

ELETRODO COMPÓSITO À BASE DE GRAFITE-ARALDITE®: APLICAÇÕES DIDÁTICAS

Carolina Maria Fioramonti Calixto, Priscila Cervini e Éder Tadeu Gomes Cavalheiro*

Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, CP 780, 13560-970 São Carlos – SP, Brasil

Recebido em 23/11/07; aceito em 8/5/08; publicado na web em 16/10/08

GRAPHITE-ARALDITE® COMPOSITE ELECTRODE: DIDACTIC APPLICATIONS. A composite electrode prepared by mixing a commercial epoxy resin Araldite® and graphite powder is proposed to be used in didactic experiments. The electrode is prepared by the students and applied in simple experiments to demonstrate the effect of the composite composition on the conductivity and the voltammetric response of the resulting electrode, as well as the response in relation to the scan rate dependence on mass transport. The possibility of using the composite electrode in quantitative analysis is also demonstrated.

Keywords: composite electrode; electroanalysis; graphite-epoxy composites.

INTRODUÇÃO

Eletrodos sólidos foram os primeiros a serem utilizados em eletroquímica.^{1,2} Com o advento da polarografia, proposta por Heyrovski nos anos 20, popularizou-se o eletrodo gotejante de mercúrio (EGM), inicialmente proposto por Kucera em 1903, apresentando as vantagens de renovação constante da superfície e relativa repetibilidade de área.³ Entretanto, o mercúrio apresenta uma limitação severa para uso em regiões anódicas de potencial, devido à sua oxidação



cujo potencial depende do meio. Além disto, deve-se considerar a sua toxicidade, que causa preocupação quanto ao uso do EGM nos dias de hoje, devido ao cuidado crescente com a contaminação ambiental.

Os eletrodos metálicos apresentam, como principal desvantagem, a formação de óxidos na sua superfície, além da dificuldade de reprodutibilidade de área superficial entre polimentos sucessivos e do custo de preparação quando se usam metais nobres, como ouro, platina, etc.²

Desta forma, os eletrodos à base de carbono voltaram a ser uma opção interessante, com relativo baixo custo e possibilidade de preparação usando as diversas formas em que este material se apresenta, como carbono vítreo, grafite pirolítico, pó de grafite, fibras de carbono, etc.^{2,4}

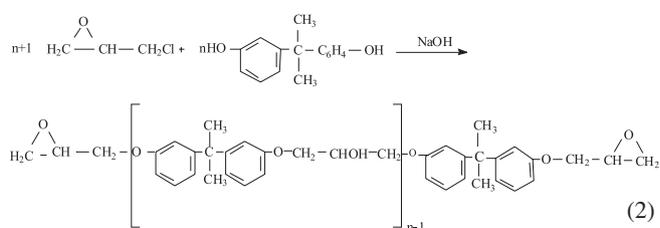
Uma das formas de preparação de eletrodos de grafite consiste nos eletrodos compósitos que, segundo Tallman e Petersen,⁵ são constituídos de pelo menos uma fase condutora e pelo menos uma fase isolante, resultando em um material com propriedades diferentes dos originais. A fase condutora é a grafite e a fase isolante pode ser constituída de óleos minerais, no caso da pasta de carbono, ou ceras e polímeros, no caso de compósitos sólidos.⁵

Discussões amplas sobre preparação, uso e propriedades deste tipo de eletrodo estão disponíveis na literatura, com destaque para os trabalhos de Alegret e colaboradores.⁶⁻⁹

Neste trabalho, a preparação de um eletrodo compósito à base de grafite e uma resina comercial do tipo epóxico, a Araldite®, é proposta para estudantes de graduação em cursos de análise instrumental.

A resina Araldite® utilizada, como aglutinante na preparação dos eletrodos compósitos, é caracterizada pela presença de um éter cíclico de três membros chamado de grupo epóxico, ou oxirano. As resinas

epóxicos comerciais mais comuns são os derivados do bisfenol A e da epícloridrina. A reação representada na Equação 2 é um exemplo da preparação das resinas do tipo epóxico, a partir da epícloridrina e do difenol-propano, ou bisfenol A¹⁰.



Há uma série de vantagens no uso de compósitos como material de eletrodo, tais como:^{11,12} facilidade de preparação e regeneração da superfície; possibilidade de incorporação de modificadores no corpo do eletrodo e não apenas na superfície; preparação de um eletrodo com relativa resistência mecânica e a solventes não aquosos; relativo baixo custo de confecção; durabilidade e longevidade.

Tais características poderiam ser somadas ao fato de que os estudantes iriam preparar seu eletrodo de trabalho e usá-lo em técnicas eletroanalíticas.

O objetivo do presente trabalho é propor alguns experimentos visando proporcionar aos alunos a oportunidade de confeccionar eletrodos compósitos e usá-los em técnicas voltamétricas, para avaliação da sua resposta e demonstrar alguns conceitos fundamentais relacionados com estas técnicas.

PARTE EXPERIMENTAL

Reagentes e soluções

Todos os reagentes utilizados foram de grau analítico (PA) e usados sem purificação prévia. As soluções foram preparadas com água bidestilada em destilador de quartzo.

Equipamentos

Os experimentos voltamétricos descritos foram realizados em um potenciostato/galvanostato Autolab PGSTAT-30 (Ecochemie), acoplado a um microcomputador e controlado pelo software GPES v. 4.9. Entretanto, qualquer equipamento equivalente pode ser usado.

*e-mail: cavalheiro@iqsc.usp.br

Para obter os voltamogramas, sugere-se o uso de uma célula de vidro com capacidade total de 25,0 mL, contendo um eletrodo de Ag/AgCl (eletrodo de referência), fio de platina (eletrodo auxiliar) e o eletrodo composto (eletrodo de trabalho).

Um eletrodo de carbono vítreo, com diâmetro de 3,0 mm, foi utilizado para comparações com os resultados do eletrodo composto. Todas as medidas foram realizadas em temperatura ambiente e sem desaeração prévia das soluções.

A resistência ôhmica dos eletrodos compostos 50-70% (grafite, *m/m*) foi medida no multímetro digital de bancada MDM-8045 (Minipa), em uma poça de mercúrio, e um eletrodo de platina como eletrodo auxiliar.

As medidas de microscopia eletrônica de varredura (MEV) foram realizadas em um equipamento Zeiss DSM 940-A, operando a 5 kV em diferentes magnificações.

Equipamentos equivalentes devem ser usados, caso se queira desenvolver tais estudos com os alunos.

Confeção dos eletrodos

O ideal seria que os próprios estudantes preparassem os eletrodos compostos em diferentes composições, conforme procedimento sugerido a seguir. Entretanto, devido aos tempos de cura dos polímeros isto pode não ser possível de realizar em uma aula de graduação. Os alunos poderiam preparar os eletrodos em horários alternativos ou recebê-los prontos da equipe instrutora.

O procedimento de preparação do eletrodo consiste em misturar uma parte de resina e uma parte do endurecedor, do adesivo Araldite® de cura 24 h, de acordo com as instruções do fabricante.

Após a mistura, adicionar uma quantidade de pó de grafite (neste caso foi usado o da marca Aldrich 1-2 μm) ao adesivo para a obtenção dos compostos contendo 50, 60 e 70% de grafite (*m/m*). Homogeneizar a mistura durante 15 min em um almofariz de vidro. A seguir, adicionar essa mistura a uma prensa para a fabricação de tarugos com diâmetro de 3,0 mm. O arranjo experimental para extrusão dos tarugos é representado na Figura 1, tendo sido confeccionado em aço inox 316.

Inicialmente a mistura é prensada com auxílio de uma prensa hidráulica e, em seguida, extrudada. Pode ser usada uma prensa como as usadas para preparar pastilhas para uso em espectrometrias no infravermelho.

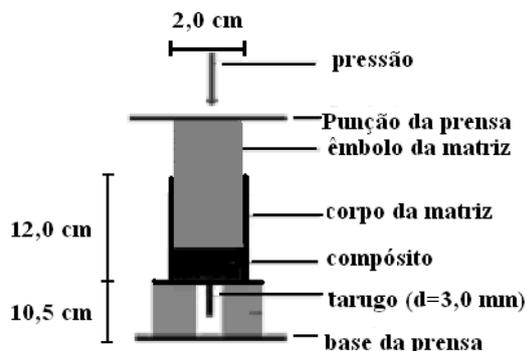


Figura 1. Esquema do dispositivo utilizado para a confecção dos eletrodos compostos

Aguardar 24 h para a cura da resina, à temperatura ambiente, de acordo com as instruções do fabricante. Após esse tempo, cortar os tarugos em peças de 1,0 cm de comprimento e conectá-los a um fio de cobre com auxílio de um adesivo condutor (neste exemplo, usou-se a resina EPO-TEK 410E, Epoxy Technology).

O conjunto composto/fio de cobre deve ficar por uma noite em estufa a 45 °C, para garantir a secagem da cola de prata. Então, insere-se este conjunto em um tubo de vidro de 9,5 cm de comprimento e diâmetro de 5,0 mm tampado em sua extremidade inferior e preenche-se parte do tubo (até cobrir o eletrodo), com resina epóxi. Neste caso, usou-se a resina Silaex, SQ 2004, para fixar o composto e aguardou-se 24 h para cura da resina de preenchimento.

O tratamento mecânico deve ser feito por abrasão em lixa d'água 600, para eliminar excesso de resina epóxi da superfície e expor o composto. Em seguida, deve-se polir com suspensão de alumina, o que pode ser efetuado em uma lixadeira politriz motorizada. Neste exemplo, usou-se alumina 1,0 μm e politriz APL-02, ambos da Arotec. Finalmente, deve-se imergir os eletrodos em isopropanol e submetê-los ao ultra-som por 5 min antes das medidas. Em seguida, repetir o tratamento em ultra-som em água por 5 min, para a retirada de possíveis partículas da superfície do eletrodo.

Um esquema do eletrodo, após sua finalização é apresentado na Figura 2.

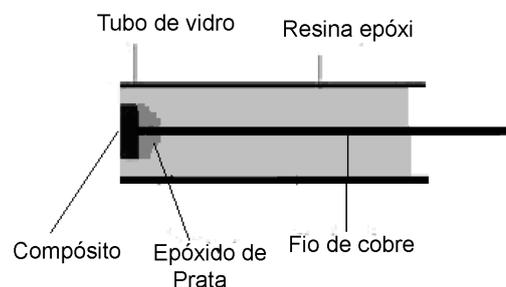


Figura 2. Esquema do eletrodo composto

EXPERIMENTOS PROPOSTOS

Os resultados descritos a seguir foram obtidos pelos autores deste trabalho, usando os eletrodos compostos como eletrodos de trabalho em várias situações. Uma aplicação didática deveria seguir os mesmos passos, para os diferentes experimentos, ou outros a serem propostos.

Experimento 1 - Voltamogramas cíclicos dos eletrodos compostos em diferentes composições e do eletrodo de carbono vítreo

A resposta voltamétrica dos eletrodos compostos preparados em diferentes composições, contendo 50, 60 e 70% (grafite, *m/m*), pode ser avaliada usando voltametria cíclica, utilizando solução de $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 5,0 mmol L^{-1} em KCl 0,5 mol L^{-1} . As respostas voltamétricas dos compostos podem também ser comparadas àquelas do eletrodo de carbono vítreo, nas mesmas condições. Os resultados típicos esperados neste experimento estão apresentados na Figura 3.

Para análise dos resultados da Figura 3, os alunos deverão medir a intensidade das correntes de pico anódica e catódica. Observa-se que o voltamograma cíclico do eletrodo composto contendo 70% (grafite, *m/m*) apresenta melhor resultado, em relação à intensidade de corrente, que as encontradas para os de 50 e 60% (grafite, *m/m*) e para o carbono vítreo.

Segundo Trijueque *et al.*,^{13,14} com base na teoria de percolação, os melhores resultados de condutividade em compostos de grafite são obtidos com 62% do condutor. As partículas de grafite atuam como um arranjo de microeletrodos, cada uma delas contribuindo para a condução da corrente, o que explicaria os melhores resultados no caso do composto contendo 70% de grafite.

Tabela 1. Valores das correntes anódica e catódica e os respectivos desvios padrão obtidos para os compósitos grafite/Araldite® e carbono vítreo em solução de $K_3[Fe(CN)_6]$ $5,0 \text{ mmol L}^{-1}$ em KCl $0,5 \text{ mol L}^{-1}$, em voltametria cíclica, $v = 25 \text{ mV s}^{-1}$, $\text{pH} = 3,12$

Composição / %	Correntes / μA		Potenciais / mV		ΔE_p / mV
	I_{pa}	I_{pc}	E_{pa}	E_{pc}	
50	$22,0 \pm 0,6$	$-22,6 \pm 0,3$	395 ± 3	$29,7 \pm 4,6$	365,4
60	$31,5 \pm 0,4$	-31 ± 1	266 ± 2	$180,7 \pm 4,6$	85,1
70	$35,8 \pm 0,4$	$-35,3 \pm 0,5$	264 ± 2	183 ± 2	80,4
Carbono vítreo	27 ± 2	-22 ± 2	$273,7 \pm 0,6$	179 ± 2	94,4

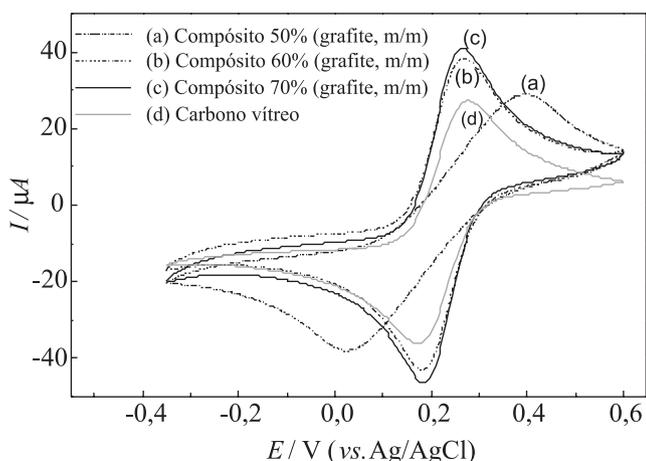


Figura 3. Voltamogramas cíclicos obtidos para os eletrodos compósitos 50-70% (grafite, *m/m*) e para o carbono vítreo em solução de $K_3[Fe(CN)_6]$ $5,0 \text{ mmol L}^{-1}$ em KCl $0,5 \text{ mol L}^{-1}$, $v = 25 \text{ mV s}^{-1}$, $\text{pH} = 3,12$

Também será possível obter voltamogramas sucessivos, após polimento da superfície, para observar a repetibilidade de resposta. No presente caso, notou-se que o compósito 70% (grafite, *m/m*) apresenta maior repetibilidade (menor desvio padrão) da corrente, após renovações sucessivas da superfície. A Tabela 1 traz resultados de corrente e potencial de pico para 5 determinações consecutivas.

Na Tabela 1 também se observa que o compósito 50% (grafite, *m/m*) e o carbono vítreo apresentaram valores de ΔE_p (diferença entre os potenciais de pico) mais elevados, o que sugere maior dificuldade de transferência de carga, e uma superfície relativamente menos ativa.

Considerando-se a reversibilidade da resposta do par Fe(II)/Fe(III) no ferricianeto de potássio, espera-se que o eletrodo apresente um valor de ΔE_p aproximadamente igual a 59 mV.¹⁴ O valor relativamente mais elevado obtido pode estar relacionado com a ativação da superfície e a velocidade de transferência de carga na superfície do compósito.

Tendo em conta os resultados obtidos, a composição de 70% (grafite, *m/m*) foi escolhida como composição que ofereceu maior sensibilidade, representada pelas maiores intensidades de corrente.

Experimento 2 - Caracterização física dos compósitos

Neste experimento, os alunos devem medir as resistências ôhmicas dos compósitos, em diferentes composições de grafite, pela imersão do eletrodo em poça de mercúrio em relação a um eletrodo auxiliar de platina. As medidas das resistências podem ser apresentadas de acordo com a Tabela 2.

Observa-se que as resistências ôhmicas, para os compósitos 60 e 70% (grafite, *m/m*), apresentam a mesma magnitude, enquanto o

Tabela 2. Medidas da resistência ôhmica para os eletrodos compósitos nas diferentes composições

Compósito (grafite, <i>m/m</i>) / %	Resistência / $k\Omega$
50	3,55
60	0,086
70	0,061
Carbono vítreo	0,003

compósito de 50% (grafite, *m/m*) apresenta uma resistência mais elevada.

As diferenças nas medidas das resistências ôhmicas podem ser interpretadas como o resultado da presença crescente de grafite (condutor) incorporado à resina epóxi Araldite® (isolante), pois quanto maior a quantidade de grafite, menor o valor da resistência ôhmica.

Neste experimento, os alunos também deveriam obter as micrografias da superfície dos compósitos contendo 50, 60 e 70% (grafite, *m/m*) antes e após abrasão com lixa 600, seguido de polimento com suspensão de γ -alumina $1,0 \mu\text{m}$, como as apresentadas na Figura 4.

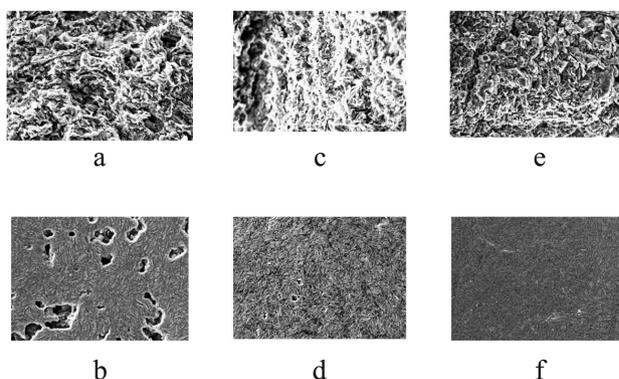


Figura 4. Micrografias das superfícies dos eletrodos compósitos antes da abrasão: (a) 50, (c) 60 e (e) 70% (grafite, *m/m*), e após abrasão com lixa 600, polimento com γ -alumina $1,0 \mu\text{m}$ e tratamento em ultra-som por 5 min em isopropanol: (b) 50, (d) 60 e (f) 70% (grafite, *m/m*). Magnificação 1000 *x*

De acordo com esta figura, a composição 50% (grafite, *m/m*) (Figura 4a) possui cavidades e rugosidades em sua superfície, que são observadas mesmo após o polimento (4b). Já a superfície do eletrodo compósito 60% (grafite, *m/m*) fraturada (4c) apresenta semelhança em relação à rugosidade da superfície anterior, com estruturas alongadas. A micrografia da superfície polida da composição de 60% (4d) também apresenta cavidades. A composição 70% (4e), antes do tratamento, apresenta uma superfície bastante rugosa, irregular, com estruturas alongadas e não granulares. Após o polimento, obteve-se um material uniforme, que apresentou baixa rugosidade, sugerindo organização das partículas (4f).

Experimento 3 - Efeito da velocidade de varredura

Pelos resultados dos experimentos anteriores, conclui-se que o eletrodo composto 70% (grafite, *m/m*) apresenta melhor resposta voltamétrica. Portanto, ele foi usado para avaliar a resposta do efeito da velocidade de varredura usando solução de ferricianeto de potássio 5,0 mmol L⁻¹ em KCl 0,5 mol L⁻¹.

A velocidade de varredura foi variada de 5 a 200 mV s⁻¹ e os resultados obtidos estão apresentados na Figura 5. Os voltamogramas cíclicos obtidos mostram um aumento na intensidade de corrente e um ligeiro deslocamento dos picos anódico e catódico com o aumento da velocidade de varredura.

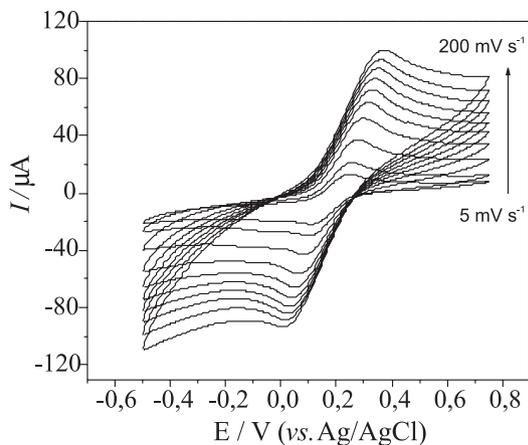


Figura 5. Voltamogramas cíclicos em velocidades de varredura entre 5 e 200 mV s⁻¹ utilizando o eletrodo composto 70% (grafite, *m/m*) em solução 5,0 mmol L⁻¹ de K₃[Fe(CN)₆] em KCl 0,5 mol L⁻¹

Os alunos deverão analisar a dependência das correntes de pico anódica (A) e catódica (B), encontradas nos voltamogramas da Figura 5, em função da raiz quadrada da velocidade de varredura, indicando que a transferência de massa é controlada por difusão (Figura 6), segundo a Equação de Randles-Sevcik¹⁶ (Equação 3):

$$i_p = \pm 2,69 \cdot 10^{-5} n^{3/2} A C D^{1/2} v^{1/2} \quad (3)$$

sendo, i_p - corrente de pico; n - número de elétrons envolvidos na reação redox; A - área do eletrodo (cm²); D - coeficiente difusional

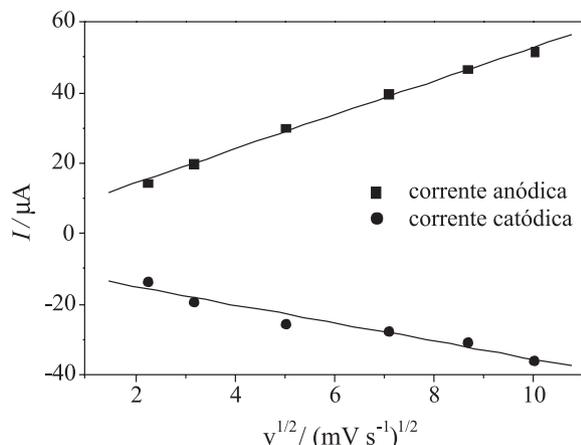


Figura 6. Dependência das correntes de pico anódica e catódica com a raiz quadrada da velocidade de varredura de potenciais para o eletrodo de 70% (grafite, *m/m*) em solução 5,0 mmol L⁻¹ K₃[Fe(CN)₆] em KCl 0,5 mol L⁻¹

(cm² s⁻¹); C - concentração das espécies reduzidas ou oxidadas (mol cm⁻³); v - velocidade de varredura (V s⁻¹).

Nesta Equação o sinal positivo (+) ou negativo (-) é usado para representar processos de oxidação e redução, respectivamente.

De acordo com a Equação 3, se todas as outras condições forem mantidas constantes, a corrente de pico deverá ser proporcional à raiz quadrada da velocidade de varredura para sistemas reversíveis com controle difusional, como no presente caso.

Experimento 4 - Dependência da corrente de pico com a concentração de ferricianeto em voltametria cíclica

Neste experimento os alunos devem observar a dependência da corrente de pico com a concentração da espécie eletroativa. De acordo com a Equação 3, a corrente de pico deve ser diretamente proporcional à concentração, desde que mantidas as demais condições.

As medidas voltamétricas deverão ser realizadas com o eletrodo que apresentou melhor resposta voltamétrica, portanto, a composição 70% (grafite, *m/m*), em um intervalo de potenciais de -0,35 a 0,6 V em solução de KCl 0,5 mol L⁻¹ contendo diferentes concentrações de ferricianeto e velocidade de 25 mV s⁻¹. Antes de cada medida, será feita uma adição de volume adequado de solução estoque do analito e agitação do sistema para a homogeneização do meio.

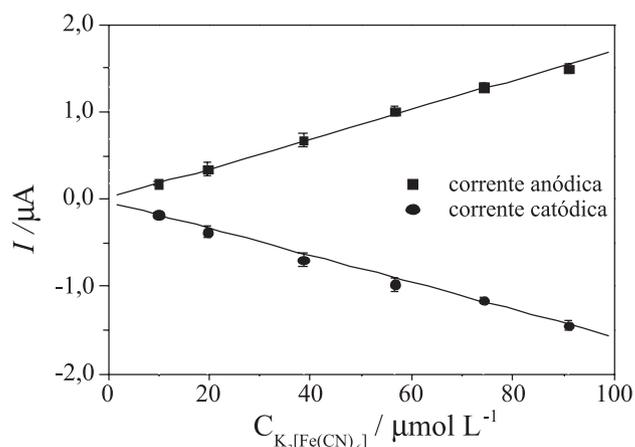


Figura 7. Curvas analíticas obtidas para o eletrodo composto 70% (grafite, *m/m*) em solução KCl 0,5 mol L⁻¹, $v = 25 \text{ mV s}^{-1}$, contendo diferentes concentrações de K₃[Fe(CN)₆]

A Figura 7 apresenta a variação das correntes anódica e catódica observadas para as diferentes concentrações de [Fe(CN)₆]³⁻, na qual se pode observar uma região linear entre 9,90 e 90,9 μmol L⁻¹, que consiste em toda a faixa estudada. A curva resultante para a corrente catódica obedeceu à Equação 4

$$I_{pc} = -(2,4 \pm 0,2) \times 10^{-2} (\mu\text{A}) - (1,55 \pm 0,04) \times 10^{-2} (\mu\text{A } \mu\text{mol}^{-1} \text{L}) C_{[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}} \quad (4)$$

com $R = 0,999$ ($n = 6$), e a curva resultante para a corrente anódica é representada pela Equação 5

$$I_{pa} = (1,4 \pm 0,9) \times 10^{-2} (\mu\text{A}) + (1,69 \pm 0,03) \times 10^{-2} (\mu\text{A } \mu\text{mol}^{-1} \text{L}) C_{[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}} \quad (5)$$

com $R = 0,999$ ($n = 6$).

Os limites de detecção (LOD) obtidos no intervalo entre 9,90 e 90,9 μmol L⁻¹ foram 1,58 e 2,61 μmol L⁻¹, para a corrente de pico anódica e catódica, respectivamente.

Segundo Long e Winefordner,¹⁷ o limite de detecção é determinado como três vezes o desvio do branco (S_d) dividido pelo coeficiente

angular da reta (b),¹⁷ conforme Equação 6.

$$\text{LOD} = 3 S_d / b \quad (6)$$

Já o limite de quantificação é definido como sendo $10 \times S_d / b$, de acordo com os mesmos autores.

CONSIDERAÇÕES FINAIS

Com estes experimentos é possível que os alunos tenham a oportunidade de construir um eletrodo composto sólido, entender a definição deste tipo de material eletrodico e fazer uma série de experimentos que demonstrem a sua utilidade em eletroquímica e eletroanalítica.

Obviamente, além dos experimentos aqui propostos podem ser desenvolvidos outros que envolvam, também, conceitos que vão além dos demonstrados aqui. Entretanto, os objetivos destes experimentos didáticos podem ser alcançados de forma relativamente simples e sem envolver instrumentação complexa, em curto período de tempo. Os experimentos aqui propostos são factíveis dentro de um período de 4 h, ou seja, adequados a uma aula de análise instrumental. Obviamente, a confecção dos eletrodos requer um tempo relativamente longo e deve ser feita fora do horário da aula ou os eletrodos devem ser previamente confeccionados e fornecidos aos alunos.

AGRADECIMENTOS

À FAPESP (Proc. 05/02497-1), CNPq e CAPES.

REFERÊNCIAS

1. Delahay, P.; *New Instrumental Methods in Electrochemistry*, Interscience: New York, 1954.
2. Adams, R. N.; *Electrochemistry at Solid Electrodes*, Marcel Dekker: New York, 1969.
3. Galus, Z. Em *Laboratory Techniques in Electroanalytical Chemistry*; Kissinger, P. T.; Heineman, W. R., eds.; 2nd ed., Marcel Dekker: New York, 1996, cap. 14.
4. Kinoshita, K.; *Carbon: Electrochemical and Physicochemical Properties*, John Wiley: New York, 1988.
5. Tallman, D. E.; Petersen, S. L.; *Electroanalysis* **1990**, 2, 499.
6. Ramirez-Garcia, S.; Alegret, S.; Céspedes, F.; Forster, R. J.; *Analyst* **2002**, 127, 1542.
7. Alegret, S.; Alonso, J.; Bartroli, J.; Martinez-Fabregas, E.; Valdes-Perezgasga, F. N.; *Series E: Applied Sciences* **1993**, 252.
8. Alegret, S.; *Analyst* **1996**, 121, 1751.
9. Gomez Moline, M. R.; Alegret, S.; *Educacion Quimica* **1997**, 8, 191.
10. Mano, E. B.; *Introdução a Polímeros*, Edgard Blücher: São Paulo, 1985.
11. Mendes, R. K.; *Dissertação de Mestrado*, Universidade Federal de São Carlos, Brasil, 2002.
12. Oliveira, A. C.; *Dissertação de Mestrado*, Universidade Federal de São Carlos, Brasil, 2004.
13. Navarro-Laboulais, J.; Trijueque, J.; Vicente, F.; School, H.; *Electroanal. Chem.* **1994**, 379, 159.
14. Trijueque, J.; García-Jareño, J. J.; Navarro-Laboulais, J.; Sanmantías, A.; Vicente, F.; *Electrochim. Acta* **1999**, 45, 789.
15. Brown, E. R.; Large, R. F. Em *Physical Methods of Chemistry*; Weissberger, A.; Rossiter, B. W., eds.; Wiley-Interscience: New York, 1971.
16. Heineman, W. R.; Kissinger, P. T. Em ref. 3, cap. 3.
17. Long, G. L.; Winefordner, J. D.; *Anal. Chem.* **1983**, 55, 712A.