbonácea" composta tanto por grafite quanto por nanotubos de carbono. Para determinar a cristalinidade dos materiais, realizou-se a difração de elétrons de área selecionada (SAED). O padrão SAED foi efetuado em duas regiões distintas. Em 25(c) é demonstrado uma das áreas escolhidas para determinar o padrão SAED. Assim, em 25(d), obtém-se o SAED para a região delimitada em 25(c). O padrão de difração que aparece em 25(d) indica a presença de material cristalino, que pela morfologia em 25(c), são atribuídos ao nanotubo de carbono. Em 25(f), obtém-se o SAED para a região sinalizada em 25(e). Nessa região, o SAED não apresentou nenhum padrão de difração, o que sugere que essa região seja composta predominante por PLA.





Fonte: A autora, 2024.

Além do SAED, imagens de microscopia eletrônica de alta resolução (HRTEM) mostradas na Figura 26 foram analisadas para calcular a distância interplanar das partículas e verificar a qual material o plano calculado é atribuído.

A Figura 26 apresenta a medida da distância interplanar referente ao pico de difração de indexação {002} ($2\theta = 26,4^{\circ}$) em uma região cristalina. Foi determinado o valor de 0,34 nm para a distância interplanar do material. A literatura atribui esse valor ao grafite (DU et al., 2014), mas também ao nanotubo de carbono (Zhou *et al.*, 2021), pois são compostos por folhas de grafite. Assim, entende-se que o filamento compósito é constituído por PLA, grafite e/ou nanotubo de carbono.

Figura 26. Imagens de HRTEM para determinação da distância interplanar referente ao plano 002 do material carbonáceo.



Fonte: A autora, 2024.

4.1.6. Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios-X

A análise de EDX foi feita em paralelo à análise de MEV-EDS para também determinar a composição da ferrita de níquel. Os resultados encontram-se na tabela 8. A proporção encontrada entre os metais foi de 1,86:1, sendo o valor teórico de 2:1. Como a análise é quantitativa, pode-se dizer que foi possível estimar a composição dos metais constituintes da ferrita de níquel através dessa técnica.

Analito	Teores mássicos (%)	Desvio Padrão
Fe	63,062	0,065
Ni	35,567	0,074

Tabela 8. Proporção determinada experimentalmente de Fe e Ni na amostra de NiFe₂O_{4.}

Fonte: A autora, 2024.

4.2. Caracterização eletroquímica

Antes de se utilizar o eletrodo compósito impresso na reação de oxidação da água, foram feitos testes de caracterização eletroquímica para assegurar que o eletrodo proposto funcionaria adequadamente. O esperado nos testes de caracterização eletroquímica era que o eletrodo compósito impresso respondesse com algum sinal de corrente frente à aplicação de potencial.

Em geral, a técnica adotada no início da pesquisa é a voltametria cíclica, pois a partir dela é possível conhecer a amostra de trabalho, a reversibilidade de um sistema, a quantidade de elétrons envolvidos no processo, se ocorre adsorção ou difusão, se há formação de espécies intermediárias e, inclusive, possibilita determinar a área eletroativa do eletrodo (Da Silva, 2009).

Para avaliar a reversibilidade de um sistema, alguns critérios precisam ser observados. Primeiramente, a corrente de pico deve variar linearmente com a raiz quadrada da velocidade de varredura. Por isso, além do voltamograma cíclico, deve-se plotar um gráfico relacionando as duas variáveis para estudar o comportamento de um sistema. Outros critérios que podem ser atribuídos à reversibilidade são a razão entre a corrente de pico anódico e catódico serem iguais a unidade e independente de v, a não variação do potencial de pico com a velocidade de varredura e a razão i_p . v^{-1/2} constante e independente de v (Pacheco *et al.*, 2013).

A relação linear entre as correntes de pico anódica e catódica e a raiz quadrada da velocidade pode ser estabelecida a partir da equação de Randle-Sevcik (10).

$$i_p = (2,69x10^5) n^{2/3} A D_0^{1/2} v^{1/2} C_0$$
 (10)

Sendo: i_p = corrente de pico em Amperes; n = número de elétrons envolvidos; A = área do eletrodo em cm²; D₀ = coeficiente de difusão em cm² s⁻¹; C₀ = concentração das espécies em solução em mol cm⁻³; v = velocidade de varredura de potencial em V s⁻¹.

Esta equação geralmente é empregada em sistemas reversíveis, onde a transferência de carga é muito mais rápida que a transferência de massa por difusão, e por este motivo, o processo reversível é determinado apenas pela transferência de massa. Em sistemas quase reversíveis, a transferência de carga e a transferência de massa apresentam a mesma velocidade, e então, ambas controlam o processo quase reversível. Nesse caso, a equação de Randle-Sevcik é apenas aproximadamente satisfeita (Pacheco *et al.*, 2013).

Assim como em sistemas reversíveis, a relação entre a corrente de pico e a raiz quadrada da velocidade também é linear em sistemas quase reversíveis. Porém, nesse caso, o potencial de pico não é constante e independente de v. Em sistemas quase reversíveis, a resistência apresentada pelos eletrodos de trabalho e a resistência da solução se somam ao potencial do eletrodo, o que se reflete em um alargamento das curvas de oxidação e redução, já que os potenciais de pico anódicos se tornam mais positivos e os potenciais de pico catódicos se tornam mais negativos à medida que a velocidade de varredura aumenta (Rodrigues, 2011).

4.2.1. Estudo de Velocidade de Varredura

O primeiro teste realizado foi um estudo de velocidade a partir da sonda eletroquímica composta por ferricianeto de potássio 5,0 mmol L⁻¹ solubilizado em cloreto de potássio 0,5 mol L⁻¹ usando o eletrodo de calomelano (SCE) como referência e o eletrodo de platina como contra eletrodo. Foi considerada uma janela de potencial de -0,4 a 0,8 V (SCE), intervalo este que convertido para a escala do eletrodo reversível de hidrogênio em pH = 7 corresponde a 0,26 V a 1,46 V (RHE), nas velocidades 5, 10, 25, 50, 70, 90 e 100 mV s⁻¹.

O estudo envolveu como eletrodos de trabalho, o eletrodo compósito impresso sem tratamento (Ei3D) e o eletrodo compósito impresso lixado com lixa de granulação 1200 mm, seguido por ativação química em DMF e depois em etanol (Ei3DA). Os resultados obtidos na sonda eletroquímica com o Ei3D são apresentados na Figura 27, e este teste foi realizado em triplicata.

Os voltamogramas cíclicos não apresentaram o perfil voltamétrico esperado com os picos característicos do par redox Fe²⁺/Fe³⁺ da sonda eletroquímica, e tal perfil se repetiu para todos os eletrodos nessa condição que foram testados. Este efeito pode ser atribuído ao encapsulamento/envelopamento do material condutor pelo PLA, observado durante a extrusão do material no processo de impressão (Silva, 2018). Nesta condição, o eletrodo não está eletroativo.

Figura 27. Voltamograma cíclico do estudo de velocidade para o Ei3D em K₃[Fe(CN)₆] 5,0 mmol L⁻¹ e KCl 0,5 mol L⁻¹ em janela de potencial de 0,26 a 1,46 V (RHE).



Fonte: A autora, 2024.

O teste foi repetido nas mesmas condições com o eletrodo compósito impresso ativado fisicamente e quimicamente (Ei3DA), e os voltamogramas cíclicos deste estudo de velocidade encontram-se plotados na Figura 28(a). Foi gerado um gráfico para relacionar as correntes de pico anódica e catódica e a raiz quadrada da velocidade para este sistema segundo a Figura 28(b), tendo este teste sido realizado em triplicata. Porém, na figura 28 está reportado o resultado de uma replicata.

O processo de ativação do eletrodo impresso, como já mencionado anteriormente, expôs a fase condutora, o que possibilitou um aumento considerável do sinal de corrente desse eletrodo em relação ao eletrodo sem tratamento. Observou-se que o Ei3DA foi sensível para detectar o par redox Fe^{2+}/Fe^{3+} da sonda eletroquímica, e que estes apresentaram um perfil de sistema quase reversível, pois em sistemas reversíveis, as relações $i_{p,a}/i_{p,c} = 1$ e $E_{p,a} - E_{p,c} =$ 59,0/n mV são satisfeitas, e nesse caso, foi observada uma separação crescente entre os picos anódicos e catódicos, resultando em valores de $i_{p,a}/i_{p,c}$ ligeiramente superiores a 1. Percebeuse claramente o aumento da corrente com o aumento da velocidade, porém, com deslocamentos dos potenciais de pico anódico para potenciais mais positivos e potenciais de pico catódico para potenciais mais negativos, conforme pode ser visto na tabela 9, indicando que para este sistema, a equação de Randle-Sevcik é parcialmente satisfeita.

A partir do gráfico da Figura 28(b), percebe-se que a relação entre as correntes de pico de oxidação e redução e a raiz quadrada da velocidade para o Ei3DA é linear. Porém, como o sistema não atende aos demais critérios de reversibilidade, ele não é considerado reversível.

Figura 28. (a) Voltamograma cíclico do estudo de velocidade do Ei3DA em $K_3[Fe(CN)_6]$ 5,0 mmol L⁻¹ e KCl 0,5 mol L⁻¹ em janela de potencial de 0,26 a 1,46 V (RHE) e (b) Relação entre as correntes de pico anódica e catódica e a raiz quadrada da velocidade para este sistema.



Fonte: A autora, 2024.

Tabela 9. Dados obtidos a partir do estudo de velocidade do Ei3DA em K₃[Fe(CN)₆] 5,0 mmol L⁻¹ e KCl 0,5 mol L⁻¹ em janela de potencial de 0,26 a 1,46 V (RHE).

V	ip,a	ip,c	ip,a/ip,c	Ep,a	Ep,c	Ep,a - Ep,c
(mV S ⁺)	(μΑ)	(μΑ)		(V VS. RHE)	(V VS. KHE)	(mv)
5	21,54	-27,72	0,78	1,00	0,68	320
10	39,43	-37,54	1,05	1,03	0,67	360
25	57,22	-52,1	1,10	1,07	0,64	430
50	76,48	-67,62	1,13	1,11	0,62	490
70	89,16	-78,44	1,14	1,13	0,60	530
90	99,97	-86,00	1,16	1,15	0,59	560
100	105,18	-89,24	1,18	1,16	0,58	580

Fonte: A autora, 2024.

A sonda eletroquímica composta por ferricianeto de potássio 5,0 mmol L⁻¹ solubilizado em cloreto de potássio 0,5 mol L⁻¹ também foi testada utilizando um eletrodo de ouro como comparativo, para confrontar os resultados obtidos entre o eletrodo proposto e um eletrodo comercial, como um dos testes de validação do protótipo desenvolvido. As condições do teste foram mantidas, usando o eletrodo de calomelano saturado (SCE) como referência e o eletrodo de platina como contra eletrodo. Os voltamogramas cíclicos estão plotados na Figura 29(a). Para se verificar se as correntes de pico anódica e catódica variavam linearmente com a raiz quadrada da velocidade de varredura, foi plotado um gráfico entre essas variáveis, conforme Figura 29(b). O teste foi realizado duas vezes usando o mesmo eletrodo de ouro, sendo reportado um dos resultados. As replicatas obtidas foram coincidentes. O eletrodo foi devidamente limpo entre as análises.

Figura 29. (a) Voltamograma cíclico do estudo de velocidade do eletrodo de ouro em $K_3[Fe(CN)_6]$ 5,0 mmol L⁻¹ e KCl 0,5 mol L⁻¹ em uma janela de potencial 0,26V a 1,46V (RHE) e (b) Relação entre as correntes de pico anódica e catódica e a raiz quadrada da velocidade para este sistema.



Fonte: A autora, 2024.

O perfil apresentado pelo eletrodo de ouro confere com um sistema reversível, conforme observado na tabela 10. Percebe-se que a diferença entre os potenciais de pico é superior a 59,0/n mV, porém, obtém-se um valor constante de 250 mV, ou seja, o potencial de pico não varia com o aumento da velocidade de varredura. Já o quociente das correntes de pico anódica e catódica são bem próximas a unidade, e a relação entre as correntes de pico e a raiz quadrada da velocidade para o eletrodo de ouro são lineares.

V	ip,a	ip,c	lip.a/ip.cl	Ep,a	Ep,c	Ep,a - Ep,c
(mV S ⁻¹)	(μΑ)	(μΑ)	1.6)0/.6/01	(V vs. RHE)	(V vs. RHE)	(mV)
5	33,08	-34,98	0,95	1,00	0,75	250
10	68,46	-69,14	0,99	1,00	0,75	250
25	188,77	-189,3	1,00	1,00	0,75	250
50	292,55	-300,59	0,97	1,00	0,75	250
70	357,03	-355,74	1,00	1,00	0,75	250
90	416,79	-417,33	1,00	1,00	0,75	250
100	445,86	-439,43	1,01	1,00	0,75	250

Tabela 10. Dados obtidos a partir do estudo de velocidade do eletrodo de ouro em $K_3[Fe(CN)_6]$ 5,0 mmol L⁻¹ e KCl 0,5 mol L⁻¹ em janela de potencial de 0,26 a 1,46 V (RHE).

Fonte: A autora, 2024.

Os eletrodos propostos foram comparados ao eletrodo comercial, onde se percebeu, em uma análise preliminar, que o eletrodo impresso ativado fisicamente e quimicamente (Ei3DA) é promissor por ser de baixo custo e apresentar sinal de corrente detectável. Porém, ele não é reversível, o que se reflete em perda de corrente. Além disso, apresenta comportamento capacitivo maior que o eletrodo de ouro, evidenciado pelo aumento nos potenciais de pico. Normalmente, o eletrodo impresso apresenta o comportamento quase reversível por não ser puramente condutor, mas sim, um semicondutor, com fragmentos de materiais condutivos entre os materiais não-condutivos, funcionando como aglomerados de microeletrodos.

Os dados obtidos são muito positivos no desenvolvimento do trabalho, pois demonstram que o Ei3DA está eletroativo. Mediante a esses resultados, conclui-se que o eletrodo impresso deve passar pelo processo de ativação para ser usado nas análises eletroquímicas, bem como para ser aplicado na reação de oxidação da água. A partir disso, todos os testes que serão relatados daqui em diante foram realizados em eletrodos ativados.

4.2.2. Cálculo da área eletroativa do eletrodo impresso

Além de permitir verificar a reversibilidade do sistema, o estudo de velocidade permitiu a determinação do cálculo da área eletroativa do eletrodo impresso a partir da equação de Randle-Sevcik. Podemos reorganizar a fórmula (10), isolando o componente
relativo à área, e fazendo $i_p/v^{1/2}$, que equivale ao coeficiente angular da reta, obtendo-se a fórmula (11):

$$A = \frac{ip}{v^{1/2}} \times \frac{1}{(2,69x10^5)n^{2/3}D_0^{1/2}C_0}$$
(11)

A relação linear entre a corrente de pico anódica e a raiz quadrada da velocidade permite determinar o coeficiente angular da reta (slope). As demais variáveis podem ser atribuídas: n = 1 (Fe²⁺/Fe³⁺), concentração da solução: 5 x 10⁻⁶ mol cm⁻³, coeficiente de difusão do Fe(CN)6³⁻ em KCl 0,5 mol L⁻¹: 0,770 x 10⁻⁵ cm² s⁻¹ (Zoski, 2007). Substituindo-se os termos na equação (11), obtém-se a área eletroativa para o eletrodo impresso.

A voltametria de varredura linear, aplicada no desenvolvimento da reação de oxidação da água, foi realizada em triplicata, o que levou à necessidade da determinação da área eletroativa de três eletrodos de cada tipo de ativação. O estudo de velocidade a partir da sonda eletroquímica composta por ferricianeto de potássio 5,0 mmol L⁻¹ solubilizado em cloreto de potássio 0,5 mol L⁻¹ usando o eletrodo de calomelano (SCE) como referência e o eletrodo de platina como contra eletrodo em uma janela de potencial de -0,4 a 0,8 V (SCE), intervalo este que convertido para a escala do eletrodo reversível de hidrogênio em pH = 7 corresponde a 0,26 a 1,46V (RHE), foi realizado com três eletrodos ativados quimicamente e fisicamente (Ei3DA), três eletrodos ativados quimicamente (Ei3DQ) e três eletrodos ativados fisicamente (Ei3DF), nas velocidades 10, 25, 50, 100 e 150 mV s⁻¹. As curvas obtidas para cada tipo de eletrodo são apresentadas na Figura 30, enquanto a relação entre a corrente de pico anódica e raiz quadrada da velocidade, gerando a equação da reta de cada um, pode ser observada na Figura 31. Na tabela 11, podem ser vistas as áreas eletroativas obtidas a partir dos coeficientes angulares.

Com relação às curvas obtidas, tanto o eletrodo compósito impresso em 3D ativado fisicamente e quimicamente (Ei3DA) como o eletrodo compósito impresso em 3D ativado quimicamente (Ei3DQ) apresentaram perfis de sistemas eletroquimicamente ativos, quase reversíveis (Figuras 30 (a) e 30 (b)). Esses resultados permitiram determinar suas equações da reta e a partir dos coeficientes angulares (Figuras 31 (a) e 31 (b)), foram determinadas as áreas eletroativas de seus eletrodos (tabela 11). Porém, com relação ao eletrodo compósito impresso em 3D ativado fisicamente (Ei3DF), de seus três eletrodos analisados, apenas um apresentou perfil voltamétrico na varredura cíclica (Figura 30 (c)), enquanto os demais não detectaram o par redox Fe²⁺/Fe³⁺ nem tão pouco apresentaram variações de corrente (Figura 30 (d)). Assim, só foi possível determinar uma área eletroativa para esta condição. Por este motivo, para

Ei3DA e Ei3DQ, foram feitas as médias das três determinações de cada tipo de eletrodo, e considerada essa área para os cálculos de densidade de corrente, mas no caso do Ei3DF, por só ser possível obter uma área eletroativa, essa área foi usada nos cálculos de densidade de corrente.

Figura 30. Voltamograma cíclico do estudo de velocidade dos eletrodos impressos em $K_3[Fe(CN)_6]$ 5,0 mmol L⁻¹ e KCl 0,5 mol L⁻¹ em uma janela de potencial de 0,26 a 1,46 V (RHE).



Legenda: (a) Ei3DA, (b) Ei3DQ, (c) Ei3DF e (d) Ei3DF perfil capacitivo. Fonte: A autora, 2024.



Figura 31. Relação entre a correntes de pico anódica e a raiz quadrada da velocidade de eletrodos impressos.

Legenda: (a) Ei3DA, (b) Ei3DQ e (c) Ei3DF Fonte: A autora, 2024.

Tabela 11. Área eletroativa dos eletrodos impressos

	Eletrodo	Coeficiente Angular	Área eletroativa (cm ²)	Média das áreas eletroativas (cm ²)	Desvio padrão relativo (%)	
Ei3DA	1	4,65E-04	0,125			
	2	4,76E-04	0,128	0,118	11,73	
	3	3,82E-04	0,102			
Ei3DQ	1	6,57E-04	0,176		19,32	
	2	4,66E-04	0,125	0,161		
	3	6,75E-04	0,181			
Ei3DF	1	2,10E-04	0,056			
	2	-	-	0,056	-	
	3	-	-			

Fonte: A autora, 2024.

A área geométrica do eletrodo impresso é 2,8 cm², sendo 1 cm² a área da face do eletrodo que será modificada com catalisador. Como todo o eletrodo fica em contato com a solução eletrolítica, considera-se a área geométrica total do eletrodo como 2,8 cm². Assim, a área efetiva ou eletroativa do Ei3DA (0,118 cm²) é aproximadamente 24 vezes menor que sua área geométrica (2,8 cm²), enquanto a área eletroativa do Ei3DQ (0,161 cm²) é aproximadamente 17 vezes menor que sua área geométrica, e a área eletroativa do Ei3DF (0,056 cm²) é 50 vezes menor que sua área geométrica.

Ambos os métodos de ativação escolhidos (físico e químico), apesar de eficientes, apresentam fragilidades, principalmente devido à dificuldade de se reproduzir fielmente esses processos em todos os eletrodos. O tempo de exposição dos eletrodos impressos à DMF pode ser um fator determinante da diferença de rugosidade entre eles, assim como a maneira de proceder o lixamento, caso não seja feito exatamente da mesma forma em todos os eletrodos. Isso significa que as áreas eletroativas nunca serão iguais, pois as superfícies irão diferir tanto pelo processo de impressão, que não permite que se reproduzam peças idênticas, como pelo processo de ativação, que dificilmente será realizado da maneira uniforme.

O processo de ativação que não é efetivamente controlado gera eletrodos com irregularidades nas superfícies, acarretando regiões consideravelmente diferentes. Para uma ativação mais branda, como é o caso da ativação por lixamento, é possível que alguns eletrodos não tenham sido ativados o suficiente para gerarem superfícies eletroativas, e assim, alguns deles podem apresentar comportamento capacitivo. Acredita-se que os dois eletrodos que apresentaram perfil capacitivo, não foram devidamente ativados por lixamento, gerando curvas semelhantes às dos eletrodos não-ativados (Ei3D), sugerindo que a quantidade de material condutivo presente no compósito não seja suficiente para promover condutividade sem um processo de ativação mais drástico.

4.2.3. Caracterização eletroquímica da ferrita de níquel

Antes de se proceder com a reação de oxidação da água, foi realizada a caracterização da NiFe₂O₄ a partir da voltametria cíclica, para determinar as regiões onde ocorrem as reações de oxirredução do catalisador. além disso, é possível determinar a região não-faradáica, que será avaliada para o cálculo da área eletroativa do catalisador. Para determinar a região não-faradáica não-faradáica da mistura NiFe₂O₄ e Vulcan, primeiramente, foram realizadas varreduras cíclicas

em duas janelas de potenciais, de 0 a 0,5 V (SCE), conforme Figura 32(a) e de -1 a 1 V (SCE), conforme Figura 32(b). Foi usada a célula eletroquímica composta por três eletrodos, conforme descrito no item 3.6, usando FTO como eletrodo de trabalho, em meio alcalino (KOH 1 mol L⁻¹), na velocidade de 10 mV s⁻¹. O teste foi feito com a mistura de NiFe₂O₄ e Vulcan devido a não observação de regiões faradáicas no eletrodo modificado apenas com NiFe₂O₄. Um FTO modificado apenas com Vulcan também foi testado e não foram observados picos nessas regiões.

A varredura na janela de potencial de 0 a 0,5 V (SCE), em (a), apresentou duas regiões faradáicas. O potencial de pico anódico encontrado foi de 0,39 V, enquanto o potencial de pico catódico foi de 0,29 V. Na janela de potencial de -1 a 1V (SCE), em (b), foi determinada apenas uma região faradáica, e o potencial de pico catódico foi de -0,65 V. As espécies envolvidas nas reações redox são Ni³⁺/Ni²⁺ e Fe³⁺/Fe²⁺. A partir desses dados, se determinou a janela de potencial -0,2 a 0,2 V, região não-faradáica, para determinação da área eletroativa do catalisador, pois nesse intervalo não foi detectado nenhum pico de oxidação ou redução da NiFe₂O₄. Os potenciais de pico de oxidação e redução determinados no intervalo de 0 a 0,5 V (SCE) foram comparados aos reportados na literatura (Ciambriello *et al.*, 2022), e feitas as devidas conversões para RHE, os potenciais obtidos neste experimento são muito próximos aos teóricos.

Figura 32. Voltamogramas cíclicos da caracterização eletroquímica da NiFe₂O₄ em meio alcalino (KOH 1 mol L⁻¹), na velocidade de 10 mV s⁻¹.



Legenda: (a) Janela de potencial: 0V a 0,5V (SCE), (b) Janela de potencial: -1V a 1V (SCE). Fonte: A autora, 2024.

4.2.4. Determinação da área eletroativa do catalisador (ECSA)

A determinação da área eletroativa do catalisador (ECSA) é um teste primordial quando se estudam diferentes catalisadores para a OER, pois assim como a inclinação de Tafel, a tendência dos resultados indica os melhores catalisadores para a reação. Em geral, os dados de sobrepotencial (η), Tafel (b), ECSA e rugosidade (RF) são avaliados em conjunto, sendo inclusive, dispostos em tabela para comparação. Considerando a OER, espera-se que o melhor catalisador seja o que fornece a maior redução no sobrepotencial da reação, ou seja, quem apresenta o menor valor de η . Consequentemente, esse catalisador vai apresentar a menor inclinação de Tafel, o maior ECSA e maior RF (Belhadj *et al.*, 2022; Shinde *et al.*, 2021).

A capacitância de dupla camada eletroquímica (Cdl) é linearmente proporcional ao ECSA, que pode ser determinado a partir da voltametria cíclica em regiões não-faradáicas, ou seja, onde não existe transferência de cargas. Conforme o item anterior, foi verificado que a região de -0,2 a 0,2 V (SCE) seria propícia para o teste, pois não apresentou indícios de transferência eletrônica.

O ECSA é calculado de acordo com a equação (12):

$$ECSA = Cdl/Cs$$
 (12)

Cs é a capacitância específica e este valor descreve a capacitância da superfície lisa do eletrodo. Em soluções alcalinas, pode-se estimar o valor de 0,040 mF cm⁻² (Belhadj *et al.*, 2022; Sagu; Mehta; Wijayantha, 2018).

Cdl pode ser determinado através da equação (13):

$$ic = v x Cdl$$
 (13)

Sendo i_c, a corrente de carga e v, a velocidade de varredura, o coeficiente angular da reta gerada entre i_c e v, valores obtidos a partir da VC na janela de potencial não faradáica do catalisador, será equivalente ao Cdl.

Por último, o fator de rugosidade do catalisador, pode ser determinado a partir do quociente entre o valor de ECSA e a área geométrica do eletrodo (AGE), conforme equação (14):

$$RF = ECSA/AGE$$
 (14)

O Ei3DA foi o eletrodo escolhido para a determinação do ECSA. O eletrodo foi modificado com NiFe₂O₄ e Vulcan e submetido a VC em KOH 1 mol L⁻¹ na região de -0,2 a 0,2 V (SCE), variando-se a velocidade de varredura entre 5 e 100 mV s⁻¹, conforme pode ser visto na Figura 33.

Aplicando o slope (Cdl) encontrado de 7,73 x 10^{-4} mF à equação 12 e considerando Cs = 0,040 mF cm⁻², temos que ECSA = 0,0193 cm². E aplicando o ECSA calculado à equação 14, fazendo AGE = 2,8 cm², tem-se que RF = 0,0069.

Os valores de ECSA da NiFe₂O₄ determinados em meio alcalino encontrados na literatura variam entre 2 e 40 cm² (Belhadj *et al.*, 2022; Shinde *et al.*, 2021; Silva *et al.*, 2019).

Figura 33. (a) Voltametria cíclica do filme de NiFe₂O₄ e Vulcan depositado no Ei3DA em diferentes velocidades de varredura de 5 a 100 mV s⁻¹. (b) Relação linear entre a corrente de carga e a velocidade de varredura.



Fonte: A autora, 2024.

4.2.5. Reação de oxidação da água

A reação de oxidação da água foi investigada a partir da técnica de voltametria de varredura linear (LSV) utilizando-se uma célula eletroquímica composta por três eletrodos, conforme descrito no item 3.6, em meio alcalino (KOH 1 mol L⁻¹), em uma janela de

potencial de -0,2 a 2 V (SCE), intervalo este que convertido para a escala do eletrodo reversível de hidrogênio em pH = 14 corresponde a 0,87 a 3,07V (RHE), na velocidade de 25 mV s⁻¹.

Inicialmente, os eletrodos compósitos impressos foram testados com RuO₂, um óxido padrão usado como catalisador de referência, para verificar se eles responderiam à OER. O voltamograma com as curvas da reação de oxidação da água, sendo o eletrodo de trabalho em cada caso, o eletrodo compósito impresso em 3D ativado quimicamente (Ei3DQ), o eletrodo compósito impresso em 3D ativado fisicamente (Ei3DF) e o eletrodo compósito impresso em 3D ativado fisicamente (Ei3DA), todos modificados com o catalisador RuO₂, são apresentados nas Figura 34 e 35. Os sobrepotenciais foram determinados em duas densidades de corrente: em j = 2 mA cm⁻², conforme figura 34, que reporta os dados normalizados com a área geométrica, e em j = 10 mA cm⁻², conforme figura 35, que reporta os dados normalizados com a área eletroativa.

Avaliando-se a Figura 34, era esperado que o sobrepotencial mais alto fosse apresentado pelo Ei3DF, de acordo com os testes de caracterização química, que mostraram que o eletrodo exposto ao solvente químico tornava a fase condutora mais disponível. Porém, o comportamento do Ei3DF foi semelhante ao comportamento do Ei3DQ. O eletrodo ativado física e quimicamente (Ei3DA) apresentou o menor sobrepotencial, conforme esperado. Nesse caso, todas as correntes foram tratadas com a área geométrica do eletrodo, que é igual em todos os casos (2,8 cm²).

De acordo com a Figura 35, o menor sobrepotencial foi adquirido com o Ei3DF, seguido pelo Ei3DA e por último, o Ei3DQ. Os dados brutos de corrente não apresentaram diferença considerável entre os três eletrodos, e consequentemente, o menor sobrepotencial foi determinado para o eletrodo que apresentou menor área, visto que a curva foi gerada com os dados de densidade de corrente normalizados com a área eletroativa.

Os resultados obtidos a partir da área geométrica e da área eletroativa não podem ser comparados, visto que foram tratados em densidades de corrente diferentes ($j = 2 \text{ mA cm}^{-2}$, $j = 10 \text{ mA cm}^{-2}$).

Figura 34. Voltamograma de varredura linear com as curvas da reação de oxidação da água normalizadas com a área geométrica dos eletrodos Ei3DQ, Ei3DF e Ei3DA modificados com RuO₂.



Fonte: A autora, 2024

Figura 35. Voltamograma de varredura linear com as curvas da reação de oxidação da água normalizadas com a área eletroativa dos eletrodos Ei3DQ, Ei3DF e Ei3DA modificados com RuO₂.



Fonte: A autora, 2024

Com relação ao uso na OER, todos os eletrodos impressos foram capazes de conduzir corrente detectável, porém, é necessário um estudo mais aprofundado para verificar as limitações da utilização desses eletrodos.

Após a realização dos testes com RuO2, a reação de oxidação da água foi avaliada aplicando-se como eletrodos de trabalho o FTO, o eletrodo compósito impresso em 3D ativado fisicamente e quimicamente (Ei3DA), o eletrodo compósito impresso em 3D ativado quimicamente (Ei3DQ) e o eletrodo compósito impresso em 3D ativado fisicamente (Ei3DF), modificados com a mistura do catalisador NiFe2O4 com Vulcan, em meio alcalino (KOH 1 mol L-1), na janela de potencial de -0,2 a 2 V (SCE), intervalo este que convertido para a escala do eletrodo reversível de hidrogênio em pH =14 corresponde a 0,87V a 3,07V (RHE), em velocidade de 25 mV s⁻¹, conforme Figura 36. Para comparação de resultados, os sobrepotenciais foram determinados em j = 10 mA cm⁻². Foram realizados ensaios controle com Vulcan disperso na solução composta por água deionizada, 2-propanol e Nafion 117. Os dados numéricos foram dispostos na tabela 12. Como dito anteriormente, o Vulcan tem a função de estabilizar o filme formado, pois melhora a dispersão das partículas de NiFe₂O₄ no filme, que é dificultada devido à natureza magnética da NiFe2O4. O Vulcan permite o aumento da condutividade dos materiais, sendo um excelente aliado do catalisador na OER. Para o FTO, foi atribuída a área eletroativa de 1 cm², pois considera-se toda a superfície do FTO condutiva.

As curvas da OER dos eletrodos compósitos impressos modificados com NiFe2O4/Vulcan não apresentaram uma tendência conforme o esperado segundo as caracterizações químicas, que mostraram maior exposição de carbono nos eletrodos ativados física e quimicamente, indicando melhores resultados com essa ativação. Avaliando-se a tabela 12, percebe-se que os sobrepotenciais de Ei3DA e Ei3DQ são bem próximos, o que se esperava, pois acredita-se que a imersão em DMF seja o fator principal na ativação, visto que nas caracterizações dos materiais, foi observado um grande desgaste da superfície do eletrodo após a etapa de ativação com solvente. Os sobrepotenciais obtidos para o Ei3DA e Ei3DQ são comparáveis, inclusive, ao eletrodo de comparação, FTO, o que sugere que estas condições são as mais aplicáveis para a OER visto que esses eletrodos se comportam de maneira semelhante ao eletrodo comercial. O sobrepotencial adquirido com o Ei3DF pode não ser representativo visto que a LSV foi realizada com apenas um eletrodo nesta condição. Esperava-se que esta condição apresentasse o maior sobrepotencial baseando-se nos resultados encontrados na caracterização química, onde foi verificado que a fase condutiva é menos exposta, e por isso, a condutividade deste eletrodo deveria ser inferior à dos demais. Por esta análise, tanto o Ei3DA quanto o Ei3DQ estariam aptos para aplicação na reação de oxidação da água. Como não foi possível obter mais resultados para o Ei3DF, esse dado foi desconsiderado na avaliação do desempenho dos eletrodos impressos de acordo com o tipo de ativação na OER. Porém, outros testes foram realizados para determinar o melhor eletrodo para eletrocatálise.

Figura 36. Voltamograma de varredura linear com as curvas da reação de oxidação da água dos eletrodos FTO, Ei3DQ, Ei3DF e Ei3DA modificados com NiFe₂O₄/Vulcan e seus respectivos ensaios controle.



Fonte: A autora, 2024.

Tabela 12. Sobrepotenciais determinados na OER para cada tipo de eletrodo.

	Sobrepotenciais - OER (mV)				
	Controle (Vulcan)	NiFe ₂ O ₄ /Vulcan			
FTO	950	830			
Ei3DA	980	810			
Ei3DQ	950	850			
Ei3DF	690	570			

Fonte: A autora, 2024.

4.2.6. Curvas de Tafel

Para se obter informações acerca da cinética dos três eletrodos ativados, foram construídas curvas de Tafel. Neste método, é avaliada a sensibilidade da resposta da corrente elétrica em relação ao potencial aplicado, a partir do coeficiente angular, conhecido como inclinação de Tafel (Tafel slope), um parâmetro importante na avaliação da atividade eletrocatalítica dos sistemas.

Foram avaliados os dados referentes à varredura linear dos eletrodos impressos ativados fisicamente, quimicamente e fisicamente/quimicamente modificados com NiFe₂O₄ e Vulcan, e também, os ensaios em branco contendo Vulcan em presença de KOH 1 mol L⁻¹. As curvas de Tafel avaliam a cinética da OER na janela de potencial escolhida. Apesar da varredura ter sido feita no intervalo de -0,2 a 2 V (SCE), os cálculos não foram feitos em todo este intervalo. Foram escolhidos três momentos da análise: o início da reação de oxidação da água, durante a reação de oxidação da água, desde o início até o final e somente o final. Assim, três regiões foram avaliadas, de acordo com a Figura 37.

Considerando cada momento separadamente, os valores da inclinação de Tafel foram relativamente próximos entre o eletrodo compósito impresso em 3D ativado fisicamente e quimicamente (Ei3DA), o eletrodo compósito impresso em 3D ativado fisicamente (Ei3DF) e o eletrodo compósito impresso em 3D ativado quimicamente (Ei3DQ). Observa-se que no início da reação de oxidação da água, a inclinação de Tafel fica em torno de 60 mV dec⁻¹ nos três eletrodos. No início da OER, o catalisador está bem ativo e suportando o potencial aplicado, mais baixo. Durante o decorrer da OER, observa-se um aumento da inclinação de Tafel para a ordem de 120 mV dec⁻¹. Esse valor é observado quando espécies formadas em uma etapa anterior à etapa determinante da velocidade do processo eletródico são predominantes. Considerando a reação de oxidação da água em meio alcalino, essas espécies são: MOH, MO, MOOH e MOO⁻ (Shinagawa; Garcia-Esparza; Takanabe, 2015). Na última região, o Tafel aumenta consideravelmente, o que pode ser uma indicação de que nesse momento, o catalisador já não esteja tão ativo quanto antes. Um processo não-ideal de transferência de carga em eletrodos sólidos sob forte polarização pode causar variações na inclinação de Tafel com o aumento do sobrepotencial na OER (Rufino; Da Silva, 2011).



Figura 37. Curvas de Tafel dos eletrodos impressos ativados modificados com NiFe₂O₄ e Vulcan e seus respectivos ensaios em branco determinadas em diferentes estágios da OER.

Legenda:

(A) Ei3DA - Início da OER; (B) Ei3DQ - Início da OER; (C) Ei3DF - Início da OER; (d) Ei3DA - Durante a OER; (e) Ei3DQ - Durante a OER; (f) Ei3DF - Durante a OER; (g) Ei3DA - Final da OER; (h) Ei3DA - Final da OER; (i) Ei3DF - Final da OER.

Fonte: A autora, 2024.

Comparando-se os três tipos de ativação, se observa que em todos os momentos de OER avaliados, o eletrodo lixado e ativado (Ei3DA) foi quem apresentou os menores valores da inclinação de Tafel. Em geral, a menor inclinação de Tafel está diretamente relacionada à maior atividade catalítica (Karuppasamy *et al.*, 2022). Além disso, foi visto que no final da OER, os valores de TAFEL do Ei3DA cresceram em menor proporção que os demais, considerando que no início da OER, as três condições apresentaram valores muito próximos. Este dado pode ser associado à maior estabilidade do Ei3DA em relação ao Ei3DF e Ei3DQ, o que torna esse eletrodo mais favorável para a aplicação na OER.

4.2.7. Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE)

A espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) é uma ferramenta poderosa para investigar as propriedades dos materiais e as reações que ocorrem na interface do eletrodo/eletrólito (Ferreira *et al.*, 2023). Os resultados foram analisados através do ajuste dos valores de impedância em relação à frequência da perturbação, utilizando um modelo de circuito equivalente que replica o comportamento dos processos eletroquímicos. Nesse tipo de ajuste, os elementos do circuito são associados aos diversos processos na interface, como por exemplo: resistência à transferência de carga e *pseudo*-capacitância relacionada a processos de adsorção e transições redox. No entanto, é importante observar que, embora esse método seja relativamente simples e capaz de se ajustar corretamente aos dados experimentais deste trabalho, os circuitos equivalentes gerados podem não ter um significado físico claro.

Nesse trabalho, os espectros de impedância foram obtidos em modo potenciostático para os eletrodos sem modificação, conforme a Figura 38. Utilizou-se uma amplitude de perturbação de 10 mV em um intervalo de frequência de 0,1 Hz e 1x10⁵ Hz. A aquisição dos espectros foi realizada em um potencial de 1 V, em KOH 1 mol L⁻¹. A escolha do potencial aplicado se refere ao potencial de oxidação da água, para verificar a transferência de cargas na oxidação. Todos os espectros, bem como seus circuitos equivalentes foram verificados e validados pelo teste de Kronig-Kramers usando o *software* Nova versão 2.1.5 da Metrohm.

Os diagramas de Nyquist dos eletrodos sem modificação apresentaram um único semicírculo onde na região de alta frequência está associada a resistência da solução eletrolítica e a região de baixa frequência está relacionada com a transferência de cargas na superfície do eletrodo. Assumimos para o procedimento deste trabalho uma *pseudo*-capacitância da dupla camada elétrica (Cdl) pois os eletrodos usados nesses testes são eletrodos compósitos, com características de semicondutores.

Os valores de resistência à transferência de carga (R_s) na superfície do eletrodo foram avaliados aplicando 1 V vs. SCE, simulando o processo eletroquímico durante a OER, apresentando baixos valores na região da dupla camada elétrica. Isso sugere que o potencial de 1 V vs. SCE aplicado aumenta a velocidade da reação de desprendimento de oxigênio, conforme verificado em estudos anteriores. Essa característica é observada consistentemente para todos os eletrodos modificados no escopo deste trabalho. Quando a transferência de cargas no eletrodo ocorre de maneira acelerada, o semicírculo formado é pequeno, e isso significa que esse eletrodo apresenta uma resistência menor à transferência de carga. O eletrodo que apresenta essa característica é considerado um bom condutor elétrico. Avaliando-se os eletrodos impressos ativados em diferentes condições, sem modificação com catalisador, percebe-se que o eletrodo ativado quimicamente é o que apresenta a menor resistência à transferência de carga. O eletrodo ativado fisicamente e quimicamente apresenta uma resistência um pouco maior, porém, o eletrodo ativado fisicamente apresenta uma alta resistência à transferência de carga. Os dados numéricos de Rp, que representa a resistência à transferência de carga. Os dados numéricos de Rp, que representa a resistência à transferência de carga. Os dados numéricos de Rp, que representa a resistência à transferência de carga do eletrodo, foram, em cada caso: Rp _{Ei3DQ}: 115 Ω, Rp _{Ei3DA}: 286 Ω e Rp _{Ei3DF}: 1,45 kΩ. As capacitâncias de dupla camada apresentaram tendência inversa, conforme o esperado (Silva *et al.*, 2019), devido ao capacitor ter a função de armazenar energia potencial elétrica e conduzir carga. Os resultados corroboram as observações feitas nos testes de caracterização dos materiais, onde foi verificado que a ativação química é muito mais efetiva que a ativação física na remoção da camada polimérica e exposição da fase condutora do eletrodo.

Figura 38. Espectroscopia de impedância eletroquímica dos eletrodos impressos ativados sem modificação em 1 V.



(a) Gráficos de Nyquist dos eletrodos impressos ativados sem modificação;(b) Resistência ôhmica dos eletrodos impressos ativados sem modificação.Fonte: A autora, 2024.

Correlacionando OER, Tafel e EIE, podemos concluir que os eletrodos Ei3DA e Ei3DQ são aptos para a OER, inclusive devido suas áreas eletroativas serem bastante semelhantes. O Ei3DA é a forma de ativação na qual o Tafel demonstra sua maior estabilidade ao longo da OER. O Ei3DQ é o eletrodo no qual a EIE apresenta a mais baixa resistência à transferência de carga. As curvas de OER mostraram que Ei3DA e Ei3DQ

apresentam baixos sobrepotenciais, próximos entre si e comparáveis ao eletrodo de FTO, usado como eletrodo de referência. Os resultados sugerem que a etapa predominante na ativação em conjunto seja a ativação química, pois tanto o Ei3DQ quanto o Ei3DA apresentaram bom desempenho nas avaliações realizadas. O Ei3DF será estudado com mais rigor em trabalhos futuros.

CONCLUSÃO

O desenvolvimento de eletrodos compósitos à base de carbono e PLA via impressão 3D se apresentou como uma alternativa de rápida obtenção, baixo custo e promissora para aplicação na eletrocatálise, sendo para este fim necessária a modificação dos eletrodos com um catalisador, de forma que os sobrepotenciais do eletrodo sejam minimizados.

Os ensaios realizados caracterizaram os materiais segundo a estrutura, morfologia, tamanho das partículas, rugosidade, superfície eletroativa, estabilidade térmica e composição. Os testes no filamento verificaram a presença de material carbonáceo, na proporção de 40% (m/m), e os resultados indicam que o filamento comercial Alfaohm é composto por nanotubo de carbono, grafite e PLA. A caracterização da NiFe₂O₄ indica que o catalisador foi sintetizado com sucesso, e a composição determinada analiticamente é de 2:1 de ferro para níquel.

A caracterização dos eletrodos sem tratamento, ativados e modificados mostrou que a superfície de todos os eletrodos difere consideravelmente, o que se refletiu nos testes de caracterização eletroquímica. Foi concluído que os eletrodos compósitos impressos precisam ser ativados para melhorar a resposta de corrente nos testes eletroquímicos e serem, de fato, utilizados na OER. Os sistemas compostos por esses eletrodos são quase reversíveis. A combinação da ativação física e química conferiu ao Ei3DA menores valores de sobrepotencial na OER ao usar RuO2 e NiFe2O4/Vulcan como catalisadores, refletidos nos baixos valores da inclinação de Tafel, que proporcionam estabilidade ao longo da OER. O Ei3DQ apresentou os menores valores de impedância. O Ei3DF apresentou uma resistência cerca de dez vezes maior que os demais. Assim, entende-se que a etapa crucial na ativação é a imersão em solventes químicos, pois as ativações que continham a etapa química apresentaram os melhores resultados. Os eletrodos compósitos impressos propostos Ei3DA e Ei3DQ são promissores na OER em meio alcalino, sendo necessário o uso de um catalisador. O Ei3DF necessita de mais estudos, pois seus resultados de OER ainda são inconclusivos, mediante a sua natureza capacitiva evidenciada nos testes de EIE. Ele será abordado mais profundamente em um trabalho de doutorado.

PERSPECTIVAS FUTURAS

Espera-se que seja possível publicar ao menos um artigo em revistas conceituadas, nas áreas de eletroquímica e/ou materiais, como por exemplo: Journal of Applied Polymer Science (A1), Energy&Fuels (A1), Electrochimica Acta (A1) e Journal of Alloys and Compounds (A1).

Estuda-se a possibilidade de criar nosso próprio filamento compósito condutivo, com parcerias no Instituto de Química da UERJ. Pretende-se produzir um filamento condutivo contendo a NiFe₂O₄ sintetizada em um trabalho de doutorado, visando-se patentear este filamento. Também no curso de doutorado, pretende-se estudar mais a fundo o eletrodo compósito impresso ativado fisicamente, para entender seu comportamento.

REFERÊNCIAS

ABBAS, S. K. *et al.* Fluoride ion assisted growth of hierarchical flowerlike nanostructures of Co/Ni ferrites and their magnetoresistive response. **RSC Advances**, v. 9, n. 31, p. 17581–17590, 2019.

ACHARYA, P. *et al.* Chemical Structure of Fe-Ni Nanoparticles for Efficient Oxygen Evolution Reaction Electrocatalysis. **ACS Omega**, v. 4, n. 17, p. 17209–17222, 22 out. 2019.

ACHARYA, P. *et al.* Fe Coordination Environment, Fe-Incorporated Ni(OH)₂ Phase, and Metallic Core Are Key Structural Components to Active and Stable Nanoparticle Catalysts for the Oxygen Evolution Reaction. **ACS Catalysis**, v. 12, n. 3, p. 1992–2008, 4 fev. 2022.

ACHOLA, L. A. *et al.* Microwave Hydrothermal Synthesis of Mesoporous First-Row Transition Metal Ferrites. **Chemistry of Materials**, v. 34, n. 17, p. 7692–7704, 13 set. 2022.

ALAM, S. *et al.* Effects of micrometre-sized graphite flake to reinforce the performances of poly(lactic acid) thermoplastic biocomposites. **Polymers and Polymer Composites**, v. 27, n. 1, p. 20–32, 1 jan. 2019.

AMBROSI, A.; PUMERA, M. 3D-printing technologies for electrochemical applications. **Chemical Society Reviews**, v. 45, n. 10, p. 2740–2755, 21 maio 2016.

AMBROSI, A.; PUMERA, M. Self-Contained Polymer/Metal 3D Printed Electrochemical Platform for Tailored Water Splitting. Advanced Functional Materials, v. 28, n. 27, 4 jul. 2018.

ASHRAF, M. *et al.* Recent Trends in Sustainable Solar Energy Conversion Technologies: Mechanisms, Prospects, and Challenges. **Energy and Fuels**, v. 37, n. 9, p. 6283–6301, 4 maio 2023.

AVCL, Ö. N.; SEMENTA, L.; FORTUNELLI, A. Mechanisms of the Oxygen Evolution Reaction on $NiFe_2O_4$ and $CoFe_2O_4$ Inverse-Spinel Oxides. **ACS Catalysis**, v. 12, n. 15, p. 9058–9073, 5 ago. 2022.

BAGOTSKIĬ, V. S. Fundamentals of electrochemistry. 2 ed. Moscou: Wiley-Interscience, 2006.

BAI, F. *et al.* Improved ORR/OER bifunctional catalytic performance of amorphous manganese oxides prepared by photochemical metal-organic deposition. **RSC Advances**, v. 12, n. 4, p. 2408–2415, 18 jan. 2022.

BARBOSA, J. R. Influência de parâmetros de impressão 3D como geometria interfacial e preenchimento sobre comportamento eletroquímico de eletrodos a base de ácido poli(lático). 2018. 65 f. Monografia (Bacharelado em Química) – Instituto de Química, Universidade Federal Fluminense, Niterói, dez. 2018.

BAUGHMAN, R. H.; ZAKHIDOV, A. A.; DE HEER, W. A. Carbon Nanotubes-the Route Toward Applications. Science, v. 297, p. 787–792, 2 out. 2002.

BELHADJ, H. *et al.* A facile synthesis of metal ferrites (MFe₂O₄, M = Co, Ni, Zn, Cu) as effective electrocatalysts toward electrochemical hydrogen evolution reaction. International **Journal of Hydrogen Energy**, v. 47, n. 46, p. 20129–20137, 29 maio 2022.

BIAN, B. *et al.* 3D printed porous carbon anode for enhanced power generation in microbial fuel cell. **Nano Energy**, v. 44, p. 174–180, 1 fev. 2018.

BOZÓ, É. *et al.* Bioplastics and Carbon-Based Sustainable Materials, Components, and Devices: Toward Green Electronics. **ACS Applied Materials and Interfaces**, v. 13, n. 41, p. 49301–49312, 20 out. 2021.

BROWNE, M. P. *et al.* 3D Printed Graphene Electrodes' Electrochemical Activation. **ACS Applied Materials and Interfaces**, v. 10, n. 46, p. 40294–40301, 21 nov. 2018.

BROWNE, M. P.; REDONDO, E.; PUMERA, M. 3D Printing for Electrochemical Energy Applications. Chemical Reviews, v. 120, n. 5, p. 2783–2810, 11 mar. 2020.

BULAKHE, S. *et al.* Recent advances in non-precious Ni-based promising catalysts for water splitting application. **International Journal of Energy Research**, v. 46, n. 13, p. 17829–17847, 25 out. 2022.

CABOT. Negros de fumo especiais para aplicações condutivas e esd. Disponível em: http://www.cabotcorp.com. Acesso em: 15 mar. 2024.

CARDOSO, R. M. et al. 3D-Printed graphene/polylactic acid electrode for bioanalysis: Biosensing of glucose and simultaneous determination of uric acid and nitrite in biological fluids. **Sensors and Actuators, B: Chemical**, v. 307, 15 mar. 2020.

CHEN, C. *et al.* Natural and Artificial Mn 4 Ca Cluster for the Water Splitting Reaction. **ChemSusChem**, v. 10, p. 4403–4408, 2017.

CHEN, C. *et al.* Artificial Mn₄Ca Clusters with Exchangeable Solvent Molecules Mimicking the Oxygen-Evolving Center in Photosynthesis. Angewandte Chemie - International Edition, v. 58, n. 12, p. 3939–3942, 18 mar. 2019.

CHEN, C. *et al.* Synthesizing Mechanism of the Mn₄Ca Cluster Mimicking the Oxygen-Evolving Center in Photosynthesis. **ChemSusChem**, v. 15, n. 6, 22 mar. 2022a.

CHEN, K. *et al.* Optimized Demand-Side Day-Ahead Generation Scheduling Model for a Wind-Photovoltaic-Energy Storage Hydrogen Production System. **ACS Omega**, v. 7, n. 47, p. 43036–43044, 29 nov. 2022b.

CIAMBRIELLO, L. *et al.* Role of Electrode Thickness in NiFe Nanogranular Films for Oxygen Evolution Reaction. Journal of Physical Chemistry C, v. 126, n. 51, p. 21759–21770, 29 dez. 2022.

CNPEM. Microscopia confocal a laser. Disponível em: https://lnnano.cnpem.br/instalacoes/micro-e-nanofabricacao/ferramentas-inspecao/microscopia-confocal-a-laser/. Acesso em: 14 out. 2023.

COSTA BASSETTO, V. *et al.* Print-Light-Synthesis of Ni and NiFe-Nanoscale Catalysts for Oxygen Evolution. **ACS Applied Energy Materials**, v. 2, n. 9, p. 6322–6331, 23 set. 2019.

CROPLEY, C.; NORMAN, T. A Low-Cost High-Pressure Hydrogen Generator Final Report. Newton, Massachusetts, 2007.

DAI, L.; MAU, A. W. H. Controlled Synthesis and Modification of Carbon Nanotubes and C 60: Carbon Nanostructures for Advanced Polymeric Composite Materials**. Advanced Materials, p. 899–913, 2001.

DARR, J. A. *et al.* Continuous Hydrothermal Synthesis of Inorganic Nanoparticles: Applications and Future Directions. **Chemical Reviews**, v. 117, n. 17, p. 11125–11238, 13 set. 2017.

DAU, H.; FUJITA, E.; SUN, L. Artificial Photosynthesis: Beyond Mimicking Nature. ChemSusChem, v. 10, n. 22, p. 4228–4235, 23 nov. 2017.

DINCER, I. Green methods for hydrogen production. International Journal of Hydrogen Energy, v. 37, n. 2, p. 1954–1971, jan. 2012.

DU, F. *et al.* Nitrogen-doped carbon dots with heterogeneous multi-layered structures. **RSC** Advances, v. 4, n. 71, p. 37536–37541, 2014.

EDWARDS, E. R. *et al.* Application of graphene oxide as (nano) reinforcement in epoxy composites. **Revista Materia**, v. 27, n. 2, 2022.

ESTEVES, H. B. Hidrogênio Azul: Produção a partir do gás natural com captura, utilização e armazenamento de carbono (CCUS)NOTA TÉCNICA EPE/DPG/SPG/02/2022. Empresa de Pesquisa Energética, 2022.

ESTEVES, L. M. *et al.* Catalyst preparation methods to reduce contaminants in a high-yield purification process of multiwalled carbon nanotubes. Brazilian **Journal of Chemical Engineering**, v. 36, n. 4, p. 1587–1600, 2019.

FERNANDES, K. C. Investigação das propriedades superficiais e eletrocatalíticas do sistema $Ti/(Ru+Ce+Ti)O_2$ para a reação de desprendimento de oxigênio em meio alcalino. 2003. 129 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto de Química, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 15 out. 2003.

FERREIRA, D. L. *et al.* Electrochemical Impedance Spectroscopy: Basic Principles and Some Applications. **Revista Virtual de Química**, v. 15, n. 3, p. 536–552, 2023.

FILOALFA. Ficha técnica - ALFAOHM. 2019.

FILOALFA. Disponível em: https://www.filoalfa3d.com/gb/special/171-292-alfaohm-8050327032354.html. Acesso em: 23 out. 2023.

FORMAL, F. LE *et al.* Challenges towards economic fuel generation from renewable electricity: The need for efficient electro-catalysis. **Chimia**, v. 69, n. 12, p. 789–798, 1 dez. 2015.

FURTADO, L. A. *et al.* Graphite-epoxi based composite electrodes as substrate for the electrodeposition of nickel films for determination of sulfide in oil industry samples. **Revista** Virtual de Química, v. 7, n. 5, p. 1728–1742, 1 set. 2015.

GARCÍA, E. *et al.* Comparative study of geometric properties of unreinforced PLA and PLA-Graphene composite materials applied to additive manufacturing using FFF technology. **Polymer Testing**, v. 91, 1 nov. 2020.

GEREY, B. *et al.* Manganese-calcium/strontium heterometallic compounds and their relevance for the oxygen-evolving center of photosystem II. Coordination Chemistry **Reviews**, v. 319, p. 1–24, 15 jul. 2016.

GRAF, M.; VONBUN-FELDBAUER, G. B.; KOPER, M. T. M. Direct and broadband plasmonic charge transfer to enhance water oxidation on a gold electrode. **ACS Nano**, v. 15, n. 2, p. 3188–3200, 23 fev. 2021.

GTMAX3D. Disponível em: https://gtmax3d.com.br/. Acesso em: 23 out. 2023.

HERBST, M. H.; MACÊDO, M. I. F.; ROCCO, A. M. Tecnologia dos nanotubos de carbono: tendências e perspectivas de uma área multidisciplinar. **Quim. Nova**, v. 27, n. 6, p. 986–992, 2004.

HÜNER, B.; DEMIR, N.; KAYA, M. F. Electrodeposition of NiCu bimetal on 3D printed electrodes for hydrogen evolution reactions in alkaline media. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 47, n. 24, p. 12136–12146, 19 mar. 2022.

HUSSAIN, K. K. *et al.* Exploring Different Carbon Allotrope Thermoplastic Composites for Electrochemical Sensing. **ACS Applied Polymer Materials**, v. 5, n. 6, p. 4136–4145, 9 jun. 2023.

IBIAPINO, A. L. *et al.* Síntese e caracterização de CaZrO₃ e BaZrO₃ nanoestruturados. **Quím. Nova.** v. 36, n. 6, p. 762-767, 8 ago. 2013.

ISLAM, M. *et al.* Study on the Electrochemical Reaction Mechanism of NiFe₂O₄ as a High-Performance Anode for Li-Ion Batteries. **ACS Applied Materials and Interfaces**, v. 9, n. 17, p. 14833–14843, 3 maio 2017.

KALAIR, A. *et al.* Role of energy storage systems in energy transition from fossil fuels to renewables. **Energy Storage**, v. 3, n. 1, fev. 2021.

KARUPPASAMY, K. *et al.* Rational Design and Engineering of Metal-Organic Framework-Derived Trimetallic NiCoFe-Layered Double Hydroxides as Efficient Electrocatalysts for Water Oxidation Reaction. **ACS Sustainable Chemistry and Engineering**, v. 10, n. 45, p. 14693–14704, 14 nov. 2022.

KATIC, V. *et al.* 3D Printed Graphene Electrodes Modified with Prussian Blue: Emerging Electrochemical Sensing Platform for Peroxide Detection. **ACS Applied Materials and Interfaces**, v. 11, n. 38, p. 35068–35078, 25 set. 2019.

KIRTI *et al.* Improved OER Performance on the Carbon Composite Electrode through Tailored Wettability. **ACS Applied Energy Materials**, v. 4, n. 9, p. 9618–9626, 27 set. 2021.

LI, X.; GIORDANO, C. Designed NiMoC@C and NiFeMo₂C@C core-shell nanoparticles for oxygen evolution in alkaline media. **Frontiers in Chemistry**, v. 11, 2023.

LI, Y. *et al.* In situ polymerization and mechanical, thermal properties of polyurethane/graphene oxide/epoxy nanocomposites. **Materials and Design**, v. 47, p. 850–856, 2013.

LI, Y. *et al.* Chemical nature of electrochemical activation of carbon electrodes. **Biosensors and Bioelectronics**, v. 144, 1 nov. 2019.

LISBOA, T. P. *et al.* Cost-effective protocol to produce 3D-printed electrochemical devices using a 3D pen and lab-made filaments to ciprofloxacin sensing. **Microchimica Acta**, v. 190, n. 8, 1 ago. 2023.

LIU, S.; WU, G.; XIAO, Y. Multi-interfaces investigation on the PLA composites toughened by modified MWCNTs. **Composite Interfaces**, v. 24, n. 8, p. 743–759, 13 out. 2017.

LUKOWIEC, D. *et al.* Carbon nanotubes decorating methods. International Scientific Journal. v. 61, n. 2, p. 53–61, 01 jun. 2013.

MANZANARES PALENZUELA, C. L.; PUMERA, M. (Bio)Analytical chemistry enabled by 3D printing: Sensors and biosensors. **TrAC - Trends in Analytical Chemistry**, v. 103, p. 110–118, 1 jun. 2018.

MCCREERY, R. L. Advanced carbon electrode materials for molecular electrochemistry. Chemical Reviews, jul. 2008.

MCCRORY, C. C. L. *et al.* Benchmarking heterogeneous electrocatalysts for the oxygen evolution reaction. Journal of the American Chemical Society, v. 135, n. 45, p. 16977–16987, 13 nov. 2013.

MUKHOPADHYAY, S. *et al.* Manganese clusters with relevance to photosystem II. Chemical Reviews, v. 104, n. 9, p. 3981–4026, set. 2004.

MUÑOZ HOYOS, J. R. M. *et al.* Sinterização por micro-ondas de ferrita de níquel sintetizada pelo método Pechini. Cerâmica, v. 59, p. 360–365, 2013.

OLIVEIRA, R. DE; PISSETTI, F. L.; LUCHO, A. M. S. Eletrodos de FTO modificados por eletrodeposição direta de ouro: produção, caracterização e aplicação como sensor eletroquímico. **Química Nova**, v. 2, p. 146–155, 2016.

O'NEIL, G. D. *et al.* Single-step fabrication of electrochemical flow cells utilizing multimaterial 3D printing. **Electrochemistry Communications**, v. 99, p. 56–60, 1 fev. 2019.

PACHECO, W. F. *et al.* Voltametrias: Uma Breve Revisão Sobre os Conceitos Voltammetry: A Brief Review About Concepts. **Rev. Virtual Quim**, v. 5, n. 4, p. 516–537, 2013.

PETOUSIS, M. *et al.* Multifunctional PLA/CNTs nanocomposites hybrid 3D printing integrating material extrusion and CO₂ laser cutting. **Journal of Manufacturing Processes**, v. 86, p. 237–252, 27 jan. 2023.

PITÁGORA, H. C.; ARAÚJO, K. DE V. Ciclo de vida de patentes: uma análise do cenário global da manufatura aditiva a partir de 2009 e 2014. **Revista Cadernos de Prospecção**, p. 64–73, mar. 2018.

POL, R. *et al.* Fully integrated screen-printed sulfide-selective sensor on a 3D-printed potentiometric microfluidic platform. **Sensors and Actuators, B: Chemical**, v. 290, p. 364–370, 1 jul. 2019.

PONCE DE LEON, C. *et al.* The 3D printing of a polymeric electrochemical cell body and its characterisation. **Chemical Engineering Transactions**, v. 41, n. Special Issue, p. 1–6, 2014.

PRZEKOP, R. E. *et al.* Graphite modified polylactide (PLA) for 3D printed (FDM/FFF) sliding elements. **Polymers**, v. 12, n. 6, 1 jun. 2020.

QUEIROZ, J. C. M. Método eletroquímico para determinação de peróxido de hidrogênio usando sensor fabricado por impressão 3d. 2020. 31 f. Monografia (Bacharelado em Química Industrial) – Instituto de Química, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 16 dez. 2020.

REWATKAR, P.; GOEL, S. 3D Printed Bioelectrodes for Enzymatic Biofuel Cell: Simple, Rapid, Optimized and Enhanced Approach. **IEEE Transactions on Nanobioscience**, v. 19, n. 1, p. 4–10, 1 jan. 2020.

RICHTER, E. M. *et al.* Complete Additively Manufactured (3D-Printed) Electrochemical Sensing Platform. **Analytical Chemistry**, v. 91, n. 20, p. 12844–12851, 15 out. 2019.

RISOLUTI, R. et al. TGA/Chemometrics addressing innovative preparation strategies for functionalized carbon nanotubes. **Journal of Pharmaceutical Analysis**, v. 10, n. 4, p. 351–355, 1 ago. 2020.

RODRIGUES, A. M. Preparação e caracterização eletroquímica de filmes finos de nanotubos de carbono depositados sobre ITO. 2011. 62 f. Dissertação (Mestrado em Física aplicada) – Departamento de Física, Universidade Federal de Visçosa, Visçosa, 25 jul. 2011.

RUFINO, É. C. G.; SILVA, L. M. DA. Influência das condições de resfriamento sobre as propriedades superficiais e eletroquímicas de anodos dimensionalmente estáveis. **Quim.** Nova, v. 34, n. 2, p. 200–205, 2011.

SAGU, J. S.; MEHTA, D.; WIJAYANTHA, K. G. U. Electrocatalytic activity of CoFe₂O₄ thin films prepared by AACVD towards the oxygen evolution reaction in alkaline media. **Electrochemistry Communications**, v. 87, p. 1–4, 1 fev. 2018.

SANTOS, F. A. DOS; TAVARES, M. I. B. Preparo e caracterização de filmes obtidos a partir de poli(ácido lático) e celulose microcristalina. **Polímeros**, vol. 23, n. 2, p. 229-235, 2013.

SCHÄFER, H.; CHATENET, M. Steel: The Resurrection of a Forgotten Water-Splitting Catalyst. **ACS Energy Letters**, v. 3, n. 3, p. 574–591, 9 mar. 2018.

SEIFIKAR, S. *et al.* Structural and magnetic properties of sol-gel derived NiFe₂O₄ thin films on silicon substrates. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 361, p. 255–261, 2014.

SEMAAN, F. S. *et al.* A graphite-polyurethane composite electrode for the analysis of furosemide. **Electroanalysis**, v. 20, n. 21, p. 2287–2293, nov. 2008.

SERNA, L. C.; RODRÍGUEZ, A. S.; ALBÁN, F. A. Ácido Poliláctico (PLA): Propiedades y Aplicaciones. Ingeniería y Competitividad, v. 5, 1 out. 2003.

SHARMA, H.; BALA, K.; NEGI, N. S. Structural and magnetic analysis of Cu, Co substituted NiFe₂O₄ thin films. AIP Conference Proceedings. Anais. American Institute of Physics Inc., 23 maio 2016.

SHERIDAN, E.; HJELM, J.; FORSTER, R. J. Electrodeposition of gold nanoparticles on fluorine-doped tin oxide: Control of particle density and size distribution. Journal of **Electroanalytical Chemistry**, v. 608, n. 1, p. 1–7, 15 set. 2007.

SHI, S. *et al.* 3D Printing of Delicately Controllable Cellular Nanocomposites Based on Polylactic Acid Incorporating Graphene/Carbon Nanotube Hybrids for Efficient Electromagnetic Interference Shielding. **ACS Sustainable Chemistry and Engineering**, v. 8, n. 21, p. 7962–7972, 1 jun. 2020.

SHINAGAWA, T.; GARCIA-ESPARZA, A. T.; TAKANABE, K. Insight on Tafel slopes from a microkinetic analysis of aqueous electrocatalysis for energy conversion. **Scientific Reports**, v. 5, 8 set. 2015.

SHINDE, P. *et al.* Optimized performance of nickel in crystal-layered arrangement of NiFe₂O₄/rGO hybrid for high-performance oxygen evolution reaction. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 46, n. 2, p. 2617–2629, 6 jan. 2021.

SILVA, A. L. Desenvolvimento, caracterização e aplicação de eletrodos compósitos a base de grafite e termoplásticos. 2018. 121 f. Tese (Doutorado em Química) - Instituto de Química, Universidade Federal Fluminense, Niterói, 28 fev. 2018.

SILVA, A. L. *et al.* Development and application of a routine robust graphite/poly(lactic acid) composite electrode for the fast simultaneous determination of Pb^{2+} and Cd^{2+} in jewelry by square wave anodic stripping voltammetry. **New Journal of Chemistry**, v. 42, n. 24, p. 19537–19547, 2018.

SILVA, A. L. *et al.* Supplementary Information - A 3D printer guide for the development and application of electrochemical cells and devices. **Frontiers in Chemistry**, v. 9, 2021a.

SILVA, A. L. *et al.* A 3D Printer Guide for the Development and Application of Electrochemical Cells and Devices. **Frontiers in Chemistry**, v. 9, 2 jul. 2021b.

SILVA. M. C.; OLIVEIRA, S. V.; ARAUJO, E. M. Propriedades mecânicas e térmicas de sistemas de PLA e PBAT/PLA. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v. 9, p. 112–117, 2014.

SILVA, R. A. B. DA *Construção e caracterização de micro-células voltamétricas para análises em volumes reduzidos.* 2009. 65 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto de Química, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 20 fev. 2009.

SILVA, R. A. B. *et al.* Desenvolvimento, caracterização e aplicação eletroanalítica de um compósito fluido de adesivo epóxi, grafite e ciclo-hexanona. **Quim. Nova**, v. 33, n. 6, p. 1398–1402, 2010.

SILVA, V. A. O. P. *et al.* 3D-printed reduced graphene oxide/polylactic acid electrodes: A new prototyped platform for sensing and biosensing applications. **Biosensors and Bioelectronics**, v. 170, 15 dez. 2020.

SILVA, V. D. *et al.* 1D hollow MFe₂O₄ (M = Cu, Co, Ni) fibers by Solution Blow Spinning for oxygen evolution reaction. Journal of Colloid and Interface Science, v. 540, p. 59–65, 22 mar. 2019.

SILVEIRA, G. D. DA *et al.* Ready-to-use 3D-printed electrochemical cell for in situ voltammetry of immobilized microparticles and Raman spectroscopy. **Analytica Chimica Acta**, v. 1141, p. 57–62, 2 jan. 2021.

SINGH, J. *et al.* Investigation of structural and magnetic properties of Ni, NiFe and NiFe₂O₄ thin films. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 324, n. 6, p. 999–1005, mar. 2012.

SNOEK, J. L. Magnetic and electrical properties of the binary systems mo. Fe₂O₃. **Physical III**, v. 6, p. 463–483, 1936.

SOON, W. L. *et al.* Renewable Energy from Livestock Waste Valorization: Amyloid-Based Feather Keratin Fuel Cells. **ACS Applied Materials and Interfaces**, v. 15, n. 40, p. 47049–47057, 11 out. 2023.

SPINELLI, G. *et al.* Effects of filament extrusion, 3D printing and hot-pressing on electrical and tensile properties of poly(Lactic) acid composites filled with carbon nanotubes and graphene. **Nanomaterials**, v. 10, n. 1, 1 jan. 2020.

SRINIVAS, K. *et al.* Metal-Organic Framework-Derived Fe-Doped Ni₃Fe/NiFe₂O₄ Heteronanoparticle-Decorated Carbon Nanotube Network as a Highly Efficient and Durable Bifunctional Electrocatalyst. **ACS Applied Materials and Interfaces**, v. 12, n. 50, p. 55782–55794, 16 dez. 2020.

STEFANO, J. S.; SILVA, L. R. G. E.; JANEGITZ, B. C. New carbon black-based conductive filaments for the additive manufacture of improved electrochemical sensors by fused deposition modeling. **Microchimica Acta**, v. 189, n. 11, 1 nov. 2022.

TALLMAN, D. E.; PETERSEN, S. L. Composite Electrodes for Electroanalysis: Principles and Applications. Electroanalysis, v. 2, p. 499–510, 20 fev. 1990.

THEMATERIALSProject.Disponívelem:https://next-gen.materialsproject.org/materials/mp-22684?formula=NiFe2O4.Acesso em:23 ago.2023.

TONATTO, A. W. Influência de parâmetros de processamento em propriedades de amostras de um compósito polimérico condutor de eletricidade fabricadas por impressão 3d. 2017. 154 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Centro Tecnológico, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 19 dez. 2017.

TOURNEUR, J. *et al.* Efficient and Highly Stable 3D-Printed NiFe and NiCo Bifunctional Electrodes for Practical HER and OER. **ACS Applied Engineering Materials**, v. 1, n. 10, p. 2676–2684, 27 out. 2023.

TYSON, A. L.; HILTON, S. T.; ANDREAE, L. C. Rapid, simple and inexpensive production of custom 3D printed equipment for large-volume fluorescence microscopy. **International Journal of Pharmaceutics**, v. 494, n. 2, p. 651–656, 30 out. 2015.

URSÚA, A.; GANDÍA, L. M.; SANCHIS, P. Hydrogen production from water electrolysis: Current status and future trends. **Proceedings of the IEEE**, v. 100, n. 2, p. 410–426, fev. 2012.

VIKRAMAN, D. *et al.* Engineering MoSe₂/WS₂ Hybrids to Replace the Scarce Platinum Electrode for Hydrogen Evolution Reactions and Dye-Sensitized Solar Cells. **ACS Applied Materials and Interfaces**, v. 13, n. 4, p. 5061–5072, 3 fev. 2021.

WANG, H. Y. *et al.* In Operando Identification of Geometrical-Site-Dependent Water Oxidation Activity of Spinel Co3O4. Journal of the American Chemical Society, v. 138, n. 1, p. 36–39, 13 jan. 2016a.

WANG, J. *et al.* Recent Progress in Cobalt-Based Heterogeneous Catalysts for Electrochemical Water Splitting. Advanced Materials, v. 28, n. 2, p. 215–230, 13 jan. 2016b.

WIRTH, D. M. *et al.* Electrolysis Activation of Fused-Filament-Fabrication 3D-Printed Electrodes for Electrochemical and Spectroelectrochemical Analysis. **Analytical Chemistry**, v. 91, n. 9, p. 5553–5557, 7 maio 2019.

WORKU, A. K. *et al.* Recent Advances and Challenges of Hydrogen Production Technologies via Renewable Energy Sources. Advanced Energy and Sustainability Research. John Wiley and Sons Inc, 2024.

WU, S. *et al.* Confined synthesis of highly dispersed Ni anchored on mesoporous carbon as efficient catalyst for water splitting. **Molecular Catalysis**, v. 548, 1 set. 2023.

YANG, C. *et al.* Scalable Synthesis of Bimetallic CoFe Alloy Nanoparticles for Efficient Oxygen Evolution Reaction. **ChemistrySelect**, v. 8, n. 9, 6 mar. 2023.

YAO, R. *et al.* Rare-Earth Elements Can Structurally and Energetically Replace the Calcium in a Synthetic Mn₄CaO₄-Cluster Mimicking the Oxygen-Evolving Center in Photosynthesis. **Journal of the American Chemical Society**, v. 143, n. 42, p. 17360–17365, 27 out. 2021.

YE, S. *et al.* Water Oxidation Catalysts for Artificial Photosynthesis. Advanced Materials, v. 31, n. 50, p. 1–33, 1 dez. 2019.

YING, Y.; BROWNE, M. P.; PUMERA, M. Metal-organic-frameworks on 3D-printed electrodes: In situ electrochemical transformation towards the oxygen evolution reaction. **Sustainable Energy and Fuels**, v. 4, n. 7, p. 3732–3738, 1 jul. 2020.

ZAMBIAZI, P. J. *et al.* Performance of water oxidation by 3D printed electrodes modified by prussian blue analogues. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 31, n. 11, p. 2307– p2318, 2020.

ZHANG, L.; WANG, Y. Decoupled Artificial Photosynthesis. Angewandte Chemie - International Edition. John Wiley and Sons Inc, v. 62, p. 1-29, 5 jun. 2023.

ZHOU, B. *et al.* 3D-Printed Hierarchically Micro-Nano-structured NiFe Catalysts for the Stable and Efficient Oxygen Evolution Reaction. **ACS Applied Nano Materials**, v. 6, n. 6, p. 4602–4609, 24 mar. 2023.

ZHOU, X. *et al.* Additive manufacturing of CNTs/PLA composites and the correlation between microstructure and functional properties. Journal of Materials Science and Technology, v. 60, p. 27–34, 1 jan. 2021.

ZHOU, Z. *et al.* Interpretation of X-ray diffraction patterns of (nuclear) graphite. **Carbon**, v. 69, p. 17–24, abr. 2014.

ZOSKI, C. G. Handbook of Electrochemistry. Las Cruces, New Mexico, USA: Elsevier, 2007.

APÊNDICE - Parâmetros de impressão avaliados em impressora 3D de FFF.

			1			1	r
Bico	Preenchimento	Altura	Padrão de	Padrão de	Linhas	Linhas de	Linhas
		de	Preenchimento	Preenchimento	da Base	parede	do topo
		camada	interno	externo	_	_	—
					Bottom	Outline/	Тор
					solidpm	perimeters	solid
					layers	shells	layers
0.4	25 50 75 100	0.2 0.3 0.4	Retilinear Grade Triangular	Retilinear Concêntrico	3 4	3 4	3 4
0.5	25 50 75 100	0.2 0.3 0.4 0.5	Retilinear Grade Triangular	Retilinear Concêntrico	2 3 4	2 3 4	2 3 4
0.6	25 50 75 100	0.3 0.4 0.5	Retilinear Grade Triangular	Retilinear Concêntrico	1 2 3	1 2 3	1 2 3
1.0	25 50 75 100	0.4 0.5 0.6	Retilinear Grade Triangular	Retilinear Concêntrico	1 2	1 2	1 2

Tabela 13. Parâmetros de impressão avaliados em impressora 3D de FFF.

Fonte: GCAS, 2024.