



**UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA NATUREZA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

TESE DE DOUTORADO

**AVALIAÇÃO DO USO DE ÓXIDOS METÁLICOS DERIVADOS DE
ESTRUTURAS METAL-ORGÂNICA (MOFs) COMO SENSORES
ELETROQUÍMICOS E ELETROCATALISADORES**

Johnnys da Silva Hortencio

Orientador: Prof. Dr. Fauthon Fred da Silva

2º Orientador: Prof. Dr. Sherlan Guimarães Lemos

**JOÃO PESSOA – PB
DEZEMBRO/2023**



**UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA NATUREZA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

TESE DE DOUTORADO

**AValiação DO USO DE ÓXIDOS METÁLICOS DERIVADOS DE
ESTRUTURAS METAL-ORGÂNICA (MOFs) COMO SENSORES
ELETROQUÍMICOS E ELETROCATALISADORES**

Johnnys da Silva Hortencio

Tese apresentada como um dos requisitos para
obtenção do título de Doutor em Química pela
Universidade Federal da Paraíba.

Área de concentração: Química Inorgânica

Orientador: Prof. Dr. Fauthon Fred da Silva

2º Orientador: Prof. Dr. Sherlan Guimarães Lemos

***Bolsista CAPES**

**JOÃO PESSOA – PB
DEZEMBRO/2023**

Catálogo na publicação
Seção de Catalogação e Classificação

H822a Hortencio, Johnnys da Silva.

Avaliação do uso de óxidos metálicos derivados de estruturas metal-orgânica (MOFs) como sensores eletroquímicos e eletrocatalisadores / Johnnys da Silva Hortencio. - João Pessoa, 2023.
168 f. : il.

Orientação: Fauston Fred da Silva.

Coorientação: Sherlan Guimarães Lemos.

Tese (Doutorado) - UFPB/CCEN.

1. Química inorgânica. 2. Óxido de cobre. 3. Eletrocatalisadores. 4. Reação de evolução do oxigênio. 5. Sensores eletroquímicos. 6. Detecção de dopamina. I. Silva, Fauston Fred da. II. Lemos, Sherlan Guimarães. III. Título.

UFPB/BC

CDU 546(043)

AVALIAÇÃO DO USO DE ÓXIDOS METÁLICOS DERIVADOS DE ESTRUTURAS METAL-ORGÂNICA (MOFs) COMO SENSORES ELETROQUÍMICOS E ELETROCATALISADORES.

Tese de Doutorado apresentada pelo aluno **Johnnys da Silva Hortêncio** e aprovada pela banca examinadora em 20 de dezembro de 2023.

Documento assinado digitalmente



FAUSTHON FRED DA SILVA
Data: 10/01/2024 07:52:32-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr. Fausthon Fred da Silva
DQ/UFPB

Orientador/Presidente

Documento assinado digitalmente



SHERLAN GUIMARAES LEMOS
Data: 10/01/2024 15:25:39-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr. Sherlan Guimarães Lemos
DQ/UFPB

Co-Orientador

Documento assinado digitalmente



SEVERINO ALVES JUNIOR
Data: 16/01/2024 17:57:53-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr. Severino Alves Júnior
DQF/UFPE

Examinador

Documento assinado digitalmente



EDUARDO HENRIQUE LAGO FALCAO
Data: 11/01/2024 09:07:21-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr. Eduardo Henrique Lago Falcão
DQF/UFPE

Examinador

Documento assinado digitalmente



CINTYA D ANGELES DO ESPIRITO SANTO BARBOSA
Data: 10/01/2024 10:24:10-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Profa. Dra. Cintya D'Angeles do Espírito Santo Barbosa
DQ/UFAL

Examinadora

Documento assinado digitalmente



ARY DA SILVA MAIA
Data: 10/01/2024 15:11:03-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr. Ary da Silva Maia
DQ/UFPB

Examinador

Documento assinado digitalmente



WALLACE DUARTE FRAGOSO
Data: 10/01/2024 14:20:43-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr. Wallace Duarte Fragoso
DQ/UFPB

Examinador

DEDICATÓRIA

Com lágrima nos olhos e com amor no coração escrevo para honrar a vida da mulher incrível que foi minha vó. Uma mulher forte, sábia, batalhadora e doce. Sinto que talvez não tenha expressado tantas vezes quanto gostaria a importância que teve pra mim. Sempre vi em você um exemplo de uma mulher guerreira, corajosa, persistente que me inspirou tantas vezes e que ainda continua inspirando ao me dar força pra continuar a minha jornada. Não há palavras que expressem com exatidão a tristeza que sinto quando penso que não posso mais ter seu abraço, seu sorriso doce, ouvir suas histórias inspiradoras que apenas você sabia contar. Saiba que conviver com você foi um verdadeiro privilégio e mesmo que agora eu esteja muito triste pela sua partida, eu agradeço por tudo que vivemos e por ter dado a chance de te conhecer. Você foi a melhor vó que eu poderia ter. E é assim que recordar você. A mulher bem disposta, carinhosa, sempre interessada no bem estar do próximo. A pessoa dos abraços aconchegantes e dos conselhos sábios. Uma mulher gentil e sempre de bem com a vida. Sinto muito saudades suas, todos os dias no meu silêncio ao dormir penso em você. Descanse em paz e saiba que nunca esquecerei de você e que, o fim desse ciclo eu dedico a você, sinta-se homenageada com essa dedicatória, pois o que eu me tornei hoje é reflexo dos seus ensinamentos, da sua criação, do seu cuidado e amor para comigo. Obrigado por tudo minha querida vó Maria dos Anjos (*in memoriam*).

AGRADECIMENTOS

A conclusão desta jornada acadêmica representa não apenas um marco em minha vida, mas uma realização coletiva marcada por apoio e colaboração. Gostaria de expressar meus sinceros agradecimentos a todas as pessoas que tornaram esta conquista possível.

Primeiramente, quero expressar minha profunda gratidão ao meu orixá Ossain, senhor das folhas, dono do meu orí, cuja influência e sabedoria permearam em cada fase da minha vida até aqui. Sua energia, força e bençãos foram fundamentais para minha jornada.

À minha família, e em especial meus pais, Ana Rosa da Silva e Josenilton Hortencio de Oliveira, quero expressar meu eterno agradecimento. Seu apoio incondicional, amor e sacrifícios foram a força propulsora por trás de cada conquista. Vocês são minha fonte de inspiração, e este trabalho também é dedicado a vocês. Ao meu companheiro Giovani, meu porto seguro e fonte constante de apoio e incentivo, dedico uma gratidão especial. Suas palavras de encorajamento e compreensão nos momentos desafiadores foram a luz que guiou o meu caminho. Este trabalho é tão seu quanto meu, refletindo a parceria que é a base de nossa jornada. Te amo muito!

Quero estender meu carinho ao meu gatinho Juventino, companheiro fiel que apareceu no último ano dessa jornada. Sua presença amorosa e brincalhona trouxe leveza aos dias de estudo intenso, sendo um lembrete constante da importância do equilíbrio, sua presença trouxe muitas alegrias na minha vida.

Ao meu babalorixá Omó Onyê e à minha família de candomblé, a casa de Yemanjá (vodun Azirí), agradeço pela contante rede de apoio espiritual e pela comunidade que sempre foi um alicerce seguro. O respeito às tradições e a conexão espiritual foram elementos vitais em minha jornada.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Fausthon Fred da Silva, quero expressar minha profunda gratidão. Sua sabedoria, orientação e paciência foram fundamentais para o desenvolvimento deste trabalho. Sua dedicação incansável à excelência acadêmica e seu comprometimento com meu crescimento foram verdadeiramente inspiradores. Ao meu co-orientador, Prof. Dr. Sherlan Guimarães Lemos, também pela confiança e pela sua disponibilidade em me ajudar e pelos pertinentes conselhos dados sempre que o procurei. Obrigado por me permitir participar do grupo de pesquisa GEAQA e trabalhar no laboratório para que este trabalho fosse possível, eu agradeço demais. Muito do que eu sei sobre técnicas eletroanalíticas, certamente é devido aos seus ensinamentos e as contribuições que outros alunos deram (como Ingrid, Josiely, Flávia).

Agradeço ao meu grupo de pesquisa, Grupo de Síntese e Sólidos Inorgânicos e Aplicações (SIAp), o melhor grupo do DQ e PPGQ, por todas as contribuições e ajuda. Em especial a Annaíres

pelas contribuições na publicação do meu primeiro artigo. Aos demais membros, obrigado pela troca de experiência e conhecimento, que a carreira de vocês seja promissora, desejo muito sucesso a vocês. Além disso, quero agradecer ao pesquisador Dr. Rafael A. Raimundo do Laboratório de Solidificação Rápida (LSR) da UFPB, no qual criamos bastante vínculo e amizade e também ao Professor Dr. Daniel A. Macêdo (DEmat/PPCEM/UFPB) por sempre proporcionar excelentes colaborações em trabalhos de excelência. Não poderia deixar de agradecer a pessoas especiais que também formei vínculos de amizade e parcerias nesses últimos meses, Dr. Ricardo Alves e a Dra. Jakeline R. D. Santos obrigado pelo carinho e amizade.

Muito obrigado aos membros do Programa de Pós-Graduação em Química pelo suporte, em especial aos professores do programa. Seus ensinamentos foram de extrema importância e certamente contribuíram positivamente para minha formação. Mas gostaria de destacar meu carinho especial a professores que eu considero importantes e um exemplo a se espelhar, que é a professora Iêda Maria Garcia dos Santos, o professor Ary da Silva Maia e a professora Maria Gardênia da Fonseca.

Aos membros da banca examinadora, agradeço por dedicarem tempo e expertise à avaliação deste trabalho. Suas contribuições moldaram significativamente o resultado final desta pesquisa.

À coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), agora sob o governo LULA, pelo apoio financeiro. Se não fosse pelo seu governo a conclusão desse sonho não seria possível.

Por fim, dedico este trabalho à memória daqueles que não puderam testemunhar este momento, mas cujo legado continua a inspirar-me. A todos vocês, meu muito obrigado. Este é um capítulo que encerro com gratidão e alegria, mas também com a humildade de reconhecer que esta conquista é resultado de um esforço coletivo.

RESUMO

Nos últimos anos, as MOFs (*Metal-Organic Frameworks*) têm se destacado devido à sua versatilidade estrutural e porosidade ajustável, o que nos forneceu uma perspectiva promissora em várias aplicações como armazenamento e separação de gases, liberação controlada de fármacos, sensoriamento e eletrocatalise. No entanto, uma melhora nas propriedades eletroquímicas das MOFs ainda é necessária para aprimorar seus atributos para satisfazer suas aplicações como sensores e eletrocatalisadores para células combustíveis e eletrólise da água. A divisão eletrocatalítica da água tem recebido ampla atenção devido à cinética lenta da reação e ao complexo processo de transferência de elétrons, a reação de evolução do oxigênio (OER) que ocorre no ânodo tornou-se um grande obstáculo. O melhor desempenho da OER é atribuído ao aprimoramento significativo nos locais ativos de superfície acessíveis e à diminuição na resistência à transferência de carga. A exploração de eletrocatalisadores eficientes, baratos e estáveis para a OER é de grande importância para a conversão e armazenamento de energia. Atualmente, os óxidos de metais de transição (TMOs) apresentam enorme potencial como materiais de eletrodos devido ao seu baixo custo, química redox e alta estabilidade química. Neste trabalho, é demonstrado um método de impregnação para sintetizar óxidos metálicos à base de Cu dopados com Mn e Ni como materiais de alta eficiência e baixa energia eletrocatalítica para a reação de evolução de oxigênio em condições alcalinas. Para síntese desses materiais utilizou-se sais de cobre (II), manganês (II) e níquel (II), água deionizada como solvente e ácido iminodiacético como ligante, denominados de $[\text{Cu}(\text{IDA})(\text{H}_2\text{O})_2]_n$, (IDA=iminodiacetato), $[\text{Cu}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}(\text{IDA})(\text{H}_2\text{O})_2]_n$, $[\text{Cu}_{0,7}\text{Mn}_{0,3}(\text{IDA})(\text{H}_2\text{O})_2]_n$, $[\text{Cu}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}(\text{IDA})(\text{H}_2\text{O})_2]_n$, $[\text{Cu}_{0,9}\text{Ni}_{0,1}(\text{IDA})(\text{H}_2\text{O})_2]_n$, $[\text{Cu}_{0,7}\text{Ni}_{0,3}(\text{IDA})(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ e $[\text{Cu}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}(\text{IDA})(\text{H}_2\text{O})_2]_n$. Para a síntese dos óxidos metálicos, as MOFs supracitadas foram calcinadas sob atmosfera de ar atmosférico levando à formação dos eletrocatalisadores CuO, CuO/Cu₂O/Mn-x e Cu_{1-x}Ni_xO (x=10, 30 e 50% n/n), respectivamente. Os materiais foram calcinados em seus aspectos estruturais e morfológicos e composicional. Os materiais à base de óxido de cobre foram aplicados como sensor eletroquímico e como eletrocatalisadores para OER em meio alcalino numa densidade de corrente de 10 mA cm⁻². Os ensaios eletroquímicos utilizando eletrodos de pasta de carbono modificado com CuO e CuO/Cu₂O/Mn50 foram realizados para avaliar o comportamento voltamétrico da sonda redox $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ (0,05M) em solução eletrolítica de KCl 0,1 mol L⁻¹ utilizando voltametria cíclica (CV) e espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS), onde os picos anódicos e catódicos apresentaram uma definição. Todos os materiais apresentaram bons valores de sobrepotencial de 359, 355, 355, 360, 352, 346 e 340 mV a uma densidade de corrente de 10 mA cm⁻². As inclinações de Tafel são 83,8, 75,4, 75,1, 90,6, 82,5, 47, 65, e 54 mV dec⁻¹,

respectivamente, com atenuação muito pequena para reação catalítica de longo prazo. Além disso, os eletrocatalisadores apresentaram estabilidade eletroquímica de curto prazo por 12h. Portanto, o presente método abre um novo caminho para a preparação de materiais eficientes e de baixo custo para aplicação em OER. A eletroanálise da dopamina (DA) em EPC modificado com CuO e CuO/Cu₂O/Mn50 mostrou que a detecção de dopamina pode ser melhor alcançada em cerca de 0,35 V. O limite de detecção para o sensor EPC/CuO determinado via voltametria de pulso diferencial (DPV) foi de 1,45 µM ao longo de uma ampla faixa linear de 0,02 – 25 µM, no qual apresentou boa reprodutibilidade, embora tenha estabilidade relativamente baixa.

Palavras-chaves: MOFs; Óxido de cobre; Eletrocatalisadores; Reação de Evolução de Oxigênio (OER); Sensores Eletroquímicos; Detecção de dopamina

ABSTRACT

In recent years, MOFs (Metal-Organic Frameworks) have stood out due to their structural versatility and adjustable porosity, which has provided us with a promising perspective in various applications such as gas storage and separation, controlled drug release, sensing and electrocatalysis. However, an improvement in the electrochemical properties of MOFs is still necessary to enhance their attributes to satisfy their applications as sensors and electrocatalysts for fuel cells and water electrolysis. Electrocatalytic water splitting has received widespread attention due to the slow kinetics of the reaction and the complex electron transfer process, the oxygen evolution reaction (OER) occurring at the anode has become a major obstacle. The improved OER performance is attributed to the significant enhancement in accessible surface-active sites and the decrease in charge transfer resistance. The exploration of efficient, cheap and stable electrocatalysts for OER is of great importance for energy conversion and storage. Currently, transition metal oxides (TMOs) have enormous potential as electrode materials due to their low cost, redox chemistry and high chemical stability. In this work, an impregnation method is demonstrated to synthesize Cu-based metal oxides doped with Mn and Ni as high-efficiency, low-energy electrocatalytic materials for the oxygen evolution reaction under alkaline conditions. For the synthesis of these materials, copper (II), manganese (II) and nickel (II) salts were used, deionized water as solvent and iminodiacetic acid as ligand, called $[\text{Cu}(\text{IDA})(\text{H}_2\text{O})_2]_n$, (IDA=iminodiacetate), $[\text{Cu}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}(\text{IDA})(\text{H}_2\text{O})_2]_n$, $[\text{Cu}_{0.7}\text{Mn}_{0.3}(\text{IDA})(\text{H}_2\text{O})_2]_n$, $[\text{Cu}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}(\text{IDA})(\text{H}_2\text{O})_2]_n$, $[\text{Cu}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}(\text{IDA})(\text{H}_2\text{O})_2]_n$, $[\text{Cu}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}(\text{IDA})(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ and $[\text{Cu}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}(\text{IDA})(\text{H}_2\text{O})_2]_n$. For the synthesis of metal oxides, the aforementioned MOFs were calcined under an atmosphere of atmospheric air, leading to the formation of the electrocatalysts CuO, CuO/Cu₂O/Mn-x and Cu_{1-x}Ni_xO (x=10, 30 and 50% n/n), respectively. The materials were calcined in their structural, morphological and compositional aspects. Copper oxide-based materials were applied as an electrochemical sensor and as electrocatalysts for OER in alkaline media at a current density of 10 mA cm⁻². Electrochemical tests using carbon paste electrodes modified with CuO and CuO/Cu₂O/Mn50 were carried out to evaluate the voltammetric behavior of the redox probe $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ (0.05M) in KCl electrolyte solution 0.1 mol L⁻¹ using cyclic voltammetry (CV) and electrochemical impedance spectroscopy (EIS), where the anodic and cathodic peaks presented a definition. All materials showed good overpotential values of 359, 355, 355, 360, 352, 346 and 340 mV at a current density of 10 mA cm⁻². The Tafel slopes are 83.8, 75.4, 75.1, 90.6, 82.5, 47, 65, and 54 mV dec⁻¹, respectively, with very small attenuation for long-term catalytic reaction. Furthermore, the electrocatalysts showed short-term electrochemical stability for 12h. Therefore, the present method opens a new avenue for the preparation of efficient and low-cost materials for OER

application. Electroanalysis of dopamine (DA) in EPC modified with CuO and CuO/Cu₂O/Mn50 showed that dopamine detection can best be achieved at around 0.35 V. The detection limit for the EPC/CuO sensor determined via voltage voltammetry differential pulse (DPV) was 1.45 μ M over a wide linear range of 0.02 – 25 μ M, in which it showed good reproducibility, although it had relatively low stability.

Keywords: MOFs; Copper oxide; Electrocatalysts; Oxygen Evolution Reaction (OER); Electrochemical Sensors; Dopamine detection

LISTA DE FIGURAS

CAPÍTULO 2: Fundamentação Teórica

Figura 2.1. Representação das possíveis estruturas que as MOFs podem assumir (1D, 2D e 3D).

Figura 2.2. Diferentes métodos de síntese das MOFs.

Figura 2.3. Tipos de geometrias de coordenação dos metais de transição.

Figura 2.4. Modos de coordenação do grupo carboxilato.

Figura 2.5. Estruturas das formas protonadas dos ligands H_2oda , H_2ida e H_3nta .

Figura 2.6. A fórmula química estrutural do H_2IDA .

Figura 2.7. Estrutura da MOF CuIDA.

Figura 2.8. Estrutura cristalina dos compostos de óxido de cobre. (As bolas azuis representam átomos de cobre, enquanto as bolas de cor vermelha representam os átomos de oxigênio).

Figura 2.9. Estrutura cristalina cúbica do NiO.

Figura 2.10. Representação esquemática da eletrólise da água em meio ácido, especificando também as reações em meio básico.

Figura 2.11. Mecanismo da reação da OER em meio alcalino catalisada por metal e/ou óxido metálico.

Figura 2.12. Diagrama esquemático do funcionamento de um sensor eletroquímico.

Figura 2.13. Representação esquemática de um eletrodo quimicamente modificado, sua interação com o analito e a transdução dessas interações em sinais mensuráveis.

Figura 2.14. Mecanismos da oxidação de dopamina (DA)

Capítulo 3: Metodologia

Figura 3.1. Processo de síntese da MOF CuIDA.

Figura 3.2. Processo de síntese das MOFs heterobimetálicas Cu/Mn-x/IDA (x=10, 30 e 50% n/n).

Figura 3.3. Processo de síntese das MOFs heterobimetálicas Cu/Ni-x/IDA (x=10, 30 e 50% n/n).

Figura 3.4. Etapa de calcinação das MOFs.

Figura 3.5. Representação esquemática de uma célula eletroquímica de três eletrodos.

Figura 3.6. Preparo dos eletrodos de trabalho.

Figura 3.7. Etapas de fabricação do eletrodo de pasta de carbono (EPC).

Figura 3.8. Etapas de fabricação dos EPCs modificados com CuO e CuO/Cu₂O/Mn50.

Capítulo 4: Resultados e Discussão

Figura 4.1. Padrão experimental de difração do pó do CuIDA comparado à literatura (CIF 105855).

Figura 4.2. Padrões de DRX dos polímeros de coordenação heterobimetálicos: (a) Cu/Mn-x/IDA e (b) Cu/Ni-x/IDA (x=10%, 30% e 50%) comparados com a literatura (linha preta).

Figura 4.3. Padrões de DRX dos polímeros de coordenação heterobimetálico Cu/Mn-x/IDA e Cu/Ni-x/IDA (x=10%, 30% e 50%) comparados com a literatura (linha preta). Dados de refinamento de

Rietveld de (a) Cu/Mn10/IDA, (b) Cu/Mn30/IDA, (c) Cu/Mn50/IDA, (d) Cu/Ni10/IDA, (e) Cu/Ni30/IDA, (f) Cu/Ni50/IDA.

Figura 4.4. Espectro de infravermelho do CuIDA.

Figura 4.5. (a) Espectros infravermelhos dos polímeros de coordenação heterobimetálicos Cu/Mn-x/IDA (x=10%, 30% e 50%) e (b) Cu/Ni-x/IDA (x=10%, 30% e 50%).

Figura 4.6. Curva termogravimétrica em atmosfera de ar sintético do CuIDA.

Figura 4.7. Curva termogravimétrica em atmosfera de ar sintético dos polímeros de coordenação heterobimetálicos (a) Cu/Mn-x/IDA (x=10%, 30% e 50%) e (b) Cu/Ni-x/IDA (x=10%, 30% e 50%).

Figura 4.8. Padrões de DRX dos óxidos metálicos (a) CuO/Cu₂O/Mn-x e (b) Cu_{1-x}Ni_xO (x=10,30 e 50% n/n) comparados com a literatura.

Figura 4.9. Refinamento Rietveld e padrões experimentais de pó para CuO e compósitos CuO/Cu₂O/Mn-x (x = 10%, 30% e 50%).

Figura 4.10. Refinamento Rietveld e padrões experimentais de pó para CuO e compósitos Cu_{1-x}Ni_xO (x = 10%, 30% e 50%).

Figura 4.11. Espectros FTIR para o CuO e compósitos CuO/Cu₂O/Mn-x (x = 10%, 30% e 50%).

Figura 4.12. Espectros FTIR para o CuO e compósitos Cu_{0,9}Ni_{0,1}O, Cu_{0,7}Ni_{0,3}O e Cu_{0,5}Ni_{0,5}O/NiO.

Figura 4.13. Espectros Raman de (a) CuO e (b) compósitos CuO/Cu₂O/Mn-x (x=10, 30 e 50% n/n).

Figura 4.14. Espectros Raman de (a) CuO e (b) compósitos Cu_{1-x}Ni_xO (x=10, 30 e 50% n/n).

Figura 4.15. Espectros de UV-Vis e gráficos Tauc do bandgap do (a) CuO, (b) CuO/Cu₂O/Mn10, (c) CuO/Cu₂O/Mn30 e (d) CuO/Cu₂O/Mn50.

Figura 4.16. Espectro de absorção na região UV-Vis para óxidos de cobre: CuO (CuIDA), Cu_{1-x}Ni_xO (x=10%, 30% e 50% n/n).

Figura 4.17. Gráficos Tauc para determinação do bandgap dos nanocompósitos (a) CuO; (b) Cu_{0,9}Ni_{0,1}O; (c) Cu_{0,7}Ni_{0,3}O e (d) Cu_{0,5}Ni_{0,5}O/NiO.

Figura 4.18. Imagens de MEV dos óxidos sintetizados (a) e (b) CuO; (c) e (d) CuO/Cu₂O/Mn10; (e) e (f) CuO/Cu₂O/Mn30; (g) e (h) CuO/Cu₂O/Mn50.

Figura 4.19. Espectros EDS mostrando a distribuição dos elementos dos materiais sintetizados: (a) CuO; (b) CuO/Cu₂O/Mn10; (c) CuO/Cu₂O/Mn30 e (d) CuO/Cu₂O/Mn50.

Figura 4.20. Mapeamento EDS dos materiais sintetizados: (a) CuO; (b) CuO/Cu₂O/Mn10; (c) CuO/Cu₂O/Mn30 e (d) CuO/Cu₂O/Mn50.

Figura 4.21. Imagens de MEV dos óxidos sintetizados (a) CuO; (b) Cu_{0,9}Ni_{0,1}O; (c) Cu_{0,7}Ni_{0,3}O; (d) Cu_{0,5}Ni_{0,5}O/NiO.

Figura 4.22. Espectros EDS mostrando a distribuição dos elementos dos materiais sintetizados: (a) CuO; (b) Cu_{0,9}Ni_{0,1}O; (c) Cu_{0,7}Ni_{0,3}O e (d) Cu_{0,5}Ni_{0,5}O/NiO.

Figura 4.23. Mapeamento EDS dos materiais sintetizados: (a) CuO; (b) Cu_{0,9}Ni_{0,1}O; (c) Cu_{0,7}Ni_{0,3}O e (d) Cu_{0,5}Ni_{0,5}O/NiO.

Figura 4.24. (a) Curvas de polarização anódica por LSV destacando os valores de sobrepotencial para cada eletrodo preparado e (b) Valores de sobrepotenciais para produzir a densidade de corrente de 100 mA cm⁻².

Figura 4.25. Inclinações de Tafel referente aos resultados das curvas de LSV para os eletrodos utilizados.

Figura 4.26. (a) Curvas de polarização anódica por LSV destacando os valores de sobrepotencial para cada eletrodo preparado e (b) Valores de sobrepotenciais para produzir a densidade de corrente de 100 mA cm⁻².

Figura 4.27. Inclinações de Tafel referente aos resultados das curvas de LSV para os eletrodos utilizados.

Figura 4.28. Voltametria cíclica dos eletrocatalisadores (a) CuO, (b) CuO/Cu₂O/mn10, (c) CuO/Cu₂O/Mn30 e (d) CuO/Cu₂O/Mn50.

Figura 4.29. (a) Curva anódica (i_a) em função da taxa de varredura para determinar a C_{DL} e (b) área eletroquimicamente ativa dos eletrocatalisadores CuO, CuO/Cu₂O/mn10, CuO/Cu₂O/Mn30 e CuO/Cu₂O/Mn50

Figura 4.30. Voltametria cíclica dos eletrocatalisadores (a) CuO; (b) Cu_{0,9}Ni_{0,1}O; (c) Cu_{0,7}Ni_{0,3}O e (d) Cu_{0,5}Ni_{0,5}O/NiO.

Figura 4.31. (a) Curva anódica (*i_a*) em função da taxa de varredura para determinar a *C_{DL}* e (b) área eletroquimicamente ativa dos eletrocatalisadores CuO, Cu_{0,9}Ni_{0,1}O, Cu_{0,7}Ni_{0,3}O e Cu_{0,5}Ni_{0,5}O/NiO.

Figura 4.32. Análise de cronopotenciometria a 10 mA cm⁻² dos eletrocatalisadores CuO, CuO/Cu₂O/Mn10, CuO/Cu₂O/Mn30 e CuO/Cu₂O/Mn50.

Figura 4.33. Curvas de polarização anódica por LSV antes e depois da cronopotenciometria (a) CuO, (b) CuO/Cu₂O/Mn10, (c) CuO/Cu₂O/Mn30 e (d) CuO/Cu₂O/Mn50.

Figura 4.34. Análise de cronopotenciometria a 10 mA cm⁻² dos eletrocatalisadores CuO, Cu_{0,9}Ni_{0,1}, Cu_{0,7}Ni_{0,3}O e Cu_{0,5}Ni_{0,5}O/NiO.

Figura 4.35. Curvas de polarização anódica por LSV antes e depois da cronopotenciometria (a) CuO; (b) Cu_{0,9}Ni_{0,1}O; (c) Cu_{0,7}Ni_{0,3}O e (d) Cu_{0,5}Ni_{0,5}O/NiO.

Figura 4.36. Gráficos de Nyquist (a, c, e e g) e Bode (b, d, f e h) dos eletrocatalisadores CuO, CuO/Cu₂O/Mn10, CuO/Cu₂O/Mn30 e CuO/Cu₂O/Mn50.

Figura 4.37. Gráficos de Nyquist (a, c, e e g) e Bode (b, d, f e h) dos eletrocatalisadores CuO, Cu_{0,9}Ni_{0,1}, Cu_{0,7}Ni_{0,3}O e Cu_{0,5}Ni_{0,5}O/NiO.

Figura 4.38. Diagrama esquemático da interface entre o eletrodo de trabalho e a sonda redox.

Figura 4.39. Voltamogramas para o sistema [Fe(CN)₆]^{3-/4-} (0,05 mol L⁻¹ em KCl 0,1 mol L⁻¹), empregando os eletrodos (a) EPC, (b) EPC/CuO e (c) EPC/CuO/Cu₂O/Mn50.

Figura 4.40. (a) VC voltamogramas obtidos com o EPC utilizando 0,05 M de [Fe(CN)₆]^{3-/4-} em KCl 0,1 mol L⁻¹, em diferentes velocidades de varredura (20-260 mV s⁻¹); (b) *I_{pa}*/*I_{pc}* vs. *V*^{1/2}; (c) VC voltamogramas obtidos com EPC/CuO em diferentes velocidades de varredura (20-260 mV s⁻¹); (d) *I_{pa}*/*I_{pc}* vs. *V*^{1/2}; (e) VC voltamogramas obtidos com EPC/CuO/Cu₂O/Mn50 em diferentes velocidades de varredura (20-260 mV s⁻¹); (f) *I_{pa}*/*I_{pc}* vs. *V*^{1/2}.

Figura 4.41. Gráfico do logaritmo da corrente de pico (μA) e logaritmo da taxa de varredura (V s⁻¹) para o (a) EPC/CuO; (b) EPC/CuO/Cu₂O/Mn50 e (c) EPC com K₃Fe(CN)₆ 0,05 M em solução de KCl 0,1 M.

Figura 4.42. Gráfico de Impedância e bode da sonda redox [Fe(CN)₆]^{3-/4-} para os eletrodos de trabalho.

Figura 4.43. (a) Voltametria cíclica em 10 mL de KCl 0,1 M e *v*=100 mV s⁻¹ (A) EPC, (B) EPC/CuO e (C) EPC/CuO/Cu₂O/Mn50 na presença de DA 0,01 M. (b) VC do eletrodo EPC/CuO e (c) VC do eletrodo EPC/CuO/Cu₂O/Mn50.

Figura 4.44. Oxidação eletroquímica da dopamina (DA).

Figura 4.45. Gráficos de voltametria cíclica de DA 0,01M com diferentes taxas de varredura (20-260 mV s⁻¹) em KCl 0,1M: (a) EPC/CuO e (c) EPC/CuO/Cu₂O/Mn50; Gráficos da corrente de pico redox versus a raiz quadrada da taxa de varredura: (b) EPC/CuO e (d) EPC/CuO/Cu₂O/Mn50.

Figura 4.46. Voltamogramas de pulso diferencial do eletrodo EPC/CuO em solução eletrolítica de KCl 0,1 M com adições sucessivas de dopamina. (a) sentido direto e (c) sentido reverso. *A_p*=50 mV, *ΔE_s*=5 mV, *t_s*=0,2 s e *t_p*=0,04s, *v*=25 mV s⁻¹.

LISTA DE TABELAS

CAPÍTULO 3

Tabela 3.1. Materiais, reagentes e solventes utilizados.

Tabela 3.2. Proporções dos componentes usados na confecção dos eletrodos

CAPÍTULO 4

Tabela 4.1. Dados de refinamento de Rietveld obtidos de DRX para CuO, CuO/Cu₂O/Mn10, CuO/Cu₂O/Mn30 e CuO/Cu₂O/Mn50.

Tabela 4.2. Dados de refinamento de Rietveld obtidos de DRX para CuO, Cu_{0,9}Ni_{0,1}O, Cu_{0,7}Ni_{0,3}O e Cu_{0,5}Ni_{0,5}O/NiO.

Tabela 4.3. Valores dos bandgaps direto e indireto do CuO e Cu_{1-x}Ni_xO (x=0,1, 0,3 e 0,5)

Tabela 4.4. Sobrepotencial e inclinação de Tafel de eletrocatalisadores à base de óxidos de cobre encontrados na literatura em comparação com os obtidos neste trabalho.

Tabela 4.5. Sobrepotencial e inclinação de Tafel de eletrocatalisadores à base de óxidos de cobre encontrados na literatura em comparação com os obtidos neste trabalho.

Tabela 4.6. Valores obtidos nas análises de EIS dos eletrocatalisadores CuO, CuO/Cu₂O/Mn10, CuO/Cu₂O/Mn30 e CuO/Cu₂O/Mn50.

Tabela 4.7. Valores obtidos nas análises de EIS dos eletrocatalisadores CuO, Cu_{0,9}Ni_{0,1}, Cu_{0,7}Ni_{0,3}O e Cu_{0,5}Ni_{0,5}O/NiO.

Tabela 4.8. Comparação de diferentes eletrodos modificados para detecção de DA.

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

H₂IDA – Ácido Iminodiacético
TMOs – Óxidos de Metais de Transição
C_{DL} – Capacitância de Dupla Camada Elétrica [F]
Ag/AgCl – eletrodo de referência de prata/cloreto de prata
EPC – Eletrodo de Pasta de carbono
EPCM – Eletrodo de Pasta de Carbono Modificado
EQM – Eletrodo Quimicamente Modificado
CP – Cronopotenciometria
C_s – Capacitância Específica [F cm⁻²]
CV – *Cyclic Voltammetry*, Voltametria Cíclica
DPV – *Differential Pulse Voltammetry*, Voltametria de Pulso Diferencial
SWV – *Square Wave Voltammetry*, Voltametria de Onda Quadrada
DRX – Difração de Raios X
ECSA – Área Eletroquimicamente Ativa [cm²]
EDS – *Energy-dispersive X-ray Spectroscopy*, Espectroscopia de Raios X por Energia Dispersiva
EIS – Espectroscopia de Impedância Eletroquímica
LOD – Limite de Detecção
LOQ – Limite de Quantificação
DA – Dopamina
AA – Ácido Ascórbico
UA – Ácido Úrico
HER – *Hydrogen Evolution Reaction*, Reação de Evolução de Hidrogênio
I_{pa} – Corrente de Pico Anódica [A]
I_{pc} – Corrente de Pico Catódico
IUPAC – International Union of Pure and Applied Chemistry
IV – Infravermelho
J – Densidade de Corrente [A cm⁻²]
LSV – *Linear Sweep Voltammetry*, Voltametria de Varredura Linear
MOFs – *Metal Organic Frameworks*
SBUs – Unidades de Construção Secundárias
η – Sobrepotencial
OER – *Oxygen Evolution Reaction*, Reação de Evolução de Oxigênio
RHE – Eletrodo Reversível de Hidrogênio
R_p – Resistência da polarização [Ω]
R_{ct} – Resistência à Transferência de Carga [Ω]
R_s – Resistência da solução [Ω]
CPE – Elemento de Fase constante
TGA – Análise Termogravimétrica
UV-Vis – Ultravioleta e Visível

SUMÁRIO

Capítulo 1: Introdução e Objetivos:.....	26
1.1.Introdução	16
1.2.Objetivos	20
1.2.1.Objetivos Gerais.....	20
1.2.2.Objetivos Específicos.....	20
Capítulo 2: Fundamentação Teórica:.....	21
2.1. Metal-Organic Frameworks (MOFs)	22
2.2. Centro metálicos e os ligantes.....	24
2.2.1. Ácido Iminodiacético (H ₂ IDA).....	27
2.3. MOFs Heterometálicas	27
2.4. Óxidos de Metais de Transição Derivados de MOFs	29
2.4.1. Óxido de Cobre	31
2.4.2. Óxido de Níquel	33
2.5. Hidrogênio como Fonte Energética	34
2.6. Eletrólise da Água.....	35
2.7. Reação de Evolução do Oxigênio (OER)	37
2.8. Óxidos Metálicos como Eletrocatalisadores para OER	38
2.9. Sensores Eletroquímicos	40
2.10. Eletrodos Quimicamente Modificados (EQM)	42
2.10.1. Eletrodo de Pasta de Carbono (EPC)	45
2.11. Detecção de Dopamina	48
2.12. Óxidos metálicos para detecção de dopamina	50
Capítulo 3: Metodologia.....	53
3.1. Reagentes e Solventes	54
Parte I: Síntese da MOFs	55
3.2. Procedimento Experimental.....	55
3.2.1. Síntese da MOF [Cu(IDA)(H ₂ O) ₂] _n – CuIDA	55
3.2.2. Síntese das MOFs [Cu _{1-x} Mn _x (IDA)(H ₂ O) ₂] _n (x = 10, 30 e 50% n/n)	55
3.2.3. Síntese das MOFs [Cu _{1-x} Ni _x (IDA)(H ₂ O) ₂] _n (x = 0,1, 0,3 e 0,5 n/n)	56
Parte II: Obtenção dos Óxidos Metálicos	57
3.3. Síntese dos Óxidos Metálicos	57
Parte III: Caracterização Estrutural, Química e Morfológica dos Materiais.....	58
3.4. Difração de Raios-X (DRX)	58

3.5. Espectroscopia de Absorção Molecular na Região do Infravermelho (FT-IR)	58
3.6. Análise Termogravimétrica (TGA).....	58
3.7. Espectroscopia Raman	58
3.8. Espectroscopia de Absorção na Região do Ultravioleta-Vísivel (UV-Vis)	59
3.9. Microscopia Eletrônica de Varredura Acoplada à Espectroscopia de Energia Dispersiva (MEV-EDS).....	59
Parte IV: Caracterizações Eletroquímicas.....	59
3.10. Caracterizações Eletroquímicas para OER	59
3.10.1. Preparo do Eletrodos.....	60
3.10.2. Voltametria de Varredura Linear (LSV).....	61
3.10.3. Voltametria Cíclica (CV)	61
3.10.4. Área Eletroquimicamente Ativa (ECSA).....	61
3.10.5. Cronopotenciometria (CP)	62
3.10.6. Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIS).....	62
3.11. Caracterização Eletroquímica para Sensores Eletroquímicos.....	62
3.11.1. Fabricação do Eletrodo de Pasta de Carbono (EPC).....	63
3.11.2. Fabricação dos Eletrodos de Pasta de Carbono Modificados (EPCM).....	63
3.11.3. Medidas Eletroquímica dos Eletrodos de Pasta de Carbono Modificados	64
3.11.4. Estudo Voltamétrico da Oxidação da Dopamina (DA)	65
3.11.5. Curva Analítica da Dopamina (DA)	65
Capítulo 4: Resultados e Discussão.....	66
Parte I: Caracterização dos Polímeros de Coordenação.....	67
4.1. Difração de Raios – X (DRX).....	67
4.2. Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)	69
4.3. Análise Termogravimétrica (TGA).....	71
Parte II – Caracterização dos Óxidos Metálicos	72
4.4. Difração de Raios – X (DRX).....	72
4.5. Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)	77
4.6. Espectroscopia Raman	79
4.7. Espectroscopia de Absorção na Região do Ultravioleta-Visível (UV-VIS)	81
4.8. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	85
Parte II: Reação de Evolução do Oxigênio (OER)	91
4.9. Caracterização eletroquímica para a OER	91
4.9.1. Voltametria de Varredura Linear (LSV).....	91
4.9.2. Voltametria Cíclica (CV) e Área Eletroquimicamente Ativa (ECSA)	97
4.9.3. Cronopotenciometria (CP)	102

4.9.4. Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIS).....	105
Parte III: Sensores eletroquímicos	111
4.10. Caracterização Eletroquímica para Sensores Eletroquímicos.....	111
4.10.1. Voltametria Cíclica (CV)	111
4.10.2. Estudo de Velocidade.....	113
4.10.3. Espectroscopia de impedância Eletroquímica (EIS)	117
4.11. Detecção de Dopamina	118
4.11.1. Estudos de voltametria cíclica.....	118
4.12. Efeito da concentração de Dopamina (DA)	121
4.12.1. Desenvolvimento do método voltamétrico de determinação empregando o eletrodo EPC/CuO.....	121
Capítulo 5: Conclusões e Perspectivas.....	125
5.1. Conclusões	126
5.2. Perspectivas.....	127
REFERÊNCIAS.....	128

CAPÍTULO 1:

Introdução e Objetivos

1.1. Introdução

A eletrocatalise é considerada uma das tecnologias mais promissoras que podem servir de alternativa aos combustíveis fósseis, bem como para a produção de produtos químicos finos e combustíveis de forma limpa, econômica e eficiente. No entanto, para alcançar esse objetivo, é necessário sintetizar e desenvolver materiais funcionais adequados que possam efetivamente catalisar reações desejadas [1]. Dois fatores importantes devem ser considerados para melhorar a eficiência dos eletrocatalisadores. O primeiro, é maximizar o número de sítios ativos catalíticos altamente acessíveis e melhorar as características de transferência de massa. Isso pode ser alcançado por meio de um design morfológico adequado e uma arquitetura ajustável dos materiais catalíticos. O segundo fator diz respeito ao fortalecimento da atividade dos sítios catalíticos por meio do ajuste eletrônico adequado, fornecendo propriedades e ambientes adequados. Em geral, um eletrocatalisador com estrutura adequada, design e configuração eletrônica precisa pode levar a reações eletrocatalíticas altamente eficientes [2].

Os sensores eletroquímicos têm sido amplamente explorados para determinação e quantificação de diferentes tipos de substâncias nas mais diversas áreas como farmacológicas [3], [4], medicina clínica [5], [6], [7], [8], meio ambiente [9], [10], alimentar [11], [12], [13], indústria [14] e outros setores. Devido às características vantajosas desses sensores, tais como rapidez de análise, simplicidade, possibilidade de se tornarem portáteis e realizar análises in loco, baixo consumo de amostras e reagentes e custo relativamente baixo, esses dispositivos atraem grande atenção da comunidade científica. Além disso, outro ponto principal é a capacidade de realizar modificações superficiais com diferentes tipos de materiais, o que pode proporcionar melhoria nas características analíticas, como seletividade e sensibilidade [15].

A busca por materiais especializados para modificação de sensores eletroquímicos é fundamental para aprimorar suas propriedades de detecção, resultando em uma maior seletividade e detectabilidade. Porém, os materiais utilizados devem possuir características atrativas que aumentem a funcionalidade dos sensores eletroquímicos ligadas a qualidades intrínsecas como robustez, baixa toxicidade, custo relativamente baixo, biocompatibilidade e propriedades elétricas aprimoradas [16], [17]. Nesse contexto, o uso de óxidos metálicos apresenta grande potencial para aplicação como modificador de sensores eletroquímicos.

A dopamina é um neurotransmissor de catecolamina predominante no cérebro e desempenha um papel significativo no apoio às funções do sistema nervoso central, renal e hormonal [18], [19], [20], [21]. A deficiência ou incompatibilidade de dopamina pode causar muitas doenças, como câncer, doença de Parkinson e doenças cardiovasculares [22], [23]. A

detecção voltamétrica da dopamina tem despertado interesse na eletroanálise devido às suas atividades eletroquímicas específicas [24]. Por ser eletroquimicamente ativa, a dopamina possibilita o uso de técnicas eletroquímicas de detecção, oferecendo um método simples, sensível e ecologicamente correto [21]. No entanto, a detecção eletroquímica de dopamina em amostras fisiológicas apresenta desafios, principalmente devido às concentrações elevadas de ácido ascórbico que coexistem com as baixas concentrações de dopamina em amostras fisiológicas [25], [26], [27], [28]. Para superar este problema, diversos materiais como nanotubos de carbono, grafeno, nanofibras de carbono metais e óxidos metálicos, têm sido usados para na detecção eletroquímica da dopamina [29], [30], [31], [32].

As estruturas metal-orgânicas (MOFs) representam uma classe de materiais porosos e cristalinos formadas por íons metálicos e ligantes orgânicos funcionalizados. Nos últimos anos, elas têm recebido atenção crescente devido à sua grande área de superfície, abundantes sítios metálicos intrínsecos, composições ajustáveis e propriedades texturais [33], [34]. Em muitos casos, as MOFs são utilizadas como precursoras na preparação de óxidos metálicos ou materiais a base de carbono por meio da calcinação ou pirólise [35]. Devido a sua estrutura e funcionalidade, as MOFs têm grande variedade de aplicações como armazenamento e separação de gás [36], [37], [38], [39], [40] administração de drogas [41] biomedicina [42], [43] sensores [44], [45] como eletrocatalisadores para a reação de evolução do oxigênio (OER) [46], [47], [48].

A estrutura porosa das MOFs, com seus vazios acessíveis e canais abertos, fornecem espaços para eletrólitos, facilita a difusão de reagentes e auxilia no transporte de O_2 durante reações eletrocatalíticas. Os centros metálicos uniformemente distribuídos e orientados nos poros das MOFs servem como potenciais locais ativos, enquanto os ligantes orgânicos afetados para a transferência eficiente de recursos redox para íons metálicos vizinhos, modificando seu modo de coordenação [49], [50]. As composições heterometálicas ou híbridas, envolvendo dois ou mais componentes, apresentam propriedades sinérgicas resultantes do reforço entre esses componentes, em comparação com a de um único componente [51].

No passado os materiais à base de metais nobres (como Pt, Pd, Ru ou Ir) ou seus óxidos derivados revelaram-se eficientes como eletrocatalisadores para a reações de produção de energia limpa como, por exemplo, as reações de evolução do hidrogênio (HER), de evolução do oxigênio (OER), de redução de O_2 (ORR) e de redução de CO_2 (CO_2RR) [2]. Entretanto, o custo elevado desses eletrocatalisadores tem impossibilitado suas aplicações em larga escala. Por esse motivo, as pesquisas por eletrocatalisadores ativos baratos e estáveis estão em alta

demanda. Para serem economicamente viáveis, eletrocatalisadores ideais geralmente devem possuir características como baixo custo, alta condutividade para transferência de carga e estabilidade em altos potenciais. As MOFs e seus materiais derivados como materiais porosos à base de carbono e seus compósitos, nanopartículas metálicas e óxidos metálicos, têm sido bastante explorada para este fim por serem vistos como importantes materiais eletrocatalíticos devido a sua excelente atividade eletroquímica, alta estabilidade química e térmica, entre outras propriedades [2].

Em muitos casos, as MOFs são utilizadas como precursoras na preparação de óxidos metálicos a base de carbono por meio da calcinação ou pirólise. Devido a compatibilidade estrutural, óxidos de metais de transição como óxidos/hidróxidos e seus derivados, como NiO_x [52], [53], [54], CoO_x [34], [55], [56] MnO_x [57], [58], [59], NiFeO_x [60], [61], [62] e hidróxidos de dupla camada, foram intensivamente investigados como sensores eletroquímicos e eletrocatalisadores promissores para a reação de evolução do oxigênio (OER) [63], [64]. Esses materiais oferecem a vantagem de baixo custo, baixo sobrepotencial e estabilidade a longo prazo. A modificação da estrutura eletrônica por meio de dopagem com elementos de metais de transição tem sido amplamente empregada para melhorar a eficiência desses materiais como eletrocatalisadores [64]. Materiais a base de cobre também foram explorados em diversas aplicações, incluindo compostos orgânicos oxidantes, modulação de ligações de carbono-hidrogênio e híbridos cruzados, devido as suas propriedades redox e de seu baixo custo relativamente baixo. No entanto, os eletrocatalisadores baseados em cobre obtidos por técnica como eletrodeposição ou hidrotérmica mostrou atividade interessante para OER. No entanto, muitos deles enfrentam desafios relacionados a baixa atividade e estabilidade, devido à disponibilidade limitada de sítios ativos catalíticos, baixa condutividade elétrica e suscetibilidade à agregação durante processos eletroquímicos. O desenvolvimento de materiais a base de cobre como eletrocatalisadores para OER com alta atividade catalítica e estabilidade, continua sendo um grande desafio [63].

Dentre os diferentes tipos de materiais que podem ser utilizados para modificação, os óxidos de metais de transição derivados de MOFs tem se destacado como materiais de eletrodos devido a sua boa condutividade elétrica e grande área superficial. Essas características são para a melhoria do desempenho eletroquímico, facilitando o desempenho o processo de transferência de elétrons [65]. No entanto, apesar dos óxidos metálicos derivados de MOFs apresentarem uma condutividade superior à da MOF, sua condutividade ainda precisa ser melhorada para ser utilizado como agente modificador de superfície para sensores eletroquímicos em aplicações

eletroanalíticas. Por esta razão, existe poucos trabalhos relatados na literatura onde o agente modificador da superfície do eletrodo é exclusivamente óxidos derivados das MOFs [65].

O óxido de cobre (Cu_xO , $x=1,2$) destaca-se como um semicondutor do tipo p com um estreito intervalo de banda que exhibe uma variedade de propriedades. Devido às suas propriedades ópticas e magnéticas únicas, esse material tem sido efetivamente utilizado na fabricação de dispositivos elétricos, ópticos e fotovoltaicos, catálise heterogênea, conversão e armazenamento de energia, células solares, sensores de gás e biossensores [66], [67], [68], [69], [70], [71]. O CuO e Cu_2O desempenham um papel importante no desenvolvimento de eletrodos que sejam econômicos, apresentem alta atividade catalítica e resistam à corrosão em ambientes aquosos [69]. Eletrodos modificados com Cu_xO apresentam bom desempenho eletrocatalítico e alta seletividade para detecção eletroquímica de H_2O_2 , glicose, ácido ascórbico (AA), ácido úrico (UA) e colesterol [72], [73], [74], [75], [76], [77]. No entanto, eletrodos modificados com óxidos de cobre obtidos de MOFs têm sido pouco relatados para a detecção de dopamina.

No entanto, a utilização de eletrodos modificados com óxidos de cobre provenientes de estruturas metal-orgânicas (MOFs), especialmente em condições de baixas e/ou altas densidades de corrente, bem como cinética de reação, recebem pouca atenção na literatura no que se refere à detecção de dopamina e à eletrocatalise da OER. Essa lacuna é evidenciada pela necessidade de desenvolver eletrocatalisadores altamente ativos, econômicos e robustos que possam reduzir o sobrepotencial da reação, contribuindo significativamente para a melhoria da eficiência eletrocatalítica. O destaque na baixa quantidade de energia requerida para detecção de dopamina e a eletrocatalise da OER, quando são utilizados óxidos de cobre derivados de MOFs, permanece subexplorada na literatura. Portanto, faz-se necessário destacar a importância de desenvolver e otimizar eletrocatalisadores capazes de atender às demandas específicas desses processos. O foco na busca por soluções inovadoras que atendam aos critérios de atividade, economia e resistência é crucial para avançar significativamente no campo da eletroquímica, especialmente no contexto da produção de eletrocatalisadores eficazes para detecção de dopamina e OER. Dessa forma, a pesquisa e o desenvolvimento de eletrocatalisadores derivados de MOFs para essas aplicações não apenas preencherão uma lacuna no conhecimento existente, mas também proporcionarão contribuições valiosas para o desenvolvimento de tecnologias mais eficientes e sustentáveis.

1.2. Objetivos

1.2.1. Objetivos Gerais

Este trabalho tem como objetivo a síntese de MOFs e óxidos metálicos derivados à base de cobre para investigação como eletrocatalisadores e sensores eletroquímicos. Foram avaliadas as propriedades morfológicas, estruturais e eletroquímicas dos óxidos obtidos na reação de evolução do oxigênio (OER) e como sensores eletroquímicos para detecção de dopamina utilizando eletrodo de pasta de carbono (EPC).

1.2.2. Objetivos Específicos

- Sintetizar a MOF CuIDA e as MOFs heterometálicas Cu/Mn/IDA e Cu/Ni/IDA (IDA = ácido iminodiácetico) em diferentes proporções estequiométricas;
- Obter óxidos de cobre via calcinação dos sistemas CuIDA, Cu/Mn/IDA e Cu/Ni/IDA.
- Avaliar as propriedades estruturais, morfológicas e química dos óxidos de cobre usando as técnicas de difração de raios-X (DRX), espectroscopia de absorção molecular na região do infravermelho (FT-IR), análise termogravimétrica (TGA), espectroscopia Raman, espectroscopia de absorção na região do ultravioleta-visível (UV-Vis) e microscopia eletrônica de varredura acoplada à espectroscopia de energia dispersiva (MEV-EDS);
- Avaliar a atividade catalítica dos eletrocatalisadores preparados, CuO/Cu₂O/Mn-x e Cu_{1-x}Ni_xO (x=10, 30 e 50% n/n), na OER via caracterizações eletroquímicas usando técnicas de voltametria de varredura linear (LSV), voltametria cíclica (CV) e espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS).
- Confeccionar eletrodos de pasta de carbono e realizar a modificação com o CuO e CuO/Cu₂O/Mn50.
- Caracterizar os eletrodos usando a sonda redox [Fe(CN)₆]^{3-/4-} por meio das técnicas de voltametria de cíclica (CV) e espectroscopia eletroquímica de impedância (EIS);
- Avaliar o perfil voltamétrico da dopamina (DA) utilizando a técnica voltametria de pulso diferencial (DPV).

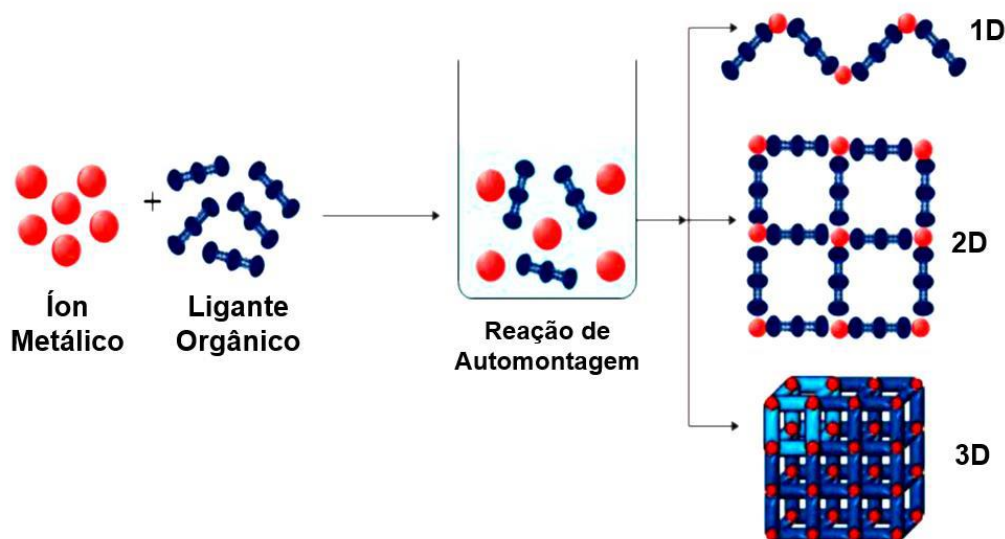
CAPÍTULO 2:

Fundamentação Teórica

2.1. Metal-Organic Frameworks (MOFs)

As MOFs também chamadas de polímeros de coordenação, são compostos porosos cristalinos montados a partir de íons de metálicos e ligantes orgânicos polidentados como unidade de construção secundária (SBU), os quais se unem para formar estruturas uni-, bi- ou tridimensionais (1D, 2D ou 3D), dependendo do arranjo espacial que o centro metálico e o ligante poderão assumir (Figura 2.1) [78], [79], [80], [81]. A direção da ligação do metal-ligante é responsável por criar espaço vazios na rede e a estabilidade da estrutura dependem da força das ligações coordenadas que possuem uma energia média entre ligações covalentes [82].

Figura 2.1. Representação das possíveis estruturas que as MOFs podem assumir (1D, 2D e 3D) [1].



Devido às suas estruturas cristalinas, as MOFs apresentam propriedades físico-químicas que as tornam altamente desejáveis em diversas aplicações. Estas estruturas exibem alta porosidade, onde o volume dos poros pode chegar a 90% do volume cristalino ou mais. Além disso, destaca-se por possuir alta área superficial, muitas vezes na faixa de milhares de $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$, sítios metálicos abertos e estabilidade térmica (200 – 500 °C) devido à presença de ligações fortes, como por exemplo C – C, C – H e M – O [83].

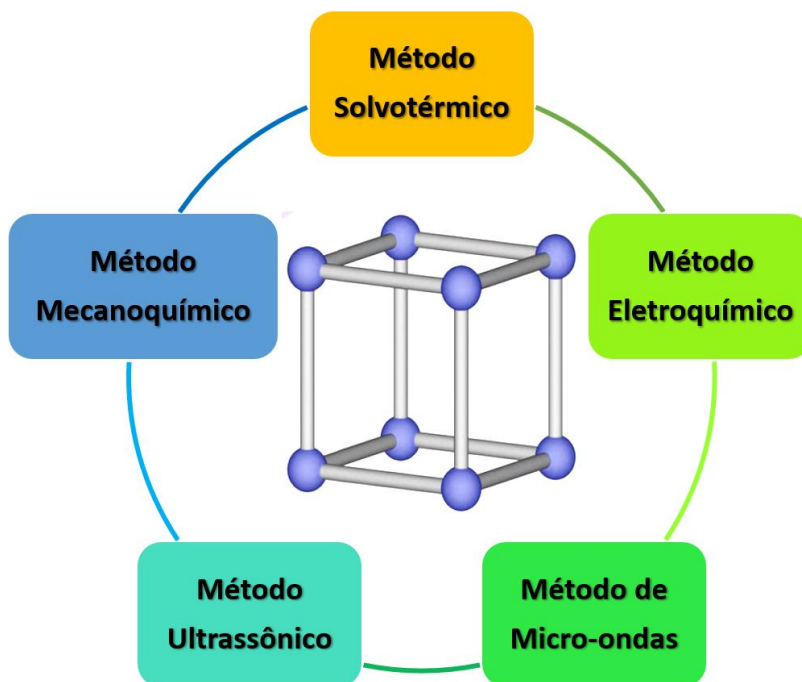
A estabilidade das MOFs é fortemente influenciada pela natureza dos ligantes orgânicos e pela presença dos sítios metálicos abertos, duas características que podem ser utilizadas para funcionalização pós-sintética a fim de aumentar a estabilidade, versatilidade e aplicabilidade pretendida das MOFs formadas [2]. A adição de grupos específicos aos ligantes orgânicos em MOFs pode reforçar as estruturas e produzir estruturas mais robustas [2]. Além disso a geometria e a funcionalidade podem alterar os poros das MOFs de microporos para

mesoporos, alterando a conectividade da parte inorgânica e a natureza dos ligantes orgânicos [84]. O fácil ajuste da forma, tamanho e natureza química dos poros levaram a uma versatilidade química única e várias morfologias, como micro- ou nano-esferas, -cubos, -folhas, -bastões etc. [85].

Devido ao fato de as MOFs terem componentes orgânicos, eles podem ser preparados em uma variedade química maior que outros materiais porosos. Elas geralmente apresentam poros e tamanhos de canal muito uniformes, fatores-chaves para explicar as propriedades catalíticas, muitas vezes mais relevantes do que os relatados para zeólitas [85]. Na síntese das MOFs, diferentes ligantes orgânicos e centro metálicos são usados para construir um bloco de construção molecular flexível desejável, passível de modificação nas características físicas e químicas [86]. A síntese desses materiais também é determinada por fatores como tempo de reação, temperatura, solvente, tamanho dos íons metálicos e suas características estruturais, presença de contra-íons e cinética de cristalização, que deve levar a nucleação e ao crescimento do cristal [83]. Na maioria dos casos, a síntese das MOFs é realizada em fase líquida por meio da mistura de soluções do ligante e do sal metálico. A escolha do solvente é baseada em sua reatividade, solubilidade e potencial redox, além de desempenhar um papel importante na determinação termodinâmica e na energia de ativação para cada reação [83].

As MOFs tem sido empregada em diversas aplicações, como armazenamento de gás, separação, purificação, células solares, liberação controlada de drogas, catálise, detecção, sistema de filmes finos, condução de prótons, energia renovável e outros campos [87]. A síntese desses materiais, em grande parte, utiliza o processo hidro/solvotérmico como sendo um dos métodos convencionais. Este método envolve respostas conduzidas utilizando um reator autoclave, mantendo a pressão constante durante o processo de síntese. As reações podem ser realizadas à temperatura ambiente e podem ser maximizadas até 250 °C. Portanto, ao adotar um método de síntese, o tamanho das partículas e dos poros podem ser ajustados de forma eficaz, obtendo-se propriedades fortemente dependentes dos tamanhos e distribuição das partículas e da morfologia [88]. Outras rotas de síntese podem ser utilizadas como síntese assistida por micro-ondas ou ultrassom, síntese mecanoquímica, síntese eletroquímica e a síntese por evaporação (Figura 2.2) [89], [90], [91].

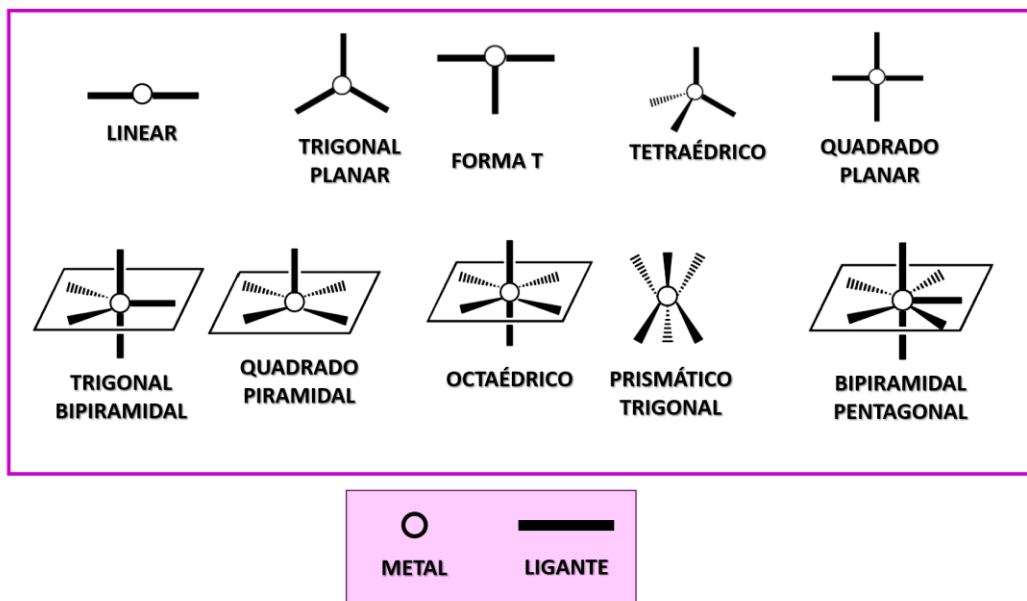
Figura 2.2. Diferentes métodos de síntese das MOFs. Adaptado de [11].



2.2. Centro metálicos e os ligantes

As MOFs são formadas por unidade construção secundárias (SBUs) construídas a partir de íons metálicos que podem ser ligados a átomos de oxigênio, nitrogênio, enxofre, fósforo etc., ligadas a diferentes estruturas de coordenação (Figura 2.3), podendo ser adotadas por nós metálicos dependendo da estrutura eletrônica dos íons metálicos [92]. Os íons metálicos são utilizados por exibirem uma grande variedade de números de coordenação, formas e estados de oxidação, proporcionando assim diversidade sintética e estrutural [93], [94].

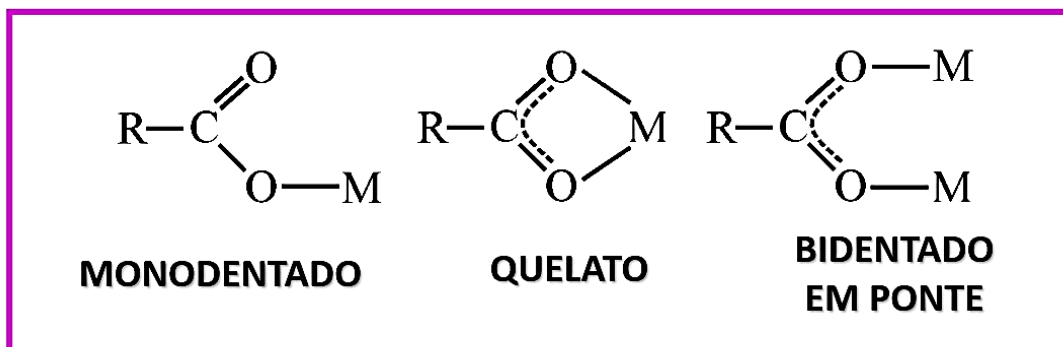
Figura 2.3. Tipos de geometrias de coordenação dos metais de transição. Adaptada de [94].



Os ligantes orgânicos desempenham um papel muito importante na síntese das MOFs, atuando como elementos fundamentais na ligação com as unidades de construção secundárias (SBUs), devido ao alto grau de liberdade que contribui para a formação de estruturas cristalinas imprevisíveis. Os ligantes orgânicos com um ou mais átomos doadores (N ou O) ligam-se comumente aos íons metálicos nas MOFs [95]. De acordo com Martins (2017) a escolha do ligante desempenha um papel fundamental na formação das MOFs, uma vez que esses ligantes devem conter grupos funcionais capazes de formar pontes com o centro metálico. Além de fatores como a rigidez e o grupo funcional, o tamanho da cadeia do ligante é uma característica que também deve ser considerada, uma vez que, uma cadeia longa pode resultar em redes com grandes cavidades, porém pode induzir ao entrelaçamento ou interpenetração da rede [96].

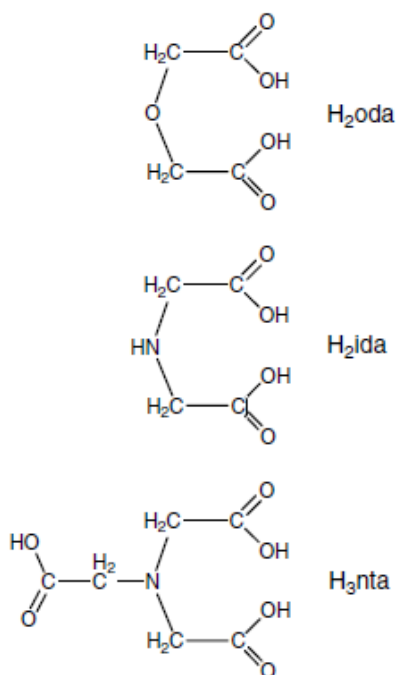
Os ligantes mais comumente usados são aqueles que ligam aos centros metálicos através de grupos carboxilatos, piridil, cianocompostos, poliaminas resultantes de imidazol, ácido oxálico e benzeno, fosfatos, sulfonatos e éteres de coroas [94]. Entre os ligantes mencionados, os carboxilatos apresentam diferentes modos de coordenação, conforme mostrado na Figura 2.4.

Figura 2.4. Modos de coordenação do grupo carboxilato. Adaptados de [97].



Outro grupo importante de MOFs é baseada em ligantes flexíveis, como o ácido 2,2'-oxidiacético (H_2oda), o ácido iminodiacético (H_2ida) e o ácido nitrilotriacético (H_3nta), cuja estruturas são apresentadas na Figura 2.5. Esse ligantes desempenham o papel de doadores de oxigênio (oda) ou como doadores de nitrogênio (ida e nta), resultando em estruturas polinucleares com propriedades interessantes [98].

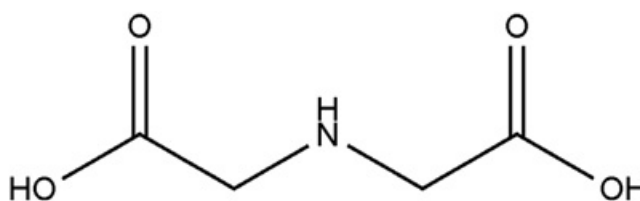
Figura 2.5. Estruturas das formas protonadas dos ligantes, H_2oda , H_2ida e H_3nta [98].



2.2.1. Ácido Iminodiacético (H₂IDA)

O ácido iminodiacético é uma substância cristalina branca amplamente utilizado na indústria como intermediário na fabricação de agentes quelantes, agentes tensoativos e sais complexos. Possui um átomo de nitrogênio e dois grupos carboxílicos de cadeia curta e pode atuar como um ligante tridentado para formar um complexo metálico com dois anéis quelatos de cinco membros fundidos. A fórmula química estrutural do H₂IDA é mostrada na Figura 2.6 [99], [100], [101].

Figura 2.6. A fórmula química estrutural do H₂IDA [101].



O H₂IDA é amplamente utilizado na indústria para a produção de glifosato, um herbicida usado em várias aplicações de controle vegetais, na indústria de galvanoplastia, na indústria de troca iônica, em tratamento de efluentes industriais e surfactantes e em medicamentos anticâncer [101], [102], [103], [104]. Em relação as redes de coordenação, o H₂IDA tem sido utilizado na síntese de estruturas mistas compostas por íons lantanídeos e metais da série 3d, como o cobre, cromo e níquel, porém estas estruturas têm sido menos exploradas. Os métodos de síntese utilizados incluem a cristalização por evaporação do solvente e a hidrotermal no qual podem ser conduzidas em meio reacional levemente ácido, com pH variando entre 5 e 7 [105].

2.3. MOFs Heterometálicas

MOFs heterometálicas são uma classe de MOFs que contém dois ou mais íons distribuídos em vários locais da estrutura. Essa configuração confere a esses materiais um grau adicional de diversidade estrutural e abre caminho para uma ampla gama de aplicações inovadoras [106], [107], [108], [109]. Sistemas que incorporam mais de um metal em diferentes regiões da estrutura oferecem vantagens notáveis em termos de multifuncionalidades e capacidade de ajuste das propriedades do material para atender aos requisitos específicos de uma determinada aplicação. Devido aos efeitos sinérgicos resultantes da presença de dois ou mais metais, essas MOFs heterometálicas podem exibir um desempenho aprimorado em diversas aplicações em comparação aos seus equivalentes de metal único [110], [111], [112].

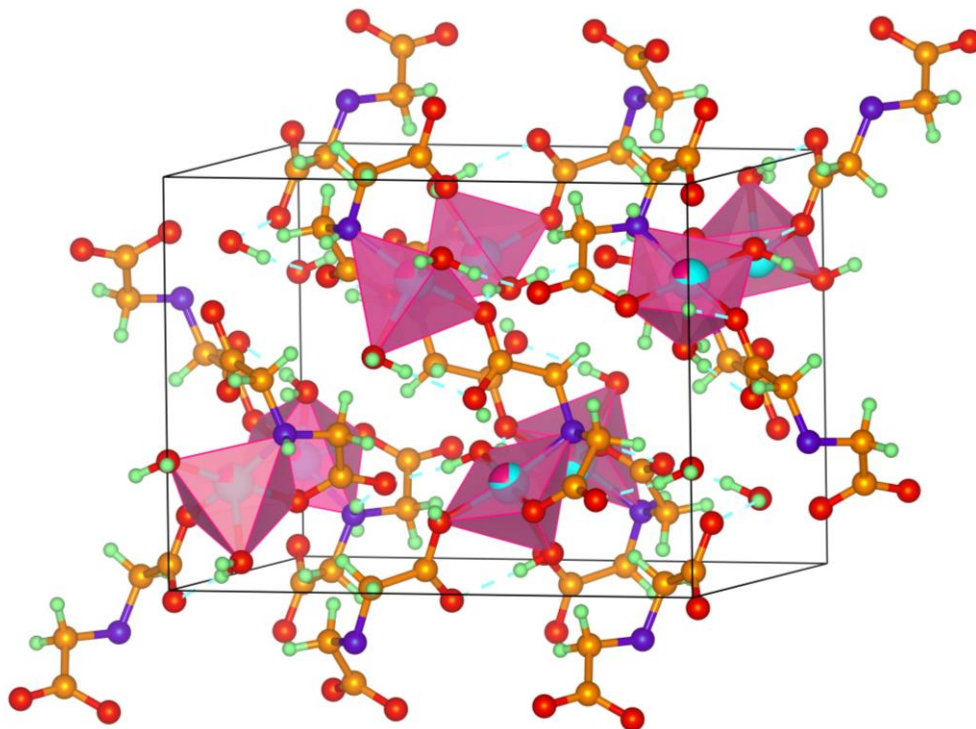
Como regra geral, o sucesso desta metodologia está ligado intrinsecamente à escolha de íons metálicos com carga coloumbiana, raio iônico e comportamento químico semelhante. Essa seleção otimiza a co-incorporação simultânea de diferentes metais na estrutura, promovendo a uma produção mais eficaz [112]. Chen et al. (2011), explicaram que a imobilização de sítios metálicos funcionais ou sítios catalíticos metálicos abertos dentro de estruturas metálicas orgânicas melhora suas propriedades ao promover o sinergismo metal-ligante ou metal-metal [113].

Barbosa (2018) relata em seu trabalho a síntese de MOFs heterometálicas utilizando os metais de transição cobre, manganês e níquel em diferentes composições, juntamente com o ligante ácido iminodiacético utilizando o método de cristalização por evaporação do solvente. Ela observou que os centro metálicos mantiveram uma distância de 9 Å, confirmando que não houve interação entre eles e excluindo a possibilidade de formação de ligações metal-metal. Essa configuração preservou as propriedades individuais do centro metálico, resultando em um material com características de ambos os metais [114].

Recentemente, nosso grupo de pesquisa mostrou pela primeira vez as potencialidades de MOFs heterometálicas para catalisar reações orgânicas com alto desempenho [115], [116]. A inserção de íons Mn^{2+} em $[Cu(IDA)(H_2O)_2]_n$ (IDA= ácido iminodiacético), com razão molar Cu/Mn próximo de 0,8:02, resultou em um aumento significativo no rendimento, passando de 73% para 91%, em um tempo reacional de 5h a temperatura ambiente, mostrando o cátion metálico como o principal sítio ativo [115].

Com base nessas considerações, investigamos uma estrutura de metal único, $[Cu(IDA)(H_2O)_2]_n$, além de seis estruturas heterometálicas, nomeadamente $[Cu_xMn_{1-x}(IDA)(H_2O)_2]_n$ e $[Cu_xNi_{1-x}(IDA)(H_2O)_2]_n$, onde x varia em 10,30 e 50% n/n, utilizando o ácido iminodiacético como ligante. O IDA^{2-} (iminodiacetato) coordena-se ao centro metálico como ligante quelante triplo e como ligante tipo ponte. Um átomo de oxigênio não participa da ligação com o metal, porém interage por ligação de hidrogênio com as cadeias vizinhas. Os centros metálicos Cu^{2+} , Mn^{2+} e Ni^{2+} possuem geometria de coordenação octaédrica, coordenado por um átomo de nitrogênio, dois átomos de oxigênio da molécula da água e dois átomos de oxigênio do ânion IDA^{2-} e um de outro ânion. A Figura 2.7 ilustra a representação da estrutura dessa MOF.

Figura 2.7. Estrutura da MOF CuIDA.



2.4. Óxidos de Metais de Transição Derivados de MOFs

Os óxidos de metais de transição (TMOs) tem sido amplamente utilizado como materiais avançados devido aos seus estados de valência, o que possibilitam reações redox reversíveis. Esses materiais apresentam características notáveis, como grande cristalinidade, porosidade, tamanho das espécies redox ativas e uma extensa área superficial, resultante de suas formas distintas, conferindo-lhes propriedades físico-químicas únicas [117]. Os óxidos de metais de transição podem ser obtidos usando várias rotas de síntese como sol-gel, eletrodeposição, hidrotérmica e pirólise por spray. Essas metodologias são escolhidas devido à sua capacidade de produção de materiais com difusão iônica superior, baixa condutividade elétrica, reversibilidade cíclica limitada e baixa capacidade. Assim, a obtenção desses materiais em diferentes morfologias tem sido importante para melhorar o seu desempenho eletroquímico [117].

Eletroquimicamente, esses materiais podem ser classificados como isolantes ou semicondutores, uma vez que são constituídos por cátions metálicos carregados positivamente e ânions de oxigênio carregados negativamente [118]. Os óxidos de metais de transição semicondutores se dividem em dois tipos, tipo *n* e tipo *p*. Essa classificação se baseia na predominância das espécies que carregam a maior parte da carga, seja ela composta por elétrons

ou vacâncias. A presença de vacâncias de oxigênio, facetas/ângulos específicos e estados eletrônicos envolvidos na ligação de valência do material correspondente pode melhorar significativamente a atividade catalítica de sistemas baseados nesses materiais [119], [120]. Além disso, esses materiais demonstram uma capacidade de projetar propriedades elétricas e ópticas em uma ampla gama de comprimento de onda, possibilitada pelos estados de oxidação variáveis e pela extensa variedade de bandgaps e espécies de carga positiva. Os elétrons localizados no orbital *d* dos óxidos de metais de transição desempenham um papel importante nas propriedades físicas, químicas e estruturais, enquanto os átomos de oxigênio apresentam alta afinidade pelos elétrons do orbital *s* [121]. A estrutura cristalina dos óxidos metálicos é caracterizada por um arranjo densamente compactado de ânions de oxigênio com cátions metálicos (óxido mono, di, tri e ternários) ocupando posições intersticiais octaédrica e tetraédrica [122].

As MOFs surgiram como modelos atraentes para obtenção de óxidos de metais de transição devido à sua composição ajustável, estruturas altamente projetáveis, grande área superficial, alta capacitância específica e porosidade controlável [123]. Devido a sua estrutura ajustável, os óxidos metálicos derivados de MOFs melhoram a capacidade e estabilidade, tornando-os ideais para diversas aplicações, como materiais de eletrodos em baterias de íon-lítio, supercapacitores, sensores de gás [124], sensores eletroquímicos [122] e eletrocatalisadores [117].

A variabilidade dos centros metálicos das MOFs é decorrente da diversidade dos centros metálicos e ligantes orgânicos interconectados, resultando em uma ampla gama de estruturas e funcionalidades. Entre os elementos metálicos amplamente utilizados, destacam-se os metais de transição, como Cu, Fe, Ni, Co, Zn, Mn, entre outros. O centro metálico das MOFs constrói uma rede estrutural que desempenha o papel de transportador funcional, conferindo ao material diversas propriedades físicas e químicas. Os diferentes estados de valência dos elementos metálicos no centro das MOFs resultam em capacidades específicas de coordenação. Além disso, a rota sintética das MOFs é influenciada por fatores como comportamento químico, raio iônico do metal e carga coulombica [125], [126]. O tamanho dos cátions metálicos desempenha um papel importante, influenciando a cooperação eficaz com porções aniônicas específicas. Dependendo do tipo e proporção dos precursores metálicos e dos parâmetros de síntese, as MOFs podem ser controladas termodinamicamente e cineticamente [117].

O tratamento térmico das MOFs em condições otimizadas em N₂ e/ou Ar atmosférico podem resultar na degradação dessas estruturas, levando à formação de seus óxidos metálicos

correspondentes [127]. Além disso, a composição, a área superficial e a distribuição do tamanho dos poros nos óxidos derivados de MOFs podem ser controladas mediante variações nas temperaturas e no tempo de calcinação [128], [129]. O método hidrotérmico, destaca-se como uma abordagem que tem sido bastante utilizada para sintetizar óxidos de metais de transição, como por exemplo, MnO_2 [130], Fe_2O_3 [131], ZnO [132], Co_3O_4 [133], [134] e $\text{Co}_3\text{O}_4@\text{MnO}_2$ [135]. Song et al. (2015), sintetizaram estruturas puras de metal/óxido metálico de Cu/CuO , apresentando formas ocas, esponjosas, coralóides e esféricas usando a MOF $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ (também chamada de HKUST-1, BTC = benzeno 1,3,5-tricarboxilato) a temperatura de calcinação de 300°C . Usando este mesmo método eles também sintetizaram compósitos de CuO/CeO_2 com alta atividade catalítica ao utilizar um precursor de cério [136]. Wu et al. (2013), sintetizaram estruturas octaédricas ocas de CuO a partir da MOF $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ como molde, mediante aquecimento a 300°C sob atmosfera de N_2 , seguido por recozimento a mesma temperatura em fluxo de ar. O carbono gerado durante a calcinação pode ter acionado um aquecimento temporário, impedindo uma contração adicional das MOFs. Durante a etapa de recozimento, o fluxo de ar oxidou e removeu o carbono, resultando na formação do material poroso [137].

2.4.1. Óxido de Cobre

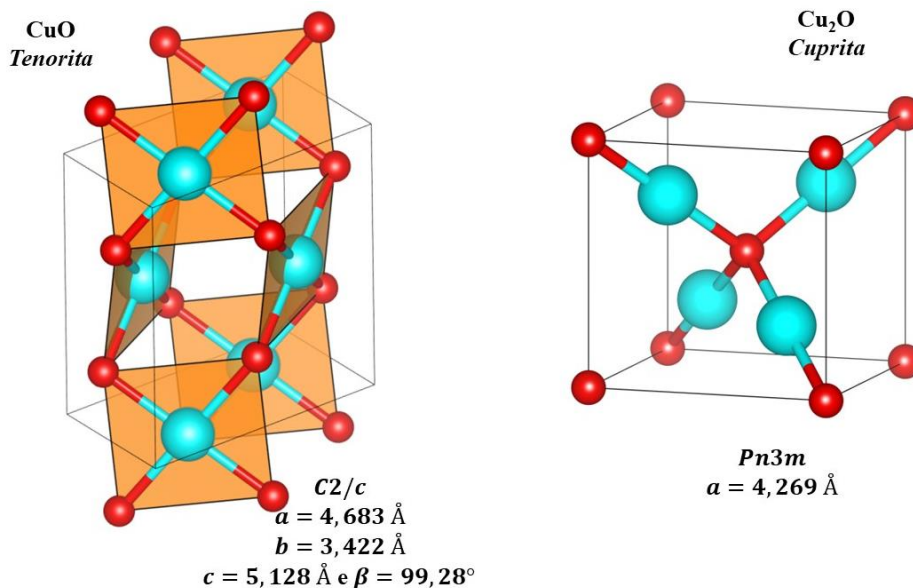
As nanoestruturas de óxidos têm atraído atenção significativa devido a sua ampla gama de aplicações. O cobre (Cu) é um metal de transição multivalente abundantemente disponível que reage com oxigênio para formar três fases de óxido: o óxido cúprico (CuO , tenorita), o óxido cuproso (Cu_2O , cuprita) e o óxido de cobre meta estável, Cu_4O_3 (paramelanconita), que é um composto intermediário entre dois os dois anteriores [138], [139], [140]. No entanto, o óxido de cobre (II) ou óxido cúprico (CuO) com fase tenorita é o mais estável entre eles. Esses óxidos são interessantes devido as suas propriedades físicas e suas aplicações no campo da eletrônica, fotocatalise, óptica, baterias de lítio, fotodetectores e célula a combustível [138], [141]. Além disso, os óxidos de cobre possuem propriedades cristalográficas, elétricas e ópticas que o tornam útil em outras aplicações além das mencionadas anteriormente [141].

O CuO é um semicondutor do tipo p que cristaliza em uma estrutura monoclinica com os parâmetros de rede $a=4,683 \text{ \AA}$, $b=3,422 \text{ \AA}$, $c=5,128 \text{ \AA}$ e $\beta=99,28^\circ$, em que as unidades de CuO se ligam, e o cobre (Cu) forma quatro ligações coplanares com oxigênio (O), conforme mostrado na Figura 2.8 [140], [142], [143]. Ele possui simetria de grupo espacial $\text{C2}/c$, com energia de bandgap variando de 1,2 a 2,1 eV, coeficiente de absorção pode chegar até 10^5 cm^{-1} , alta condutividade térmica e resistividade elétrica variando entre $10 - 10^5 \Omega \text{ cm}$ dependendo da

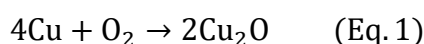
técnica de fabricação [141]. O CuO é o único entre os monóxidos de elementos de transição 3d com uma coordenação quadrado planar na estrutura monoclinica [140].

O Cu₂O também é um semiconductor do tipo p que cristaliza em uma estrutura cúbica simples com parâmetros de rede 4,269 Å e pertence ao grupo espacial Pn3m ou O_h^4 incorporando uma simetria octaédrica [140], [143]. Sua célula unitária contém seis átomos, nos quais quatro átomos de cobre estão posicionados em uma rede cúbica de face centrada (FCC), com os dois átomos de oxigênio formando uma sub-rede cúbica de corpo centrado (BCC) e uma sub-rede de face centrada. Os átomos de oxigênio ocupam posições intersticiais tetraédricas em relação a sub-rede de cobre, de modo que o oxigênio é coordenado tetraedricamente pelo cobre, enquanto o cobre é coordenado linearmente por dois átomos de oxigênio adjacentes [144]. A distância entre os átomos vizinhos Cu-O é 1,85 Å, O-O é 3,68 Å e Cu-Cu é 3,02 Å. Essas estruturas cria um óxido com densidade de 6,10 g cm⁻³ e massa molar de 143,06 g mol⁻¹. Em condições de estequiometria, a concentração do cobre é o dobro da concentração do oxigênio, sendo $5,022 \times 10^{22}$ cm³ e $2,52 \times 10^{22}$ cm³, respectivamente [145].

Figura 2.8. Estrutura cristalina dos compostos de óxido de cobre. (As bolas azuis representam átomos de cobre, enquanto as bolas de cor vermelha representam os átomos de oxigênio).



A oxidação térmica do cobre metálico em Cu₂O e CuO tem sido amplamente relatada, pois o cobre apresenta alta afinidade ao oxigênio. No entanto, a oxidação do Cu₂O ocorre a temperatura baixas, em contraste com o CuO que por se formar lentamente sua oxidação ocorre em temperaturas a partir dos 300 °C [144]. As equações envolvidas podem ser resumidas como (Equações 1 e 2):



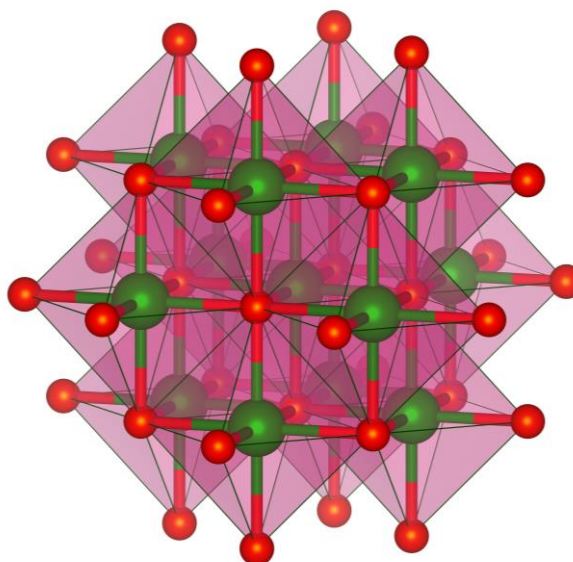


A oxidação térmica do cobre é uma técnica atraente devido à sua simplicidade, alta qualidade e baixo custo, mas é uma rota demorada. Além da oxidação térmica, várias rotas de síntese têm sido usadas para produzir óxidos de cobre, incluindo a síntese hidrotérmica, irradiação e oxidação por micro-ondas, método sol-gel, pirólise por spray, eletrodeposição, *sputtering*, entre outras [144].

2.4.2. Óxido de Níquel

O óxido de níquel (NiO) é um material cristalino que apresenta propriedades elétricas, magnéticas e ópticas únicas [146]. É classificado como um semicondutor do tipo *p* com bandgap variando entre 3,6 – 4,0 eV [146]. O NiO possui uma estrutura cúbica de grupo espacial $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$, semelhante ao NaCl, no qual os Ni^{2+} e O^{2-} ocupam posições nos locais 4a e 4b, respectivamente, com parâmetro de rede 0,4173 nm [147], [148]. Desse modo, ele pode ser visto como uma estrutura octaédrica, em que o Ni^{2+} está rodeado por O^{2-} no centro do octaedro [147]. A representação dessa estrutura é mostrada na Figura 2.9.

Figura 2.9. Estrutura cristalina cúbica do NiO.



Por outro lado, a célula unitária do níquel estável é um cubo de face centrada (FCC) com átomos em cada canto do cubo e seis átomos localizados em cada face do cubo [147]. O níquel sendo um dos metais de transição mais importantes, tem recebido atenção notável devido as suas diversas aplicações, especialmente como estudo em uma variedade de campos,

incluindo a produção de diesel verde, reforma a seco, eletrocatalise da água alcalina, hidrogenação seletiva de CO₂ e eletro-oxidação do etanol [149], [150], [151], [152], [153].

Diversos métodos de síntese têm sido utilizados para a preparação de nanopartículas de óxidos de níquel, como sol-gel, pirólise, hidrotérmica e radiação ultrassônica, além de outros métodos mecânicos como decomposição térmica, assistida por microondas e microemulsão [154]. Em um estudo realizado por Srivastava et al. (2010) foi realizada uma síntese de nanocristais de NiO pelo método químico simples. As propriedades magnéticas foram investigadas, revelando claramente características do supermagnetismo e superantiferromagnetismo nos nanocristais de NiO[155].

O NiO apresenta grande potencial como eletrocatalisador eficiente para a reação de evolução do oxigênio devido a sua elevada condutividade eletrônica e energia de ligação moderada. Devido a sua excelente atividade para OER os materiais a base de níquel têm chamado bastante atenção. Esse desempenho tem sido atribuído aos efeitos sinérgicos de adsorção interfacial e a transferência eletrônica [156].

2.5. Hidrogênio como Fonte Energética

Aumentos significativos na demanda de energia estão sendo impulsionados pelo crescimento populacional e pelo desenvolvimento econômico em todo mundo. Atualmente os combustíveis fósseis produzem cerca de 80% do total da energia mundial [157], [158]. No entanto o rápido esgotamento dos combustíveis fósseis, o aumento exponencial do aquecimento global e o aumento das emissões de gases do efeito estufa (CO, CO₂, SO_x, NO_x etc) estão forçando os pesquisadores a buscar fontes alternativas de produção e conversão de energia. Dentre os vários candidatos, os sistemas eletroquímicos, energia eólica, energia solar, energia hidrelétrica, célula a combustível etc., ocupam uma posição importante devido ao armazenamento reversível de energia beneficiando o meio ambiente [157], [158].

Os sistemas de energia alternativos vêm testemunhando um crescimento exponencial com um aumento global de 2,5% ao ano e espera-se que compartilhem 15% do consumo total de energia até 2040. Entre os sistemas de energia renovável, a conversão catalítica de energia tem recebido enorme atenção devido aos abundantes recursos energéticos. Acredita-se que as fontes de energia eletroquímicas sejam candidatas em potencial para atender as futuras demandas de energia, e espera-se que a natureza ecológica dos dispositivos eletroquímicos aborde a questão da poluição e das demais emissões de gases do efeito estufa [158].

O gás hidrogênio (H_2) vem ganhando popularidade em todo o mundo como uma fonte de energia e como combustível bastante promissor. Ele pode ser utilizado como fonte de energia renovável, como combustível, no transporte e no armazenamento de energia [157]. A eletrólise da água, alimentada por fontes renováveis e limpas, pode produzir H_2 de maneira sustentável por meio do uso de eletrocatalisadores. Estes diminuem o sobrepotencial associada à formação do hidrogênio e oxigênio a partir da reação de evolução do hidrogênio (HER, do inglês, *Hydrogen Evolution Reaction*) e da reação de evolução do oxigênio (OER, do inglês, *Oxygen Evolution Reaction*). No entanto, o problema da OER no ânodo das células de eletrolise da água é a cinética de reação lenta [159]. Assim a busca de eletrocatalisadores eficientes para OER tornou-se primordial para o desenvolvimento futuro da reação de eletrolise da água. Atualmente, vários pesquisadores vêm trabalhando para desenvolver eletrocatalisadores a base de metais de transição, incluindo óxidos, hidróxidos, fosfetos, sulfetos, compostos de coordenação e seus compósitos para OER devido a sua eficiência, o seu baixo custo e alta abundância [160], [161]. Entre os vários candidatos, os eletrocatalisadores baseados em estruturas metal-orgânicas (MOFs) têm recebido atenção devido as suas estruturas flexíveis, topologias, composição, funcionalidades ajustáveis e estrutura porosa ordenada [162], [163]. Devido a automontagem com íons metálicos e ligantes orgânicos, as MOFs podem se decompor facilmente por meio da calcinação em ar atmosférico para formar óxidos metálicos (OM), diferentes tipos de materiais compósitos com metal/óxidos metálicos (M/OM), metal/carbono (M/C), óxidos metálicos/carbono (OM/C) e metal/óxidos metálicos/carbono (M/OM/C). Estes materiais derivados de MOFs têm sido aplicados como potenciais eletrocatalisadores na reação de evolução do oxigênio (OER) [164].

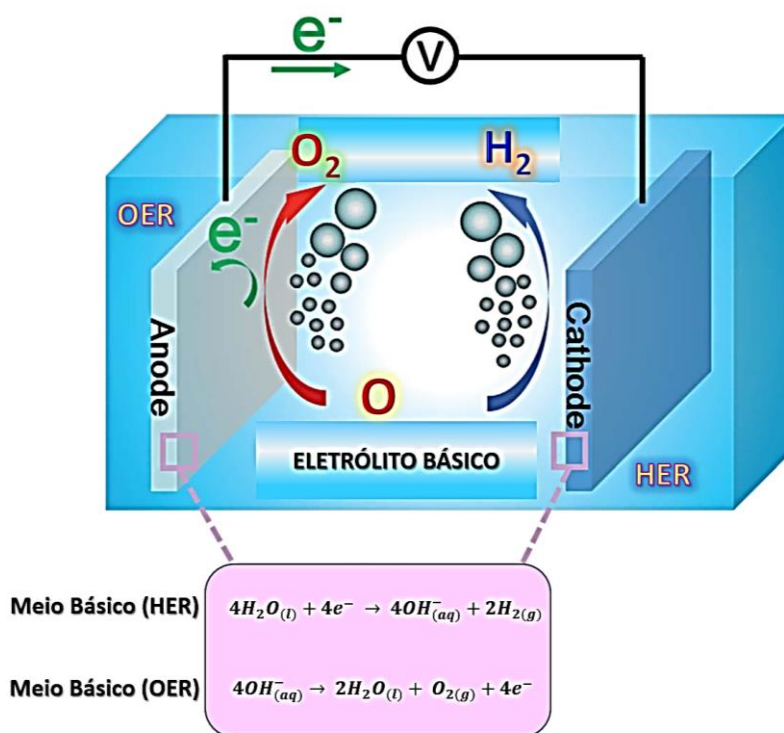
2.6. Eletrólise da Água

A produção de hidrogênio via eletrólise da água é considerada uma rota promissora para rota promissora para atender à crescente demanda por combustíveis renováveis e o fornecimento de energia em corrente contínua é feito por fontes sustentáveis como eólica, solar e biomassa, como já citado anteriormente. No entanto, a eficiência de produção de hidrogênio é mínima devido ao alto consumo de energia e baixa taxa de liberdade de hidrogênio. Globalmente, 4% de hidrogênio foi produzido a partir da eletrólise da água devido aos desafios econômicos e os constituintes caros (eletrocatalisadores) [165], [166].

Na eletrólise da água as moléculas se dividem em hidrogênio e oxigênio na presença de eletricidade, por meio de reações de meia célula HER e OER que ocorrem no cátodo e no ânodo, respectivamente [166], [167]. Dependendo da natureza do eletrólito, das condições de

operação e das espécies iônicas, a eletrólise pode ser realizada em meios alcalinos ou ácidos. Em meio ácido, a cinética da reação é muito mais rápida devido à maior transferência de prótons entre o cátodo e o ânodo, onde o eletrolisador da membrana de trocas pode atingir maior densidade de corrente [168]. Em contraste, a eletrólise da água alcalina é uma tecnologia mais robusta (resistente), pois para realizar a geração de hidrogênio em larga escala são necessários a utilização de eletrocatalisadores de baixo custo [168]. A Figura 2.10 mostra o modelo de uma célula eletroquímica utilizada na eletrólise da água como semirreações envolvidas na eletrodecomposição: a reação de evolução do hidrogênio (HER) e a reação de evolução do oxigênio (OER) [169].

Figura 2.10. Representação esquemática da eletrólise da água em meio ácido, especificando também as reações em meio básico. Adaptado de [170].

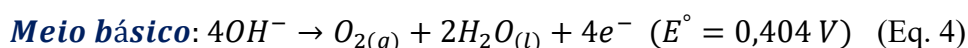
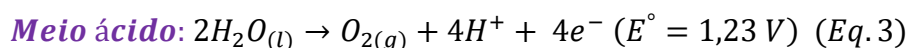


A eletrólise da água é um processo de energia crescente, em que as mudanças de energia livre no estado padrão (ΔG°) para converter um mol de moléculas de água em gás hidrogênio e oxigênio é $+237,2 \text{ kJ mol}^{-1}$ e uma variação de entalpia (ΔH°) de 286 kJ mol^{-1} é necessária para conduzir a reação sob condições-padrão [171], [172]. No entanto, em meio alcalino, devido a cinética mais lenta para que a HER e a OER ocorram é necessário fornecer um potencial elétrico termodinâmico de 1,23 V a 25 °C, bem como uma energia adicional para superar as barreiras de ativação, chamada de sobrepotencial (η) [173]. Sendo assim, quanto maior for esse sobrepotencial, menor será o consumo energético e mais favorecida a reação

[173], [174]. Portanto, é necessário desenvolver eletrocatalisadores altamente ativos, econômicos e robustos para reduzir o sobrepotencial de reação e melhorar a eficiência eletrocatalítica [167].

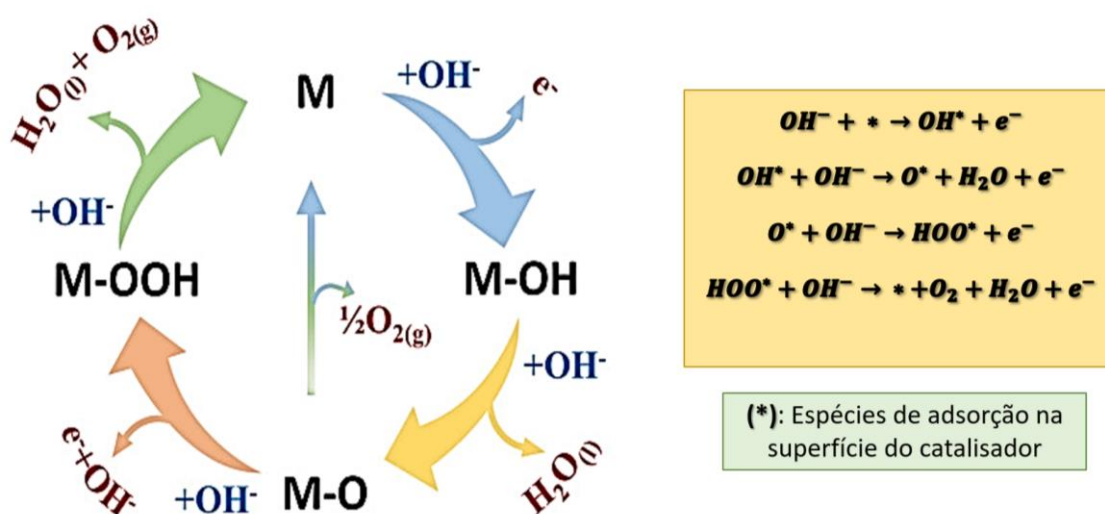
2.7. Reação de Evolução do Oxigênio (OER)

Na OER, a produção de oxigênio molecular ocorre por meio da transferência de prótons e elétrons. Por ser uma reação dependente do pH suas etapas podem ocorrer em condições ácidas ou alcalinas. Em geral, em meios ácidos e neutros, duas moléculas de água (H_2O) são oxidadas, resultando em quatro moléculas de hidrogênio ($4H^+$) e uma molécula de O_2 . Em contrapartida, em condições alcalinas, o grupo hidroxila (OH^-) sofre oxidação, transformando-se em H_2O e O_2 . Os potenciais de equilíbrio (E_a°) a 1 atm e 25 °C para a OER em meio ácido são expressos pelas Equações 3 e 4 [175].



A maioria dos catalisadores utilizados na OER não é estável em meio ácido. Portanto, para avaliar o desempenho da OER, geralmente, utiliza-se soluções alcalinas fortes [176]. A Figura 2.11 mostra o mecanismo da OER catalisada por metal e/ou óxido metálico em condições alcalinas.

Figura 2.11. Mecanismo da reação da OER em meio alcalino catalisada por metal e/ou óxido metálico. Adaptado de [177].



Basicamente, quase todos os mecanismos envolvem três intermediários (OOH^* , O^* e OH^*) adsorvidos na superfície. Na primeira etapa da OER ocorre a formação de $M-OH^*$ pela oxidação do íon hidróxido (OH^-). Posteriormente, a espécie $M-OH^*$ se transforma em $M-O^*$

após a remoção do próton e do elétron. Na segunda etapa, a espécie $M-OH^*$ reage para produzir oxigênio (O_2) e M ; no entanto, esta etapa requer uma grande barreira de energia termodinâmica. Na terceira etapa, a espécie $M-OH^*$ reage com o íon OH^- via oxidação, para formar espécies $M-OOH^*$. Por fim, na quarta etapa, ocorre um processo de transferência de um elétron, gerando O_2 e o sítio ativo inicial (M), conforme descrito na Figura 2.11 [166], [178].

2.8. Óxidos Metálicos como Eletrocatalisadores para OER

Os eletrocatalisadores podem reduzir significativamente a barreira energética de ativação no processo de conversão acelerando assim a taxa de reação e a eficiência da conversão catalítica [179]. Com isso, em seu nível fundamental, os principais requisitos para um eletrocatalisador de bom desempenho são [177]:

- i. Baixo sobrepotencial intrínseco para a reação desejada (OER);
- ii. Alta superfície ativa, no qual facilita a boa acessibilidade aos reagentes e a remoção suficientemente rápida de produtos;
- iii. Alta condutividade eletroquímica, ou seja, sem corrosão em altos sobrepotenciais;
- iv. Boa estabilidade mecânica.

Além desses requisitos, que garantem a alta eficiência geral do sistema, a comercialização também requer estabilidade de longo prazo e baixo custo para poder competir com os processos convencionais não sustentáveis [177]. Na reação de evolução do oxigênio (OER) elas podem ser divididas em eletrocatalisadores ideais (com valores de sobrepotencial na faixa de 200-300 mV), excelentes (com sobrepotencial na faixa de 300-400 mV), bons (com sobrepotencial na faixa de 400-500) e satisfatórios (com sobrepotencial acima de 500 mV). Além disso, eles desempenham papéis importantes em baterias de metal-ar, células a combustível, eletrólise da água e em biossensores [171], [180].

Dentre os eletrocatalisadores de última geração, os óxidos de metais de nobres como RuO_2 (do tipo rutilo) e IrO_2 são considerados os melhores em termos de estabilidade e atividade para todas as faixas de pH. Porém, a escassez desses metais no ambiente e o alto custo dificultam sua utilização em larga escala [181]. No entanto, atualmente, as pesquisas têm se dedicado a desenvolver materiais abundantes na natureza e de baixo custo. Com isso, os óxidos de metais de transição têm se tornado mais populares, principalmente os que podem ser usados em soluções alcalinas. Os óxidos metálicos simples e os óxidos metálicos complexos de várias estruturas cristalinas, espinélios (AB_2O_4), perovskitas (ABO_3), óxidos e hidróxidos lamelares

($M(OH)_2$, $MOOH$ e $LiMO_2$) têm sido extensivamente pesquisado com bons desempenhos na OER [181].

Embora os óxidos de metais nobres sejam os mais ativos para a reação de evolução do oxigênio (OER), os óxidos de metais de transição, como o MnO_x , FeO_x , WO_x , CoO_x , NiO_x e CuO_x têm recebido bastante atenção e sua abundância e baixo custo e por apresentar propriedades de resistência a corrosão e boa atividade na OER [168], [177], [181].

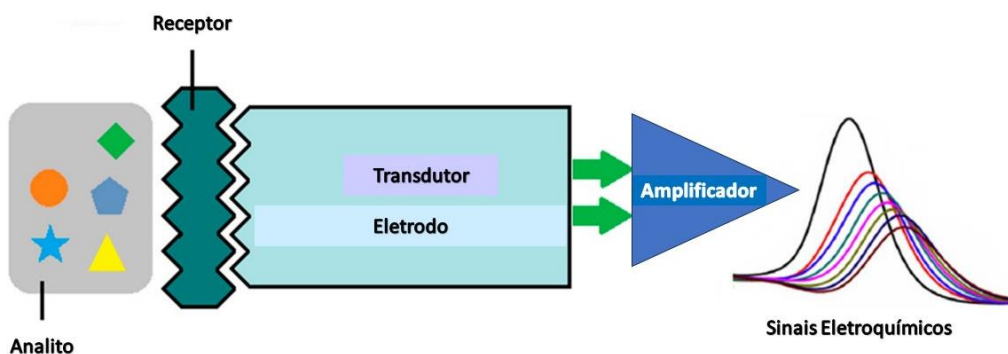
Ao desenvolver eletrocatalisadores derivado de MOFs usando um óxido de cobre, Zou et al. (2018) investigaram eletrocatalisadores a base de Cu_2O ($Cu_2O/S-C_{TDC}$, $TDC=2,5$ -tiofenodicarboxilato) usando MOF derivado de Cu para um eletrocatalisador OER, com sobrepotencial de 313 mV, inclinação de Tafel de 65,6 mV dec^{-1} e uma área de superfície eletricamente ativa que foi avaliada pela capacitância de dupla camada (C_{DL}) com um valor correspondente a 162 mF cm^{-2} . O bom desempenho eletrocatalítico pode ser explicado pela ligação entre as partículas de Cu_2O e a matriz de carbono garantindo a estabilidade estrutural e maior condutividade [182].

Para modular a estrutura do catalisador e desenvolver um composto de carbono, Wu et al. (2018), sintetizaram um material híbrido (Cu-C) ultrafino decorado com CuO (Cu@Cu-C) para eletrocatalisadores OER. Usando um nanobastão de ZnO como modelo, o Cu@Cu-C preparado demonstrou ser um bom catalisador para OER, exibindo o sobrepotencial de 340 mV a uma densidade de corrente 10 mA cm^{-2} . Os resultados mostraram que a morfologia ultrafina do CuO e dos nanobastões foram cruciais para melhorar a atividade eletrocatalítica, o que fornece o método para a utilização de materiais à base de Cu de baixo custo e ecologicamente corretos na conversão de energia [183]. Para melhorar a área superficial do CuO, Li et al. (2016) utilizaram o CuO poroso derivado da MOF-199 (base de Cu) como eletrocatalisador na OER. A partir dos poros grandes e da alta área superficial específica, a nanoestrutura porosa do CuO demonstrou excelentes desempenhos como eletrocatalisadores para OER em solução de 0,1 mol L^{-1} de KBi em pH=9,2 apresentando um baixo sobrepotencial no valor de 360 mV e inclinação de Tafel de 75,5 mV dec^{-1} , alta densidade catalítica, durabilidade a longo prazo, bem como uma eficiência de 98%. No entanto, a modificação do compósito à base de metal (Cu) com o carbono ativo demonstrou ser um bom método, visto que a utilização das MOFs como molde de sacrifício para preparação de materiais porosos de metal de transição pode ser facilmente estendida para fabricar os óxidos metálicos e compósitos de material de carbono com morfologias e estruturas controladas [184].

2.9. Sensores Eletroquímicos

Sensores eletroquímicos são dispositivos que permitem a obtenção de informações, com o mínimo de manipulação, por meio de uma interação química entre o analito e o sensor transformando as informações químicas em um sinal analiticamente útil. Assim, os resultados obtidos podem ser analisados e correlacionados com outros parâmetros no ambiente em que estão inseridos [185], [186], [187]. O princípio de funcionamento de um sensor eletroquímico baseia-se na aplicação de uma tensão externa no eletrodo, seguida pela resposta de um material com atividade eletroquímica específica que reage por meio de uma reação redox ao redor do eletrodo. Essa interação desencadeia a transferência de carga, resultando na geração de corrente. A corrente gerada é conduzida pelos eletrodos por meio do sistema de condução até alcançar o sistema de análise de sinal para amplificação [186]. A Figura 2.12 ilustra de forma esquemática o funcionamento do sensor eletroquímico.

Figura 2.12. Diagrama esquemático do funcionamento de um sensor eletroquímico. Adaptado de [186].



Além disso, são atraentes devido à alta sensibilidade, simplicidade inerente, facilidade de miniaturização e baixo custo, permitindo a quantificação precisa dos níveis de vários compostos em uma ampla gama de amostras [188], [189], [190], [191], [192]. Eles podem ser subdivididos em sensores amperométricos, potenciométricos, condutométricos e impedimétricos [193], [194], [195], [196].

- **Sensores amperométricos:** são baseados na detecção de espécies eletroativas, onde o sinal da corrente é gerado em função da redução ou oxidação da espécie eletroativa na superfície de um eletrodo de trabalho. O potencial aplicado entre o eletrodo de trabalho e o de referência serve como força motriz a transferência de elétrons;

- **Sensores potenciométricos:** os dados são obtidos pela conversão do processo de reconhecimento baseado em um sinal de potencial eletroquímico, que é proporcional à atividade das espécies envolvidas no evento de reconhecimento. O potencial no eletrodo de trabalho é medido em comparação com o potencial do eletrodo de referência em uma célula eletroquímica quando nenhuma corrente significativa flui entre eles;
- **Sensores condutométricos:** os dados são obtidos pela medição da condutividade do eletrólito, que varia com as mudanças na concentração de espécies iônicas. Em outras palavras, eles fornecem informações sobre a capacidade de uma solução de eletrólito de conduzir uma corrente elétrica entre os eletrodos;
- **Sensores impedimétricos:** usa a espectroscopia de impedância eletroquímica como técnica de detecção. Esses dispositivos fornecem informações rápidas em tempo real, precisas e confiáveis sobre o analito de interesse.

Os sensores eletroquímicos tem sido utilizados há muito tempo para investigação espécies biológicas, ambientais, industriais e farmacológicas, não apenas por sua confiabilidade a longo prazo, alta sensibilidade e precisão, mas também pelo baixo custo, velocidade e facilidade de redução de tamanho. Por mais de duas décadas, numerosos nanomateriais com características extraordinárias, como metais, polímeros condutores, óxidos metálicos e estruturas de nanomateriais metal-orgânicas e à base de carbono, foram incluídos em ensaios eletroquímicos para promover o desempenho analítico. Esta modificação permite aumentar a capacidade de carga através da utilização de moléculas de reconhecimento, como enzimas, anticorpos e aptâmeros, bem como receptores bioinspirados, que podem capturar alvos de forma específica e eficaz, aumentando assim a especificidade dos sensores eletroquímicos. Isto está intimamente relacionado com o objetivo de proporcionar uma forte atividade eletrocatalítica para certos processos eletroquímicos. Além disso, alterando a forma e a estrutura da superfície, é possível aumentar tanto a condutividade elétrica quanto a área superficial, o que deve aumentar a sensibilidade desses testes [197], [198].

Os sensores eletroquímicos apresentam diversas vantagens notáveis. Sua elevada sensibilidade viabiliza a obtenção de limites de detecção (LODs) e limites de quantificação (LOQs) baixos, promovendo uma detecção eficaz em concentrações extremamente baixas. Além disso, sua resposta analítica rápida se torna especialmente adequada para aplicações em análise de fluxo e sistemas de alerta, onde a agilidade na detecção é crucial [197]. A simplicidade intrínseca desses sensores possibilita uma variedade ilimitada de geometrias, materiais de eletrodos e configurações, conferindo flexibilidade ao seu design. Essa

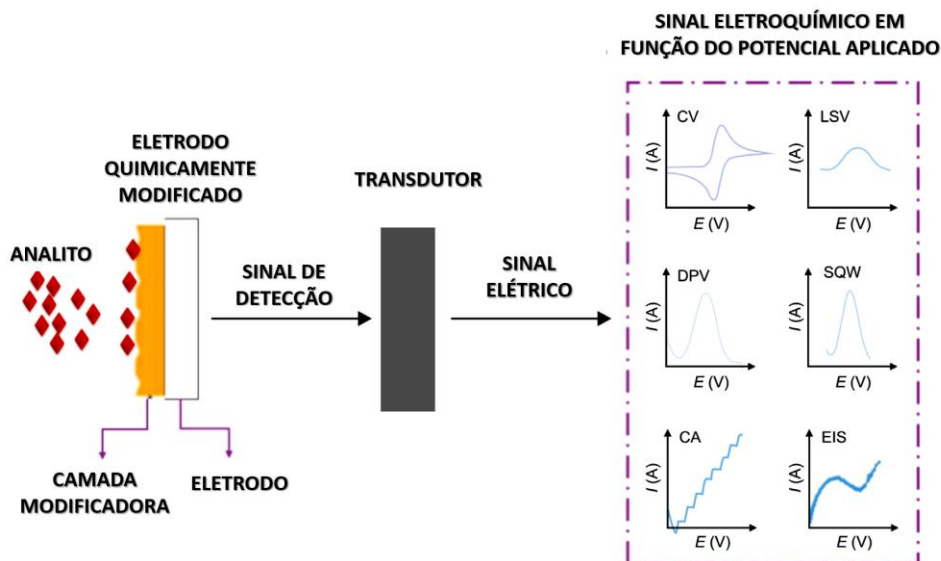
particularidade, aliada à facilidade de uso, caracterizada por equipamentos simples e de baixo custo, amplia sua aplicabilidade em diferentes contextos. A capacidade de integração como módulo de detecção em diversos sistemas analíticos destaca-se como uma característica adicional que contribui para a eficácia desses dispositivos [197].

Esses dispositivos tem como objetivo controlar a reatividade na interface do eletrodo e da solução, tornando-o aplicáveis na área da eletrocatalise, eletroanálise, corrosão, entre outras. Além disso, o potencial aplicado ajuda a controlar a natureza físico-química da interface entre o eletrodo e a solução [196], [199]. Assim, a construção de interfaces eletroquímicas com sistemas organizados pode levar ao alcance da reatividade e seletividade desejadas para aplicações em diferentes áreas. Para isso, faz-se necessário a imobilização de espécies quimicamente ativas sobre a superfície do eletrodo para obter um eletrodo quimicamente modificado (EQM)[196], [200].

2.10. Eletrodos Quimicamente Modificados (EQM)

Os eletrodos quimicamente modificados geralmente são compostos por um material condutor modificado com materiais eletroativos como filmes ou revestimentos, projetados para aumentar a sensibilidade de detecção. Esses eletrodos funcionam como eletrocatalisadores, melhorando a cinética de transferência com uma única etapa aprimorada [201]. Neste contexto, grupos funcionais são incorporados à superfície do eletrodo, capazes de participar em respostas químicas com o analito, assim como em respostas de transferência de elétrons. As abordagens convencionais para modificações sólidas incluem a adsorção ou ligação covalente de reagentes, bem como o revestimento com membranas [202]. O eletrodo quimicamente modificado (EQM), quando acoplado a um transdutor, converte sua interação com o analito em um sinal mensurável (Figura 2.13). Além disso, os EQMs possuem vantagens como o uso mínimo de reagentes para análise e uma redução de interferência, proporcionando melhor seletividade na análise [203].

Figura 2.13. Representação esquemática de um eletrodo quimicamente modificado, sua interação com o analito e a transdução dessas interações em sinais mensuráveis [203].



No geral, os eletrodos quimicamente modificados fornecem as seguintes características [201]:

- i. Alteração das propriedades físico-químicas do eletrodo dependendo da natureza do modificador;
- ii. Atividade eletrocatalítica aprimorada devido a propriedades únicas de superfícies modificadas, como área superficial;
- iii. Seletividade aprimorada devido a imobilização de porções seletivas na superfície do eletrodo;
- iv. Possibilidade de pré-concentração de compostos-alvo na superfície modificada.

A modificação do eletrodo é realizada principalmente com o objetivo de diminuir o limite de detecção, concentrando o analito na superfície do eletrodo, ao mesmo tempo que se preserva sua eletroatividade. Além disso, buscar ou ampliar a resposta eletroquímica, diminuir o sobrepotencial utilizando eletrocatalisadores, deslocar e separar sinais que, de outra forma, se sobreporiam, e aprimorar as condições analíticas em geral. Quando são esperadas apenas reações químicas, é preferível que o modificador não seja eletroativo na faixa de potencial de interesse. Caso seja necessário possuir propriedades eletrocatalíticas, é essencial que o modificador apresente eletroatividade, sendo seu sinal geralmente explorado em vez da resposta direta do analito. Modificadores líquidos são preferíveis aos sólidos, fornecendo uma distribuição mais consistente em materiais modificados. Além disso, os modificadores devem

ser altamente insolúveis em todas as soluções as quais o sensor será exposto para evitar a irreprodutibilidade do eletrodo, embora a adsorção nas partículas de carbono também possa, às vezes, prevenir esse efeito indesejado [202].

Diversas estratégias foram desenvolvidas para o acúmulo de analitos na superfície do eletrodo. Isso inclui uma pré-concentração adsorptiva de espécies lipofílicas em eletrodos modificados conforme exemplificado em estudos anteriores [204]. Outras abordagens envolvem a formação de sais insolúveis, complexação ou formação de pares iônicos [205], [206], [207], [208], [209]. Esses últimos efeitos, em particular, são frequentemente realizados por meio de uma modificação *in situ*; o modificador é adicionado diretamente à solução teste, modificando a superfície do eletrodo [210].

No desenvolvimento de sensores eletroquímicos, a escolha de materiais apropriados desempenha um papel importante durante a detecção. Dentre os materiais de eletrodos mais amplamente utilizados, destacam-se o carbono vítreo (GCE), ouro (Au), platina (Pt), pasta de carbono (CP), grafite (GR) e eletrodos de diamante dopados com boro, frequentemente combinados com nanomateriais carbonáceos, como nanotubos de carbono (CNTs), grafeno e seus derivados, além de outros materiais carbonáceos e inorgânicos [196]. Os nanomateriais de carbono apresentam características interessantes como alta condutividade elétrica, resistência mecânica, estabilidade química e relação superfície-volume [202]. Os nanomateriais à base de carbono oferecem a oportunidade de serem combinados com outros nanomateriais para formar compostos que derivam suas propriedades de maneira sinérgica. O efeito sinérgico desse nanomateriais melhora significativamente a sensibilidade e a seletividade das superfícies modificadas [202].

Os eletrodos à base de carbono, especialmente o carbono vítreo (GCE), eletrodos de pasta de carbono (EPC) e eletrodos impressos em tela (SCPE), são amplamente utilizados como eletrodos de trabalho na detecção eletroquímica devido à sua estabilidade a longo prazo e uma faixa de potencial mais ampla em comparação com eletrodos metálicos [203], [211]. O carbono vítreo é frequentemente escolhido como substrato para modificações devido à sua ampla faixa potencial com baixas correntes de fundo, sua natureza quimicamente inerte, estabilidade, facilidade de polimento e compatibilidade com a maioria dos eletrólitos e soluções. Além disso, apresenta desempenho relativamente reprodutível [212]. Por outro lado, o eletrodo de pasta de carbono também é amplamente utilizado devido às suas vantagens de baixa corrente de fundo e natureza composta, incluindo a facilidade de modificação e renovação [212]. A renovação da

superfície deste eletrodo deve ser feita durante o uso do eletrodo por meio de polimento com material abrasivo, a fim de evitar fontes de contaminação [201], [211], [213].

2.10.1. Eletrodo de Pasta de Carbono (EPC)

O eletrodo de pasta de carbono (EPC) destaca-se como uma escolha versátil para diversas aplicações de detecção, sendo empregado na identificação de uma ampla gama de substâncias. Essa descoberta é atribuída a uma série de características distintas, incluindo seu baixo custo, facilidade de modificação com diversos materiais e reagentes, propriedades eletroquímicas atrativas, inércia química, resposta estável, tenacidade, baixa resistência ôhmica, sustentabilidade energética e superfícies facilmente renováveis para troca eficiente de elétrons [202], [214].

As pastas de carbono são comumente adicionadas em corpos de eletrodos protetores. Um suporte para essas pastas pode ser criado através de uma haste de teflon, um tubo de vidro ou uma seringa de polietileno cheia com uma pasta, que é conectada eletricamente por meio de um fio condutor. De modo geral, os suportes de eletrodo de pasta carbono não apresentaram alterações significativas em termos de design e funcionalidade. O diâmetro da abertura final, moldando a superfície adequada da pasta de carbono, geralmente varia de 2 a 10 mm para EPC típicos, sendo adequado para a maioria das densidades eletroquímicas. As alternativas de construção para esses eletrodos são uma característica crucial das pastas de carbono, possibilitando uma renovação superficial fácil e rápida. Se necessário, grandes porções de massa podem ser removidas ou renovadas. Na prática, a atualização da superfície pode ser realizada limpando a pasta com papel de filtro úmido. Quando conduzido com cuidado, esse processo permite uma reprodutibilidade da superfície fazendo o uso de uma folha de papel para polir a superfície do eletrodo [215], [216], [217], [218], [219], [220], [221].

Os eletrodos de pasta de carbono apresentam propriedades físico-químicas como instabilidade em solução (dissolução), baixa resistência ôhmica (altamente condutiva), lipofilicidade (hidrofobicidade), heterogeneidade (característica composta) e impacto do envelhecimento (vida limitada). Essas características estão intrinsecamente ligadas a uma microestrutura específica da pasta de carbono. A hidrofobicidade é uma característica comumente observada em eletrodos à base de pasta de carbono. A propriedade lipofílica de eletrodos de pasta de carbono modificados (EPCMs) e EPCs influenciam a cinética de reação particular em relação a reações de eletrodos em diversos sistemas redox. Além de apresentarem taxas moderadas, esses eletrodos apresentam um efeito repelente do aglutinante, o que dificulta

a acessibilidade de substâncias hidrofílicas envolvidas nas reações dos eletrodos na direção da superfície da pasta de carbono. A qualidade do grafite também afeta a cinética de reação, de maneira semelhante aos eletrodos sólidos de carbono. Em última análise, a proporção de carbono para o aglutinante também pode ser um fator significativo neste aspecto, e as misturas podem estar sujeitas a alterações substanciais ao longo do tempo, ou seja, durante o envelhecimento do EPC [222], [223], [224], [225], [226], [227].

A base das pastas de carbono ajustadas consiste em uma mistura de um aglutinante não eletrolítico e grafite em pó. Outro componente da mistura é um modificador, que normalmente é uma substância, embora mais componentes possam ser usados para formar as pastas. A quantidade de modificadores varia com base nas propriedades do agente modificador e em sua eficácia na criação de sítios ativos protetores dentro da pasta modificada. A principal motivação por trás da modificação é fornecer novos sensores qualitativos com características projetadas e predefinidas. Nesse sentido, as pastas de carbono destacam-se como uma das substâncias mais vantajosas na preparação de eletrodos modificados. Ao contrário dos ajustes comparativamente complexos em substratos sólidos, a preparação de EPCMs é geralmente simples, realizada por meio de diferentes processos alternativos. Um modificador pode ser incorporado diretamente ao aglutinante ou misturado mecanicamente na pasta durante a homogeneização. Além disso, é possível impregnar partículas de grafite usando solução modificadora e incorporar o pó de grafite evaporando o solvente. Posteriormente, as pastas preparadas podem ser ajustadas *in situ*. Embora os ajustes diretos proporcionem sensores específicos para implementação de um único propósito, os métodos *in situ* oferecem a flexibilidade de usar a mesma pasta de carbono para modificações usando vários agentes [228], [229], [230], [231].

O Eletrodo de pasta de carbono pode ser modificado utilizando diversos materiais, resultando na criação de novos sensores eletroquímicos para detecção de diversos analitos. Um exemplo notável dessas modificações confere propriedades notáveis, incluindo alta condutividade elétrica, resistência mecânica robusta, estabilidade química e uma área superficial elevada. Além disso, as nanopartículas, devido à sua atividade eletrocatalítica e elevada área superficial, têm o potencial de aprimorar a sensibilidade do EPC [232]. A modificação da pasta de carbono pode ocorrer de dois modos (modificação química e biológica), e podem ser realizadas seguindo qualquer um dos quatro procedimentos abaixo [212]:

- i. Adsorção do modificador na superfície do eletrodo
- ii. Ligação covalente do modificador à superfície do eletrodo;

- iii. Dissolução do modificador à superfície do eletrodo;
- iv. Mistura direta do modificador com pasta de carbono.

Vários estudos microscópicos foram realizados para caracterizar a superfície dos eletrodos de pasta de carbono. Entre esses estudos, a microscopia óptica, a microscopia eletrônica de varredura ou a microscopia eletrônica de tunelamento foram empregadas, revelando uma rugosidade significativa da superfície. Essa rugosidade, em conjunto com a natureza lipofílica do aglutinante líquido, contribui para a notável natureza sorvente do eletrodo [233], [234], [235]. Infelizmente, a rugosidade da superfície dos eletrodos de pasta de carbono apresenta variações dependendo da técnica de preparação, especialmente quando a superfície é prensada ou polida sobre outros materiais lisos, como plástico, vidro, metal ou papel. Dessa forma, cada eletrodo de pasta de carbono possui seu próprio nível individual de rugosidade. A serigrafia, por outro lado, oferece um processo mais reproduzível, pelo menos dentro do mesmo lote de produção. Embora diversos modelos tenham tentado representar a superfície como um conjunto de microeletrodos, essa abordagem não é totalmente inequívoca [236]. Isso se deve ao fato de que as áreas condutoras, representadas pelas partículas de carbono, estão constantemente interagindo com zonas isolantes devido à presença do aglutinante.

A polarizabilidade dos eletrodos de pasta de carbono é semelhante à dos eletrodos de carbono vítreo. Em faixas de potencial positivo, esses eletrodos geralmente podem ser polarizados até, no mínimo, +1,0 V (em relação ao SCE) e, em alguns casos, alcançando +1,4 V ou até mais [236]. É importante notar que o meio também exerce influência sobre o limite de polarização positiva; uma diminuição neste limite é observada com o aumento da alcalinidade. Já o limite negativo depende da eletrólise de suporte, variando de -1,0 V em soluções ácidas a 1,5 V em soluções alcalinas. As correntes de fundo dos eletrodos de pasta de carbono geralmente se situam na faixa de centenas de nanoampères e raramente ultrapassam 1 μ A. Essas correntes têm origem em diversos efeitos, como a presença de oxigênio adsorvidos ou dissolvido na pasta de carbono, ou grupos contendo oxigênio nas superfícies das partículas de carbono. Os tratamentos especiais, como aplicação de vácuo ou a utilização de potencial negativo de pré-tratamento, tem uma capacidade de reduzir, embora não eliminem completamente esses efeitos [202].

Como já mencionado anteriormente, os eletrodos heterogêneos apresentam uma vantagem especial no que diz respeito à modificação: devido à natureza composta do material, os agentes modificadores podem ser adicionados diretamente à massa, seja no material em seu estado final ou durante sua preparação. A prática de modificação da pasta de carbono vem sendo

estudada desde a década de 1960, conforme demonstrado em trabalhos de Kuwana [237], e a técnica de mistura direta (ou drop casting) do modificador foi especialmente incentivada por Ravichandran e Baldwin [238]. A adição direta de produtos químicos à pasta de carbono é a razão pela qual esses tipos de sensores continuam a ganhar popularidade em pesquisas eletroquímicas e na análise aplicada. Esses eletrodos permitem a realização rápida e sem esforço de sistemas lábeis e múltiplas modificações, tornando-o mais úteis do que os eletrodos sólidos homogêneos em muitos casos.

2.11. Detecção de Dopamina

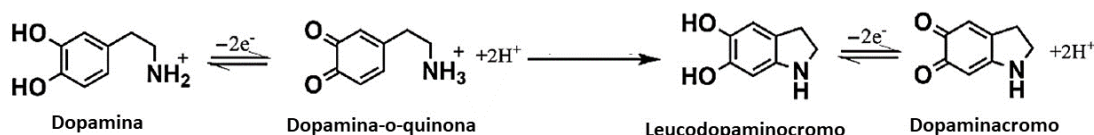
Os neurotransmissores são substâncias endógenas que permite a transmissão de impulsos nervosos entre os neurônios através da sinapse. Frequentemente classificados com base no comportamento dos neurônios, dois têm o efeito oposto: os neurotransmissores inibitórios acalmam o cérebro e os neurotransmissores excitatórios estimulam o cérebro. No processo de neurotransmissão, a dopamina (DA) atua como uma molécula mensageira extra sináptica, transmitindo-se pelo volume através da fenda sináptica para se ligar a receptores extra sinápticos (receptores acoplados à proteína G) e transportadores. No entanto, a DA é um neurotransmissor único, pois possui efeitos excitatórios e inibitórios. Sua função vital reside na regulação da atenção, cognição, prazer, movimento e processos hormonais. Além disso, está amplamente distribuído no sistema nervoso central, renal, hormonal e cardiovascular [239], [240], [241].

A dopamina (DA) é uma catecolamina que desempenha funções importantes no sistema nervoso central, estando associada ao sistema de recompensa, atenção, comportamento de aprendizagem, ciclos de sono e controle motor [242], [243], [244]. Estima-se que os níveis de DA em amostra de sangue humano e soro humano estejam na faixa de 10^{-6} a 10^{-9} mol L^{-1} . Quantidades anormais de DA também estão relacionadas a inúmeras condições médicas, como doença de Parkinson, doença de Huntington, esquizofrenia, dependência de drogas e Alzheimer [244], [245], [246]. Além disso, a DA está altamente ligada ao mecanismo de recompensa cerebral. Como neurotransmissor vital para as funções de transferência de mensagens, o uso de drogas ilegais ou abuso de substâncias como heroína, cocaína, nicotina e álcool bloqueia o transporte de DA, inibe a recaptação e, eventualmente, eleva seus níveis, aumentando o risco de depressão e dependência das drogas. Portanto, encontrar um método analítico confiável é importante para avaliar o progresso da doença [247].

Ao hidroxilar o precursor da L-tirosina com a enzima tirosina hidroxilase, ocorre a conversão da L-tirosina em L-di-hidroxifenilamina (L-DOPA). Posteriormente, a L-DOPA pode

ser transformada em DA pela ação da L-aminoácido descarboxilase aromática (DOPA descarboxilase). Desta forma, a L-tirosina é considerada o precursor da DA, que por sua vez serve como precursor de outras catecolaminas importantes, como norepinefrina (NE) e epinefrina (EPI) [243], [248]. A Figura 2.14 esquematiza o mecanismo geral da reação de oxidação da dopamina.

Figura 2.14. Mecanismos da oxidação de dopamina (DA). Adaptado de [242].



Nas últimas décadas, diversos métodos analíticos foram estabelecidos e relatados para detecção de dopamina. Estes incluem a espectrometria de massa por eletroforese capilar, fluorimetria, cromatografia líquida e rápida, espectrometria de massa, bem como a quimiluminescência. Apesar da alta sensibilidade fornecida por esses métodos de detecção de DA, eles apresentam várias especificações, exigindo sistemas complexos, sendo demorados, dispendiosos e ocupando grande quantidade de espaço de trabalho. Portanto, a detecção de dopamina por métodos eletroquímicos se destaca como uma abordagem mais adequada para a avaliação de baixas concentrações de DA em condições fisiológicas. Esse método oferece vantagens em termos de simplicidade, rapidez, custo-benefício, boa seletividade e detecção em tempo real, sem comprometer suas capacidades e sensibilidade [249], [250], [251], [252], [253].

Como mencionado anteriormente, os sensores eletroquímicos têm uma ampla gama de aplicações incluindo monitores de glicose e sensores de íons, que são aplicados principalmente no campo de sensores químicos do estado sólido. Esses sensores têm a capacidade de gerar sinais de saída elétrica e sinais digitais para análise posterior por meio de uma série de estágios principais. Basicamente, a resposta obtida nos sensores eletroquímicos resulta da interação entre a química e a eletricidade, que se baseia em medições potenciométrica, amperométricas e de condutividade. Na fabricação de sensores eletroquímicos quimicamente modificados, a detecção de dopamina leva em consideração dois fatores principais: o aumento da atividade eletrocatalítica e a seletividade da DA em relação em diversas espécies potencialmente interferentes [254].

É bem conhecido que a dopamina é um composto eletroativo, suscetível a oxidação eletroquímica, resultando na formação de dopamina-quinona (DAQ) na superfície do eletrodo. Quando um potencial é aplicado ao eletrodo, ocorre uma troca de 2 elétrons e 2 prótons no

composto de DA, levando à sua oxidação para a DAQ. No entanto, o uso de eletrodos normalmente resulta em um sinal de resposta limitado pela lentidão na taxa de transferência de elétrons na superfície do eletrodo. Além disso, as características de incrustação no eletrodo envolvem sensibilidade e seletividade para a detecção de DA. A coexistência de diversas espécies interferentes, como o ácido ascórbico (AA) e o ácido úrico (UA), pode gerar sobreposição na resposta voltamétrica, dificultando a distinção dos potenciais de pico individuais. Assim, uma maneira de resolver esse problema é pela modificação da superfície do eletrodo de trabalho, contornando a sobretensão e a cinética lenta do processo eletroquímico. Portanto, este trabalho busca alcançar uma modificação eficaz para obter alta sensibilidade e seletividade nos sensores de dopamina [255], [256], [257], [258].

Os eletrodos quimicamente modificados são frequentemente usados para detecção de dopamina devido a sua alta seletividade e sensibilidade. Dentre os materiais ativos mais comumente usados estão as nanopartículas metálicas (Au, Ag, Pt, Pd, Cu), óxidos metálicos (TiO_2 , Fe_2O_3 , SnO_2 , CuO , ZnO), polímeros (Náfion, quitosana, o-fenilenodiamina, polianilina, polipirrol), nanotubos de carbono, zeólitas, argila e estruturas metal-orgânicas (MOFs). No que diz respeito às técnicas analíticas empregadas na detecção de DA, diversas abordagens eletroquímicas foram utilizadas, incluindo a voltametria cíclica (CV), voltametria de varredura linear (LSV), voltametria de pulso diferencial (DPV), voltametria de onda quadrada (SWV), cronoamperometria (CA), eletroquimiluminescência (ECL), espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) e transistor-gate [259], [260].

2.12. Óxidos metálicos para detecção de dopamina

Os óxidos de metálicos têm despertado um interesse significativo como materiais promissores para o desenvolvimento de sensores eletroquímicos voltados para a detecção de neurotransmissores. Suas propriedades eletrônicas, catalíticas e condutoras exclusivas contribuem para a eficácia dos óxidos metálicos em aplicações de detecção [261].

Um estudo realizado por Keyan et al. (2021) explora a aplicação de um compósito $\text{CuCrO}_2 - \text{TiO}_2$ sintetizado pelo processo de nitrato de glicina (GNP) e o empregaram para modificar a superfície de um eletrodo de pasta de carbono serigrafado (SPCE) por meio da técnica drop-casting. O eletrodo modificado, $\text{CuCrO}_2\text{-TiO}_2/\text{SPCE}$, apresentou uma resposta superior para na detecção de dopamina (DA) devido às suas excepcionais capacidades de transferência de elétrons e grande área superficial. Os resultados destacaram uma ampla faixa linear, um limite de detecção (LOD) extremamente e excelente estabilidade térmica [262].

Da mesma forma, How et al (2014), também utilizou o método solvotérmico para sintetizar NPs de TiO_2 com facetas [100] altamente porosas, que foram posteriormente decoradas com folhas de grafeno reduzido (rGO) para formar nanocompósitos de rGO/ TiO_2 [100]. Os nanocompósitos resultantes foram usados para modificar um eletrodo de carbono vítreo (GCE), demonstrando desempenho superior na detecção de dopamina em comparação com um GCE não modificado [263]. Além disso, o NiO também possui excelentes propriedades elétricas e mecânicas, uma forte atividade eletrocatalítica e uma ampla área superficial como semicondutor do tipo p. Por exemplo, Jahani et al. (2016), detalha uma abordagem direta para a fabricação de um eletrodo de pasta de carbono serigrafado (SPE) com nanofolhas de grafeno (GR) como superfície condutora para a deposição de NiO. O NiO/GR/SPE preparado foi então utilizado para a detecção eletroquímica de dopamina, aproveitando as características desejáveis do NiO /GR. O desempenho dos eletrodos modificados foi avaliado por voltametria cíclica (CV) e voltametria de pulso diferencial (DPV). Os resultados revelaram que o NiO/GR/SPE exibiu excelente sensibilidade e estabilidade para a detecção de dopamina [264]. Da mesma forma, sabe-se que nanopartículas de MnO_2 apresentam excelente atividade oxidativa para a dopamina em potenciais baixos. Os pesquisadores combinam as nanopartículas de MnO_2 com grafeno dopado com nitrogênio (NrGO), aproveitando a interação entre a dopamina carregado positivamente e o grafeno dopado com nitrogênio para resolver picos sobrepostos [265].

Nanopartículas de Cu_2O são semicondutoras do tipo *p*, apresentando um intervalo de banda estreito de 1,9 a 2,1 eV. Nanoestruturas baseadas em Cu_2O são comumente empregadas em detecção eletroquímica devido à sua alta área superficial, sítios ativos abundantes e baixo custo em comparação com metais nobres. Nanoesferas de Cu_2O foram suportadas em grafeno pelo método solvotérmico na presença de agente redutor e agentes direcionadores de estrutura. Este composto foi então utilizado para modificar o eletrodo de carbono vítreo (GCE). Os eletrodos modificados forneceram picos bem separados de dopamina (DA) e ácido úrico (UA), 130 mV vs. SCE, com limite de detecção (LOD) de $0,015\mu\text{M}$ e nenhum sinal para ácido ascórbico (AA) foi observado na concentração de 2,0 mM [266]. Em outro trabalho, nanopartículas de Cu_2O e óxido de grafeno (GO) foram separadas e misturadas no GCE, aplicadas pela redução eletroquímica para obter o eletrodo modificado Cu_2O -RGO/GCE. Este método é de natureza relativamente verde, pois não emprega nenhum agente redutor. Esses sensores combinam excelente atividade eletrocatalítica do Cu_2O com alta área superficial, bem como significativa capacidade de adsorção do óxido de grafeno reduzido (RGO); portanto são esperados efeitos sinérgicos [267].

O compósito RGO-ZnO foi sintetizado de maneira simples por uma redução espontânea de óxido de grafeno (GO) sobre uma fatia de Zn em uma abordagem de um único recipiente à temperatura ambiente. Durante este procedimento, a fatia Zn foi imersa em uma suspensão aquosa de GO por sete horas sem qualquer perturbação à temperatura ambiente. A fatia de Zn coberta pela camada preta do compósito RGO-ZnO foi separada e utilizada para modificação do eletrodo de carbono vítreo (GCE). A presença de ZnO contribuiu significativamente para a área superficial eletroativa e a sensibilidade da análise. O eletrodo modificado forneceu separações de pico distintas para a dopamina (DA), ácido úrico (UA) e ácido ascórbico (AA), além de limites de detecção (LODs) [268].

A análise eletroquímica da dopamina (DA) nas amostras de urina ou sangue é um desafio devido ao efeito desconhecido da matriz em amostras reais. Além das principais interferências de ácido úrico e ascórbico, existem outros fatores que podem afetar significativamente a resposta eletroquímica da DA. Para superar esses desafios, foram utilizadas superfícies de eletrodos selecionados por meio de modificação com novos materiais, a diluição com amostras reais e a proteção do analito ou interferentes da solução da amostra de análise [269].

Um sensor eletroquímico foi desenvolvido utilizando Fe_3O_4 mesoporoso amino-funcionalizado em nanofolhas de grafeno para determinação dos níveis de DA na urina. Uma amostra de urina também foi diluída com solução de fosfato (PBS) para reduzir os efeitos de matriz [270]. A modificação da superfície do eletrodo com novos materiais desenvolvidos recentemente e a diluição de amostras reais podem reduzir significativamente o efeito de matriz [270], [271].

CAPÍTULO 3:

Metodologia

3.1. Reagentes e Solventes

Todos os reagentes utilizados neste trabalho são de pureza analítica (P. A) e estão descritos na Tabela 3.1. Todos foram usados sem purificação prévia.

Tabela 3.1. Materiais, reagentes e solventes utilizados.

REAGENTE/ SOLVENTE	FÓRMULA MOLÉCULAR	PUREZA	FABRICANTE
Acetato de cobre (II) monohidratado	$\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	98%	Vetec
Sulfato de manganês monohidratado	$\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	98%	Synth
Cloreto de níquel hexahidratado	$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	98%	Isofar
Ácido iminodiacético (IDA)	$\text{HN}(\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H})_2$	99%	Sigma-Aldrich
Náfon	$\text{C}_7\text{HF}_{13}\text{O}_5\text{S} \cdot \text{C}_2\text{F}_4$	5% wt em álcool e água	Sigma-Aldrich
Dopamina	$\text{C}_8\text{H}_{11}\text{NO}_2$	99%	Sigma-Aldrich
Hidróxido de potássio	KOH	P. A	Vetec
Cloreto de potássio	KCl	P. A	Fmaia Gold
Ferricianeto de potássio	$\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	99%	Neon
Ferrocianeto de potássio	$\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	98%	Vetec
Ácido clorídrico	HCl	P. A	Neon
Água deionizada	H_2O	-	-
Pó de grafite	-	99%	Sigma-Aldrich
Óleo mineral	-	-	SpecSol

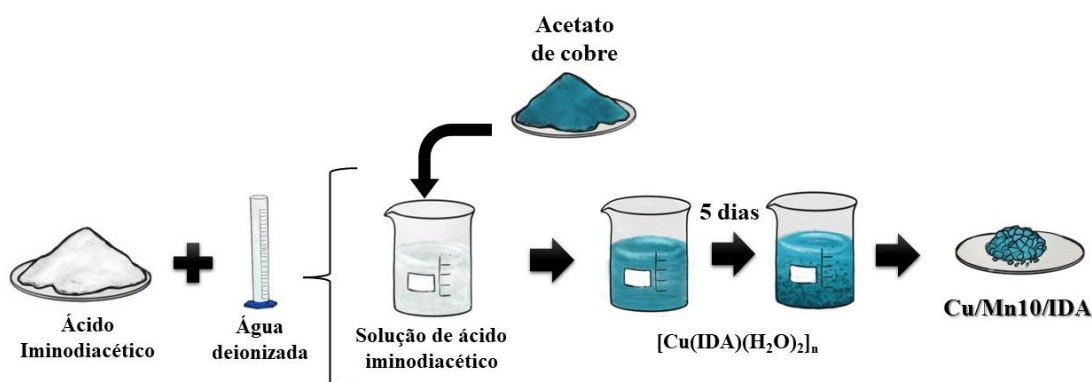
Parte I: Síntese da MOFs

3.2. Procedimento Experimental

3.2.1. Síntese da MOF $[\text{Cu}(\text{IDA})(\text{H}_2\text{O})_2]_n - \text{CuIDA}$

Dissolveu-se 1 mmol (133 mg) do ligante ácido iminodiacético em 10 mL de água deionizada em béquer. Em seguida foi adicionado no meio reacional 1 mmol (199 mg) de acetato de cobre (II) monohidratado $[\text{Cu}(\text{Ac})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}]$, que foi dissolvido na solução inicial até ficar homogênea. A solução foi deixada a temperatura ambiente (25°C) por 5 dias até a formação dos cristais. Após esse período, os cristais obtidos foram lavados com água deionizada por três vezes para retirada dos íons contidos na solução sobrenadante. Depois de lavados, os cristais foram colocados pra secar a temperatura ambiente (25°C) por 24 horas. As etapas do processo de síntese desse material estão ilustradas no Figura 3.1.

Figura 3.1. Processo de síntese da MOF CuIDA.

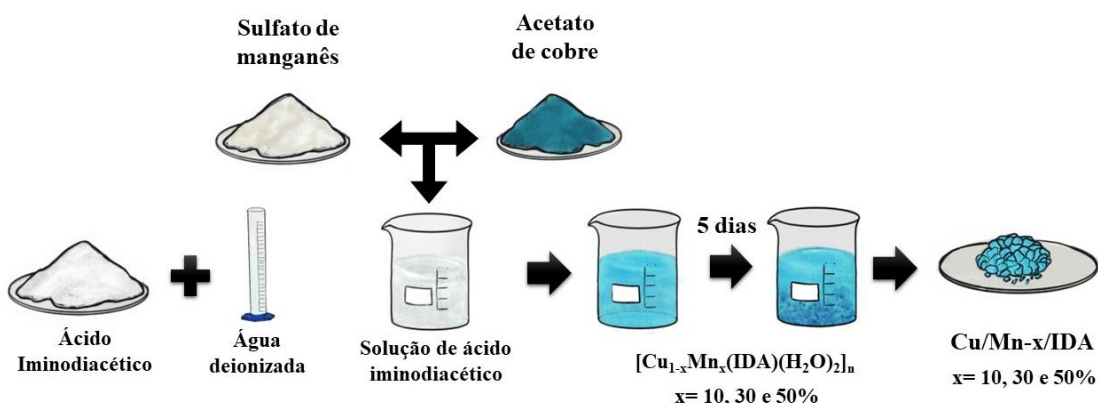


3.2.2. Síntese das MOFs $[\text{Cu}_{1-x}\text{Mn}_x(\text{IDA})(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ ($x = 10, 30$ e $50\% \text{ n/n}$)

Foi dissolvido em um béquer 1 mmol (133 mg) do ligante ácido iminodiacético em 10 mL de água deionizada. Em seguida, no mesmo béquer, adicionou-se 0,9 mmol (179 mg) de acetato de cobre (II) monohidratado $[\text{Cu}(\text{Ac})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}]$ e 0,1 mmol (16,9 mg) de sulfato de manganês ($\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$). A solução preparada foi deixada a temperatura ambiente 5 dias até a formação dos cristais. Após esse tempo, os cristais obtidos foram lavados três vezes com água destilada para a retirada dos íons na solução sobrenadante. Depois de lavados, os cristais foram colocados pra secar a temperatura ambiente por 24 horas. O rendimento obtido com base no ligante foi de 80%. Este procedimento foi repetido para $x = 0,3$ e $x = 0,5$. Onde, para $x = 0,3$, foi utilizado 0,7 mmol (139,75 mg) de acetato de cobre (II) $[\text{Cu}(\text{Ac})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}]$ e 0,3 mmol (50,7 mg) de sulfato de manganês ($\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$), com rendimento de 86%. E para $x = 0,5$, foi utilizado 0,5 mmol (99,8 mg) de acetato de cobre (II) monohidratado $[\text{Cu}(\text{Ac})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}]$ e 0,5 mmol

(84,5 mg) de sulfato de manganês ($\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$), com rendimento de 67%. As MOFs contendo 10%, 30% e 50% em massa de sulfato de manganês ($\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) foram rotuladas como Cu/Mn10/IDA, Cu/Mn30/IDA e Cu/Mn50/IDA. Já a MOF contendo o ligante ácido iminodiacético e acetato de cobre (II) monohidrato $[\text{Cu}(\text{Ac})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}]$ foi nomeada de CuIDA. As etapas do processo de síntese desse material estão ilustradas no Figura 3.2.

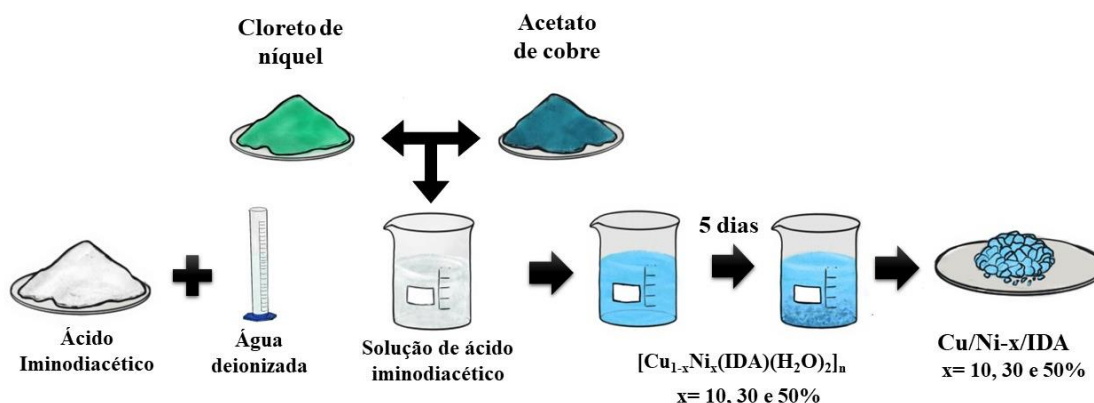
Figura 3.2. Processo de síntese das MOFs heterobimetálicas Cu/Mn-x/IDA (x=10, 30 e 50% n/n).



3.2.3. Síntese das MOFs $[\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x(\text{IDA})(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ (x = 0,1, 0,3 e 0,5 n/n)

Inicialmente dissolveu-se 1 mmol de ácido iminodiacético em 10 mL de água deionizada. Em seguida, 0,9 mmol (179,68 mg) de $\text{Cu}_2(\text{AcO})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ e 0,1 mmol (23,8 mg) de $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ foram adicionados a solução contendo o ligante e dissolvidos sob agitação. A solução foi deixada a temperatura ambiente durante 5 dias até a formação dos cristais. Os cristais obtidos foram lavados com água deionizada e secos a temperatura ambiente por 24h. O rendimento obtido foi de 85% baseado no ligante. Este procedimento foi feito usando outras proporções molares de cloreto de níquel, x = 0,3 e x = 0,5. Onde, para x = 0,3, foi utilizado 0,7 mmol (139,75 mg) de acetato de cobre (II) $[\text{Cu}(\text{Ac})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}]$ e 0,3 mmol (71,3 mg) de cloreto de níquel ($\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), com rendimento de 80%. E para x = 0,5, foi utilizado 0,5 mmol (99,8 mg) de acetato de cobre (II) monohidratado $[\text{Cu}(\text{Ac})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}]$ e 0,5 mmol (118,8 mg) de cloreto de níquel ($\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), com rendimento de 67%. As amostras foram nomeadas aqui de Cu/Ni10/IDA, Cu/Ni30/IDA e Cu/Ni50/IDA. As etapas do processo de síntese desse material estão ilustradas no Figura 3.3.

Figura 3.3. Processo de síntese das MOFs heterobimetálicas Cu/Ni-x/IDA ($x=10, 30$ e 50% n/n).

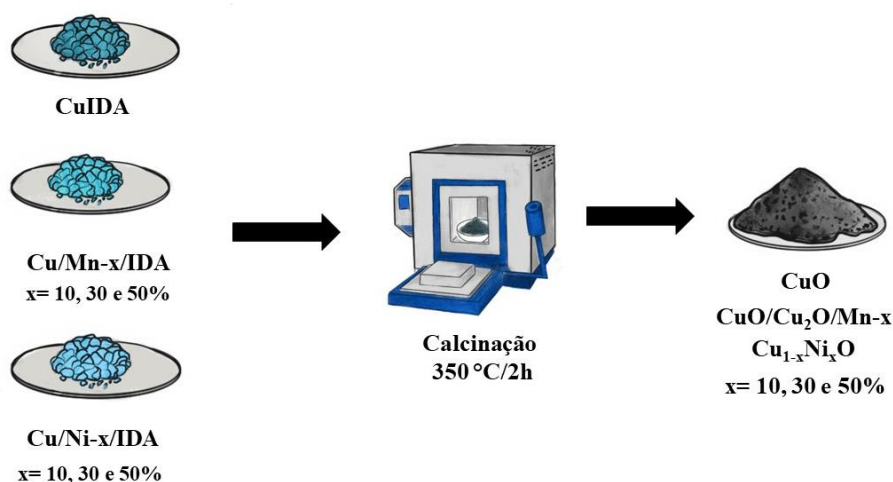


Parte II: Obtenção dos Óxidos Metálicos

3.3. Síntese dos Óxidos Metálicos

Os óxidos metálicos foram obtidos a partir da calcinação das espécies CuIDA, Cu/Mn-x/IDA e Cu/Ni-x/IDA ($x = 10, 30$ e 50%), respectivamente. Neste procedimento, uma mufla foi aquecida a uma temperatura de $350\text{ }^{\circ}\text{C}$, depois de estabilizada a temperatura, cadinhos contendo as MOFs foram colocados na mufla e calcinados em ar atmosférico por um período de 2 horas. Em seguida o material foi deixado a temperatura ambiente até esfriar e ser reservado. As amostras calcinadas foram denominadas de CuO, CuO/Cu₂O/Mn-x ($x = 10, 30$ e 50% n/n) e Cu_{1-x}Ni_xO ($x = 10, 30$ e 50% n/n). Ao todo foram obtidos 7 materiais, conforme mostrado na Figura 3.4.

Figura 3.4. Etapa de calcinação das MOFs.



Parte III: Caracterização Estrutural, Química e Morfológica dos Materiais

3.4. Difração de Raios-X (DRX)

As análises de DRX dos materiais sintetizados foram realizadas no Núcleo de Pesquisa e Extensão – Laboratório de Combustíveis e Materiais (NPE – LACOM) do Departamento de Química (DQ) da UFPB. O difratômetro utilizado foi o da marca Shimadzu, modelo XRD-6000, com potência de 2 kVA, voltagem 30 kV, corrente de 30 mA e radiação $K\alpha Cu$ ($\lambda = 0,15$ nm), com taxa de varredura de 2θ de 5° a 80° , com um passo de $0,02^\circ/s$. O refinamento Rietveld das foi realizado sobre os padrões de difração obtidos para cada amostra, para as MOFs utilizou-se o software FullProf em colaboração com o Dr. Rodolfo Bezerra da Silva (Engenharia de Materiais da UFPB) e para óxidos metálicos utilizou-se o software Total Pattern Analysis Solution (TOPAS, versão 4.2, Bruker) em colaboração com o Dr. Rafael A. Raimundo do Laboratório de Solidificação Rápida (LSR) da UFPB.

3.5. Espectroscopia de Absorção Molecular na Região do Infravermelho (FT-IR)

A espectroscopia de infravermelho dos materiais foi realizada no Laboratório de Síntese Orgânica e Medicinal (LASOM) da Universidade Federal da Paraíba (UFPB) em um espectrofotômetro FTIR da marca Shimadzu, modelo IR Prestine-21 numa faixa de varredura de 4000 a 400 cm^{-1} . Foram preparadas pastilhas de KBr a temperatura ambiente contendo em torno de 1% de amostra e prensadas em prensa hidráulica com pressão de 80 kN mm^{-2} .

3.6. Análise Termogravimétrica (TGA)

A análise termogravimétrica foi realizada no Laboratório de Síntese e Caracterização de Filmes Finos (LABFILM) do Centro de Energias Renováveis (CEAR) da UFPB, utilizando um equipamento SHIMDAZU DTG-60. Para análise, utilizou-se 10 mg de massa de cada amostra no qual foi depositada em um porta amostra de alumina e aquecida a uma temperatura de 30 a 900°C , com taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C min}^{-1}$ sob vazão de ar sintético de 50 mL min^{-1} .

3.7. Espectroscopia Raman

Os espectros Raman dos óxidos obtidos após a calcinação das MOFs foram feitos no Laboratório Multiusuário de Deposição de Nanoestruturas (LRAMAN) da Universidade Federal do Rio Grande do Norte (UFRN), utilizando um equipamento LabRAM-HR Evolution-HORIBA. As condições de análise foram conduzidas à temperatura ambiente utilizando um laser de 532 nm com potência de 1% de varredura na região de 100 a 3000 cm^{-1} .

3.8. Espectroscopia de Absorção na Região do Ultravioleta-Vísivel (UV-Vis)

Os espectros de absorção na região do UV-Vis dos óxidos foram realizados no Laboratório de Síntese e Caracterização de Filmes Finos (LABFILM) do Centro de Energias Renováveis (CEAR) da UFPB utilizando um espectrofotômetro UV-3600 da marca Shimadzu com intervalo espectral de 220 – 1400 nm. A amostra foi dispersada em uma pastilha de sulfato de bário (BaSO_4) que foi utilizada como padrão de referência.

3.9. Microscopia Eletrônica de Varredura Acoplada à Espectroscopia de Energia Dispersiva (MEV-EDS)

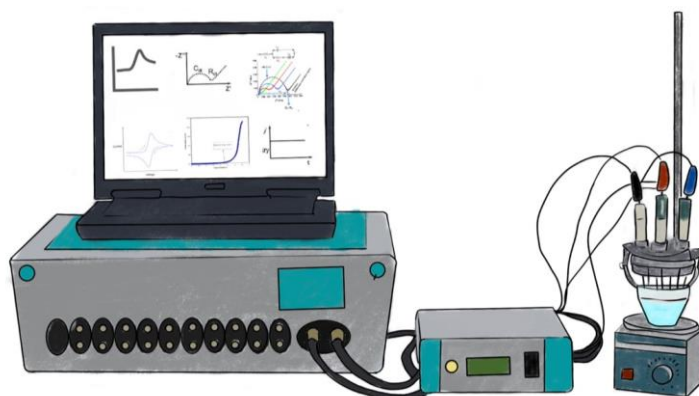
A caracterização de MEV-EDS foi realizada no Laboratório de Núcleo e Pesquisa em Materiais (NEPEM) da UFPB com objetivo de estudar as características morfológicas e elementares dos óxidos metálicos. As imagens de MEV foram obtidas utilizando um microscópio eletrônico de varredura com fonte de emissão de campo (FEG) modelo MIRA3 LMH da marca TESCAM, República Tcheca. Enquanto que a espectroscopia de raios X por energia dispersiva (EDS) foi realizada utilizando um instrumento da marca *Oxford Instruments*, modelo Ultim® Max, Reino Unido.

Parte IV: Caracterizações Eletroquímicas

3.10. Caracterizações Eletroquímicas para OER

As caracterizações eletroquímicas foram feitas no departamento de Química no Laboratório do Grupo de Estudos Avançados em Química Analítica (GEAQA) da Universidade Federal da Paraíba (UFPB), em um potenciostato/galvonostato da marca Metrohm Autolab, modelo PGSTAT204 com módulo impedância FRA32M. As medidas eletroquímicas foram realizadas utilizando uma célula eletroquímica convencional composta por três eletrodos, Figura 3.5, sendo o Ag/AgCl e platina usados como eletrodo de referência e contra eletrodo, respectivamente. Os eletrodos de trabalho foram preparados usando os óxidos metálicos sintetizados. Essas caracterizações foram conduzidas a temperatura ambiente utilizando uma solução eletrolítica de KOH $1,0 \text{ mol L}^{-1}$.

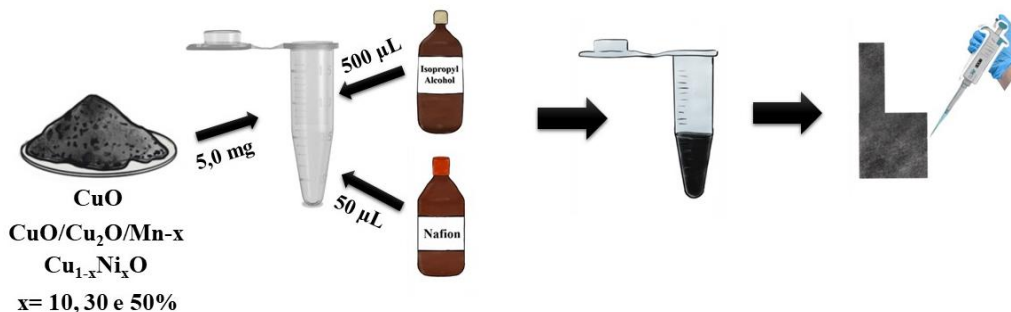
Figura 3.5. Representação esquemática de uma célula eletroquímica de três eletrodos.



3.10.1. Preparo do Eletrodos

Os eletrodos de trabalho foram preparados a partir dos óxidos metálicos sintetizados, depositados em uma espuma de níquel (99,8% de Ni porosidade $\geq 95\%$) com área útil de 1 cm^2 . Inicialmente, as espumas de níquel foram sonicadas por 10 minutos no ultrassom com solução uma solução concentrada de $\text{HCl } 6 \text{ mol L}^{-1}$, álcool isopropílico e água deionizada, respectivamente nessa ordem, com a finalidade de remover impurezas contidas na superfície. No preparo dos eletrodos de trabalho, utilizou-se tintas catalíticas preparadas a partir da adição de 5 mg de cada eletrocatalisador em uma solução contendo 50 μL de Náfion e 500 μL de álcool isopropílico, o sistema foi levado ao ultrassom por 10 minutos até a homogeneização da suspensão. Por fim, com o auxílio de uma pipeta a tinta eletrocatalítica foi depositada na superfície da espuma de níquel previamente tratada a temperatura ambiente para formar o eletrodo de trabalho, conforme mostrado na Figura 3.6.

Figura 3.6. Preparo dos eletrodos de trabalho.



3.10.2. Voltametria de Varredura Linear (LSV)

Na voltametria de varredura linear (LSV), foi realizada para medir a polarização anódica e para avaliar o desempenho dos eletrocatalisadores frente a reação de evolução do oxigênio (OER). Antes das medidas, os eletrodos/eletrocatalisadores foram submetidos a 20 ciclos de voltametria cíclica com velocidade de varredura de 100 mV s^{-1} numa faixa de potencial de 0,0 a 1,0 V vs. Ag/AgCl, para garantir a ativação dos eletrocatalisadores [272]. Antes de realizar as medidas voltamétricas, utilizou-se a espectroscopia de impedância eletroquímica para determinar a resistência do eletrólito e para compensar a queda ôhmica (iR_s), onde R_s é a resistência da solução. Em seguida, as medidas de LSV foram feitas com uma velocidade de varredura de 5 mV s^{-1} numa faixa potencial de 0 a 1,5 V vs. Ag/AgCl. Os potenciais medidos, com iR_s corrigidos, foram convertidos para um Eletrodo de Hidrogênio Reversível (RHE), utilizando a equação de Nernst (Equação 5) com valor de pH da solução de KOH $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ de 13,6 [272].

$$E_{\text{RHE}} = E_{\text{Ag/AgCl}} + 0,059\text{pH} + 0,1976 \quad (\text{Eq. 5})$$

Os valores de sobrepotencial (η) para a OER foram calculados usando a Equação 6:

$$\eta = E_{\text{RHE}} - 1,23 \text{ V} \quad (\text{Eq. 6})$$

Para investigar a cinética dos eletrocatalisadores foi realizada a análise de Tafel a partir das curvas de LSV, utilizando a Equação 7:

$$\eta = \alpha + b \times \log j \quad (\text{Eq. 7})$$

Onde η é o sobrepotencial, α uma constante, $b = \eta/\log j$ é a inclinação de Tafel medido em mV dec^{-1} e j é a densidade da corrente [273].

3.10.3. Voltametria Cíclica (CV)

A voltametria cíclica foi utilizada para determinar a capacitância da dupla camada elétrica (C_{DL}), onde o valor obtido é aplicado na determinação da área eletroquimicamente ativa. Nessa técnica, é feito um estudo das reações de oxirredução das espécies eletroativas mediante a aplicação de um potencial variante em determinado tempo. Os voltamogramas foram obtidos em uma região não-faradaica com velocidade de varredura de 10 a 100 mVs^{-1} .

3.10.4. Área Eletroquimicamente Ativa (ECSA)

A área eletroquimicamente ativa ou ECSA reflete a área superficial do material exposta ao eletrólito presente no meio reacional [274], [275]. Assim, a ECSA fornece uma relação entre as propriedades catalíticas inerentes aos diferentes tipos de eletrocatalisadores [275]. Para as

medições da ECSA, utilizou-se, primeiramente, a Equação 8 para determinar o valor da capacitância de dupla camada (C_{DL}) obtida na voltametria cíclica (CV).

$$i_a = v \times C_{DL} \text{ (Eq. 8)}$$

Onde a C_{DL} é a capacitância de dupla camada determinada pela relação linear entre a corrente de pico anódica (i_a) e a taxa de varredura (v) obtidas das curvas analíticas. Portanto, para o cálculo da ECSA utilizou-se a Equação 9:

$$ECSA = \frac{C_{DL}}{C_s} \text{ (Eq. 9)}$$

Onde C_s é o valor da capacitância específica já estabelecido na literatura para eletrocatalisadores a base de metais de transição ($C_s=0,040 \text{ mF cm}^{-2}$) em meio alcalino [276], [277].

3.10.5. Cronopotenciometria (CP)

Os experimentos de cronopotenciometria (CP) foram realizados para analisar a estabilidade dos eletrocatalisadores, quando estes são submetidos a uma determinada densidade de corrente à medida que o potencial é avaliado em função do tempo[278]. Neste trabalho, para medir a estabilidade dos eletrocatalisadores, utilizou-se uma densidade de corrente de 10 mA cm^{-2} por um período de tempo de 12h, em solução alcalina de KOH $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ a temperatura ambiente (25°C).

3.10.6. Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIS)

A espectroscopia de impedância eletroquímica foi utilizada para estudar as propriedades eletroquímicas interfaciais dos eletrodos bem como os processos cinéticos e catalíticos [279], [280]. Nesse sentido, os eletrodos preparados com os materiais sintetizados foram submetidos a polarização em três potências diferentes (1,35, 1,70 e 1,85 V), medidos antes, durante e após a OER. A faixa de frequência utilizada foi de 0,01 Hz a 10 kHz com amplitude de 10 mV. para obtenção dos espectros de impedância foi utilizado um modelo de circuito equivalente e um procedimento não linear de encaixe por mínimos quadrados implementado pelo software Zview®.

3.11. Caracterização Eletroquímica para Sensores Eletroquímicos

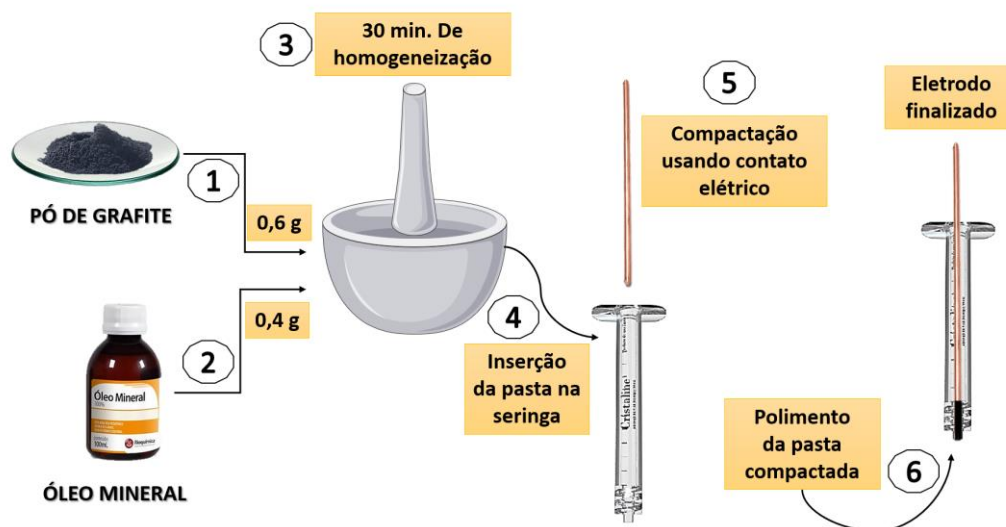
As medidas eletroquímicas foram realizadas no laboratório do Grupo de Estudos Avançados em Química Analítica (GEAQA) da UFPB utilizando uma célula eletroquímica (10 mL) convencional de três eletrodos (Figura 3.5): um eletrodo de Ag/AgCl ($\text{KCl } 3,0 \text{ mol L}^{-1}$)

como eletrodo de referência, um de platina (Pt) como contra eletrodo e como eletrodo de trabalho foram utilizados o eletrodo de pasta de carbono (EPC) e os eletrodos de pasta de carbono modificados. O conjunto de eletrodos foi conectado a um potenciostato/galvanostato da marca Metrhom Autolab PGSTAT 101, controlado por um computador através do software 2.1.5. Como eletrólito suporte utilizou-se uma solução de KCl 0,1 mol L⁻¹ de pH aproximadamente 7, à temperatura ambiente.

3.11.1. Fabricação do Eletrodo de Pasta de Carbono (EPC)

Para a fabricação do eletrodo de pasta de carbono, foi preparada uma mistura de 60% (0,6g) de pó de grafite e 40% (0,4 g) de óleo mineral (60:40 m/m). Em seguida essa mistura foi macerada e homogeneizada, manualmente, por 30 min usando almofariz e pestilo. A pasta foi compactada na ponteira de uma seringa de plástico de 1 mL com o auxílio de um fio de cobre, que também foi utilizado como contato elétrico. Por fim, a ponta da seringa contendo a pasta de carbono foi friccionada sobre uma folha de papel A4 para renovação da superfície do eletrodo. A Figura 3.7 mostra um esquema com todas as etapas de preparação deste eletrodo.

Figura 3.7. Etapas de fabricação do eletrodo de pasta de carbono (EPC).



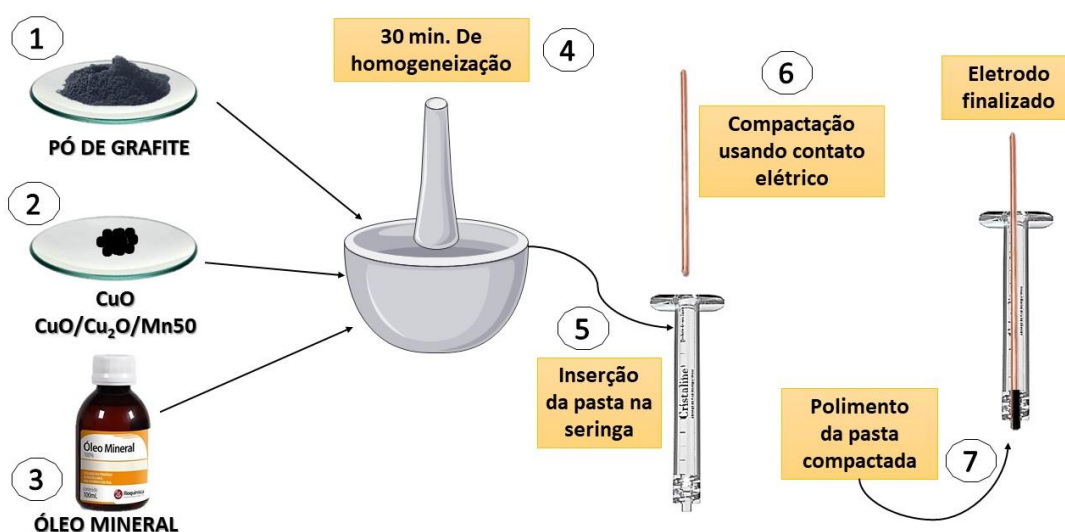
3.11.2. Fabricação dos Eletrodos de Pasta de Carbono Modificados (EPCM)

Para a produção do eletrodo de pasta de carbono modificado, utilizou-se os óxidos de cobre, CuO e CuO/Cu₂O/Mn50 como modificantes seguindo o mesmo processo descrito na seção 1.4. As quantidades apropriadas foram pesadas de forma a obter proporções de pó de grafite/óleo mineral/óxido metálico, conforme mostrado na Tabela 3.2.

Tabela 3.2. Proporções dos componentes usados na confecção dos eletrodos

Eletrodo	Pó de grafite	Óleo Mineral	Óxido Metálico
EPC/CuO	45%	40%	15%
EPC/CuO/Cu ₂ O/Mn50	45%	40%	15%

A Figura 3.8 mostra um esquema com todas as etapas de fabricação dos eletrodos modificados neste trabalho.

Figura 3.8. Etapas de fabricação dos EPCs modificados com CuO e CuO/Cu₂O/Mn50.

3.11.3. Medidas Eletroquímica dos Eletrodos de Pasta de Carbono Modificados

Inicialmente, utilizou-se a técnica de voltametria cíclica para observar o comportamento eletroquímico dos eletrodos de trabalho em solução de ferrocianeto de potássio, K₃[Fe(CN)₆] 5,0 mmol L⁻¹, em solução eletrolítica de KCl 0,1 mol L⁻¹. Inicialmente, foram empregadas janelas maiores de potencial como -1,0 a 1,0 V, e posteriormente, janelas menores para verificar melhor os processos eletroquímicos particulares de cada eletrodo. A influência da velocidade de varredura no processo redox foi estudada através da voltametria cíclica com velocidades de varredura entre 20 a 260 mV s⁻¹.

Posteriormente, utilizou-se a técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) com o objetivo de investigar os fenômenos que ocorrem na superfície dos eletrodos. As medidas foram realizadas em uma solução de KCl 0,1 mol L⁻¹ como eletrólito suporte contendo uma sonda redox de [Fe(CN)₆]^{3-/4-} (com mistura equimolar de ambos a 5 mmol L⁻¹) no intervalo de varredura de 0,1Hz a 10 kHz e amplitude de 10 mV.

3.11.4. Estudo Voltamétrico da Oxidação da Dopamina (DA)

A eletrocatalise da dopamina foi estudada através das técnicas de voltametria cíclica e voltametria de pulso diferencial (DPV) em solução padrão de dopamina. Na voltametria cíclica foi realizado um estudo de velocidade de varredura como forma de identificar o tipo de controle cinético, para isso, foram obtidos voltamogramas cíclicos da oxidação da dopamina, utilizando uma célula eletroquímica contendo 10 mL de KCl 0,1 mol L⁻¹ na presença de 0,01 mol L⁻¹ de dopamina. A janela de potencial foi de -0,3 a 1,0 V, utilizando velocidades de varredura de 20 a 260 mV s⁻¹. A voltametria de pulso diferencial foi utilizada para estudos quantitativos de dopamina, no qual utilizou-se uma célula eletroquímica contendo 10 mL de KCl 0,1 mol L⁻¹ na presença de 0,1 mmol L⁻¹ de dopamina numa janela de -0,6 a 1,4 V.

3.11.5. Curva Analítica da Dopamina (DA)

A curva analítica da dopamina foi construída e os voltamogramas de pulso diferencial foram obtidos pelas crescentes adições de uma solução padrão de dopamina 0,1 mmol L⁻¹ em 10 mL de KCl 0,1 mol L⁻¹. A partir da curva analítica foi possível estabelecer a faixa linear e o coeficiente de correlação. O limite de detecção (LD) e quantificação (LQ) foram determinados a partir dos valores da corrente medida durante a medida do branco, no qual foram usadas para estimar o desvio padrão da média do sinal analítico, representado pelo nível de ruído da técnica utilizada. Portanto, o limite de detecção e quantificação foram calculados utilizando as seguintes equações 10 e 11 com base na fórmula recomendada pela IUPAC [281], [282], conforme relatado por Long et al. [283]:

$$LD = \frac{3 \times S_b}{b} \quad (\text{Eq. 10})$$

$$LQ = \frac{10 \times S_b}{b} \quad (\text{Eq. 11})$$

Onde S_b é o desvio padrão da média do sinal do branco da solução eletrolítica pura e b é a inclinação da região linear da curva analítica.

CAPÍTULO 4:

Resultados e Discussão

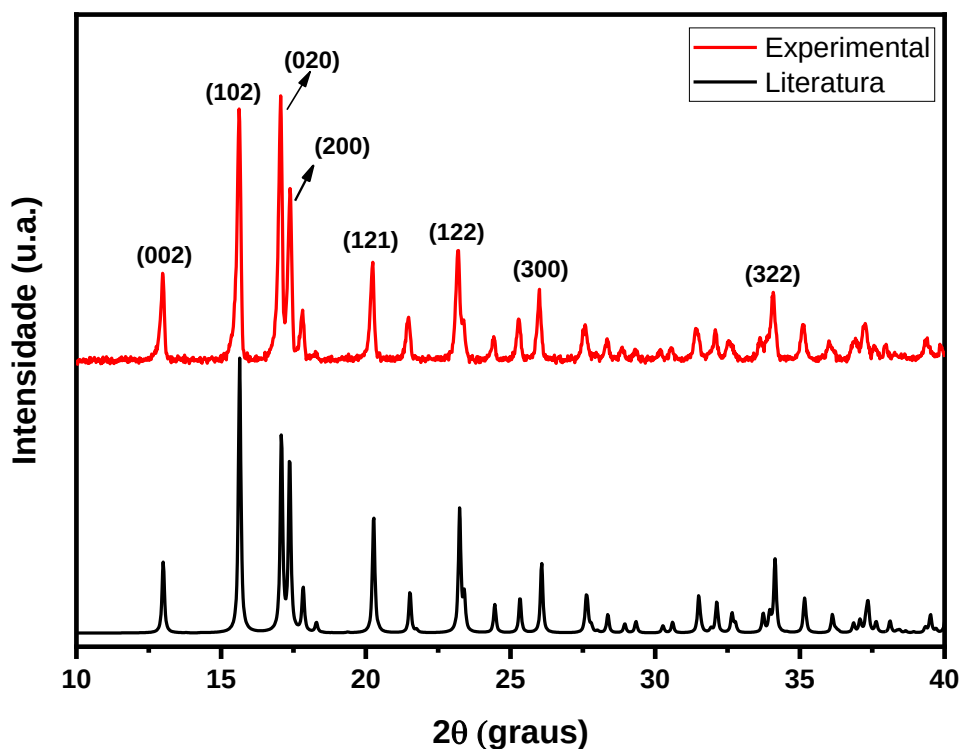
Parte I: Caracterização dos Polímeros de Coordenação

4.1. Difração de Raios – X (DRX)

Os cristais de CuIDA e os polímeros de coordenação heterobimetálicos foram obtidos utilizando procedimento já estabelecido na literatura [105], [115]. As sínteses foram realizadas em triplicata, com tempo de reação variando entre 1-5 dias e rendimentos de 92% para o CuIDA, 86% para o Cu/Mn10/IDA, 80% para o Cu/Mn30/IDA, 67% para o Cu/Mn50/IDA, 85% para o Cu/Ni10/IDA, 80% para o Cu/Ni30/IDA e 45% para o Cu/Ni50/IDA. Assim, observou-se o aumento no tempo de reação e diminuição no rendimento com o aumento do teor de Mn e Ni na síntese.

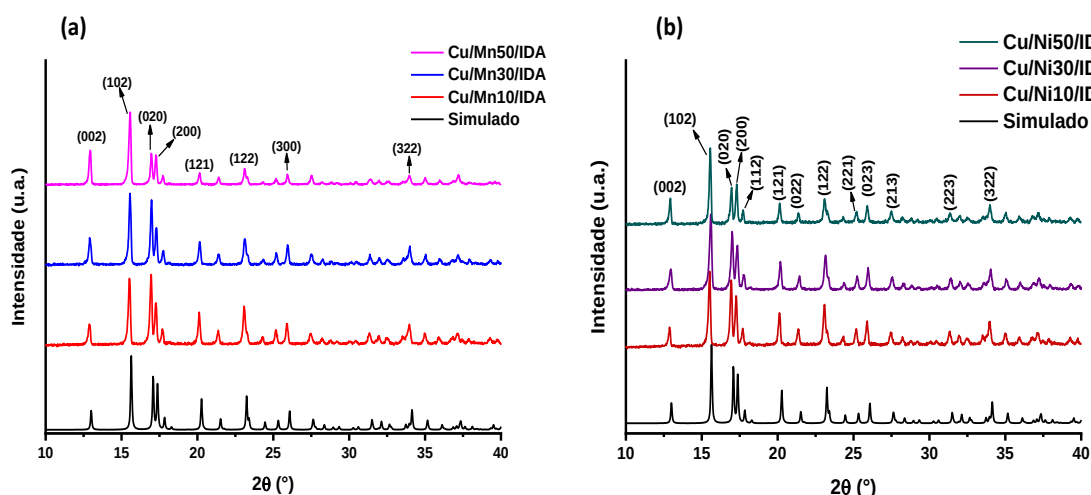
A Figura 4.1 mostra o padrão de difração do $[\text{Cu}(\text{IDA})(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ (CuIDA) comparado ao padrão calculado a partir do arquivo CIF [284]. A alta sobreposição entre os padrões de difração confirma a estrutura cristalina da MOF e o alto grau de pureza, devido à ausência de picos adicionais. Comparando a intensidade dos picos, observou-se um crescimento cristalino preferencial na direção do plano (020), diferentemente do padrão calculado que apresenta o pico mais intenso em relação ao plano (102).

Figura 4.1. Padrão experimental de difração do pó do CuIDA comparado à literatura (CIF 105855).



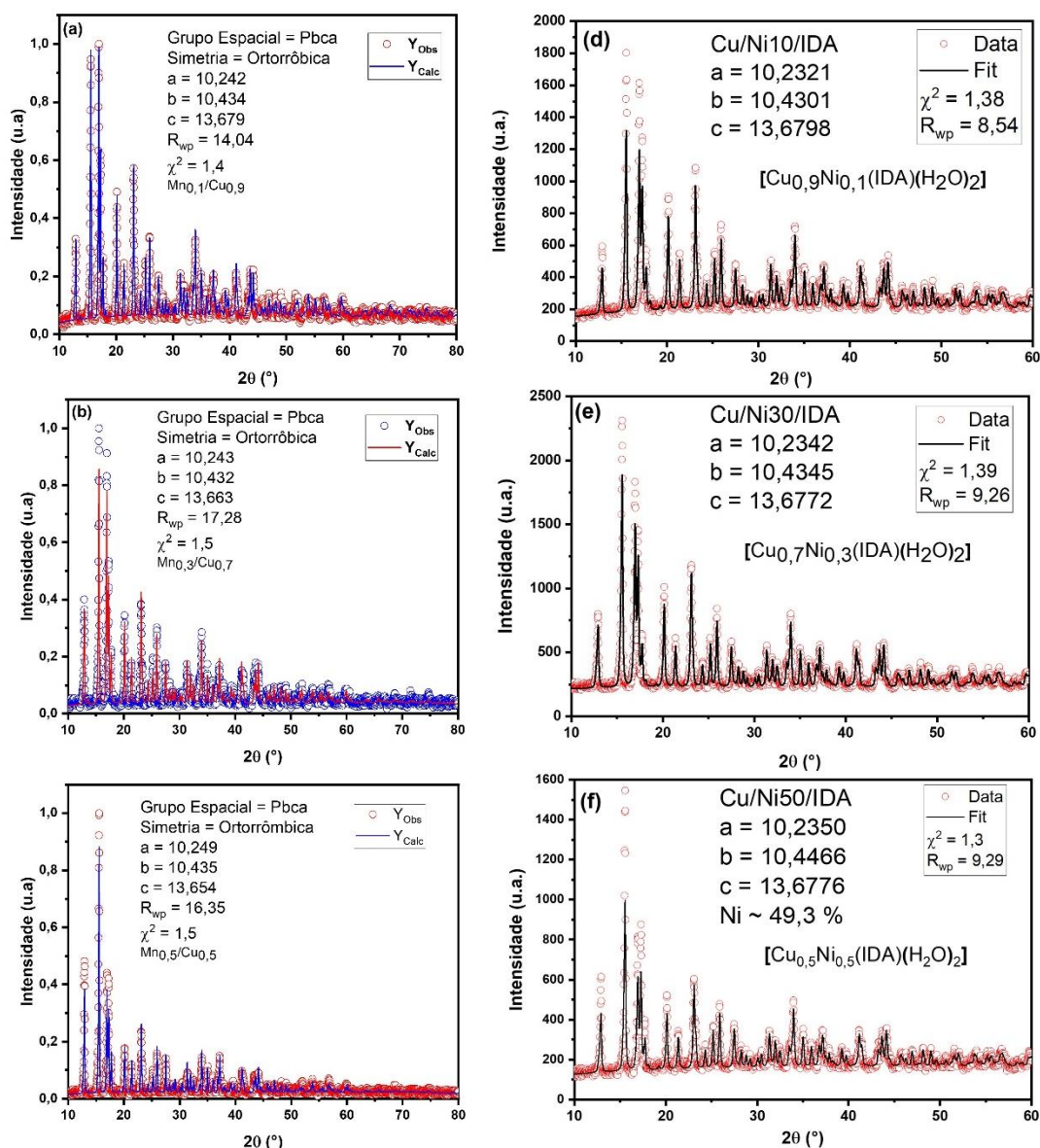
A Figura 4.4a mostra os padrões de difração do Cu/Mn-x/IDA ($x = 10, 30$ e 50% n/n), e os resultados concordam com a estrutura cristalina do CuIDA, indicando uma substituição isomórfica bem-sucedida dos íons Cu^{2+} por Mn^{2+} , em concordância com resultados anteriores citados na literatura [116], [183]. Os compostos foram obtidos com alta pureza de fase, pois os padrões de pó não apresentam picos adicionais.

Figura 4.2. Padrões de DRX dos polímeros de coordenação heterobimetálicos: (a) Cu/Mn-x/IDA e (b) Cu/Ni-x/IDA ($x=10\%$, 30% e 50%) comparados com a literatura (linha preta).



O refinamento Rietveld foi utilizado para determinar o teor de manganês e níquel na estrutura cristalina do CuIDA e os resultados são mostrados na Figuras 4.3a-f. A razão molar experimental Cu/Mn e Cu/Ni está de acordo com a concentração nominal utilizada na síntese, com fórmulas químicas $[\text{Cu}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}(\text{IDA})(\text{H}_2\text{O})_2]_n$, $[\text{Cu}_{0,7}\text{Mn}_{0,3}(\text{IDA})(\text{H}_2\text{O})_2]_n$, $[\text{Cu}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}(\text{IDA})(\text{H}_2\text{O})_2]_n$, $[\text{Cu}_{0,9}\text{Ni}_{0,1}(\text{IDA})(\text{H}_2\text{O})_2]_n$, $[\text{Cu}_{0,7}\text{Ni}_{0,3}(\text{IDA})(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ e $[\text{Cu}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}(\text{IDA})(\text{H}_2\text{O})_2]_n$, semelhantes aos resultados citados anteriores na literatura [116], [183]. Os parâmetros da célula unitária encontrados no refinamento não apresentam variações significativas quando comparados ao CuIDA puro, mostrando que não há variações significativas no tamanho da célula unitária, o que também é evidenciado na ausência de deslocamentos nos padrões de difração após a inserção de Mn e Ni na estrutura.

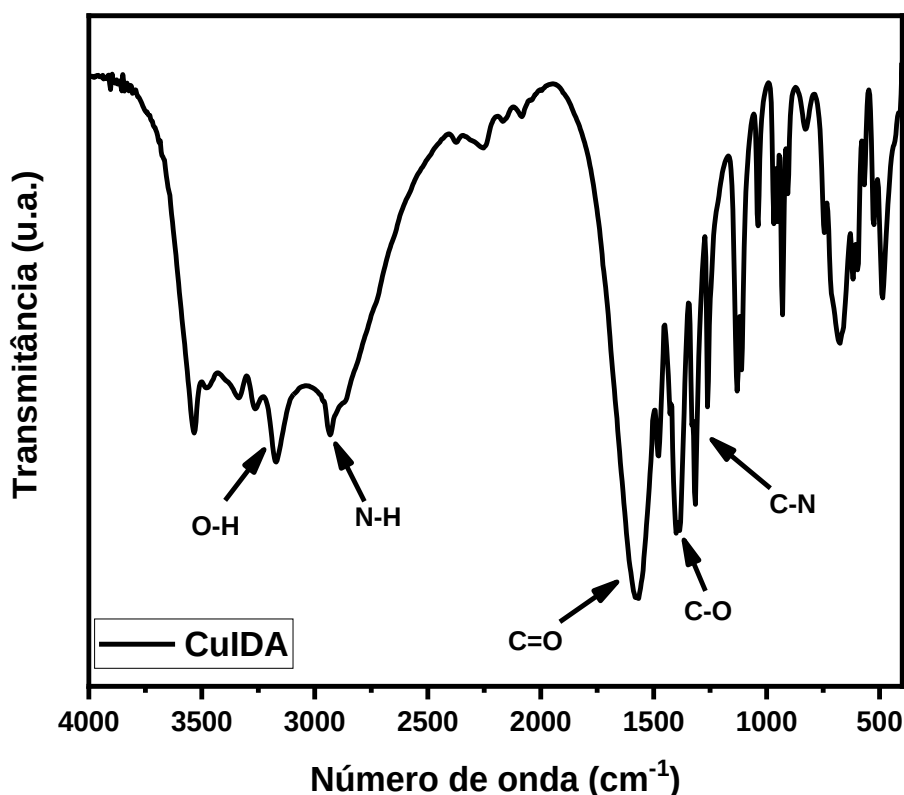
Figura 4.3. Padrões de DRX dos polímeros de coordenação heterobimetálico Cu/Mn-x/IDA e Cu/Ni-x/IDA (x=10%, 30% e 50%) comparados com a literatura (linha preta). Dados de refinamento de Rietveld de (a) Cu/Mn10/IDA, (b) Cu/Mn30/IDA, (c) Cu/Mn50/IDA, (d) Cu/Ni10/IDA, (e) Cu/Ni30/IDA, (f) Cu/Ni50/IDA.



4.2. Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

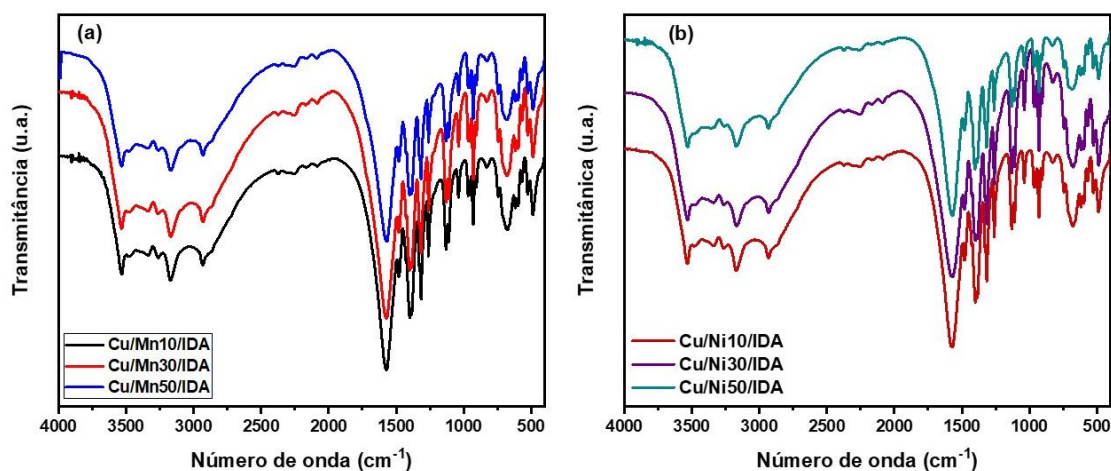
A Figura 4.4 mostra o espectro FTIR do CuIDA com uma banda larga centrada em 3300 cm^{-1} relacionada ao alongamento assimétrico de OH de moléculas de água coordenadas. Os sinais em 2932 cm^{-1} , 1574 cm^{-1} e 1315 cm^{-1} estão relacionados ao estiramento das ligações C-H, C=O e C-N, respectivamente. O sinal do duplete em $1385/1400\text{ cm}^{-1}$ é devido ao estiramento simétrico do grupo carboxila e a ausência do sinal em 1583 cm^{-1} relacionado à vibração de flexão C-O-H indica a desprotonação completa do ligante.

Figura 4.4. Espectro de infravermelho do CuIDA.



Já na Figura 4.5a-b observa-se os espectros de FTIR das MOFs heterobimetálicas com as mesmas bandas vibracionais observadas para o CuIDA, sem alterações significativas nos sinais principais (O-H, N-H, C-O, C=O e C-N) em comparação com o composto contendo apenas íons cobre, uma vez que as interações dos íons metálicos Cu²⁺, Mn²⁺ e Ni²⁺ com o ligante orgânico (IDA) são semelhantes. Todos os sinais estão de acordo com a literatura [285], [286], [287], [288].

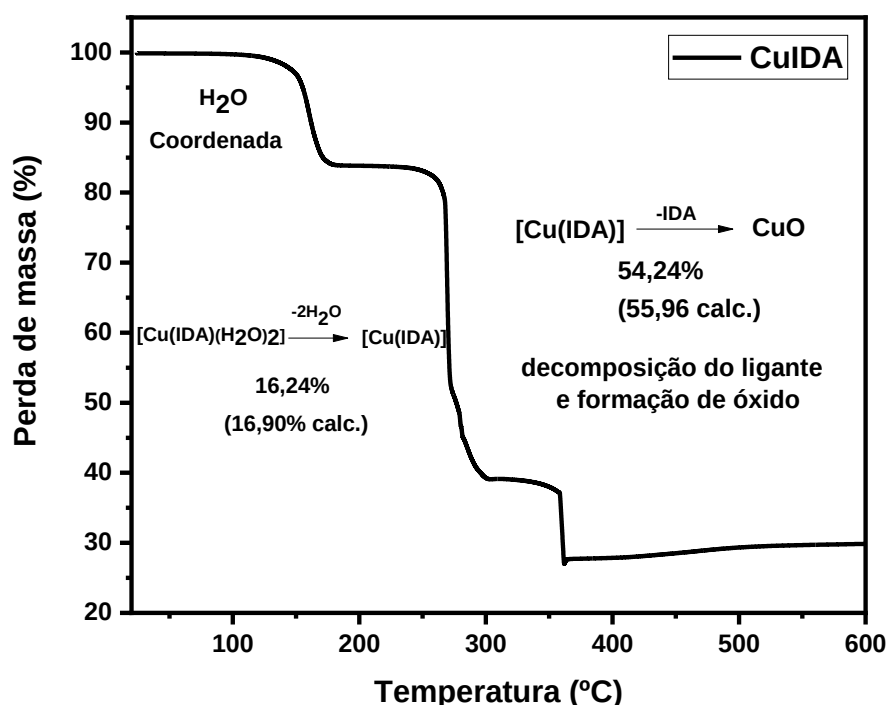
Figura 4.5. (a) Espectros infravermelhos dos polímeros de coordenação heterobimetálicos Cu/Mn-x/IDA (x=10%, 30% e 50%) e (b) Cu/Ni-x/IDA (x=10%, 30% e 50%).



4.3. Análise Termogravimétrica (TGA)

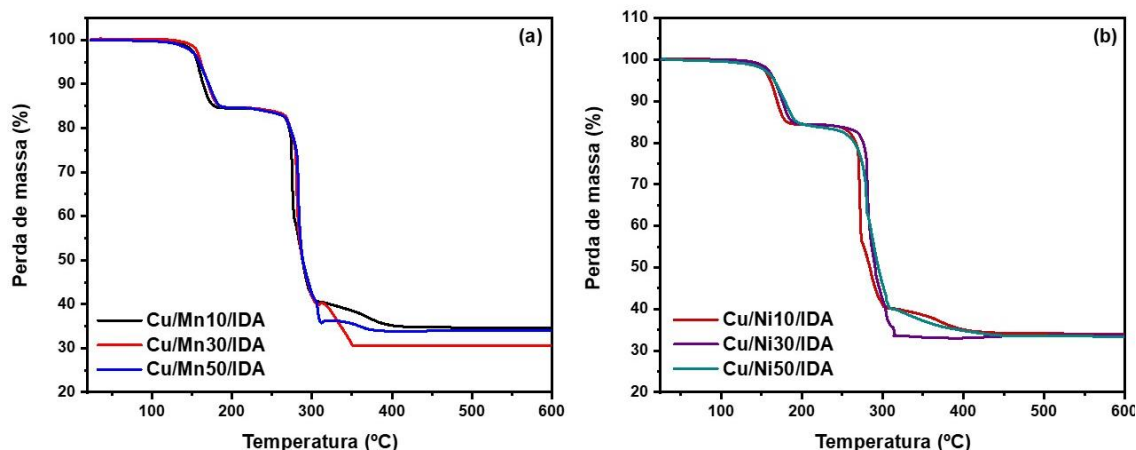
A curva da análise termogravimétrica (TGA) do CuIDA (Figura 4.6) mostra três estágios de perda de massa, sendo o primeiro entre 56-205 °C relacionado à perda de massa das moléculas de água coordenadas (16,24% exp.; 16,90% calc.). Após isso, ocorre a decomposição do ligante orgânico entre 2105-600 °C com perda de massa total de 54,24% (55,96% calc.), resultando em uma massa final de 29,52% (27,13% calc.), associada à formação de óxido de cobre (II).

Figura 4.6. Curva termogravimétrica em atmosfera de ar sintético do CuIDA.



Para as MOFs heterobimetálicas a estabilidade térmica também foi avaliada por meio das curvas de TGA, cujo os resultados são apresentados na Figura 4.7a-b. As MOFs heterobimetálicas apresentam perfis de decomposição térmica semelhantes corroborando com os dados de DRX. Porém a perda de massa das moléculas de água ocorre em temperaturas mais elevadas, em comparação com o CuIDA. Isso indica que a incorporação dos íons Mn^{2+} e Ni^{2+} na estrutura cristalina do CuIDA resultou numa notável melhoria na estabilidade térmica dos compostos.

Figura 4.7. Curva termogravimétrica em atmosfera de ar sintético dos polímeros de coordenação heterobimetálicos (a) Cu/Mn-x/IDA (x=10%, 30% e 50%) e (b) Cu/Ni-x/IDA (x=10%, 30% e 50%).



Parte II – Caracterização dos Óxidos Metálicos

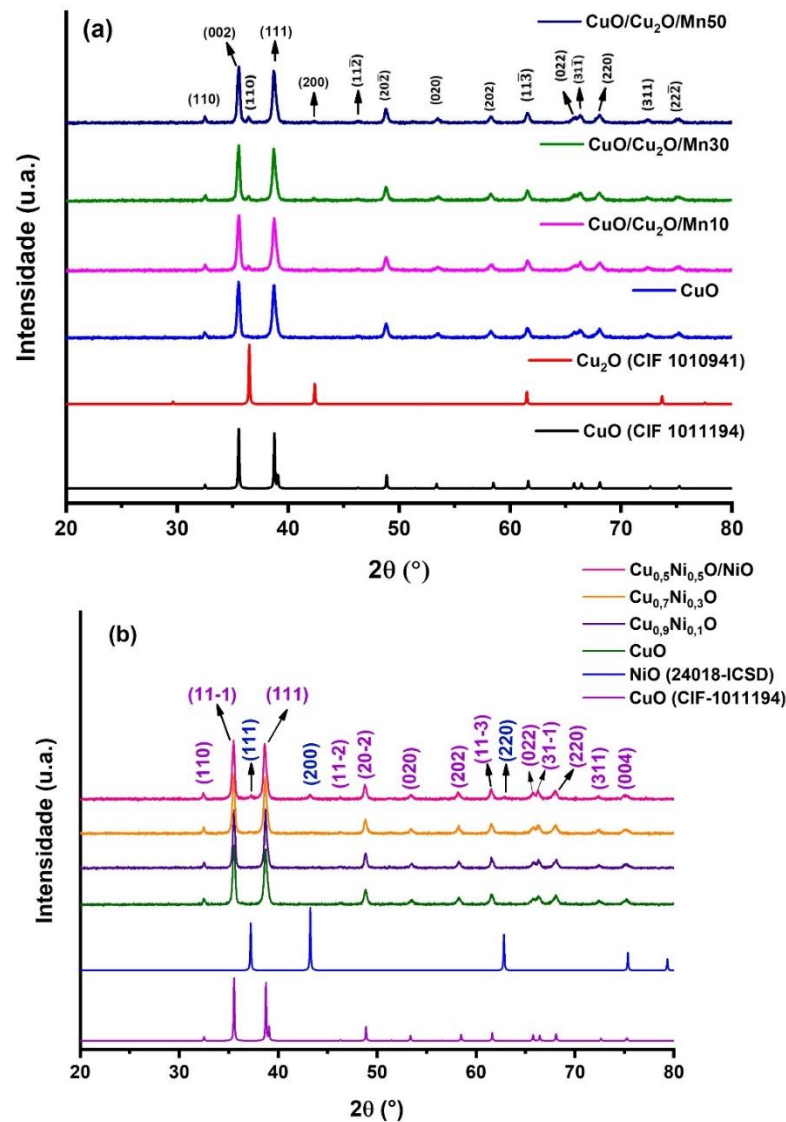
4.4. Difração de Raios – X (DRX)

A Figura 4.8 mostra o padrão de DRX do CuO obtido via calcinação em ar atmosférico do CuIDA. Os sinais em $2\theta = 32,5^\circ, 35,5^\circ, 38,7^\circ, 46,4^\circ, 48,8^\circ, 53,4^\circ, 58,2^\circ, 61,6^\circ, 65,7^\circ, 66,3^\circ, 68,8^\circ, 72,4^\circ$ e $75,2^\circ$ estão relacionados aos planos de difração (110), (002), (111), (11 $\bar{2}$), 20 $\bar{2}$), (020), (202), (11 $\bar{3}$), (022), (31 $\bar{1}$), (220), (311) e (22 $\bar{2}$), respectivamente, típicos do CuO em fase cristalina monoclinica com grupo espacial C2/c (ICSD 87125). Entretanto, as MOFs heterobimetálicas foram calcinadas nas mesmas condições experimentais conduzidas para compostos de óxidos de cobre denominados aqui de CuO/Cu₂O/Mn-x e Cu_{1-x}Ni_xO (x = 10, 30 e 50% n/n), conforme mostrado na Figura 4.8a-b. As formações compostas foram confirmadas pelos mesmos sinais de CuO e picos adicionais $2\theta = 36,4^\circ$ e $42,3^\circ$, correspondentes aos planos de difração (100) e (200) do Cu₂O com estrutura cúbica e grupo espacial Pn $\bar{3}$ m (ICSD 26963) observado na Figura 4.8a. É observado também na Figura 4.8b que as intensidades dos picos (11 $\bar{1}$) e (111) são mais fortes que a dos outros picos, o que indica a orientação preferencial dos cristais formados ao longo destas direções.

A partir dos dados de DRX, observa-se que não há ícos extras correspondentes ao níquel ou sua fase correlacionada nas composições de Cu_{0,9}Ni_{0,1}O e Cu_{0,7}Ni_{0,3}O. Assim, excluindo a formação de impurezas e confirmando que os íons Ni foram substituídos por locais de Cu dentro da rede de CuO sem afetar a estrutura cristalina do composto puro de CuO. Por outro lado, é observado em $37,21^\circ, 43,30^\circ$ e $62,80^\circ$ os picos de difração, para a amostra Cu_{0,5}Ni_{0,5}O/NiO, correspondente aos planos (111), (200) e (220) da fase cúbica com grupo

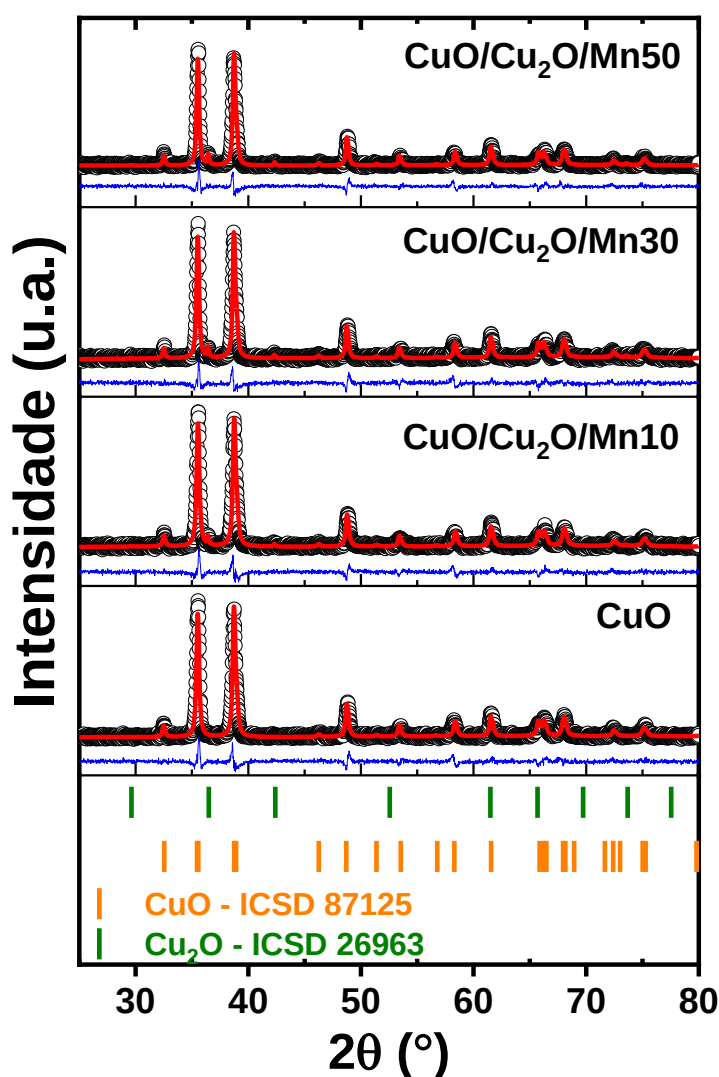
especial Fm-3m do NiO de acordo com ICSD 24018. A intensidade dos picos do padrão DRX diminui devido a influência da porcentagem de dopagem na estrutura cristalina. Assim, pode-se afirmar que a dopagem influenciou na cristalinidade da amostra e na redução da rede devido a incorporação do Mn^{2+} (raio iônico = 0,80 Å) e Ni^{2+} (raio iônico = 0,69 Å) na rede de CuO (raio iônico Cu^{2+} = 0,73 Å) [289], [290]. A formação de Cu_2O por dopagem de CuO com o Mn, Ni e Ce já foi relatada na literatura [291], [292], [293]. Por exemplo, Rahaman e colaboradores notaram a formação de Cu_2O na fase cúbica durante a dopagem com Mn em filmes finos de CuO com teor de manganês acima de 4% [291]. Compósitos de CuO/ Cu_2O também foram obtidos de MOF Cu-BTC e outras MOFs, especialmente sob tratamento térmico com atmosfera de N_2 [294], [295], [296], [297].

Figura 4.8. Padrões de DRX dos óxidos metálicos (a) CuO/ Cu_2O /Mn-x e (b) $\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}$ (x=10,30 e 50% n/n) comparados com a literatura.



O refinamento Rietveld foi realizado para estimar a razão molar entre os óxidos e os parâmetros ajustados obtidos juntamente com os fatores de confiabilidade são apresentados nas Figura 4.9-10 e na Tabela 4.1-2. Este método é utilizado para estimar as posições atômicas e as razões estequiométricas dos óxidos bimetálicos. A precisão dos valores obtidos no refinamento é confirmada pelo valor de x^2 . Padrões de difração semelhantes são observados em todas as amostras, o que confirma que todas possuem a mesma fase cristalina de acordo com os dados do cristal único.

Figura 4.9. Refinamento Rietveld e padrões experimentais de pó para CuO e compostos CuO/Cu₂O/Mn-x (x = 10%, 30% e 50%).



Os parâmetros de rede obtidos para o CuO são $a = 4,6830 \text{ \AA}$, $b = 3,4287 \text{ \AA}$ e $c = 5,1301 \text{ \AA}$ conforme relatado na literatura e mostrado na Tabela 4.1. Uma pequena alteração foi observada com a substituição de Cu por Mn na estrutura, como no caso de CuO/Cu₂O/Mn10 ($a = 4,6829 \text{ \AA}$, $b = 3,4285 \text{ \AA}$ e $c = 5,1297 \text{ \AA}$) e CuO/Cu₂O/Mn50 ($a = 4,6847 \text{ \AA}$, $b = 3,4584 \text{ \AA}$ e c

= 5,1295 Å). Embora compósitos CuO/Cu₂O possam ser formados a partir de MOFs à base de Cu através da redução de íons cobre pela decomposição do ligante orgânico [288], na calcinação do CuIDA a ausência da fase contendo Cu(I) confirma que neste caso, a presença de íons Mn é fundamental para o processo redox e a formação da fase Cu₂O. Observando os teores de manganês determinados a partir do padrão de difração das MOFs heterobimetálicas, a maior presença de íons Mn²⁺ no CuIDA leva à maior formação de Cu₂O no compósito.

Tabela 4.1. Dados de refinamento de Rietveld obtidos de DRX para CuO, CuO/Cu₂O/Mn10, CuO/Cu₂O/Mn30 e CuO/Cu₂O/Mn50.

	CuO				Cu ₂ O		Fatores de correlação		
	Q (%)	a (Å)	b (Å)	c (Å)	Q (%)	a (Å)	R _{wp} (%)	R _{exp} (%)	χ ²
CuO (ICSD 87125)	---	4,6901	3,4201	5,1311	---	---	---	---	---
Cu₂O (ICSD 26963)	---	---	---	---	---	4,2612	---	---	---
Cu-IDA	[100%]	4,6830	3,4287	5,1301	---	---	7,55	6,04	1,25
CuO/Cu₂O/Mn10	[98,57%]	4,6829	3,4285	5,1297	[1,43%]	4,2697	7,32	5,97	1,23
CuO/Cu₂O/Mn30	[97,92%]	4,6841	3,4279	5,1293	[2,08%]	4,2679	7,92	6,26	1,27
CuO/Cu₂O/Mn50	[97,38%]	4,6847	3,4284	5,1295	[2,62%]	4,2676	7,59	6,16	1,23

De acordo com a Figura 4.10, os resultados obtidos do refinamento Rietveld apresentaram um bom ajuste confirmando que as amostras CuO, Cu_{0,9}Ni_{0,1}O e Cu_{0,7}Ni_{0,3}O possuem a mesma fase cristalina (fase monoclinica e grupo espacial C2/c) de acordo com os dados do cristal único. Esses óxidos foram obtidos com alta pureza de fase, uma vez que os padrões de pó não apresentaram picos adicionais. Com relação ao Cu_{0,5}Ni_{0,5}O/NiO, o refinamento Rietveld foi obtido para estabelecer quantitativamente o CuO e o NiO, que de acordo com os dados na Tabela 4.2 foi confirmado a presença predominante o CuO (90,27%) com vestígios de óxidos de níquel, NiO (9,73%). Uma pequena alteração foi observada nos parâmetros de rede e no volume da célula unitária com a substituição do Cu pelo Ni²⁺ (0,69 Å) em comparação com o Cu²⁺ (0,73 Å) [298], [299], [300]. Basith et al. (2014), também relataram a contração da célula unitária da estrutura monoclinica do CuO com a dopagem de Ni [299].

De acordo com o padrão de DRX e a análise do refinamento Rietveld, os resultados mostram a incorporação bem sucedida do Ni na rede de CuO, no qual influenciou no aprimoramento das propriedades eletrocatalíticas para OER.

Figura 4.10. Refinamento Rietveld e padrões experimentais de pó para CuO e compostos $\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}$ ($x = 10\%$, 30% e 50%).

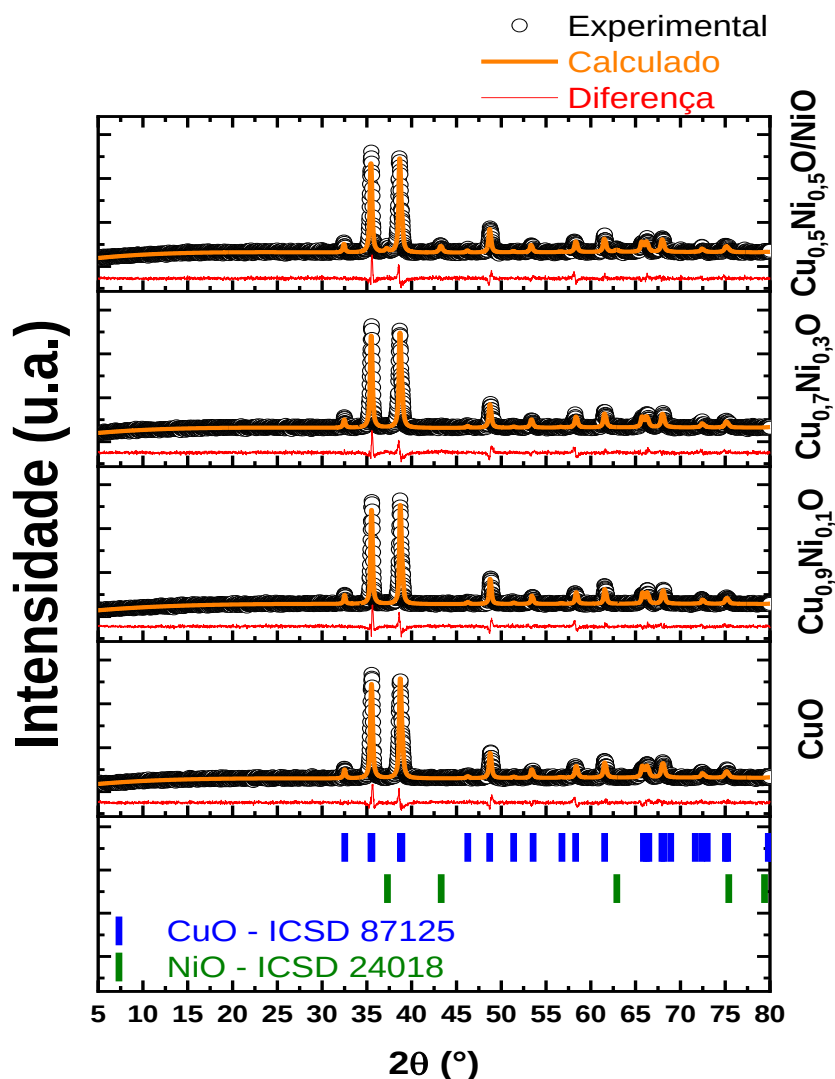


Tabela 4.2. Dados de refinamento de Rietveld obtidos de DRX para CuO, $\text{Cu}_{0,9}\text{Ni}_{0,1}\text{O}$, $\text{Cu}_{0,7}\text{Ni}_{0,3}\text{O}$ e $\text{Cu}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}/\text{NiO}$.

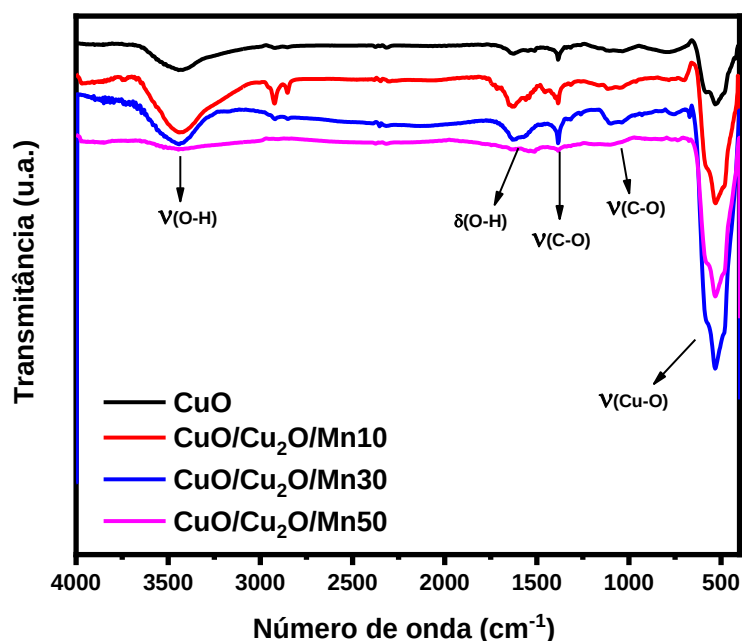
Milling Time (h)	CuO – ICSD 87125				NiO – ICSD 24018		Fatores de correlação		
	Q (%)	a (Å)	b (Å)	c (Å)	Q (%)	a (Å)	R_{wp}	R_{exp}	χ^2
							(%)	(%)	
CuO – ICSD 87125	---	4,6901	3,4201	5,1311	---	---	---	---	---
NiO – ICSD 24018	---	---	---	---	---	4,181	---	---	---

CuO	[100%]	4,6830	3,4287	5,1301	---	---	7,55	6,04	1,25
Cu _{0,9} Ni _{0,1} O	[100%]	4,6821	3,4265	5,1278	---	---	7,85	5,99	1,31
Cu _{0,7} Ni _{0,3} O	[100%]	4,6838	3,4294	5,1281	---	---	7,59	5,95	1,28
Cu _{0,5} Ni _{0,5} O/NiO	[90,27%]	4,6830	3,4297	5,1273	[9,73%]	4,1752	7,60	6,15	1,23

4.5. Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

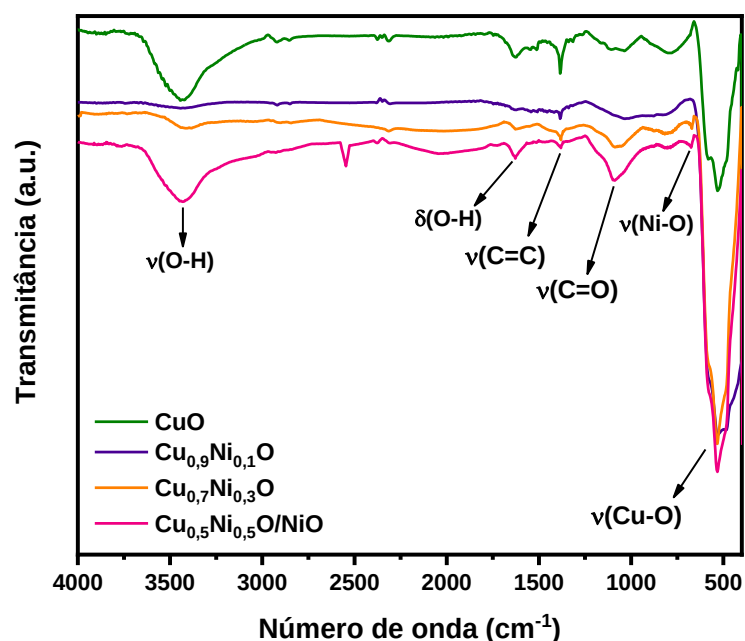
Os espectros de adsorção na região do infravermelho foram obtidos na região de 4000 a 400 cm^{-1} . Todos os espectros apresentam sinais semelhantes típicos dos óxidos de cobre e grupos orgânicos residuais nas superfícies das partículas. A Figura 4.11 apresenta os espectros referentes ao CuO/Cu₂O/Mn-x (x = 10, 30 e 50% n/n), onde o amplo sinal próximo a 3440 cm^{-1} e 1632 cm^{-1} está relacionado ao estiramento assimétrico e à deformação angular do grupo OH residual na superfície das partículas. Os sinais em 1922 cm^{-1} e 1851 cm^{-1} são devidos ao estiramento assimétrico e simétrico dos grupos metileno (CH₂) residuais da decomposição do ligante do ácido iminodiacético. Os picos em 1381 cm^{-1} e 1070 cm^{-1} são devidos aos grupos C-O. Resíduos de grupos orgânicos em nanopartículas de CuO_x decorrentes da decomposição do ligante também foram relatados em nanocompósitos de CuO/Cu₂O obtidos de MOFs em baixa temperatura de calcinação [301], [302]. Os sinais observados abaixo de 1000 cm^{-1} correspondem ao estiramento Cu-O dos óxidos metálicos, onde as bandas observadas em 478 cm^{-1} , 530 cm^{-1} e 583 cm^{-1} podem ser atribuídas ao modo A_u e B_u e outro modo B_u, respectivamente. O sinal em 530 cm^{-1} pode ser atribuído a vibração Cu-O ao longo da direção [101], enquanto que o sinal em 583 cm^{-1} corresponde ao estiramento Cu₂-O [303], [304]. Com isso, o alargamento observado no pico de IR é basicamente devido as fases mistas e isso confirma que os materiais sintetizados são predominantes CuO juntamente com traços de nanopartículas de Cu₂O. Assim, as interpretações dos espectros infravermelhos estão em consonância com as descritas na literatura [305], [306].

Figura 4.11. Espectros FTIR para o CuO e compósitos CuO/Cu₂O/Mn-x (x = 10%, 30% e 50%).



A Figura 4.12 apresenta os espectros de absorção na região do infravermelho do CuO e do Cu_{1-x}Ni_xO (x=0,1, 0,3 e 0,5), onde o sinal em torno de 3500 cm⁻¹ – 3300 cm⁻¹ é atribuído às vibrações de estiramento O-H e indica a presença de moléculas de água absorvidas da atmosfera [307]. A banda em torno de 2915 cm⁻¹ é atribuída à vibração de estiramento C-H e a banda em 1628 cm⁻¹ refere-se à deformação angular do grupo OH residual na superfície das nanopartículas [308]. Os picos em 1380 cm⁻¹ e em 1090 cm⁻¹ pode ser atribuído aos modos de estiramento simétrico da ligação O – C = O e C = C [309]. O espectro FT-IR de CuO apresentou sinais mais abaixo de 1000 cm⁻¹ que correspondem ao alongamento vibratório da ligação Cu-O do CuO monoclinico, enquanto que o sinal em 673 cm⁻¹ é atribuído as vibrações características de Ni-O [310], [311], [312], [313], [314]. Além disso, observa-se nos espectros que a análise de IR depende do tamanho do cristalito, à medida que a concentração de Ni aumenta, a intensidade e a largura de banda dos picos aumentam. O alargamento da banda de absorção de IR pode ser consequência de alterações na estrutura da rede de CuO, alterações nos parâmetros de rede ou variações na concentração de elétrons livres do sistema. É evidente que os picos característicos apresentam um ligeiro deslocamento, o que pode ser explicado pela variação no comprimento da ligação que resulta na substituição de íons Cu por íons Ni [315], [316]. As bandas com sinais referentes as vibrações metal-oxigênio medidas para o CuO e para o Cu_{1-x}Ni_xO (x=0,1, 0,3 e 0,5) apresentam semelhanças conforme descritas na literatura em trabalhos anteriores [315], [316], [317], [318], [319], [320], [321], [322], [323].

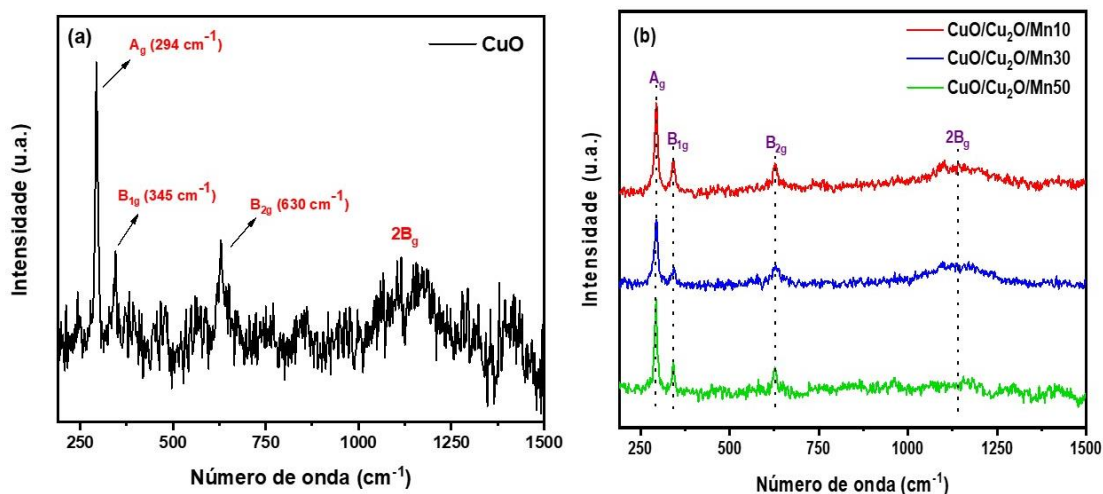
Figura 4.12. Espectros FTIR para o CuO e compostos $\text{Cu}_{0,9}\text{Ni}_{0,1}\text{O}$, $\text{Cu}_{0,7}\text{Ni}_{0,3}\text{O}$ e $\text{Cu}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O/NiO}$.



4.6. Espectroscopia Raman

As propriedades vibracionais dos materiais também foram investigadas via espectroscopia Raman e os resultados são mostrados na Figura 4.13. O CuO cristaliza em uma estrutura monoclinica com grupo espacial de simetria C_{2h}^6 e seus modos simétricos são indicados pela seguinte representação irreduzível: $4A_u + 5B_u + A_g + 2B_g$ [324]. Entre estes, apenas os modos A_g e $2B_g$ são espectros Raman ativos, os modos $3A_u$ e $3B_u$ são infravermelhos ativos e os modos A_u e $2B_u$ são modos acústicos, enquanto que o Cu_2O possui uma estrutura cúbica simples e grupo especial de simetria O_h^4 com modos vibracionais representados por $A_{2u} + E_u + T_{2u} + T_{2g} + 3T_{1u}$ [325], [326]. Os modos E_u e T são degenerados duas e três vezes, respectivamente, enquanto que os três modos com simetria T_{1u} são infravermelhos ativos. As vibrações pertencentes à simetria T_{2g} são os únicos modos Raman ativos em um cristal perfeito Cu_2O . Enquanto os modos A_{2u} e E_u são modos silenciosos [327].

Figura 4.13. Espectros Raman de (a) CuO e (b) compósitos CuO/Cu₂O/Mn-x (x=10, 30 e 50% n/n).

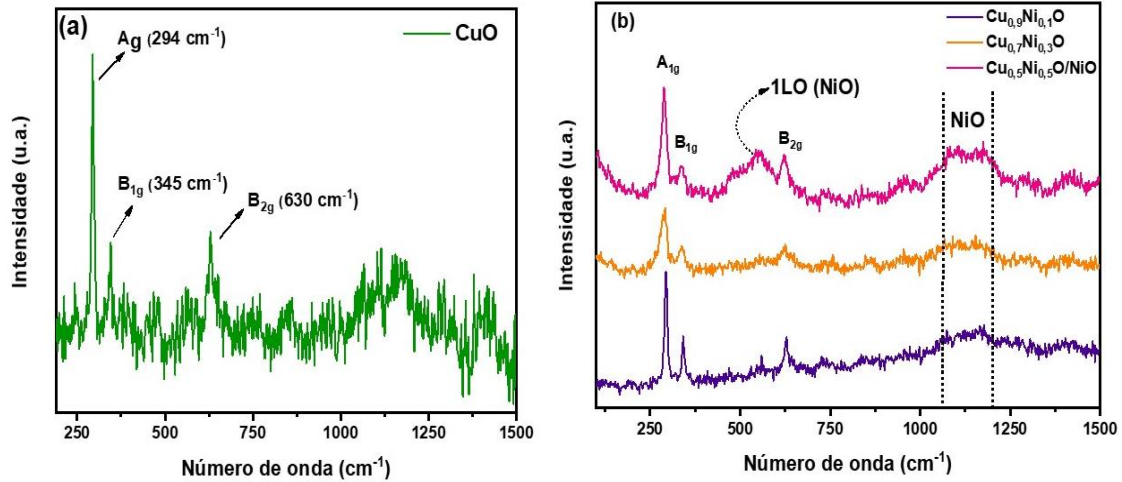


No espectro Raman do CuO (Figura 4.13a), observa-se um pico forte correspondente ao modo A_g em 294 cm^{-1} que é atribuído ao fônon óptico ativo e ao modo B_{1g} localizado na banda de 345 cm^{-1} . Além disso, a banda Raman em 630 cm^{-1} é designada como modo B_{2g} . Na Figura 4.13b observa-se as bandas do espectro Raman dos óxidos CuO/Cu₂O/Mn-x ($x = 10, 30$ e 50% n/n). A posição e o formato da banda variam com o tamanho das partículas desses materiais devido ao confinamento do fônon óptico nas pequenas partículas. Foi observada uma diminuição na intensidade das bandas à medida que a quantidade de Mn aumenta, e não foram notadas mudanças significativas, de acordo com os dados de DRX e infravermelho. Além disso, também é observada a presença da banda com alargamento em torno de $1050 - 1200\text{ cm}^{-1}$ atribuído ao modo $2B_g$ [325], o que fica evidente nos espectros de amostras contendo 30% e 50% de Mn dopado.

A Figura 4.14a-b mostra os espectros do CuO e Cu_{1-x}Ni_xO ($x=10, 0$ e 50% n/n). Como explicado anteriormente (Figura 4.13a) a fase monoclinica do CuO exibe nove modos de fônons ópticos. O modo A_g originou-se da rotação dentro/fora da fase da estrutura monoclinica, enquanto que os modos vibracionais B_{1g} e B_{2g} aparecem devido a flexão da ligação CuO e o estiramento simétrico do oxigênio, respectivamente [328], [329], [330]. Na Figura 4.14b é observado que o deslocamento dos picos em 287 cm^{-1} e 336 cm^{-1} representam a formação dos nanocompósitos Cu_{1-x}Ni_xO ($x=10, 30$ e 50% n/n) [298]. Para o Cu_{0,5}Ni_{0,5}O/NiO, os picos em 552 cm^{-1} e 1050 cm^{-1} correspondem aos modos de fônons óptico longitudinal de primeira ordem (1LO) e óptico longitudinal de segunda ordem (2LO) associados à oscilação do NiO, respectivamente [331], [332], [333]. Diante disso, observa-se que a intensidade dos espectros Raman diminui com o aumento do teor de Ni devido a diminuição do cristalito e ao aumento

nos defeitos estruturais. Estas observações corroboram com os resultados de DRX e estão de acordo com a literatura existente [333], [334].

Figura 4.14. Espectros Raman de (a) CuO e (b) compósitos $\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}$ ($x=10, 30$ e 50% n/n).



4.7. Espectroscopia de Absorção na Região do Ultravioleta-Visível (UV-VIS)

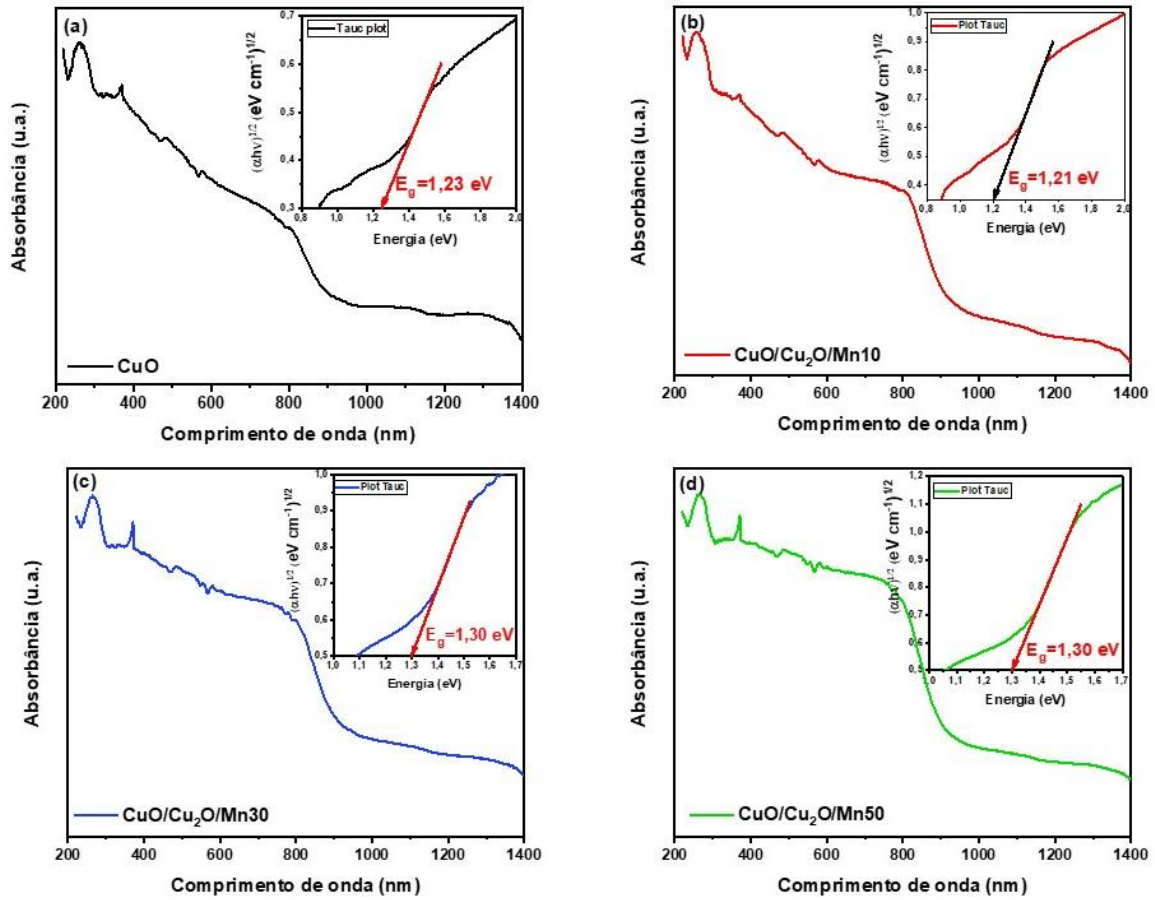
A espectroscopia de absorção UV-Vis de estado sólido foi usada para investigar as propriedades ópticas dos materiais e os resultados mostram duas regiões distintas de absorção, onde a região UV corresponde as transições de transferência de carga Cu-O e a região visível relacionadas a banda d-d de íons metálicos.

A formação do compósito e a inserção de íons manganês na estrutura favorecem maior adsorção na região do visível, promovendo um deslocamento da banda d-d para comprimentos de onda mais elevados, ou seja, de menor energia. O cálculo do band-gap foi realizado aplicando a fórmula de Tauc (Equação 12):

$$\alpha h\nu = C(h\nu - E_g)^n \quad (\text{Eq. 12})$$

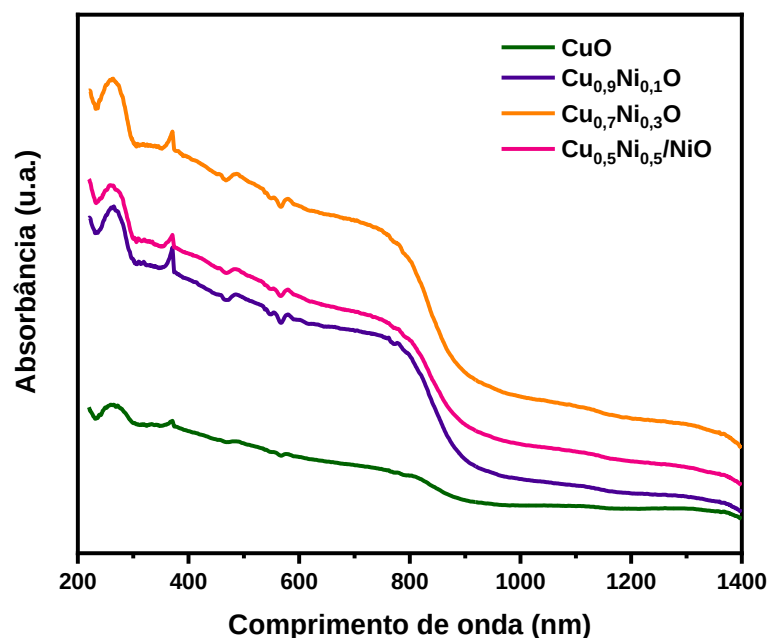
Onde $h\nu$, α , E_g , C e n são a energia do fóton incidente, coeficiente de absorção, band-gap óptico, constante de proporcionalidade e expoente respectivamente. Os valores de n diferem e descrevem um tipo de transição eletrônica. Esses valores são $1/2$, $3/2$, 2 e 3 que representam transições diretas permitidas, diretas proibidos, indiretas permitidas e indiretas proibidas. O band-gap óptico, determinado experimentalmente e também por modelagem óptica por vários grupos de pesquisa, está na faixa de $1,3 - 1,7$ eV e $2,0 - 2,5$ eV para o CuO e Cu_2O , respectivamente [302], [335]. No entanto, como mostrado na Figura 4.15a-d, o bandgap de energia obtido para este sistema foi de $1,23$, $1,12$, $1,30$ e $1,30$ eV, respectivamente para o CuO e $\text{CuO/Cu}_2\text{O/Mn-x}$ ($x = 10, 30$ e 50% n/n) no qual está de acordo com a literatura [336].

Figura 4.15. Espectros de UV-Vis e gráficos Tauc do bandgap do (a) CuO, (b) CuO/Cu₂O/Mn10, (c) CuO/Cu₂O/Mn30 e (d) CuO/Cu₂O/Mn50.



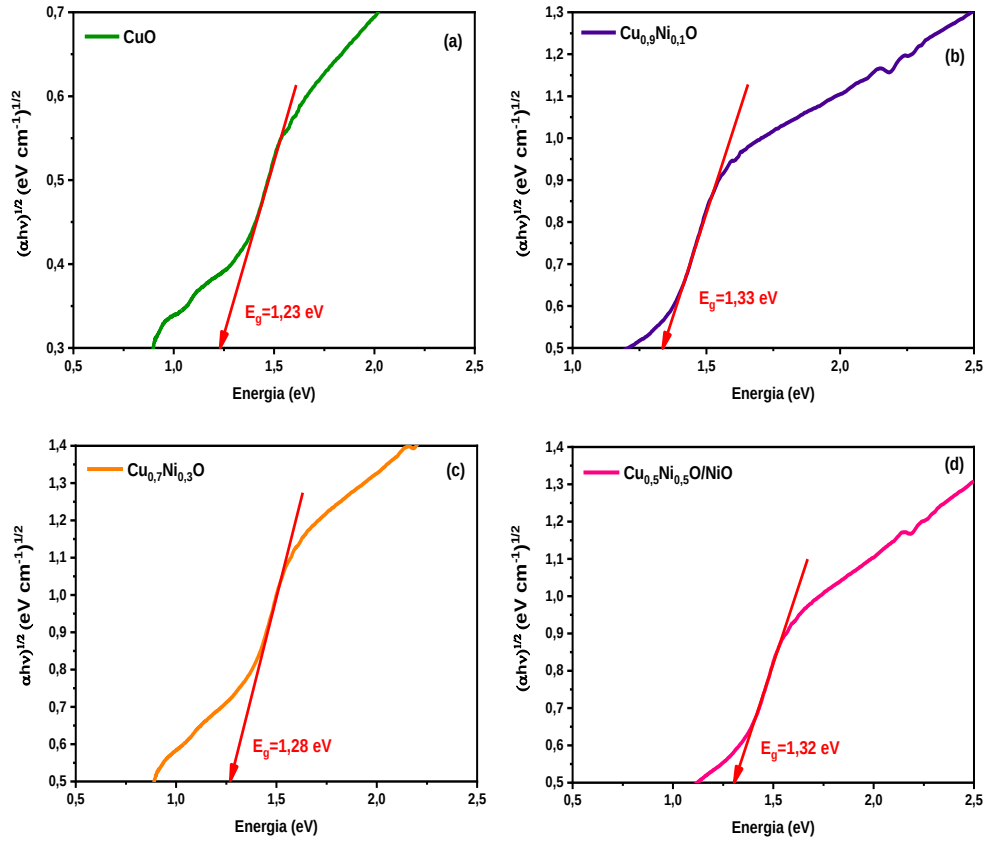
Para o sistema Cu/Ni, a Figura 4.16 mostra a espectroscopia de absorção UV corresponde as transições de transferência de carga Cu-O e a região visível relacionadas a transição d-d de íons metálicos. De acordo com a Figura 4.16 observa-se que as bordas do espectro de absorção movem-se para comprimentos de ondas mais longos após a incorporação do Ni. Esta atribuição de absorbância é determinada por fatores como diâmetro da partícula, vacância de oxigênio, parâmetros de rede e assim por diante [317], [337], [338], [339]. Portanto, o CuO e o Cu_{1-x}Ni_xO (x=0,1, 0,3 e 0,5) tiveram amplos picos de absorção entre 262 a 264 nm, e que esses materiais contendo Ni possuem propriedades ópticas superiores quando comparadas com o CuO, como visto na Figura 4.16.

Figura 4.16. Espectro de absorção na região UV-Vis para óxidos de cobre: CuO (CuIDA), $\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}$ ($x=10\%$, 30% e 50% n/n).



A energia do bandgap óptico para o CuO e $\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}$ ($x=0,1, 0,3$ e $0,5$) foi determinada usando de acordo com a expressão de Tauc (Eq. 12). A interceptação de energia da curva (Fig. 4.17) fornece o gap de energia, quando a tangente é extrapolada para a coordenada zero. No nosso caso, estudos de bandgap de energia de nanopartículas de $\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}$ ($x=0,1, 0,3$ e $0,5$) revelam a existência de transições ópticas diretas e indiretas, conforme mostrado na Figura 4.17. Os valores de bandgap obtidos dos nanocompósitos CuO e $\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}$ ($x= 0,1, 0,3$ e $0,5$) estão listados na Tabela 4.3.

Figura 4.17. Gráficos Tauc para determinação do bandgap dos nanocompósitos (a) CuO; (b) $\text{Cu}_{0,9}\text{Ni}_{0,1}\text{O}$; (c) $\text{Cu}_{0,7}\text{Ni}_{0,3}\text{O}$ e (d) $\text{Cu}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}/\text{NiO}$.



A Tabela 4.3 mostra que o bandgap de transição óptica direta em CuO dopados com Ni aumenta com um incremento da quantidade de Ni, que é atribuído a transição d-d em CuO, densidade das vacâncias de oxigênio, estequiometria tamanho das partículas, cristalinidade, efeitos de confinamento quântico, razão entre área de superfície e volume e agrupamento dos íons de níquel [340], [341], [342]. O Ni é bastante utilizado como dopante para o CuO, pois causa um desenvolvimento da densidade de estados, bem como a divisão da banda, introduzindo estados profundos no bandgap, com bandas variando de 3,5 a 4,0 eV [342], [343], [344], [345], [346]. Portanto, o valor do bandgap de energia óptica aumentou devido ao efeito do óxido de níquel. Sawsan Al-Amri et al. [347] sintetizaram nanopartículas de CuO dopadas com Ni e os resultados mostraram um aumento no valor do bandgap à medida que a concentração de Ni aumenta, que pode ser atribuído aos efeitos de confinamento quântico. Estudos semelhantes também foram relatados em trabalhos anteriores [348], [349], [350].

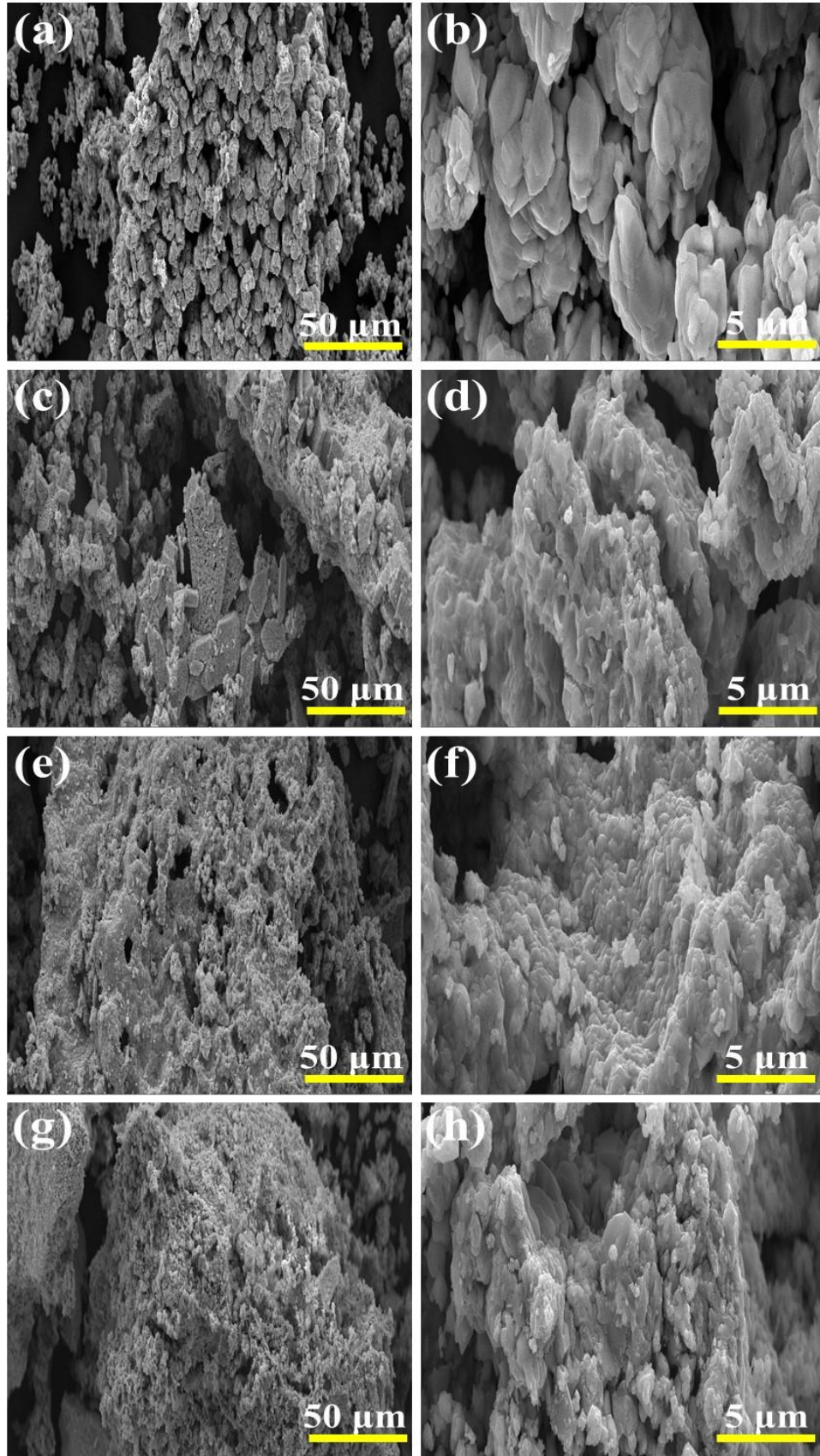
Tabela 4.3. Valores dos bandgaps direto e indireto do CuO e Cu_{1-x}Ni_xO (x=0,1, 0,3 e 0,5)

	E_g direto (eV)	E_g indireto (eV)
CuO	3,43	1,23
Cu _{0,9} Ni _{0,1} O	3,60	1,33
Cu _{0,7} Ni _{0,3} O	3,49	1,28
Cu _{0,5} Ni _{0,5} O/NiO	3,56	1,32

4.8. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

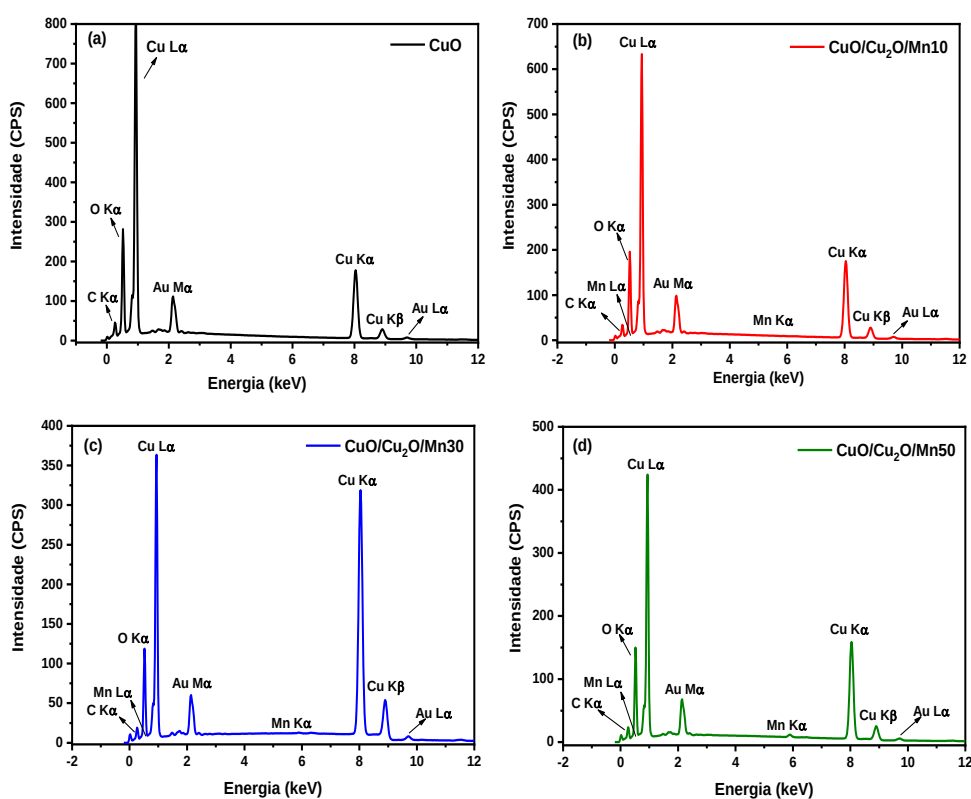
As morfologias dos eletrocatalisadores CuO e CuO/Cu₂O/Mn-x (x = 10, 30 e 50% n/n) foram investigadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e os resultados estão mostrados na Figura 4.18. De acordo com as imagens mostradas, observa-se que a calcinação do CuIDA resulta em um CuO com alta aglomeração de partículas com o tamanho próximo a 5µm e morfologia semelhante ao arroz (Figura 4.18a-b), semelhante a outros CuO obtidos por métodos hidrotérmicos e de precipitação [351], [352]. A inserção do Mn na estrutura levou a uma diminuição no tamanho das partículas e pequenas alterações levando à morfologia dos microflocos. A redução no tamanho das partículas pode proporcionar uma melhoria na área superficial, aumentando a difusão do eletrólito durante a OER, porém entre eles, os materiais CuO/Cu₂O/Mn-x possuem morfologias semelhantes, conforme observado na Figura 4.18c-h. Rajasekaran et al. (2021) também relataram a influência do doping com Mn na morfologia do CuO e no tamanho de partículas [353]. A mudança na morfologia e a redução no tamanho de grãos é causada pelo intersticial de íons Mn em sítios de Cu na rede do CuO [354]. Assim, conclui-se que a incorporação do Mn afeta consideravelmente as propriedades superficiais dos materiais [355].

Figura 4.18. Imagens de MEV dos óxidos sintetizados (a) e (b) CuO; (c) e (d) CuO/Cu₂O/Mn10; (e) e (f) CuO/Cu₂O/Mn30; (g) e (h) CuO/Cu₂O/Mn50.



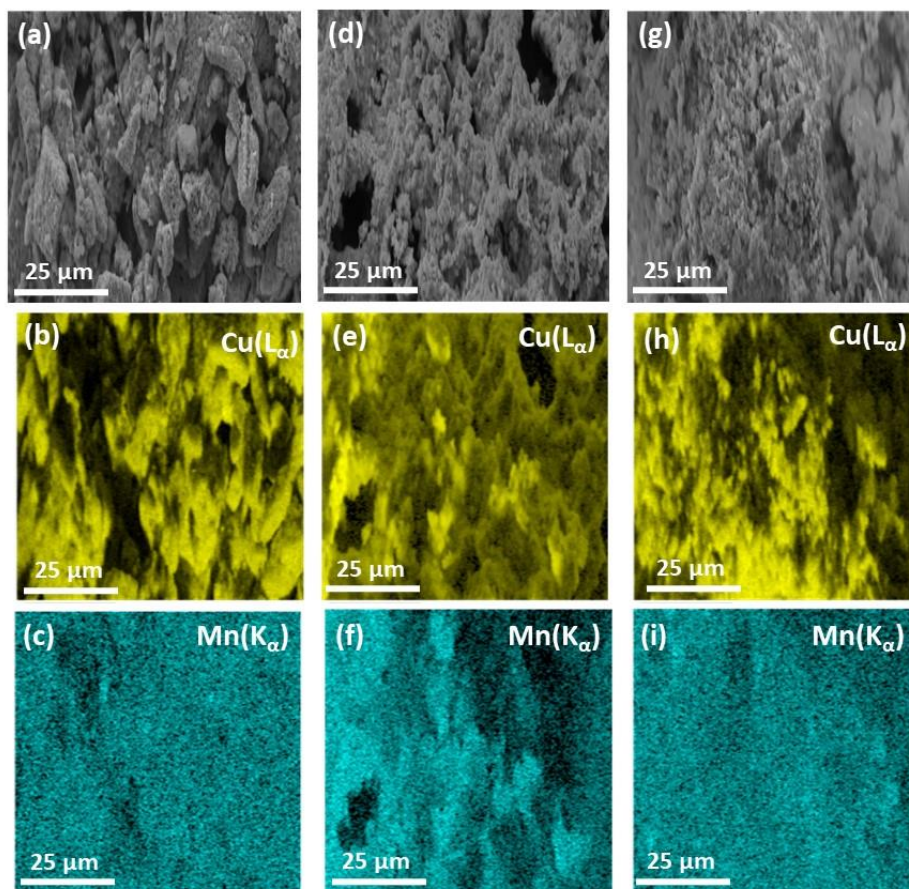
A Figura 4.19 mostra os espectros de EDS de CuO/Cu₂O dopados com Mn (10, 30 e 50% n/n), sendo observadas as principais linhas espectrais dos elementos Cu e O, além da presença de carbono devido a matéria orgânica residual nas superfícies das partículas. Para os compósitos CuO/Cu₂O/Mn-x, além desses elementos, também foram observados sinais referentes ao manganês, confirmando a presença deste elemento nas amostras. Estes resultados confirmam a composição química de cada um dos eletrocatalisadores.

Figura 4.19. Espectros EDS mostrando a distribuição dos elementos dos materiais sintetizados: (a) CuO; (b) CuO/Cu₂O/Mn10; (c) CuO/Cu₂O/Mn30 e (d) CuO/Cu₂O/Mn50.



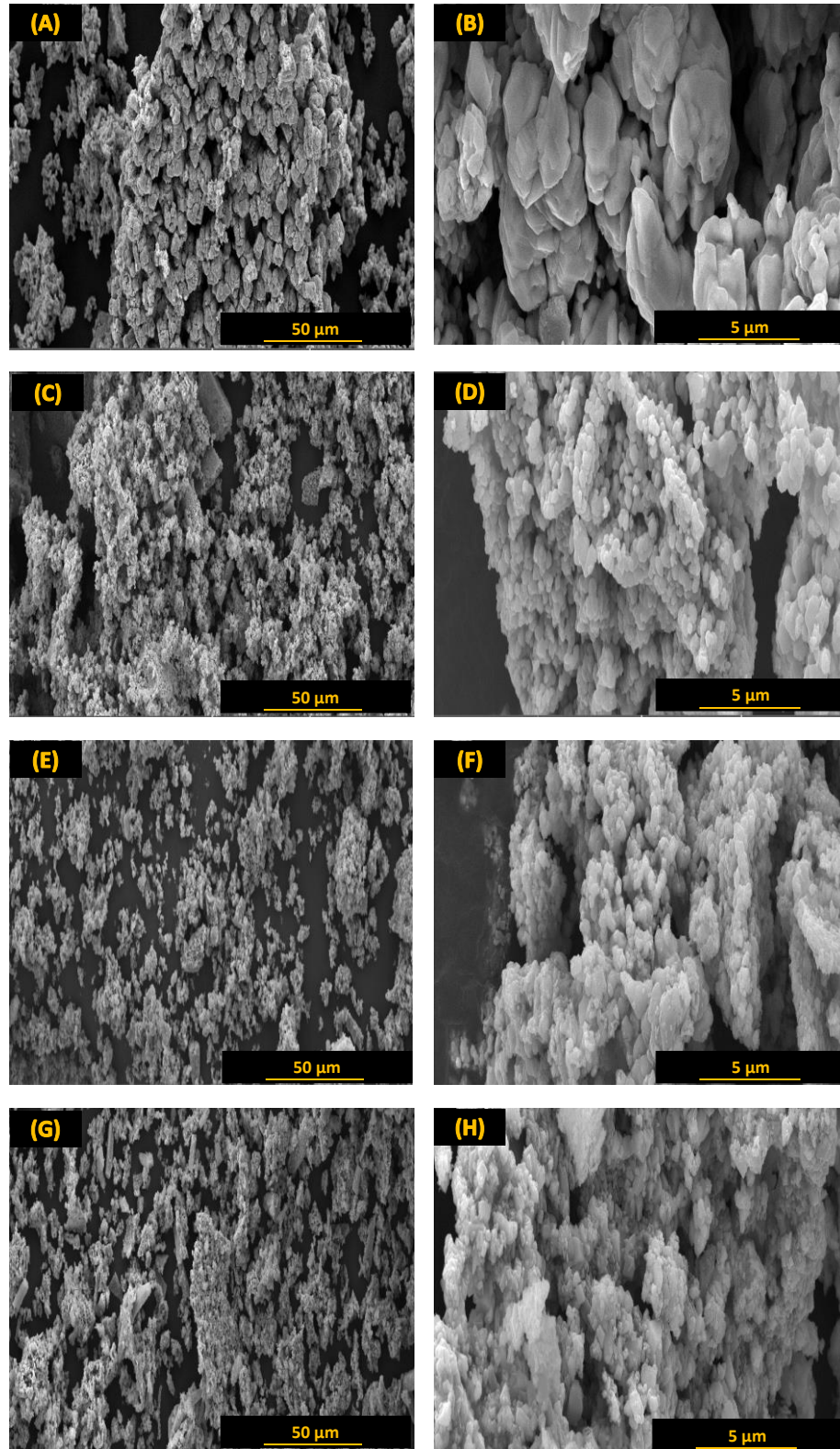
Uma análise mais detalhada da distribuição elementar foi realizada através dos mapas de EDS e os resultados são mostrados na Figura 4.20. Para todos os compósitos CuO/Cu₂O/Mn-x foi observada uma distribuição homogênea de íons metálicos (Cu e Mn) por toda a superfície da amostra, o que pode indicar uma inserção de íons manganês tanto em CuO quanto em Cu₂O, sem segregação de fases. Estes resultados mostram que a síntese de óxidos metálicos a partir de MOFs como molde pode produzir amostras com morfologia e composição elementar homogêneas.

Figura 4.20. Mapeamento EDS dos materiais sintetizados: (a) CuO; (b) CuO/Cu₂O/Mn10; (c) CuO/Cu₂O/Mn30 e (d) CuO/Cu₂O/Mn50.



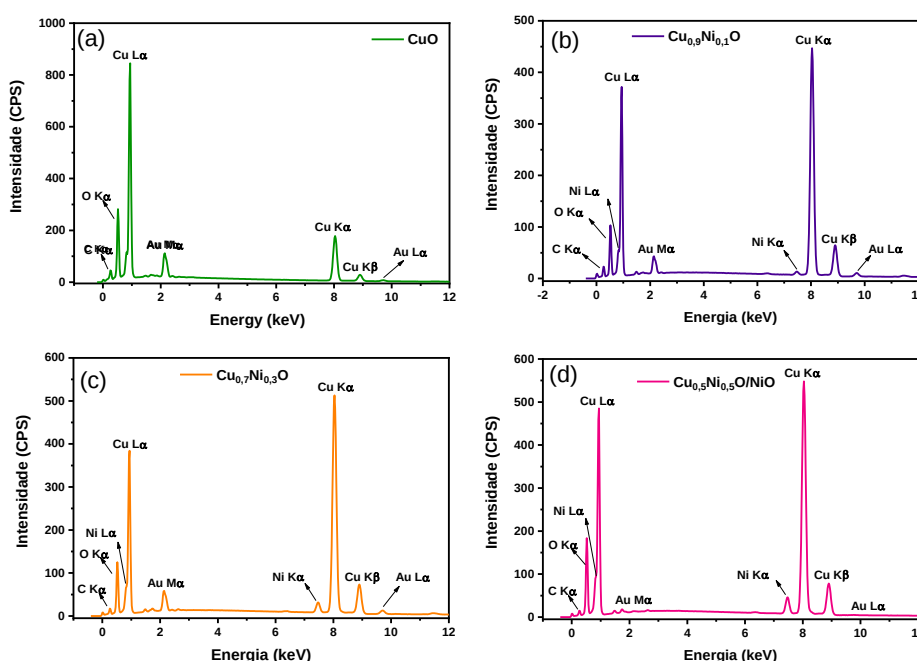
A Figura 4.21 mostra a morfologia da análise de MEV do CuO e Cu_{1-x}Ni_xO (x=10, 30 e 50% n/n). De acordo com a Figura 4.21a-b, a amostra não dopada (CuO) apresenta cristallitos de formato irregular com partículas aglomeradas e morfologia semelhante ao arroz, semelhante a outros CuO obtidos pelo método hidrotérmico [317], [356].

Figura 4.21. Imagens de MEV dos óxidos sintetizados (a) CuO; (b) Cu_{0,9}Ni_{0,1}O; (c) Cu_{0,7}Ni_{0,3}O; (d) Cu_{0,5}Ni_{0,5}O/NiO.



Aumentando a porcentagem de Ni, a morfologia das partículas mudou significativamente, exibindo uma maior aglomeração e reduzindo o tamanho das partículas (Figura 4.21c-h) [357]. Mudança semelhante na morfologia para CuO dopado com manganês [358] e cromo [359] é relatada na literatura, o que foi atribuída à modificação do mecanismo de crescimento em nanocristais de CuO após a dopagem. Menon et al. (2022) também relataram a influência da dopagem com Mn na morfologia do CuO e no tamanho das partículas [357]. A composição química do CuO e CuO dopados com Ni foi analisada por espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDS), conforme mostrado na Figura 4.22a-d.

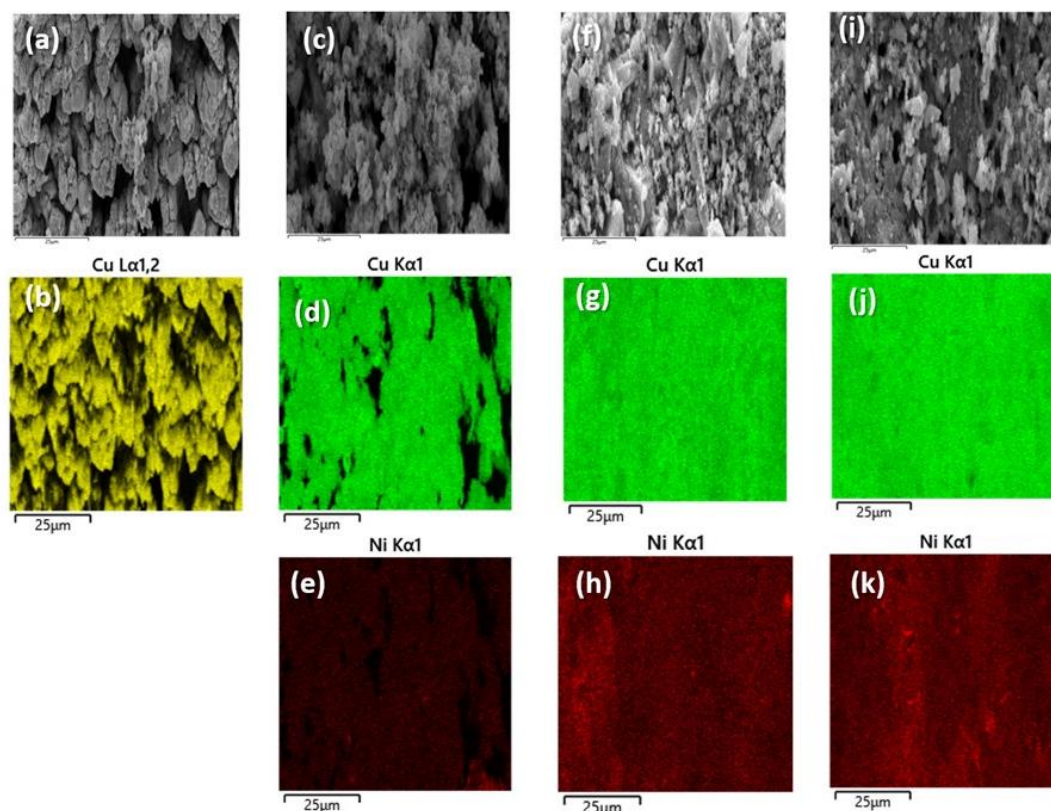
Figura 4.22. Espectros EDS mostrando a distribuição dos elementos dos materiais sintetizados: (a) CuO; (b) $\text{Cu}_{0,9}\text{Ni}_{0,1}\text{O}$; (c) $\text{Cu}_{0,7}\text{Ni}_{0,3}\text{O}$ e (d) $\text{Cu}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}/\text{NiO}$.



A partir dos espectros de EDS, confirmamos a distribuição uniforme do cobre, oxigênio e níquel. De acordo com a Figura 4.22, dois picos fortes correspondentes a Cu e O são observados no espectro de EDS, enquanto que nas Figuras 4.22b-d observa-se picos adicionais concordantes com a presença de Ni são observados próximos aos picos de Cu, o que determina o produto químico das composições $\text{Cu}_{0,9}\text{Ni}_{0,1}\text{O}$, $\text{Cu}_{0,7}\text{Ni}_{0,3}\text{O}$ e $\text{Cu}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}/\text{NiO}$ [343]. A ausência de quaisquer outras impurezas relacionadas a picos nos espectros de EDS indica a alta pureza elemental da amostra preparada e que corrobora com os resultados de DRX [360]. Esses resultados confirmam a composição química de cada um dos eletrocatalisadores. Uma análise mais detalhada da distribuição elemental foi realizada através de mapas EDS e os resultados são mostrados na Figura 4.23. Para todos os materiais observou-se uma distribuição homogênea

dos íons Cu^{2+} e Ni^{2+} na superfície da amostra, indicando uma inserção de íons níquel com pequeno grau de segregação de fases. Estes resultados mostram que é possível utilizar MOFs como molde para produzir óxidos metálicos com morfologia e composição elementar homogêneas.

Figura 4.23. Mapeamento EDS dos materiais sintetizados: (a) CuO ; (b) $\text{Cu}_{0,9}\text{Ni}_{0,1}\text{O}$; (c) $\text{Cu}_{0,7}\text{Ni}_{0,3}\text{O}$ e (d) $\text{Cu}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}/\text{NiO}$.



Parte II: Reação de Evolução do Oxigênio (OER)

4.9. Caracterização eletroquímica para a OER

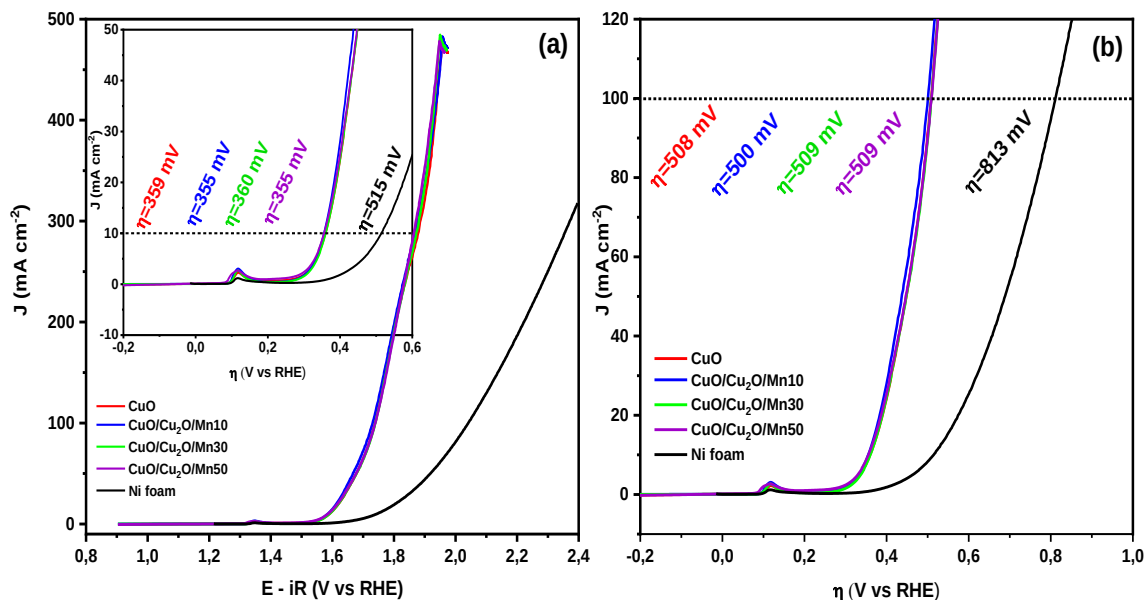
4.9.1. Voltametria de Varredura Linear (LSV)

A avaliação do desempenho dos eletrocatalisadores usados na OER foi realizada inicialmente pela curva de polarização anódica obtidas por voltametria de varredura linear (LSV) com uma taxa de varredura de 5 mV s^{-1} em 1 M KOH . Um eletrodo de espuma de Ni em branco ($1 \text{ cm} \times 1 \text{ cm}$) foi usado para efeito comparativo.

Sistema CuO e $\text{CuO}/\text{Cu}_2\text{O}/\text{Mn-}x$ ($x = 10, 30$ e $50\% \text{ n/n}$)

Na Figura 4.24, estão registrados os valores de sobrepotencial ($\eta = \text{ERHE} - 1,23 \text{ V}$) necessário para gerar a densidade de corrente ($J = 10 \text{ mA cm}^{-2}$) para cada eletrodo.

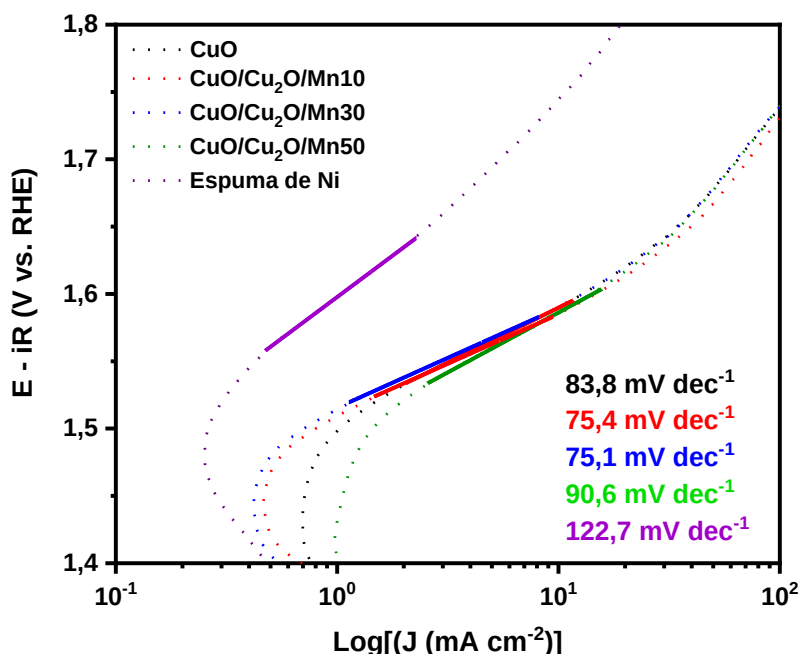
Figura 4.24. (a) Curvas de polarização anódica por LSV destacando os valores de sobrepotencial para cada eletrodo preparado e (b) Valores de sobrepotenciais para produzir a densidade de corrente de 100 mA cm^{-2} .



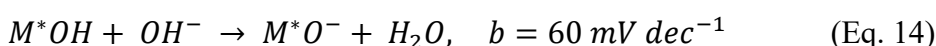
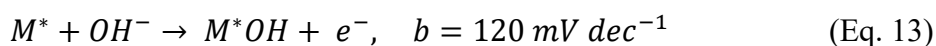
Os resultados obtidos foram 359 V para o CuO, 355 mV (CuO/Cu₂O/Mn10), 360 mV CuO/Cu₂O/Mn30 e 355 V (CuO/Cu₂O/Mn50). De acordo com estes valores de sobrepotencial, estes electrocatalisadores podem ser classificados na faixa de excelentes electrocatalisadores, com sobrepotencial variando entre 300 a 400 mV [180], [361]. No entanto, observa-se que os dois electrocatalisadores CuO/Cu₂O/Mn10 e CuO/Cu₂O/Mn50 em comparação com os outros dois óxidos apresentaram melhor desempenho para OER [361].

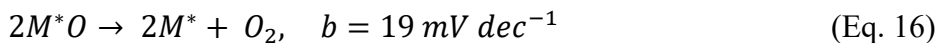
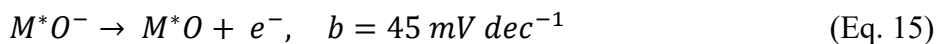
Com o objetivo de investigar a cinética electrocatalítica da OER, foram feitas as análises dos gráficos de Tafel, usando a equação ($\eta = a + b \log j_0$), onde η é o sobrepotencial, a é o intercepto relativo à densidade de corrente de troca (j_0) e b é a inclinação de Tafel que está associada a cinética do electrocatalisador [273]. A Figura 4.25 mostra o gráfico com os valores para as inclinações de Tafel.

Figura 4.25. Inclinações de Tafel referente aos resultados das curvas de LSV para os eletrodos utilizados.



De acordo com a literatura, quanto menor for a inclinação de Tafel, mais eficiente é a cinética do eletrocatalisador, visto que o eletrodo consome menor quantidade de energia (medida em potencial) para produzir a mesma densidade de corrente em comparação a outros eletrodos. Sendo assim, tem-se uma relação direta da eficiência do eletrocatalisador [362]. Portanto, de acordo com a Figura 4.25 os valores das inclinações de Tafel foram 83,8 mV dec⁻¹, 75,4 mV dec⁻¹, 75,1 mV dec⁻¹ e 90,6 mV dec⁻¹ para as amostras CuO, CuO/Cu₂O/Mn-x (x = 10, 30 e 50% n/n), respectivamente. Esses resultados indicam a adsorção de espécies intermediárias com a etapa determinante da taxa para os eletrodos CuO/Cu₂O/Mn10 e CuO/Cu₂O/Mn30, enquanto que os eletrodos CuO e CuO/Cu₂O/Mn50 é afetado por limitações de transferência de massa, com base no modelo de Krasil' shchikov para reação de OER em meio alcalino [180], [361], [363], [364]. Este mecanismo reacional proposto por Krasil' shchikov para OER em meio alcalino ocorre em quatro etapas no qual foram modificados e vinculados aos valores das curvas de inclinação de Tafel, indicando de forma direta a cinética de reação do eletrocatalisador (Equação 13-16, onde M* é a superfície do metal ativo) [354], [365].





Dessa maneira, observa-se que o CuO/Cu₂O/Mn10 e CuO/Cu₂O/Mn30 apresenta como etapa a segunda reação, que compreende a formação de O⁻ na superfície do catalisador. Além disso, eles obtiveram um desempenho superior, visto que a cinética da reação é favorecida quando a massa de Mn (% n/n) aumenta. No entanto, os valores obtidos para o CuO e CuO/Cu₂O/Mn50 são os mais elevados, indicando que esses materiais catalisam a OER com etapa lenta a primeira reação, onde ocorre a adsorção e oxidação dos íons hidroxila. Os valores experimentais de Tafel mais altos do que o esperado teoricamente, ocorrem devido à complexidade dos experimentos, onde vários mecanismos possíveis podem estar acontecendo simultaneamente na OER. E como o início da reação se dá quase na eminência da relaxação do pico até a sua estabilidade, algumas vezes não é possível obter-se uma região completamente linear para obtenção da inclinação de Tafel [275], [366]. Esses resultados ainda superam muitos eletrodos baseados em óxidos de cobre e seus derivados (Tabela 4.4), visto que o tratamento térmico empregado favorece a obtenção de uma quantidade de vacâncias de oxigênio que são favoráveis para a catálise da OER [367].

Tabela 4.4. Sobrepotencial e inclinação de Tafel de eletrocatalisadores à base de óxidos de cobre encontrados na literatura em comparação com os obtidos neste trabalho.

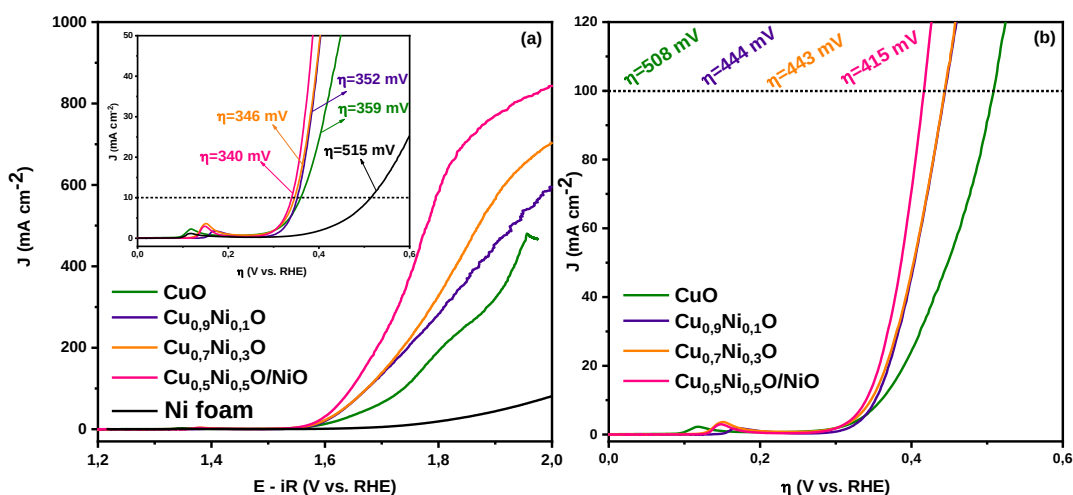
Eletrocatalisador	η (mV) @10mAcm⁻²	Tafel (mV dec⁻¹)	Eletrólito	Ref.
CuO	359	88,6	1 mol L ⁻¹ KOH	Este trabalho
CuO/Cu ₂ O/Mn10	355	78,4	1 mol L ⁻¹ KOH	Este trabalho
CuO/Cu ₂ O/Mn30	360	77,5	1 mol L ⁻¹ KOH	Este trabalho
CuO/Cu ₂ O/Mn50	355	93,1	1 mol L ⁻¹ KOH	Este trabalho
CuO/Ni@400	364	90	1 mol L ⁻¹ KOH	[368]
Cu ₂ Se-Cu ₂ O/TF	465	140	0,2 mol L ⁻¹ CBS	[273]
CeO ₂ /Cu-MOF/GO	386	98,1	1 mol L ⁻¹ KOH	[354]
CuO-Co-0,2/GCE	394	75,5	1 mol L ⁻¹ KOH	[355]
CuO NSDs/CF	371	41	1 mol L ⁻¹ KOH	[365]
CuO	426	105	1 mol L ⁻¹ KOH	[366]
NiO+CuO	389	106	1 mol L ⁻¹ KOH	[366]
CuO NP@G/CF	373	97,7	1 mol L ⁻¹ KOH	[275]
CuO NP/CF	430	103	1 mol L ⁻¹ KOH	[275]
CuO/Cu nanowire	580	90	1 mol L ⁻¹ Na ₂ CO ₃	[367]
CuO	475	90	1 mol L ⁻¹ KOH	[369]

CuO/Cu/ITO	580	NA	1 mol L ⁻¹ Na ₂ CO ₃	[367]
CuO	438	84	0,1 mol L ⁻¹ NaOH	[370]
CuO _x	560	108	0,1 mol L ⁻¹ NaOH	[370]
CuO _x -NWs/CF	440	108	0,1 mol L ⁻¹ NaOH	[370]
IrO ₂	398	97,7	1 mol L ⁻¹ KOH	[371]
RuO ₂	372	85,8	1 mol L ⁻¹ KOH	[371]

Sistema CuO e Cu_{1-x}Ni_xO (x = 10, 30 e 50% n/n)

A partir dos resultados das curvas de polarização anódica, mostrados na Figura 4.26a, os eletrodos CuO, Cu_{0,9}Ni_{0,1}O, Cu_{0,7}Ni_{0,3}O e Cu_{0,5}Ni_{0,5}O/NiO e espuma de Ni apresentaram sobrepotenciais de 359, 352, 346, 340 e 515 mV vs. RHE, respectivamente, a uma densidade de corrente de 10 mA cm⁻². Além disso, o desempenho catalítico sob alta densidade de corrente também deve ser levado em consideração. Portanto na densidade de corrente de 100 mA cm⁻², o eletrodo Cu_{0,5}Ni_{0,5}O/NiO ainda apresentou um bom desempenho para OER, com um sobrepotencial de 415 mV vs. RHE em comparação com os demais eletrocatalisadores (Figura 4.26b). Segundo Tahir, os materiais utilizados neste trabalho são classificados como excelentes catalisadores, pois apresentam sobrepotenciais na faixa de 300-400 mV vs. RHE [180].

Figura 4.26. (a) Curvas de polarização anódica por LSV destacando os valores de sobrepotencial para cada eletrodo preparado e (b) Valores de sobrepotenciais para produzir a densidade de corrente de 100 mA cm⁻².

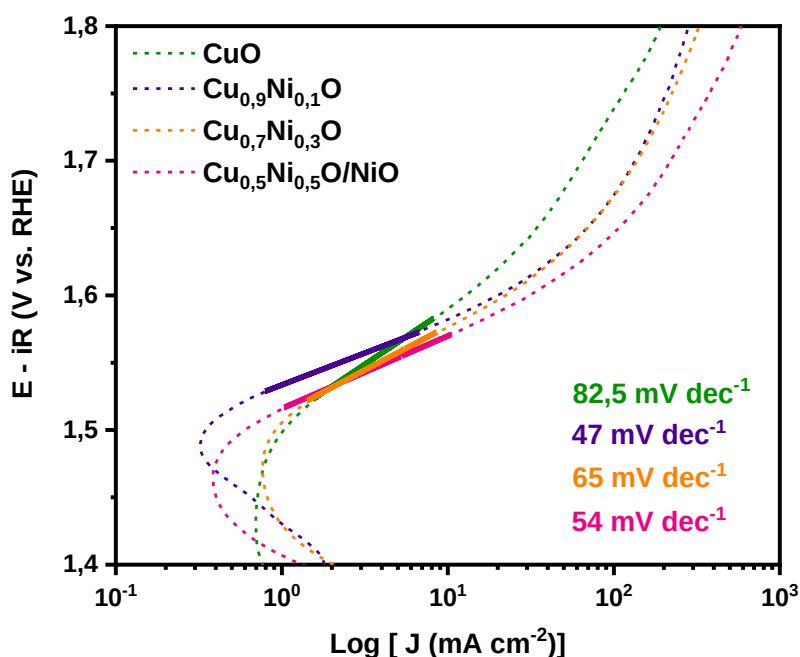


O desempenho para a OER dos eletrodos CuO, Cu_{0,9}Ni_{0,1}O, Cu_{0,7}Ni_{0,3}O e Cu_{0,5}Ni_{0,5}O/NiO também foi avaliado através das inclinações de Tafel por meio da Eq. 17:

$$\eta = a + b \log j_0 \quad (\text{Eq 17})$$

Onde η é o excesso de sobrepotencial, a é uma constante, b é a inclinação de Tafel e j é a densidade de corrente, respectivamente. A menor inclinação de Tafel representa um processo catalítico mais favorável. De acordo com a Figura 4.27, os eletrodos CuO, Cu_{0,9}Ni_{0,1}O, Cu_{0,7}Ni_{0,3}O e Cu_{0,5}Ni_{0,5}O/NiO e a espuma de Ni exibem uma inclinação de Tafel de 82,5, 47, 65, 54 e 143 mV dec⁻¹, respectivamente.

Figura 4.27. Inclinações de Tafel referente aos resultados das curvas de LSV para os eletrodos utilizados.



A inclinação de Tafel do Cu_{0,9}Ni_{0,1}O é menor que a dos demais eletrocatalisadores, indicando assim sua excelente atividade catalítica para OER. Este resultado demonstra que o Cu_{0,9}Ni_{0,1}O exibiu um processo cinético mais rápido nas etapas de transferência de carga da reação, o que sugere que a adsorção de espécies intermediárias é a etapa determinante da taxa para este eletrodo, com base no modelo de reação de Krasil'shchikov proposto para a OER de quatro etapas em solução alcalina mostradas anteriormente [372]. No geral, os resultados observados neste sistema se mostraram superiores a outros eletrocatalisadores baseados em metais de transição a base de Cu e Ni relatados na literatura (Tabela 4.5), no qual indica que a introdução do Ni é favorável à melhoria da atividade eletrocatalítica da OER [373].

Tabela 4.5. Sobrepotencial e inclinação de Tafel de eletrocatalisadores à base de óxidos de cobre encontrados na literatura em comparação com os obtidos neste trabalho.

Eletrocatalisador	η (mV) @10mAcm⁻²	Tafel (mV dec⁻¹)	Eletrólito	Ref.
CuO	359	82,5	1.0 M KOH	Este trabalho
Cu _{0,9} Ni _{0,1} O	352	47	1.0 M KOH	Este trabalho
Cu _{0,7} Ni _{0,3} O	346	65	1.0 M KOH	Este trabalho
Cu _{0,5} Ni _{0,5} O/NiO	340	54	1,0 M KOH	Este trabalho
Cu-NC	470	200		
CuNi-NC-1	450	138	1,0 M KOH	[373]
CuNi-NC-2	390	76		
CuNi-NC-3	410	95		
Cu-Ni-S	388	120	1,0 M KOH	[374]
Cu(OH) ₂ -Ni ₂ O ₃ H/NF	370	93,6	1,0 M NaOH	[375]
CuNiCo-2-8	362	52		
CuNiCo-5-5	366	53	1,0 M KOH	[376]
CuNiCo-8-2	361	56		
CeO ₂ /CuO/NiO/CPE	530	-	1,0 M KOH	[377]
CuO/Co ₃ O ₄	370	70,06	1,0 M KOH	[378]
CuO nanoplates	492	69,5	1,0 M KOH	[379]
CuO–Cu ₂ O	540	160	1,0 M KOH	[380]
Cu@CuO–C	340	156	1,0 M KOH	[381]

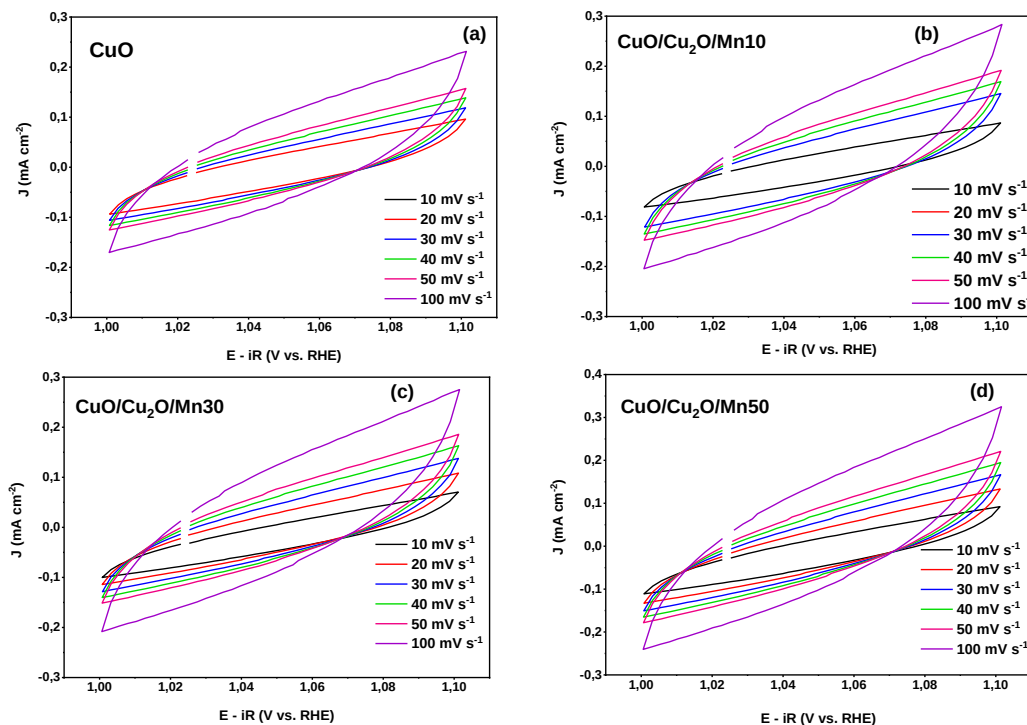
4.9.2. Voltametria Cíclica (CV) e Área Eletroquimicamente Ativa (ECSA)

Sistema CuO e CuO/Cu₂O/Mn-x (x = 10, 30 e 50% n/n)

A área da superfície quimicamente ativa (ECSA) foi avaliada pela técnica de voltametria cíclica e realizada em uma região não faradaica, a uma taxa de varredura de 10 – 100 mV s⁻¹, para determinar a capacitância de dupla camada (C_{DL}), que é proporcional a ECSA ($ECSA = C_{DL}/C_s$). A C_{DL} é obtida a partir de uma relação linear entre a densidade de corrente anódica (i_a) e a taxa de varredura (v), conforme ($i_a = v \times C_{DL}$) [353], [382]. A Figura 4.28 mostra todos os voltamogramas no qual apresentam formato quase retangular sem a presença de picos de oxirredução, de modo que não há influência da corrente pseudocapacitiva. Também é

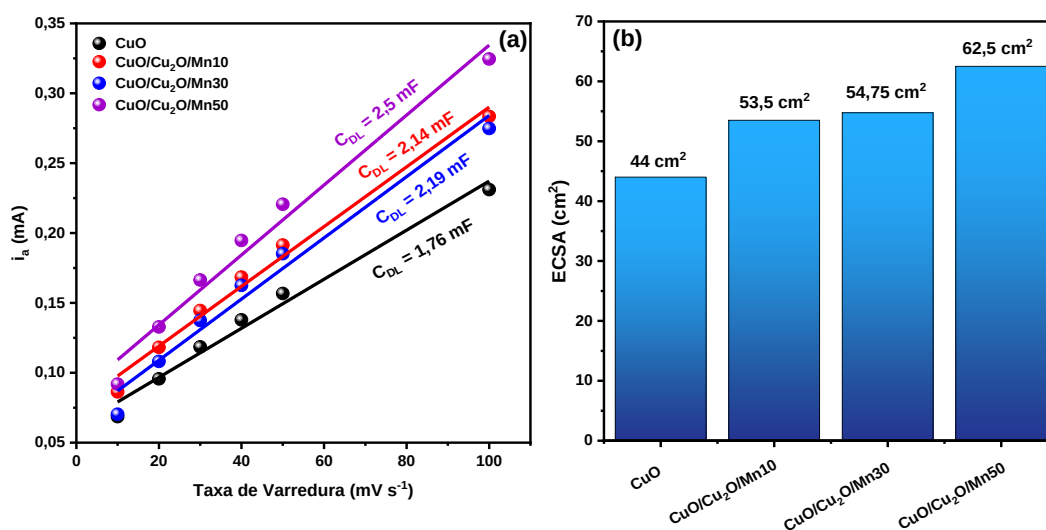
possível observar o aumento das áreas das curvas proporcionalmente à taxa de varredura atribuída a corrente capacitiva da C_{DL} , característico de um processo difusivo.

Figura 4.28. Voltametria cíclica dos eletrocatalisadores (a) CuO, (b) CuO/Cu₂O/mn10, (c) CuO/Cu₂O/Mn30 e (d) CuO/Cu₂O/Mn50.



A partir dos gráficos de voltametria cíclica, os valores das capacitâncias de dupla camada obtidas foram 1,76 mF, 2,14 mF, 2,19 mF e 2,50 mF (Figura 4.29a) para o CuO, CuO/Cu₂O/Mn10, CuO/Cu₂O/Mn30 e CuO/Cu₂O/Mn50, respectivamente. Esses valores sugerem que o maior número de sítios ativos está disposto nas superfícies dos eletrodos. Desta maneira, de acordo com a Figura 4.29b, o CuO/Cu₂O/Mn30 e CuO/Cu₂O/Mn50 apresentam maior ECSA em comparação com CuO, isto é consistente com os dados da LSV. Porém, em relação aos valores da inclinação de Tafel, o CuO/Cu₂O/Mn10 e o CuO/Cu₂O/Mn30 apresentam melhor desempenho. Além da ECSA ser um importante parâmetro para a atividade eletrocatalítica, a morfologia, a condutividade e o modo como o eletrocatalisador se relaciona com as espécies intermediárias influencia diretamente no desempenho eletrocatalítico [383]. Na maioria dos casos, sua diminuição pode ser atribuída à degradação do material, diminuindo a sua estabilidade e, consequentemente, o seu desempenho [362], [384]. Além disso, como esses fenômenos ocorrem na superfície, a eletrocatalise sofre influência de parâmetros morfológicos, o que influencia nos diferentes desempenhos apresentados neste estudo.

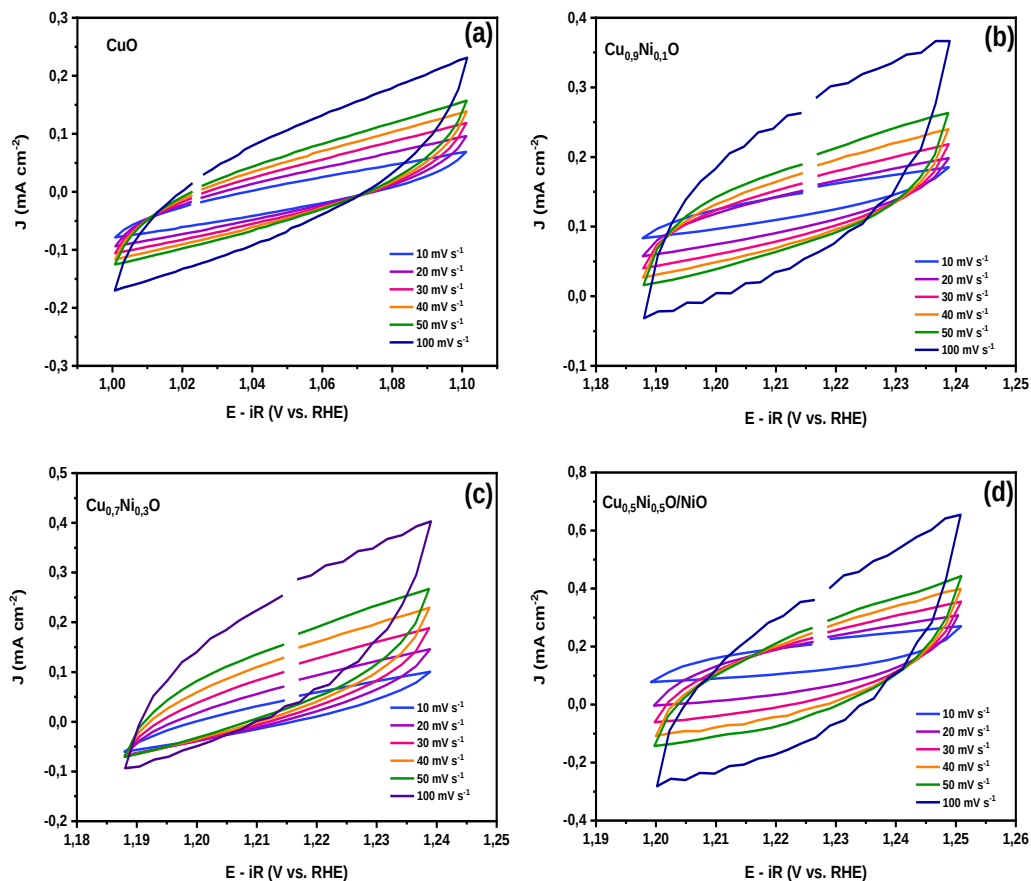
Figura 4.29. (a) Curva anódica (i_a) em função da taxa de varredura para determinar a C_{DL} e (b) área eletroquimicamente ativa dos eletrocatalisadores CuO, CuO/Cu₂O/mn10, CuO/Cu₂O/Mn30 e CuO/Cu₂O/Mn50.



Sistema CuO e Cu_{1-x}Ni_xO ($x = 10, 30$ e 50% n/n)

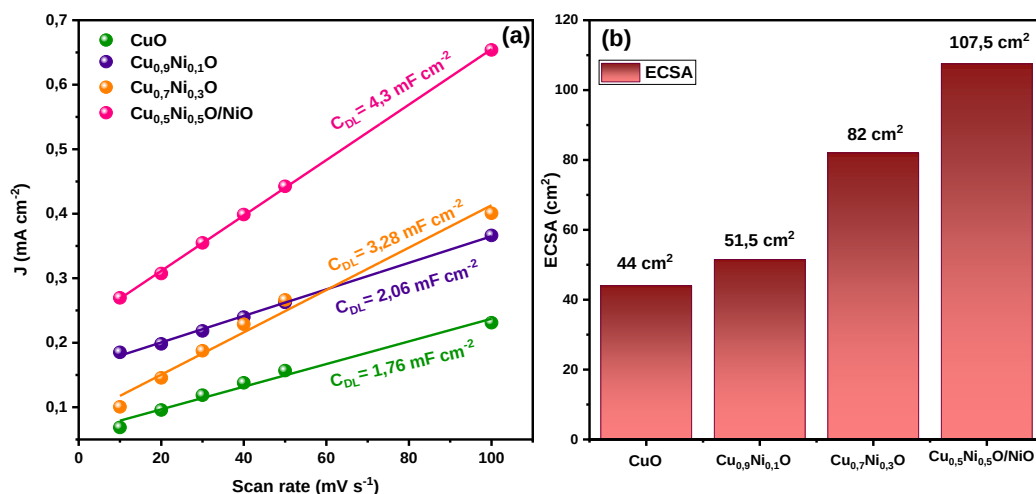
Assim como no sistema anterior, as medições de voltametria cíclica (CV) foram feitas em uma região não faradaica (1,20 a 1,30 V vs RHE) com taxas de varredura de 10 – 100 mV s^{-1} para determinar a capacitância de dupla camada (C_{DL}), e consequentemente a área eletroquimicamente ativa (ECSA), conforme mostrado na Figura 4.30.

Figura 4.30. Voltametria cíclica dos eletrocatalisadores (a) CuO; (b) Cu_{0,9}Ni_{0,1}O; (c) Cu_{0,7}Ni_{0,3}O e (d) Cu_{0,5}Ni_{0,5}O/NiO.



A partir disso, a capacitância de dupla camada (C_{DL}) foi estimada a partir de uma relação linear entre a corrente anódica (i_a) e a taxa de varredura (v) de acordo com a relação $C_{DL} = i_a/v$, que é linearmente proporcional a área da superfície eletroquimicamente ativa (ECSA) [385]. A C_{DL} foi calculada a partir dos valores da densidade de corrente anódica extraídos das curvas de voltametria cíclica conforme mostrado na Figura 4.31a.

Figura 4.31. (a) Curva anódica (i_a) em função da taxa de varredura para determinar a C_{DL} e (b) área eletroquimicamente ativa dos eletrocatalisadores CuO, Cu_{0,9}Ni_{0,1}O, Cu_{0,7}Ni_{0,3}O e Cu_{0,5}Ni_{0,5}O/NiO.



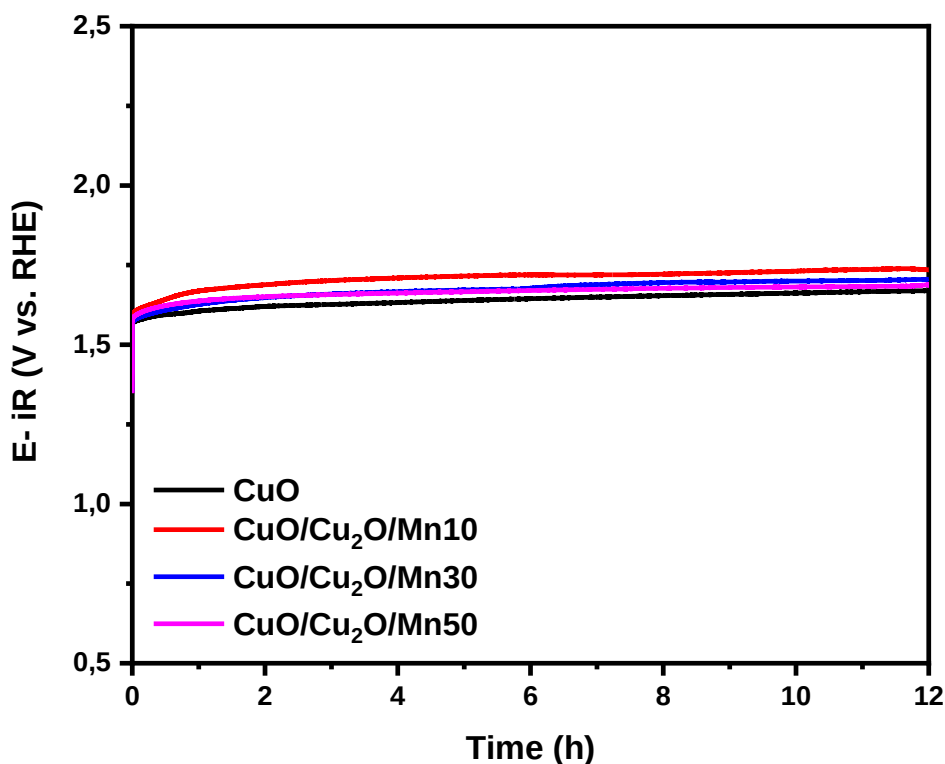
Assim, de acordo com os valores de C_{DL} mostrados na Figura 4.31a, observa-se que para os eletrocatalisadores Cu_{0,7}Ni_{0,3}O e Cu_{0,5}Ni_{0,5}O/NiO os valores da C_{DL} foram de 3,3 mF e cm⁻² e 4,3 mF cm⁻², respectivamente. Isso significa que esses eletrodos têm uma maior área de superfície eletroquimicamente ativa (Figura 4.31b), calculada pela relação $ECSA = C_{DL}/C_s$ [365], citada anteriormente. Os valores da ECSA para os eletrocatalisadores CuO, Cu_{0,9}Ni_{0,1}O, Cu_{0,7}Ni_{0,3}O e Cu_{0,5}Ni_{0,5}O/NiO foram de 44, 51,5, 82 e 107,5 cm² (Figura 4.31b), respectivamente. Isso implica que o eletrocatalisador Cu_{0,5}Ni_{0,5}O/NiO apresenta um número maior de locais ativos expostos nas reações superficiais, o que resulta em um aumento de desempenho na OER, uma vez que este está diretamente ligado ao número de sítios ativos presentes na superfície que são capazes de interagir com as espécies intermediárias *O, *OH ou *OOH [386]. Segundo Calle-Valejo et al. (2013/2015) estudos teóricos e experimentais baseados em metais de transição mostraram que as ligações entre Cu-O e Cu-M-O, apresentam alta energia de adsorção de intermediários [387], [388]. Isso pode explicar o maior valor da ECSA obtido para o Cu_{0,5}Ni_{0,5}O/NiO, devido à sua forte interação com as moléculas e quebra da ligação O-H, que é a etapa fundamental para formar O₂ [389], [390].

4.9.3. Cronopotenciometria (CP)

Sistema CuO e CuO/Cu₂O/Mn-x (x = 10, 30 e 50% n/n)

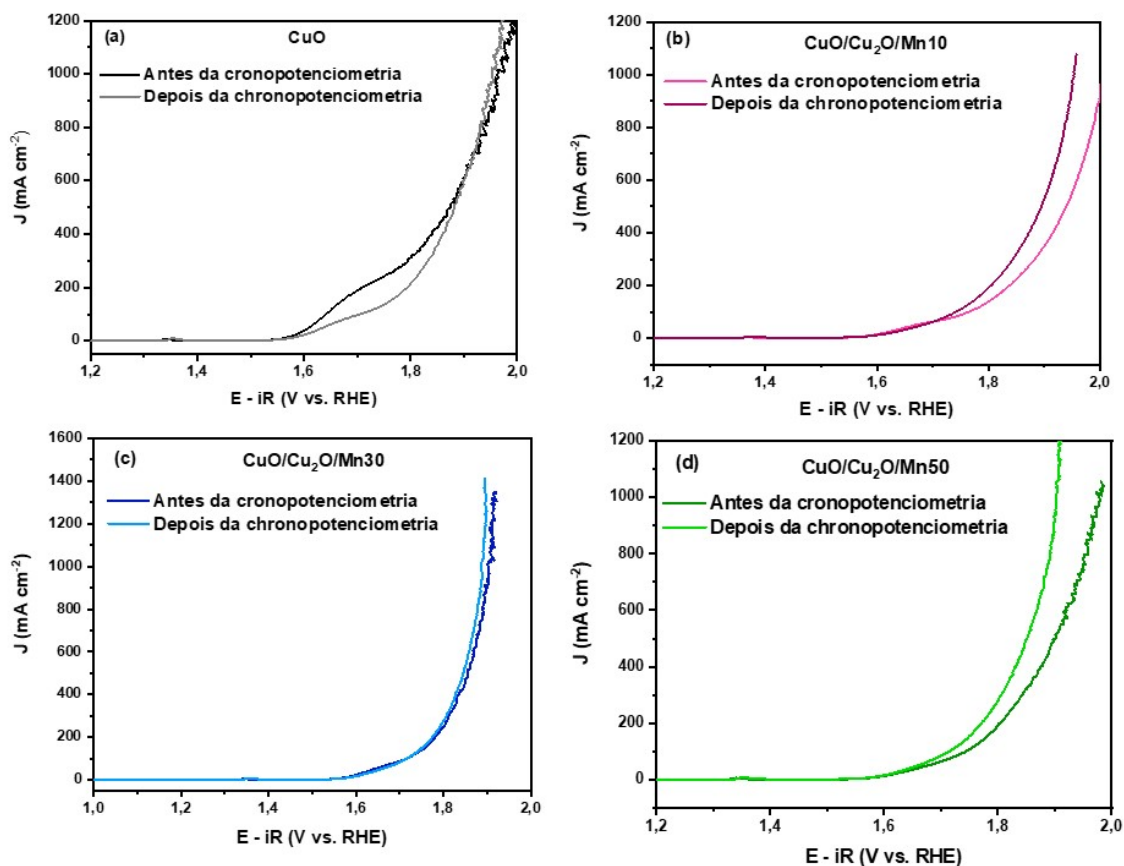
A estabilidade temporal dos eletrocatalisadores foi avaliada via cronopotenciometria (CP) a 10 mA cm^{-2} em solução alcalina de $1,0 \text{ M KOH}$ e os resultados são mostrados na Figura 4.32.

Figura 4.32. Análise de cronopotenciometria a 10 mA cm^{-2} dos eletrocatalisadores CuO, CuO/Cu₂O/Mn10, CuO/Cu₂O/Mn30 e CuO/Cu₂O/Mn50.



Todos os materiais apresentaram potencial constante próximo de $1,60 - 1,65 \text{ V vs. RHE}$ por até 12h, indicando alta estabilidade durante a OER. O ligeiro aumento de potencial observado imediatamente após o início do experimento é devido ao bloqueio dos sítios ativos relacionados a formação de bolhas de O_2 [363]. Porém não foram observadas flutuações no potencial durante o experimento, o que pode indicar um bom transporte de massa na superfície do eletrodo. Na Figura 4.33 observa-se que as curva de LSV mantêm um comportamento praticamente inalterado tanto antes quanto após a cronopotenciometria de 12h. Este resultado sugere que esse eletrocatalisadores têm a capacidade de fornecer uma atividade eletrocatalítica durável por um período de tempo prolongado.

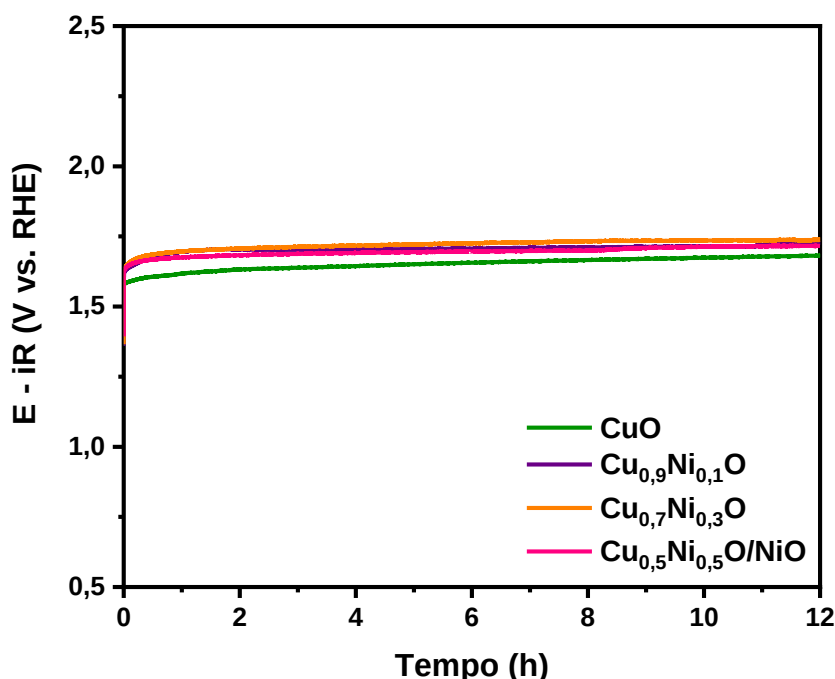
Figura 4.33. Curvas de polarização anódica por LSV antes e depois da cronopotenciometria (a) CuO, (b) CuO/Cu₂O/Mn10, (c) CuO/Cu₂O/Mn30 e (d) CuO/Cu₂O/Mn50.



Sistema CuO e Cu_{1-x}Ni_xO ($x = 10, 30$ e 50% n/n)

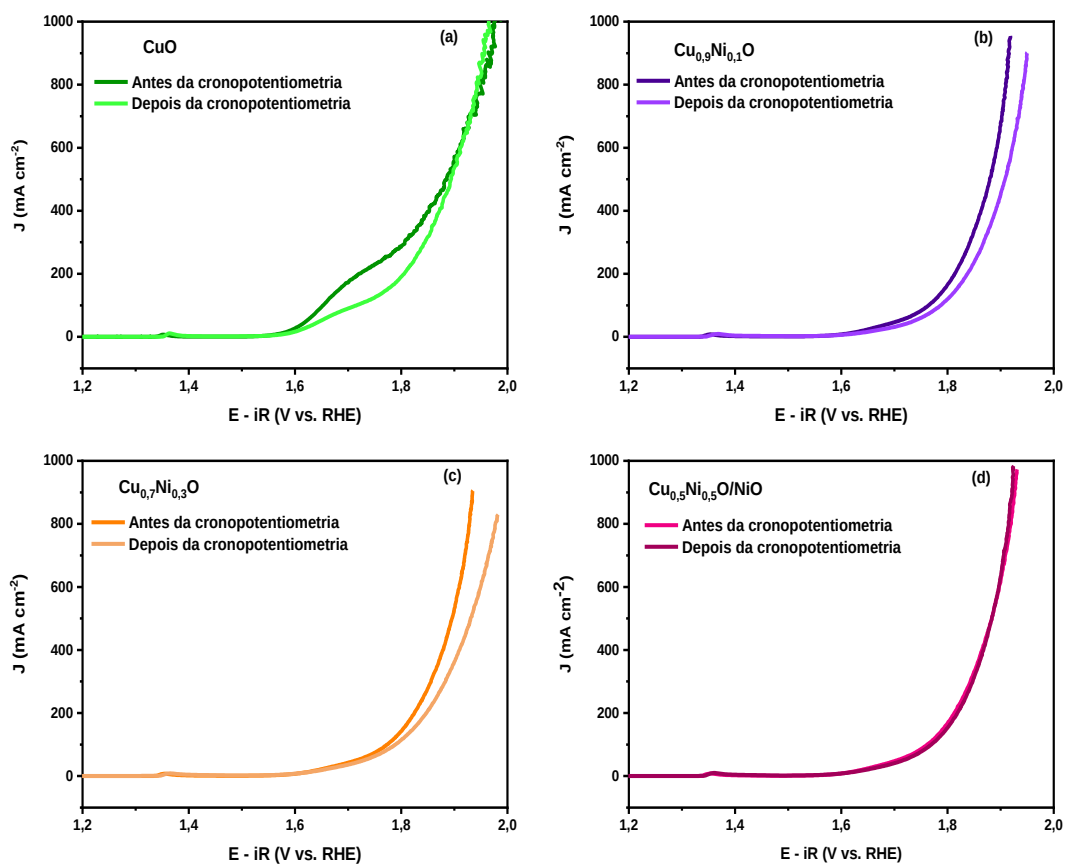
O teste de cronopotenciometria (CP), mostrado na Figura 4.34, revelou uma boa estabilidade eletroquímica dos eletrocatalisadores CuO e Cu_{0,7}Ni_{0,3}O durante o seu desempenho por 12h de operação contínua a uma densidade de corrente de 10 mA cm⁻² sem nenhuma evidência de degradação.

Figura 4.34. Análise de cronopotenciometria a 10 mA cm^{-2} dos eletrocatalisadores CuO, $\text{Cu}_{0,9}\text{Ni}_{0,1}\text{O}$, $\text{Cu}_{0,7}\text{Ni}_{0,3}\text{O}$ e $\text{Cu}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O/NiO}$.



Esta estabilidade durante o início OER tem sido atribuída a uma rápida construção da dupla camada elétrica, essencial para a adsorção de OH^- e que representa qualitativamente a ECSA disponível para a reação, diferentemente do $\text{Cu}_{0,1}\text{Ni}_{0,9}\text{O}$ e do $\text{Cu}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O/NiO}$ que teve uma estabilização mais lenta durante o estágio inicial do processo catalítico [391]. Esta instabilidade inicial do potencial durante as etapas iniciais da medição é atribuída às bolhas de oxigênio formadas na superfície e sua liberação para atmosfera [392], [393]. Uma vez que o valor tende a se estabilizar em 1,70 V vs. RHE após 8h e 10 h para o eletrocatalisador $\text{Cu}_{0,9}\text{Ni}_{0,1}\text{O}$ e $\text{Cu}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O/NiO}$, respectivamente, o que pode ser atribuído à passivação da superfície dos eletrocatalisadores sob um regime oxidante e à lixiviação seletiva ou degradação oxidativa da camada catalítica [394], [395]. Além disso, as curvas de LSV apresentam quase o mesmo comportamento antes e depois do teste de estabilidade da OER de 12h (Figura 4.35). Isso significa que os eletrodos podem oferecer uma atividade OER eletrocataliticamente estável em meio alcalino por um longo tempo.

Figura 4.35. Curvas de polarização anódica por LSV antes e depois da cronopotenciometria (a) CuO; (b) $\text{Cu}_{0,9}\text{Ni}_{0,1}\text{O}$; (c) $\text{Cu}_{0,7}\text{Ni}_{0,3}\text{O}$ e (d) $\text{Cu}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}/\text{NiO}$.

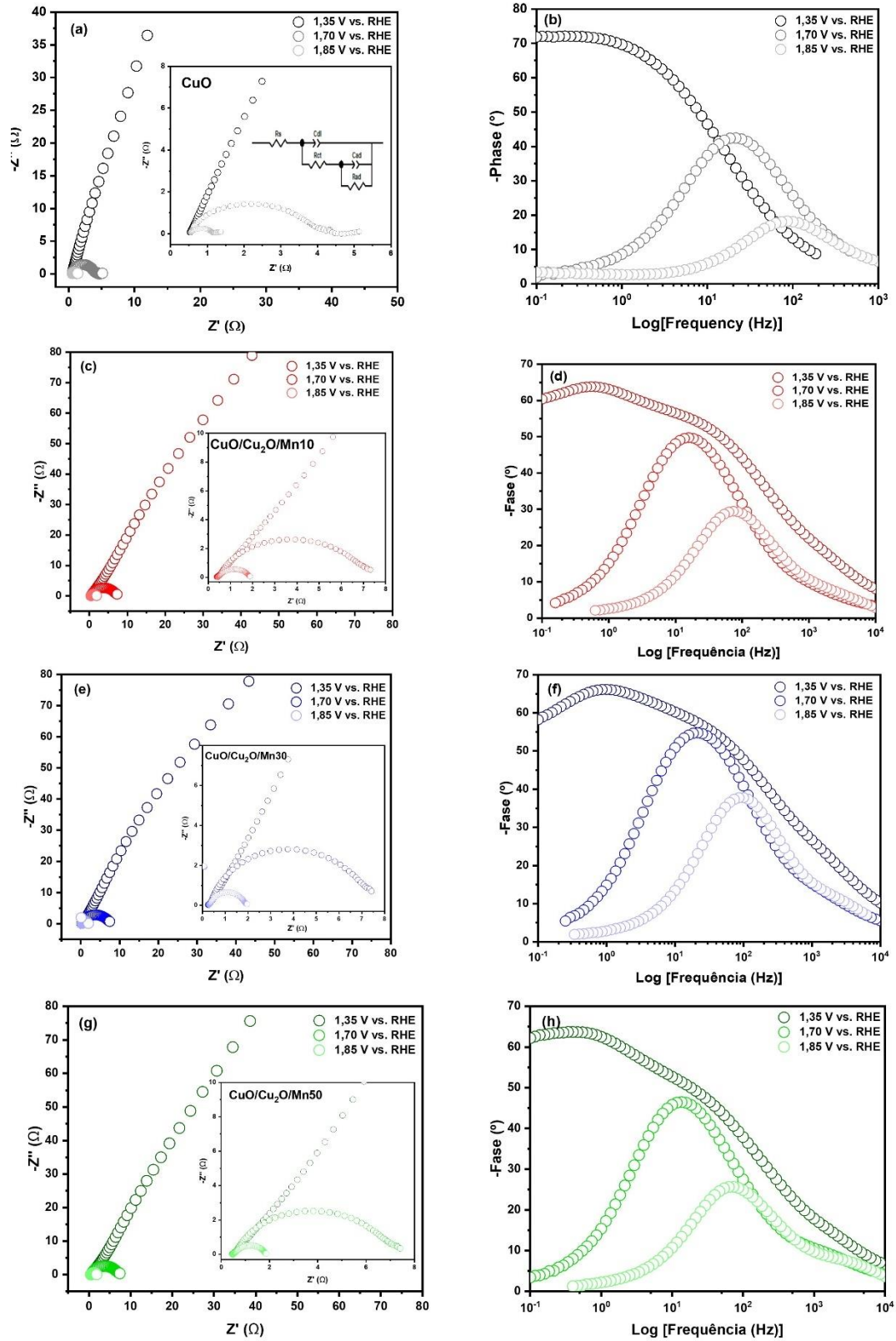


4.9.4. Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIS)

Sistema CuO e CuO/Cu₂O/Mn-x (x = 10, 30 e 50% n/n)

A EIS foi usada para investigar a cinética dos eletrocatalisadores. Essas análises foram realizadas em 1,35, 1,70 e 1,85 V vs. RHE, correspondendo a antes, durante e depois da OER, respectivamente. Os gráficos de Nyquist e Bode resultantes são mostrados na Figura 4.36.

Figura 4.36. Gráficos de Nyquist (a, c, e e g) e Bode (b, d, f e h) dos eletrocatalisadores CuO, CuO/Cu₂O/Mn10, CuO/Cu₂O/Mn30 e CuO/Cu₂O/Mn50.



De acordo com o gráfico de Bode, observa-se que o processo ocorre por meio de duas constantes de tempo ($\tau = RC$). O modelo de circuito equivalente que se ajusta ao potencial de 1,35 V vs. RHE proposto por Harrington e Conway é representado como $R_s(C_{DL}[R_{ct}(R_{ad}C_{ad})])$, enquanto os demais potenciais são melhor descritos para $R_s((C_{DL}[R_{ct}(R_{ad}C_{ad})])$ (Figura 4.36), onde R_s é a resistência do eletrólito, C_{DL} a capacitância de dupla camada, R_{ct} é a resistência do processo de transferência de carga, R_{ad} e C_{ad} a resistência e a capacitância associada às espécies intermediárias adsorvidas na superfície do eletrodo [396]. A partir da impedância do elemento de fase (CPE) dada por $Z_{CPE} = [Q_{CPE}(i\omega)^n]^{-1}$, onde n é o expoente com valores entre 0 e 1, a capacitância foi calculada por $C = R^{(1-n)/n}Q_{CPE}^{1/n}$, onde R é R_p ou R_{ad} e Q_{CPE} pode ser Q_{CPE-dl} ou Q_{CPE-ad} [392], [396], [397], [398]. Todos os resultados estão listados na Tabela 4.6.

Tabela 4.6. Valores obtidos nas análises de EIS dos eletrocatalisadores CuO, CuO/Cu₂O/Mn10, CuO/Cu₂O/Mn30 e CuO/Cu₂O/Mn50.

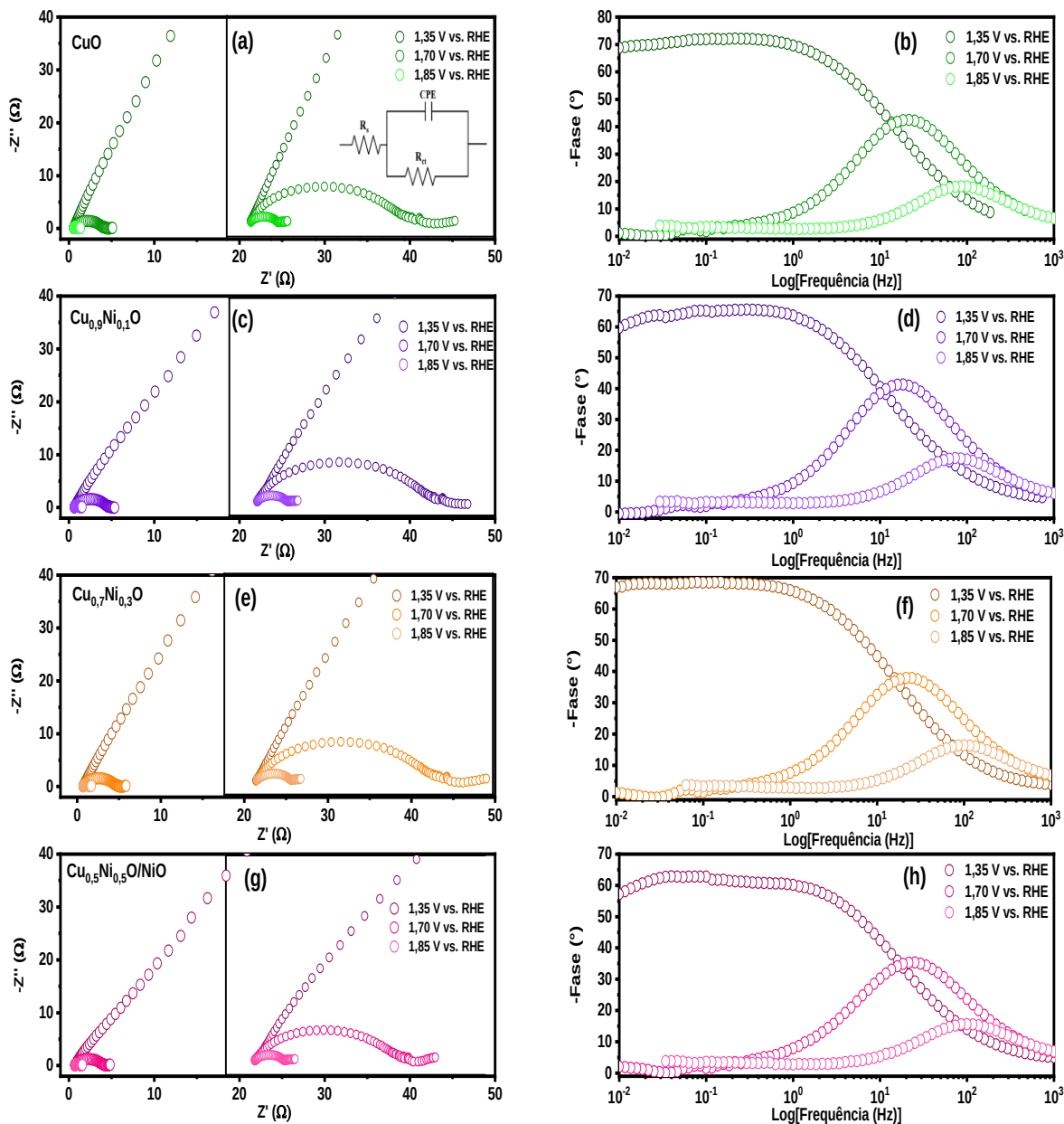
Eletrocatalisador	R_s (Ω)	R_{ct} (Ω)	C_{DL} (mF)	R_{ad} (Ω)	C_{ad} (mF)
CuO					
1,35	0,311	0,118	2,4E-12	28924	27,683
1,70	0,316	0,363	1,753	6,329	2,069
1,85	0,333	0,070	0,089	1,315	2,440
CuO/Cu₂O/Mn10					
1,35	0,283	19,79	4,170	1311	2,230
1,70	0,434	0,694	2,789	5,985	2,092
1,85	0,436	0,270	1,094	1,167	1,652
CuO/Cu₂O/Mn30					
1,35	0,136	20,27	4,379	1554	0,618
1,70	0,280	0,137	0,383	7,016	5,502
1,85	0,272	0,288	0,970	1,360	0,941
CuO/Cu₂O/Mn50					
1,35	0,577	12,44	3,255	1323	3,544
1,70	0,460	0,355	1,040	6,230	4,358
1,85	0,485	0,136	0,354	1,215	3,160

Para todos os potenciais analisados foram observados valores de R_s menores que 2Ω , o que indica um contato elétrica favorável entre o eletrólito e o eletrodo de trabalho [399]. Os valores de R_{ad} em 1,35 V vs. RHE são muito elevados, o que pode ser explicado pelos gráficos de Nyquist (Fig. 4.36a, c e g) onde a curva é caracterizado pela formação de semicírculo incompletos. Este comportamento é resultado de processos limitados à transferência de massa, levando a altos valores de R_{ad} [400], [401]. Em relação a C_{DL} , esses valores tendem a diminuir com o aumento do potencial, devido à turbulência gerada pela liberação de bolhas de O_2 [401]. De acordo com o conjunto de dados obtido, o material CuO/Cu₂O/Mn10 se destaca com desempenho eletrocatalítico superior, apresentando valores com desempenho eletrocatalítico superior, apresentando valores de sobrepotenciais mais baixos para 10 e 100 mA cm⁻² (355 e 500 mV, respectivamente) e cinética favorável conforme observado através da análise de Tafel. A partir dos resultados de EIS, é perceptível que este eletrocatalisador apresenta maior C_{DL} nos potenciais 1,70 e 1,85 V vs. RHE, indicando maior quantidade de sítios ativos disponíveis próximos ao início da OER.

Sistema CuO e Cu_{1-x}Ni_xO (x = 10, 30 e 50% n/n)

A espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) foi realizada na frequência de 0,1 Hz a 10 kHz para investigar o desempenho do transporte de carga das amostras sintetizadas, medidas em a 1,35, 1,70 e 1,85 V vs. RHE, ou seja, antes e durante a OER. A Figura 4.37a-h mostra os gráficos de Nyquist e Bode, respectivamente. Os resultados de impedância foram ajustados ao circuito equivalente de Randles ($R_s(R_{ct}Q_{CPE})$), considerando que todo o processo é regido por uma constante de tempo ($\tau = RC$) [402] (inserção Figura 4.37a), que consiste em uma resistência de solução (R_s) juntamente com uma combinação paralela de um elemento de fase constante (CPE) e uma resistência de transferência de carga (R_{ct}) [403]. A impedância do CPE é determinada por $Z_{CPE} = Q_{CPE}(i\omega)^n]^{-1}$, onde Q é o parâmetro de pseudocapacitância e n é o expoente ($0 < n \leq 1$) que descreve a depressão do semicírculo. Os parâmetros de CPE devem ser convertidos para uma capacitância verdadeira ($C = R_{ct}^{(1-n)/n} Q^{1/n}$) que é usada para obter a frequência de relaxação, esta corresponde aproximadamente à frequência de pico do semicírculo [398].

Figura 4.37. Gráficos de Nyquist (a, c, e e g) e Bode (b, d, f e h) dos eletrocatalisadores CuO, $\text{Cu}_{0,9}\text{Ni}_{0,1}\text{O}$, $\text{Cu}_{0,7}\text{Ni}_{0,3}\text{O}$ e $\text{Cu}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}/\text{NiO}$.



O gráfico de Nyquist para todos os eletrocatalisadores exibe uma característica típica de semicírculo que representa a resistência a transferência de carga (R_{ct}) dos eletrocatalisadores [279], [404]. Quanto menor o diâmetro do semicírculo, menor é o R_{ct} dos eletrodos. O gráfico de Nyquist dos eletrocatalisadores sintetizados mostrou diferença significativa no comportamento da impedância, portanto o eletrocatalisador $\text{Cu}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}/\text{NiO}$ possui menor semicírculo entre todas as amostras comparativas, indicando o menor valor de R_{ct} . Baseado no intercepto de alta frequência em um valor de Z' sendo correspondente a R_{ct} , o desempenho dos eletrocatalisadores segue a frequência: $\text{CuO} > \text{Cu}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}/\text{NiO} > \text{Cu}_{0,9}\text{Ni}_{0,1}\text{O} > \text{Cu}_{0,7}\text{Ni}_{0,3}\text{O}$ [405]. Além disso, os eletrocatalisadores têm resistências em série muito pequenas ($R_s < 1 \, \Omega$),

o que implica a integração elétrica de alta qualidade entre os óxidos e a espuma de níquel [396]. Os valores exatos dos ajustes usando o circuito equivalente de Randles são exibidos na Tabela 4.7. Os resultados observados confirmam que a incorporação de Ni na estrutura do CuO diminui a resistência a polarização e acelera a condução e transferência de elétrons. Um estudo semelhante a este foram relatados por Rani et al. (2019) e por Sun et al. (2019) [279], [406]. Isso confirma uma cinética de transferência de carga favorável no contato interfacial do eletrodo/eletrólito e alta viabilidade da transferência de carga à excelente atividade para OER, o que é mais evidenciado pelos argumentos nos estudos de CV e LSV [403]

Tabela 4.7. Valores obtidos nas análises de EIS dos eletrocatalisadores CuO, Cu_{0,9}Ni_{0,1}, Cu_{0,7}Ni_{0,3}O e Cu_{0,5}Ni_{0,5}O/NiO.

Eletrocatalisador	R_s (Ω)	R_{ct} (Ω)	C (mF)	n	f (Hz)
CuO					
1,35	0,60	375	39,02	0,86	0,007
1,70	0,53	3,41	10,36	0,88	7,05
1,85	0,52	0,64	9,61	0,86	58,31
Cu_{0,9}Ni_{0,1}O					
1,35	0,70	216,2	46,03	0,81	0,009
1,70	0,61	3,93	11,51	0,86	5,81
1,85	0,61	0,71	10,37	0,85	51,14
Cu_{0,7}Ni_{0,3}O					
1,35	0,79	459,7	33,33	0,82	0,006
1,70	0,71	4,0	9,77	0,83	7,85
1,85	0,72	0,78	7,52	0,85	68,60
Cu_{0,5}Ni_{0,5}O/NiO					
1,35	0,66	178,8	44,9	0,75	0,010
1,70	0,66	3,30	12,1	0,82	8,14
1,85	0,66	0,70	9,8	0,82	68,03

Como mostrado nas Fig. 4.37a-h, os eletrocatalisadores mostraram semicírculos completos em potenciais mais altos (1,70 e 1,85 V vs. RHE), sugerindo que as limitações dos processos de transferência de massa ocorram em potenciais menores (1,35 V vs. RHE) [354], [398], [407]. E como esperado, os valores de R_{ct} diminuem drasticamente com o aumento da

polarização à medida que se aproxima reação máxima, representando a taxa global da OER [408]. No entanto, de acordo com a Tabela 4.7, o maior valor de C_{DL} para os eletrocatalisadores $Cu_{0,7}Ni_{0,3}O$ e $Cu_{0,5}Ni_{0,5}/NiO$ mostra uma maior adsorção de espécies ativas que os outros dois, o que é fundamental para o aumento da taxa da OER. Em contrapartida a diminuição nos valores de C_{DL} em comparação com aqueles obtidos na CV é atribuído à redução do número de sítios ativos expostos devido a formação de bolhas na superfície do eletrodo durante a OER [397].

Parte III: Sensores eletroquímicos

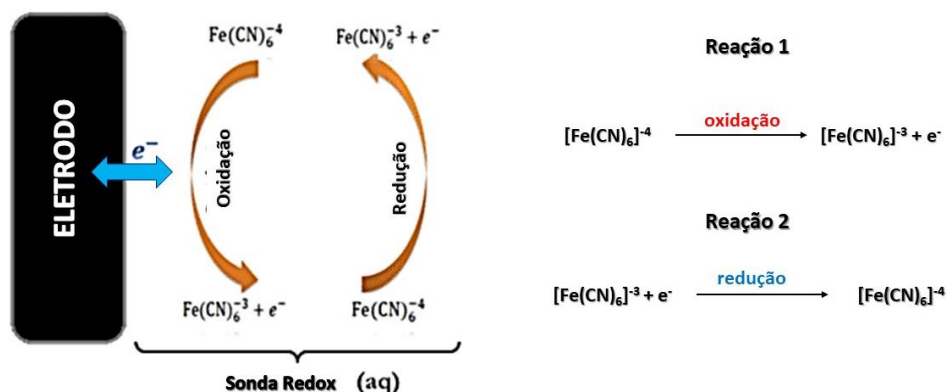
4.10. Caracterização Eletroquímica para Sensores Eletroquímicos

A caracterização eletroquímica dos eletrodos foi realizada utilizando as técnicas de voltametria cíclica (CV) e Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIS) utilizando como sonda redox o $[Fe(CN)_6]^{3-/4-}$ com concentração de $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ em $KCl \text{ } 0,1 \text{ mol L}^{-1}$. Estes estudos foram realizados para investigar os fenômenos que ocorrem na interface do eletrodo e da solução bem como a influência do modificador sobre o comportamento eletroquímico do eletrodo.

4.10.1. Voltametria Cíclica (CV)

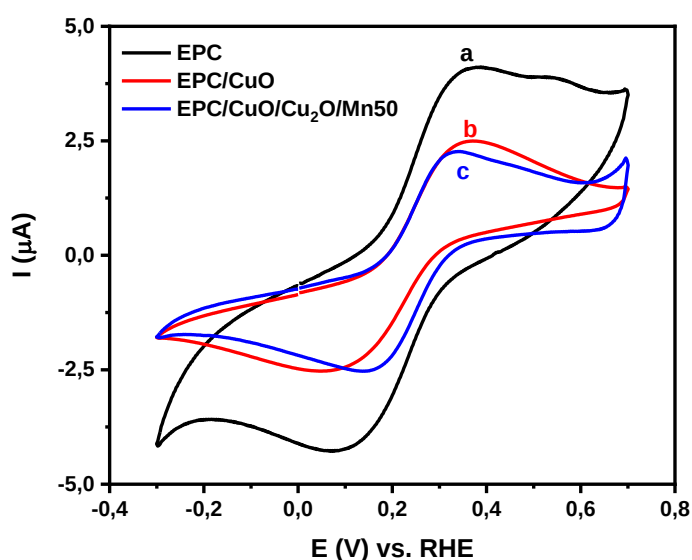
A voltametria cíclica como método analítico foi utilizada para caracterizar eletroquimicamente o eletrodo EPC e os eletrodos modificados com CuO (EPC/ CuO) e o $CuO/Cu_2O/Mn50$ (EPC/ $CuO/Cu_2O/Mn50$). A varredura realizada na faixa de potencial fornece informações úteis sobre as propriedades eletroquímicas do eletrodo de trabalho. O comportamento eletroquímico é apresentado como um voltamograma traçando a faixa de potencial em função da densidade de corrente correspondente. Neste estudo o $K_3Fe(CN)_6/K_4Fe(CN)_6$ foi selecionado para determinar suas características de sonda redox, onde as reações de oxidação e redução que ocorrem entre a sonda redox e a superfície do eletrodo são apresentadas esquematicamente na Figura 4.38. Na reação 1 pode ser observada a oxidação do $[Fe(CN)_6]^{4-}$ no potencial de pico anódico enquanto o potencial do eletrodo foi aumentado de potencial negativo para positivo. Por outro lado, a redução do $[Fe(CN)_6]^{3-}$ pode ser observada no potencial de pico catódico enquanto a varredura de potencial reverso é realizada. Na reação 2 os íons $[Fe(CN)_6]^{3-}$ são reduzidos a $[Fe(CN)_6]^{4-}$ na superfície do eletrodo.

Figura 4.38. Diagrama esquemático da interface entre o eletrodo de trabalho e a sonda redox.



A Figura 4.39 mostra os voltamogramas cíclicos obtidos para um par de picos redox bem definidos relativos à $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ utilizando os eletrodos (a) EPC, (b) EPC/CuO e (c) EPC/CuO/Cu₂O/Mn10 e a uma taxa de varredura de 100 mV s⁻¹. De acordo com os voltamogramas apresentados abaixo, observa-se que os eletrodos apresentaram uma diminuição na corrente de pico e uma diminuição na distância entre os potenciais de pico (E_p) em relação ao eletrodo não modificado (EPC), indicando um favorecimento cinético e termodinâmico da reação nas superfícies. Com isso, pode-se concluir que os óxidos de cobre utilizados na modificação do EPC são promissores e podem ser utilizados no desenvolvimento de eletrodos quimicamente modificados (EQM).

Figura 4.39. Voltamogramas para o sistema $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ (0,05 mol L⁻¹ em KCl 0,1 mol L⁻¹), empregando os eletrodos (a) EPC, (b) EPC/CuO e (c) EPC/CuO/Cu₂O/Mn50.

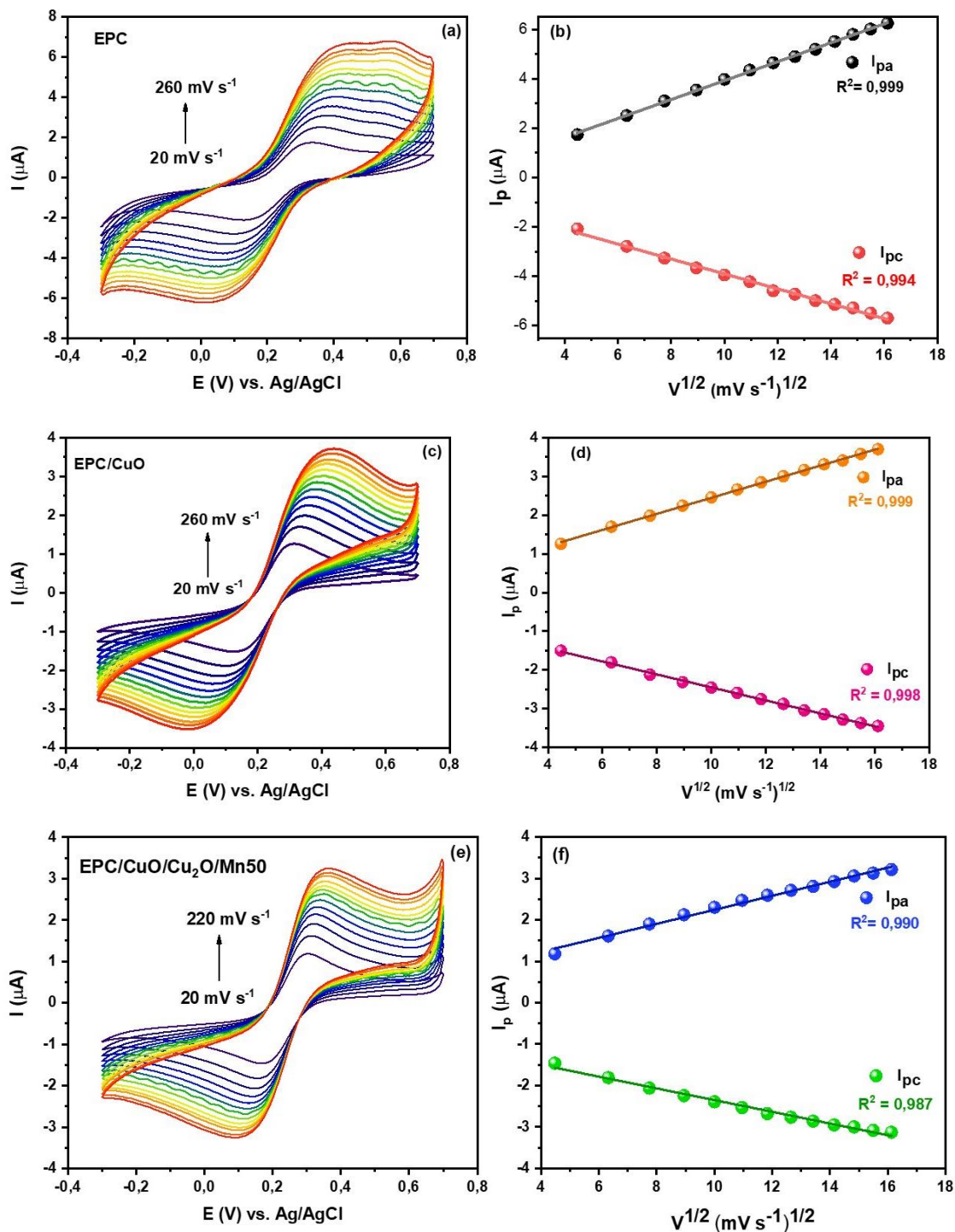


4.10.2. Estudo de Velocidade

Em medidas eletroquímicas, para um determinado sistema, faz-se necessário uma análise mais aprofundada da cinética da ocorrência de elétrons na superfície do eletrodo a fim de compreender o transporte de massa predominante. Geralmente, utiliza-se sistemas nos quais a difusão atua como principal meio de transporte, garantindo assim que a concentração do analito de interesse seja diretamente proporcional ao sinal de corrente obtido no final da medida. Com isso, o teste de velocidade de varredura nos ajuda a obter informações sobre a reversibilidade dos sistemas e seu transporte de massa [409]. Avaliou-se a variação de velocidade de varredura por voltametria cíclica (CV) na faixa de 20 a 260 mV s^{-1} (com intervalos de 20 mV s^{-1}), em solução de KCl 0,1 mol L^{-1} contendo $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 0,05 mol L^{-1} , com o objetivo de avaliar a reversibilidade e a natureza do transporte do material eletroativo para a superfície do eletrodo. O estudo foi realizado individualmente em três eletrodos diferentes, sendo um o eletrodo de pasta de carbono puro (EPC) (resultados apresentados na Figura 4.40a), e os outros dois eletrodos foram EPC/CuO (Figura 4.40c) e EPC/CuO/Cu₂O/Mn50 (Figura 4.40e). De acordo com os voltamogramas apresentados, observa-se que à medida que a velocidade de varredura aumenta, o potencial de oxidação se desloca para valores mais positivos e também um aumento nas correntes de pico anódica (I_{pa}) e catódica (I_{pc}).

A partir dos dados obtidos construiu-se um gráfico de i_p vs. $v^{1/2}$ para avaliar a relação linear utilizando a equação de Randles-Sevcik: $I_p = 2,69 \times 10^5 A D^{1/2} n^{3/2} v^{1/2} C$, onde A é área de superfície eletroquimicamente ativa (cm^2), D é o coeficiente de difusão da molécula na solução global ($6,67 \times 10^{-6}$ para o ferricianeto de potássio), n é o número de elétrons que participaram da reação, v é a taxa de varredura da VC (V s^{-1}), C é a concentração da solução [410]. Nos gráficos da Figura 4.40b, d e f, foi possível observar uma relação linear nas correntes de pico anódico e catódico com a raiz quadrada da velocidade de varredura, podendo-se concluir que todos os três eletrodos testados apresenta um comportamento que corresponde a um processo eletroquímico controlado por difusão [411].

Figura 4.40. (a) VC voltamogramas obtidos com o EPC utilizando 0,05 M de $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ em KCl 0,1 mol L^{-1} , em diferentes velocidades de varredura (20-260 mV s^{-1}); (b) $I_{\text{pa}}/I_{\text{pc}}$ vs. $V^{1/2}$; (c) VC voltamogramas obtidos com EPC/CuO em diferentes velocidades de varredura (20-260 mV s^{-1}); (d) $I_{\text{pa}}/I_{\text{pc}}$ vs. $V^{1/2}$; (e) VC voltamogramas obtidos com EPC/CuO/Cu₂O/Mn50 em diferentes velocidades de varredura (20-260 mV s^{-1}); (f) $I_{\text{pa}}/I_{\text{pc}}$ vs. $V^{1/2}$.



O resultado da corrente de pico indica que a modificação do EPC com CuO e CuO/Cu₂O/Mn50 tem uma melhoria na atividade eletroquímica em relação ao uso do EPC puro. Através da equação Randles-Sevcik, ao substituir os valores da concentração, número de elétrons, coeficiente angular das curvas e coeficiente de difusão da espécie, determinou-se a área superficial eletroquimicamente ativa dos eletrodos como sendo $3,57 \times 10^{-4} \text{ cm}^2$, $2,23 \times 10^{-4} \text{ cm}^2$ e $2,04 \times 10^{-4} \text{ cm}^2$, para o EPC puro, EPC/CuO e EPC/CuO/Cu₂O/Mn50, respectivamente. As equações da corrente de pico anódico (I_{pa}) e catódico (I_{pc}) dos eletrodos de pasta de carbono modificado, (Equações 18-21), e o eletrodo de pasta de carbono puro (Equações 22-23), são dados por:

Para o eletrodo EPC/CuO:

$$I_{pa}(\mu A) = 0,207v^{1/2} (\text{mVs}^{-1}) + 0,374 \quad (R^2 = 0,999) \quad (Eq. 18)$$

$$I_{pc}(\mu A) = -0,167v^{1/2} (\text{mVs}^{-1}) - 0,773 \quad (R^2 = 0,998) \quad (Eq. 19)$$

Para o eletrodo EPC/CuO/Cu₂O/Mn50:

$$I_{pa}(\mu A) = 0,169v^{1/2} (\text{mVs}^{-1}) + 0,550 \quad (R^2 = 0,990) \quad (Eq. 20)$$

$$I_{pc}(\mu A) = -0,141v^{1/2} (\text{mVs}^{-1}) - 0,936 \quad (R^2 = 0,987) \quad (Eq. 21)$$

Para o eletrodo EPC puro:

$$I_{pa}(\mu A) = 0,382v^{1/2} (\text{mVs}^{-1}) + 0,094 \quad (R^2 = 0,999) \quad (Eq. 22)$$

$$I_{pc}(\mu A) = -0,301v^{1/2} (\text{mVs}^{-1}) - 0,885 \quad (R^2 = 0,994) \quad (Eq. 23)$$

As Figuras 4.41a-c mostra gráficos lineares do logaritmo da corrente de pico anódico ($\log I_{pa}$) versus o logaritmo da taxa de varredura ($\log v$) para os eletrodos modificados e para o eletrodo de pasta de carbono puro. A equação linear para os eletrodos modificados (CuO e CuO/Cu₂O/Mn50) e EPC puro, respectivamente, são mostradas abaixo:

$$I_{pa}(\mu A) = 0,419 \log v^{1/2} (\text{V s}^{-1}) + 0,811 \quad (R^2 = 0,999) \quad (Eq. 24)$$

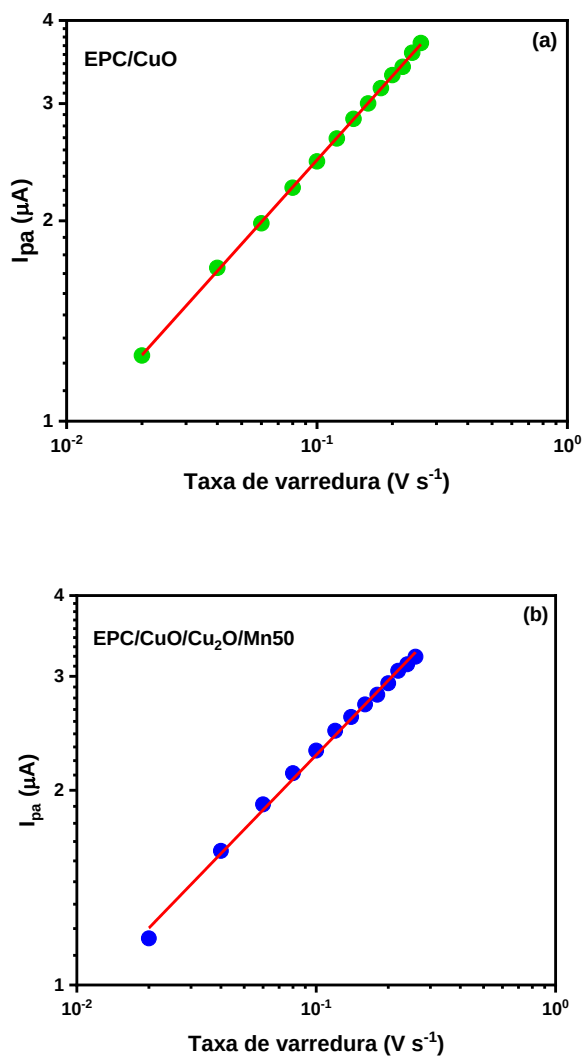
$$I_{pa}(\mu A) = 0,382 \log v^{1/2} (\text{V s}^{-1}) + 0,738 \quad (R^2 = 0,996) \quad (Eq. 25)$$

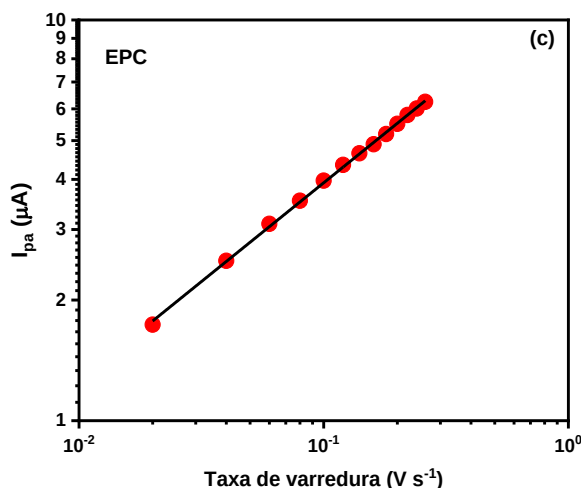
$$I_{pa}(\mu A) = 0,49 \log v^{1/2} (\text{V s}^{-1}) + 1,087 \quad (R^2 = 0,999) \quad (Eq. 26)$$

Os eletrodos modificados e o eletrodo de pasta de carbono puro, as inclinações foram de 0,419, 0,382 e 0,49, respectivamente. Estes valores se aproximam do valor teórico de 0,5 para um processo puramente controlado por difusão [411]. Assim pode-se concluir que o par

redox ($\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$) seguiu um mecanismo de difusão na superfície dos eletrodos modificados e puro.

Figura 4.41. Gráfico do logaritmo da corrente de pico (μA) e logaritmo da taxa de varredura (V s^{-1}) para o (a) EPC/CuO; (b) EPC/CuO/Cu₂O/Mn50 e (c) EPC com $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ 0,05 M em solução de KCl 0,1 M.

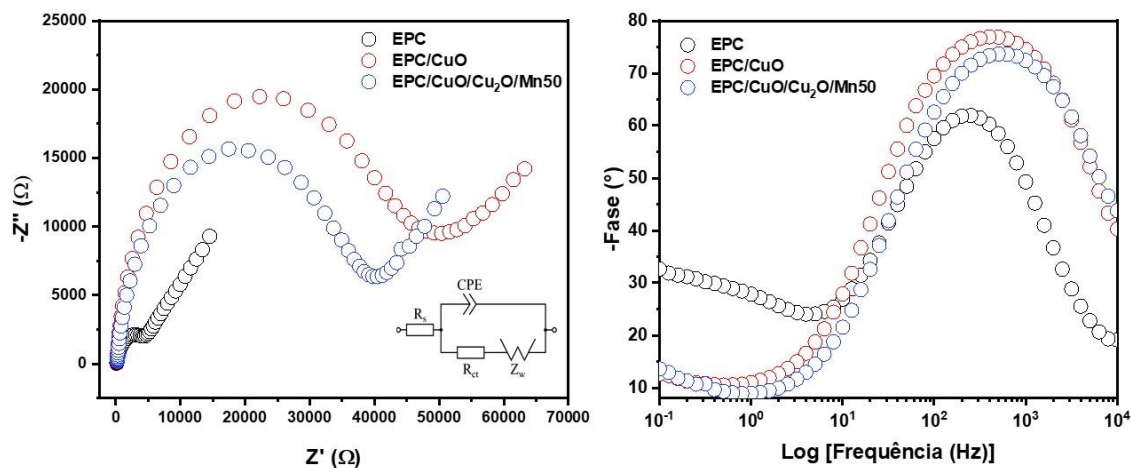




4.10.3. Espectroscopia de impedância Eletroquímica (EIS)

Para se ter uma melhor compreensão do comportamento eletroquímico dos eletrodos modificados e puro, foram realizados experimentos de impedância eletroquímica. Esta técnica é utilizada para estudar as propriedades interfaciais na superfície do eletrodo. O diâmetro do semicírculo no gráfico de Nyquist permite a estimativa da resistência à transferência de elétrons (R_{ct}), que fornece informação sobre a natureza da transferência de elétrons de uma sonda redox entre a solução e o eletrodo [412]. O sistema $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ foi utilizado nos ensaios de impedância eletroquímica devido aos seus processos redox serem bem conhecidos na literatura. Para avaliar a influência do modificante utilizado na preparação dos eletrodos, foram realizadas as medições de impedância em solução de $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ 0,05M em 0,1 M KCl. Os resultados obtidos estão mostrados na Figura 4.42.

Figura 4.42. Gráfico de Impedância e bode da sonda redox $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ para os eletrodos de trabalho.



A partir dos espectros de impedância mostrados na Figura 4.42 podemos observar que os eletrodos modificados tornam o sistema menos condutor devido a diferença de tamanho dos espectros obtidos, uma vez que, quanto maior for o semicírculo inscrito no espectro, maior é a resistência de transferência de elétrons [413].

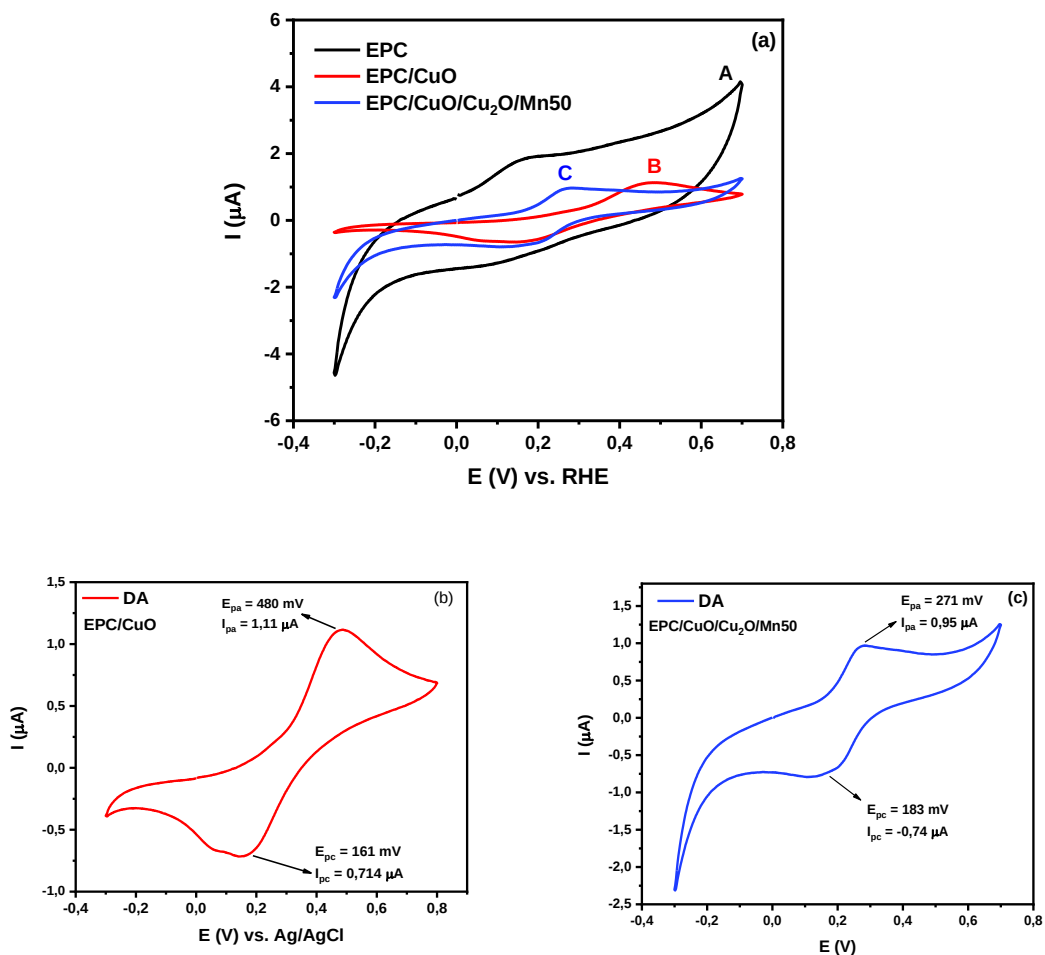
Para ajustar os dados de impedância foi utilizado o software NOVA 2.1.5, onde os dados correspondentes foram modelados usando o circuito equivalente de Randles (inserção na Figura 4.42) com controle misto cinético e difusional onde R_{ct} é a resistência de transferência de elétrons. De acordo com o modelo de Randles, os valores estimados de R_{ct} para o eletrodo EPC puro foi de 4,17 k Ω , enquanto que para o EPC/CuO e EPC/CuO/Cu₂O/Mn50 os valores de R_{ct} foram 44,4 k Ω e 36,7 k Ω , respectivamente. Estes valores indicaram claramente que os eletrodos modificados ofereceram maior resistência ao sistema de transferência de um elétron da sonda redox $[Fe(CN)_6]^{3-/4-}$, indicando que os óxidos de cobre (ou modificantes) dificultaram o processo de transferência de carga. Estes resultados são corroborados pelos estudos de VC na seção anterior, no qual mostraram uma diminuição da corrente elétrica quando comparado com o EPC puro.

4.11. Detecção de Dopamina

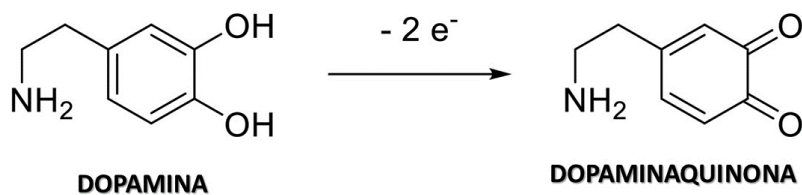
4.11.1. Estudos de voltametria cíclica

A Figura 4.43 mostra um estudo do comportamento dos eletrodos EPC, EPC/CuO e EPC/CuO/Cu₂O/Mn50 pela técnica de voltametria cíclica na presença da dopamina. Através dos voltamogramas, foram observados os potenciais de pico de oxidação e redução deste analito.

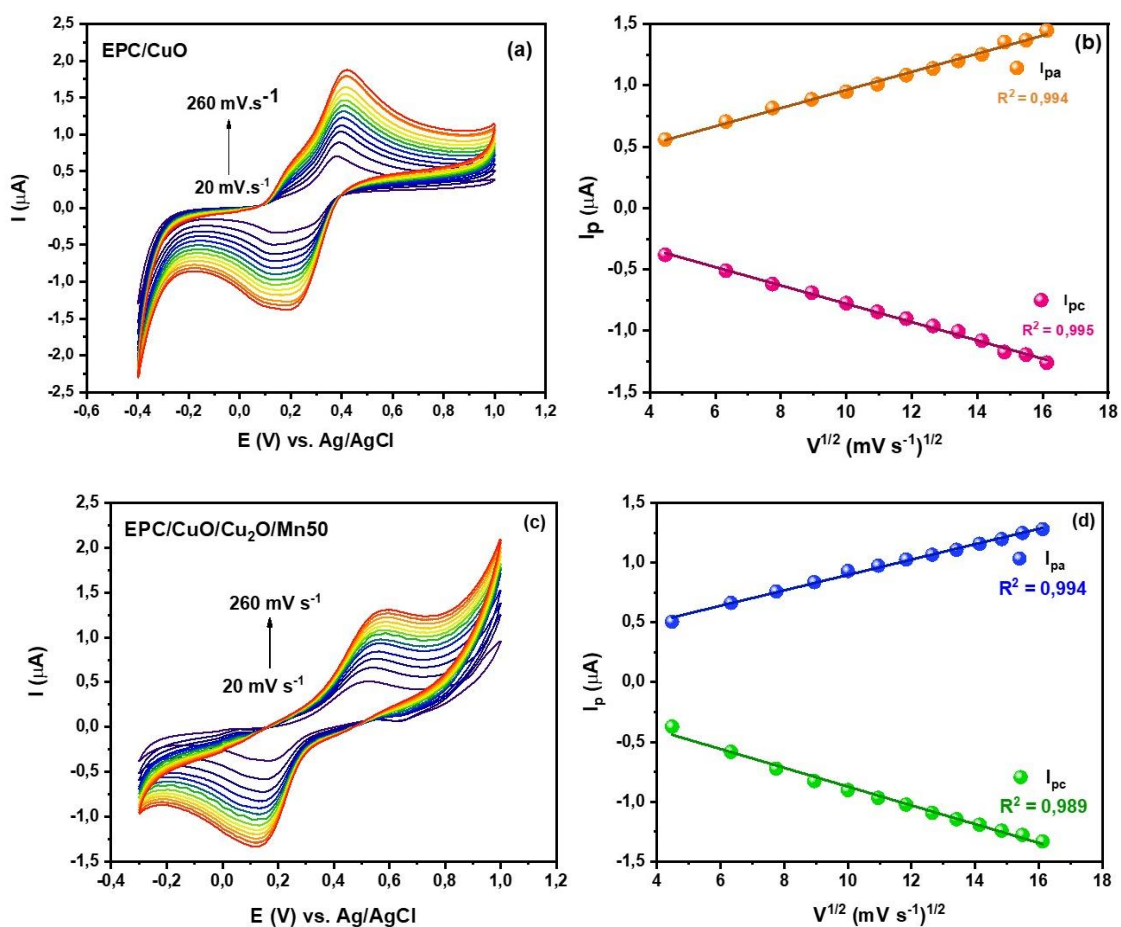
Figura 4.43. (a) Voltametria cíclica em 10 mL de KCl 0,1 M e $v=100 \text{ mV s}^{-1}$ (A) EPC, (B)EPC/CuO e (C) EPC/CuO/Cu₂O/Mn50 na presença de DA 0,01 M. (b) VC do eletrodo EPC/CuO e (c) VC do eletrodo EPC/CuO/Cu₂O/Mn50.



A partir dos voltamogramas, observa-se que ocorre um leve aumento de corrente a partir de potenciais positivos, apresentando potenciais de picos anódicos de 480 mV e 271 mV, para os eletrodos modificados EPC/CuO e EPC/CuO/Cu₂O/Mn50, respectivamente, correspondente a região de oxidação da dopamina a dopaminaquinona, conforme mostrado na Figura 4.44 [414]. Este processo redox é relatado na literatura por apresentar dois elétrons e dois prótons envolvidos na reação [415], [416]. Em relação ao pico de redução, em direção a potenciais mais negativos, observa-se os picos catódicos em 161 mV e 183 mV (EPC/CuO e EPC/CuO/Cu₂O/Mn50, respectivamente), correspondente a reação de redução da dopaminaquinona. Em relação a potenciais mais negativos que -0,2 V observa-se uma diminuição da corrente devido a reação de redução da água [417].

Figura 4.44. Oxidação eletroquímica da dopamina (DA).

As Figuras 4.45 mostra o comportamento do efeito da taxa de varredura por voltametria cíclica para dopamina (DA) em solução eletrolítica de KCl 0,1M para os eletrodos de pasta de carbono modificados com CuO e CuO/Cu₂O/Mn50, respectivamente. De acordo com os voltamogramas, observa-se que, à medida que a velocidade de varredura aumenta, o potencial de oxidação da dopamina se desloca para valores mais positivos e ocorre aumento na corrente de pico redox.

Figura 4.45. Gráficos de voltametria cíclica de DA 0,01M com diferentes taxas de varredura (20-260 mV s⁻¹) em KCl 0,1M: (a) EPC/CuO e (c) EPC/CuO/Cu₂O/Mn50; Gráficos da corrente de pico redox versus a raiz quadrada da taxa de varredura: (b) EPC/CuO e (d) EPC/CuO/Cu₂O/Mn50.

Os resultados mostrados nas Figuras 4.45(a) e (c) mostram um aumento na corrente de pico redox na taxa de varredura de 20 mV-260 mV s⁻¹ para os eletrodos de pasta de carbono modificados com os óxidos de cobre (CuO e CuO/Cu₂O/Mn50), respectivamente. Os gráficos obtidos apresentaram boa linearidade entre a raiz quadrada da taxa de varredura ($v^{1/2}$) e as correntes de pico redox para o EPC/CuO com coeficientes de correlação de $R^2 = 0,994$ e $0,995$, conforme mostrado na Figura 4.45b, enquanto que o eletrodo EPC/CuO/Cu₂O/Mn50 exibiu coeficientes de correlação $R^2 = 0,980$ e $0,992$, como mostrado na Figura 4.45d. Estes resultados indicam que a reação de transferência de elétrons dos eletrodos preparados é controlada por um processo de difusão. A área superficial disponível para a transferência de elétrons para as espécies na solução pode ser estimada pela equação de Randles-Sevcik (Equação 27) [418], [419]. Esta equação relaciona a corrente de pico para um processo controlado por transferência de elétrons com a raiz quadrada da taxa de varredura:

$$i_p = 2,69 \times 10^5 n^{3/2} A D^{1/2} C v^{1/2} \quad (Eq. 27)$$

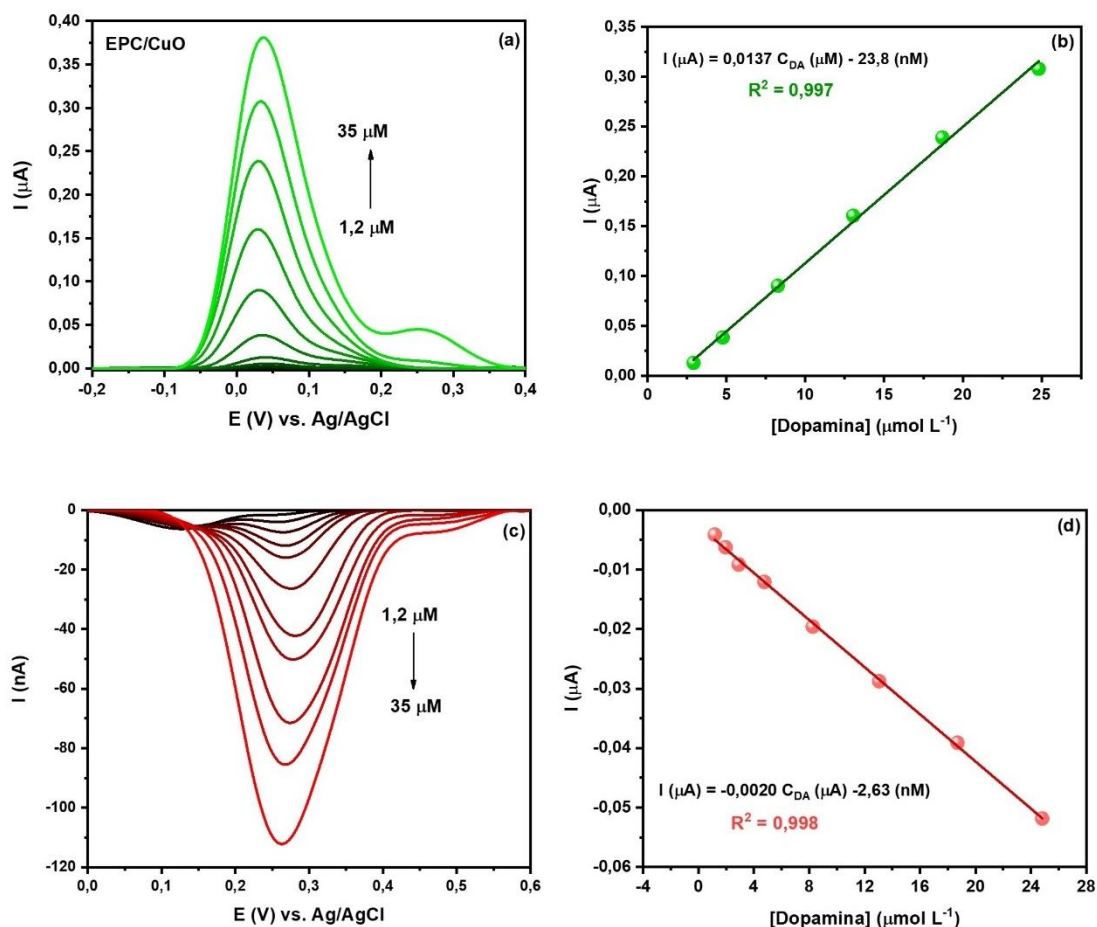
Onde i_p é a corrente de pico (A), A é a área eletroativa (cm²), C é a concentração das espécies eletroativas (mol cm⁻³), n é o número de elétrons trocados, D é o coeficiente de difusão (cm² s⁻¹) e v é a taxa de varredura (V s⁻¹). Os valores dos coeficientes de difusão foram obtidos a partir das inclinações dos gráficos I_{pa} versus $v^{1/2}$ mostrados nas Figuras 4.45b e d. A área superficial dos eletrodos preparados foi calculada usando a Equação 27, e os resultados obtidos para o EPC/CuO e EPC/CuO/Cu₂O/Mn50 foram $1,48 \times 10^{-3}$ cm² e $1,47 \times 10^{-3}$ cm², respectivamente.

4.12. Efeito da concentração de Dopamina (DA)

4.12.1. Desenvolvimento do método voltamétrico de determinação empregando o eletrodo EPC/CuO

A técnica de pulso diferencial foi utilizada para o desenvolvimento da dopamina (DA) com o eletrodo de óxido de cobre (EPC/CuO). Para este eletrodo a dopamina apresentou sinal analítico no processo anódico e catódico, no qual foram realizadas varreduras na janela de potencial de -0,2 a 0,6 V no sentido direto ou o sentido reverso da varredura (0,0 a 0,6 V). As Figuras 4.46a e c mostram os voltamogramas após as sucessivas adições de dopamina na faixa de concentração de 1,2 µM a 35 µM para o sentido direto e reverso de varredura, onde é possível observar que com o aumento da concentração de dopamina a corrente também aumenta.

Figura 4.46. Voltamogramas de pulso diferencial do eletrodo EPC/CuO em solução eletrolítica de KCl 0,1 M com adições sucessivas de dopamina. (a) sentido direto e (c) sentido reverso. $A_p=50$ mV, $\Delta E_s=5$ mV, $t_s=0,2$ s e $t_p=0,04$ s, $v=25$ mV s⁻¹.



Na Figuras 4.46b e d estão apresentadas as curvas analíticas da relação linear entre a corrente de pico (I_p) e as concentrações de dopamina adicionadas e observou-se que o método possui faixa linear de resposta para a sentido direto de 2,91 μM a 25 μM, e que o potencial de pico (E_p) não apresentou variações significativas. As equações das retas obtidas pela regressão linear das duas curvas analíticas são mostras a seguir:

$$I_p(\mu A) = 0,0137 C_{DA}(\mu M) - 23,8 (nM) \quad R^2 = 0,997 \quad (\text{Eq. 28})$$

$$I_p(\mu A) = -0,0020 C_{DA}(\mu M) - 2,63 (nM) \quad R^2 = 0,998 \quad (\text{Eq. 29})$$

Segunda Valderrama et al. (2009), a sensibilidade da detecção voltamétrica pode ser determinada pelo valor do coeficiente angular da reta ($y=ax+b$) [420]. Portanto, para a curva de voltametria de pulso diferencial direta a sensibilidade deste eletrodo é de 23,8 nmol L⁻¹, enquanto que para a curva reversa a sensibilidade é de 2,63 nmol L⁻¹. O limite de detecção (LD) e de quantificação (LQ) foram calculados usando as seguintes equações:

$$LD = \frac{3 \times S_b}{b} \quad (Eq. 30)$$

$$LQ = \frac{10 \times S_b}{b} \quad (Eq. 31)$$

Onde S_b é o desvio padrão da média aritmética das correntes de 10 brancos (ou coeficiente linear) e b é o coeficiente angular da curva analítica [421]. Esses valores, LD e LQ, correspondem a menor concentração do analito que pode ser detectada pelo método e a menor concentração que pode ser detectada com exatidão e precisão confiável, respectivamente. Os valores de LD e LQ encontrados para o eletrodo EPC/CuO foram 1,45 μM e 4,85 μM ($S/N = 3$), respectivamente. Por ser um sistema simples, de fácil confecção e aplicação, o EPC/CuO mostrou-se estável e uma alternativa como sensor eletroquímico para detecção de dopamina, de acordo com os valores de LD, LQ e devido a sua sensibilidade. Com o objetivo de estabelecer uma relação com outros métodos descritos na literatura, foram comparadas diversas características analíticas entre o método proposto neste trabalho e com outros publicados na área da eletroanalítica. Na Tabela 4.8 podemos observar que a utilização do eletrodo de pasta de carbono modificado com CuO apresentou uma faixa de detecção semelhante a outros eletrodos desenvolvidos com materiais diferentes, influenciando diretamente no limite de detecção de acordo com o tipo de eletrodo utilizado.

Tabela 4.8. Comparação de diferentes eletrodos modificados para detecção de DA.

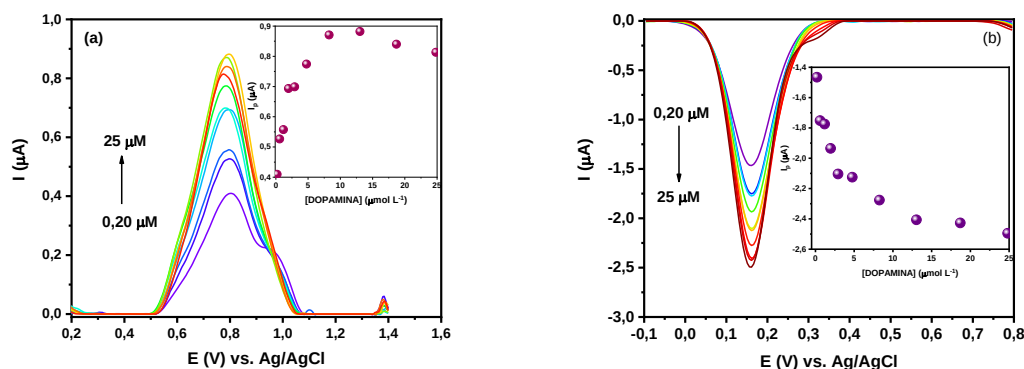
Eletrodo	Método	Faixa Linear (μM)	LD (μM)	Ref.
EPC/CuO	DPV	0,02 – 25	1,45	Este trabalho
N-GQD/PEDOT/CuO/ Cu-mesh	CA	10 – 220	0,358	[422]
B, N-GQD/PEDOT/CuO/Cu-mesh	CA	10 – 220	0,270	[422]
Nanopartículas de CuO em forma de bastão/MCPE	DPV	0,3 – 1,4 2 – 20	0,18	[423]
Nanopartículas de CuO em forma de floco/MCPE	DPV	0,6 – 1,4 2 – 20	0,055	[423]
NiO-CuO/GR/GCE	VOQ	0,5 – 20	0,167	[424]
Cu _x O/ERGO/Au	CA	0,1 – 400	0,012	[425]
Cu/Cu _x O/PGE	DPV	0,3 – 53	1,06	[426]
Ag/CuO/ITO	CV	0,04 – 10	0,007	[427]
Nanofio de CuO/GCE	DPV	0,1 – 105	0,1	[428]

Cu ₂ O/Grafeno/GCE	CV	0,1 – 10	0,01	[429]
CuO/GN-5/GCE	CV/DPV	0,2 – 16	0,06	[430]
MIPs/CuO/GCE	CV	0,02 – 25	0,008	[431]
CuO nano-rice/GCE	DPV	1 – 150	0,42	[432]
CuO nano-rice/GCE	CA	0,083 – 428,3	0,083	[432]
CuO NPlts/Nf/GCE	DPV	10 – 1250	1,0	[433]

EPC: eletrodo de pasta de carbono; GCE: eletrodo de carbono vítreo; ERGO: óxido de grafeno reduzido eletroquimicamente; GR: grafeno; MCPE: eletrodo de pasta de carbono modificado; GQD: pontos quânticos de grafeno; PEDOT: poli(3,4-etilenodioxítiofeno); B: boro; N: nitrogênio; PGE: eletrodo de lápis grafite; ITO: óxido de índio e estanho; CN: nitreto de carbono grafitico; MIPs: polímeros impressos molecularmente; NPlts: nanoplaças; Nf: nafion; DPV: voltametria de pulso diferencial; CV: voltametria cíclica; CA: cronoamperometria; VOQ: voltametria de onda quadrada.

Ao utilizar o eletrodo de pasta de carbono modificado com o CuO/Cu₂O/Mn50, neste estudo, não foi possível obter uma curva ideal para a determinação da dopamina, conforme mostrado na Figura 4.47. Deste modo, esta limitação pode estar relacionada na forma como o eletrodo foi produzido, uma vez que ele apresentou problemas reprodutibilidade e possivelmente repetibilidade. Portanto, faz-se necessário, em trabalhos futuros, que haja uma investigação na forma de produção deste eletrodo.

Figura 4.47. Voltamogramas de pulso diferencial do eletrodo EPC/CuO/Cu₂O/Mn50 em solução eletrolítica de KCl 0,1 M com adições sucessivas de dopamina. (a) sentido direto e (b) sentido reverso. $A_p=50$ mV, $\Delta E_s=5$ mV, $t_s=0,2$ s e $t_p=0,04$ s, $v=25$ mV s⁻¹.



CAPÍTULO 5:

Conclusões e Perspectivas

5.1. Conclusões

A partir das sínteses realizadas foi possível obter com sucesso novos eletrocatalisadores à base de óxidos de cobre, CuO, CuO/Cu₂O/Mn-x e Cu_{1-x}Ni_xO (x=10, 30 e 50% n/n) via calcinação de Cu-Mn-MOFs e Cu-Ni-MOFs heterometálicas sob ar atmosférico em condições brandas de síntese (temperatura e pressão ambientes). Nesta síntese, as fases cristalinas das MOFs e a razão molar Cu/Mn e Cu/Ni foram observadas por refinamento Rietveld, de acordo com os demais dados de caracterização. Os dados do infravermelho corroboram com os dados obtidos na difração de raios-x, pois evidenciam as principais vibrações dos grupos orgânicos, bem como estiramentos das ligações Cu-O presentes nos óxidos. A presença do Mn e do Ni na estrutura da MOF levou à formação de CuO/Cu₂O/Mn-x e Cu_{1-x}Ni_xO, de acordo com resultados semelhantes na literatura. O aumento na quantidade de Ni na estrutura do CuO levou a formação de NiO, corroborando com outros trabalhos já citados na literatura. Todas as composições de eletrodos produzidas apresentaram excelente desempenho eletrocatalítico para OER em comparação com materiais semelhantes na literatura, porém, o CuO/Cu₂O/Mn10 e o Cu_{0,5}Ni_{0,5}O/NiO se destaca como melhor eletrocatalisador em densidade de corrente mais baixas e mais altas e cinética de reação superior como mostrado nos valores de inclinação de Tafel. Considerando sua capacidade de catalisar a OER, esses materiais podem ser considerados promissores para uso direto em dispositivos de divisão de água e em outros sistemas importantes de energia renovável.

No estudo realizado usando metodologias eletroanalíticas utilizando os eletrodos de trabalho de pasta de carbono modificados com CuO e CuO/Cu₂O/Mn50, foi desenvolvida com sucesso e de forma particular para cada eletrodo. A rota escolhida para a confecção do eletrodo mostrou-se efetiva para a modificação com os óxidos fosse possível. Empregando-se a voltametria cíclica, verificou-se que os modificadores alteram o perfil voltamétrico da pasta de carbono. Estes processos de modificação promoveram a formação de pares redox que possibilitam o desenvolvimento de sensores eletroquímicos, sendo uma alternativa viável para a determinação de dopamina. Os sensores propostos são de fácil preparação quando comparado a vários materiais envolvidos na modificação de eletrodos presentes na literatura. Os eletrodos modificados tornou o processo redox do [Fe(CN)]^{3-/4-} mais reversível com picos de oxidação e redução largos e menos intensos. A técnica de espectroscopia de impedância mostrou que os eletrodos modificados aumentaram a resistência de transferência de elétrons do [Fe(CN)]^{3-/4-} quando comparado com eletrodo de pasta de carbono puro, esta diferença é esperada visto que os agentes modificantes são semicondutores. O estudo da velocidade de varredura dos eletrodos, empregando voltametria cíclica, mostrou que o processo de transferência de massa

na superfície do eletrodo é controlado por difusão. Para o sinal analítico da dopamina, foi investigada a natureza do processo e pelos estudos feitos por VC e DPV, verificou-se que se trata de um sistema reversível com reações eletródicas controladas pelo processo de difusão sobre a superfície do EPC/CuO. A curva analítica resultou em valores de LD de 1,45 μM e LQ 4,85 μM . Estes limites estão dentro da faixa de valores permitida pela ANVISA.

5.2. Perspectivas

Frente aos resultados obtidos neste trabalho, referente aos sensores eletroquímicos, alguns pontos ainda requerem estudos com maior profundidade, além de permitir novas possibilidades de continuação desse trabalho. Dessa forma, pode-se destacar como perspectivas para a continuação dos estudos realizados, os seguintes estudos:

- ✓ Construção de novos sensores eletroquímicos com a utilização de diferentes quantidades de modificador visando aumentar a sensibilidade e seletividade.
- ✓ Realizar um planejamento fatorial afim de se aprimorar os resultados obtidos em relação às proporções e condições de operação dos eletrodos, além disso, seguindo a mesma linha de modificação da pasta de carbono, utilizada neste trabalho, poderiam ser introduzidos eletrodos para detecção de outros analitos.
- ✓ Investigar qual a melhor proporção de modificante que deve estar contida na pasta de carbono, a fim de otimizar o desempenho deste eletrodo frente a detecção e quantificação da dopamina. Além de buscar possíveis alternativas para confecção deste eletrodo, podendo assim melhorar sua reprodutibilidade e até facilitar sua confecção
- ✓ Otimizar o método de detecção para construção da curva analítica e determinação dos valores de LD e LQ satisfatórios;
- ✓ Aplicar o método de análise usando os eletrodos de pasta de carbono modificados para fazer de detecção simultânea em amostras biológicas, farmacêuticas e clínicas;
- ✓ Verificar possíveis interferências causadas pelo efeito de matriz de amostras biológicas assim como o aumento da força iônica provenientes dos sais dissolvidos nessas amostras.

Em relação aos óxidos obtidos, pretende-se estender os estudos para outros valores de composição entre o Cu/Mn e Cu/Ni. Além disso, planeja-se investigar a propriedades morfológicas por meio de técnicas avançadas como espectroscopia de fotoelétrons excitados por raio X e microscopia eletrônica de transmissão, bem como avaliar a aplicabilidade dos materiais sintetizados em supercapacitores e ensaios foto/eletrocatalíticos na degradação de poluentes orgânicos e oxidação de gases.

REFERÊNCIAS

- [1] J. Gao, Q. Huang, Y. Wu, Y.-Q. Lan, e B. Chen, “Metal–Organic Frameworks for Photo/Electrocatalysis”, *Advanced Energy and Sustainability Research*, vol. 2, n° 8, ago. 2021, doi: 10.1002/aesr.202100033.
- [2] Y. Zhou *et al.*, “Bimetallic metal–organic frameworks and MOF-derived composites: Recent progress on electro- and photoelectrocatalytic applications”, *Coord Chem Rev*, vol. 451, p. 214264, jan. 2022, doi: 10.1016/j.ccr.2021.214264.
- [3] A.-M. Chiorcea-Paquim e A. M. Oliveira-Brett, “DNA Electrochemical Biosensors for In Situ Probing of Pharmaceutical Drug Oxidative DNA Damage”, *Sensors*, vol. 21, n° 4, p. 1125, fev. 2021, doi: 10.3390/s21041125.
- [4] L. El Harrad, I. Bourais, H. Mohammadi, e A. Amine, “Recent Advances in Electrochemical Biosensors Based on Enzyme Inhibition for Clinical and Pharmaceutical Applications”, *Sensors*, vol. 18, n° 2, p. 164, jan. 2018, doi: 10.3390/s18010164.
- [5] F. Cui, Z. Zhou, e H. S. Zhou, “Review—Measurement and Analysis of Cancer Biomarkers Based on Electrochemical Biosensors”, *J Electrochem Soc*, vol. 167, n° 3, p. 037525, jan. 2020, doi: 10.1149/2.0252003JES.
- [6] R. D. Crapnell, N. C. Dempsey-Hibbert, M. Peeters, A. Tridente, e C. E. Banks, “Molecularly imprinted polymer based electrochemical biosensors: Overcoming the challenges of detecting vital biomarkers and speeding up diagnosis”, *Talanta Open*, vol. 2, p. 100018, dez. 2020, doi: 10.1016/j.talo.2020.100018.
- [7] J. S. Stefano *et al.*, “New conductive filament ready-to-use for 3D-printing electrochemical (bio)sensors: Towards the detection of SARS-CoV-2”, *Anal Chim Acta*, vol. 1191, p. 339372, jan. 2022, doi: 10.1016/j.aca.2021.339372.
- [8] J. S. Stefano, L. R. G. e Silva, e B. C. Janegitz, “New carbon black-based conductive filaments for the additive manufacture of improved electrochemical sensors by fused deposition modeling”, *Microchimica Acta*, vol. 189, n° 11, p. 414, nov. 2022, doi: 10.1007/s00604-022-05511-2.
- [9] A. Khanmohammadi, A. Jalili Ghazizadeh, P. Hashemi, A. Afkhami, F. Arduini, e H. Bagheri, “An overview to electrochemical biosensors and sensors for the detection of environmental contaminants”, *Journal of the Iranian Chemical Society*, vol. 17, n° 10, p. 2429–2447, out. 2020, doi: 10.1007/s13738-020-01940-z.
- [10] L. R. G. Silva, J. S. Stefano, R. D. Crapnell, C. E. Banks, e B. C. Janegitz, “Additive manufactured microfluidic device for electrochemical detection of carbendazim in honey samples”, *Talanta Open*, vol. 7, p. 100213, ago. 2023, doi: 10.1016/j.talo.2023.100213.
- [11] M. Freitas, A. Carvalho, H. P. A. Nouws, e C. Delerue-Matos, “Tracking Arachis hypogaea Allergen in Pre-Packaged Foodstuff: A Nanodiamond-Based Electrochemical Biosensing Approach”, *Biosensors (Basel)*, vol. 12, n° 6, p. 429, jun. 2022, doi: 10.3390/bios12060429.
- [12] L. R. Guterres Silva, J. Santos Stefano, R. Cornélio Ferreira Nocelli, e B. Campos Janegitz, “3D electrochemical device obtained by additive manufacturing for sequential

- determination of paraquat and carbendazim in food samples”, *Food Chem*, vol. 406, p. 135038, abr. 2023, doi: 10.1016/j.foodchem.2022.135038.
- [13] V. A. O. P. da Silva *et al.*, “Microfluidic paper-based device integrated with smartphone for point-of-use colorimetric monitoring of water quality index”, *Measurement*, vol. 164, p. 108085, nov. 2020, doi: 10.1016/j.measurement.2020.108085.
 - [14] G. Mishra, A. Barfidokht, F. Tehrani, e R. Mishra, “Food Safety Analysis Using Electrochemical Biosensors”, *Foods*, vol. 7, n° 9, p. 141, set. 2018, doi: 10.3390/foods7090141.
 - [15] E. Asadian, M. Ghalkhani, e S. Shahrokhian, “Electrochemical sensing based on carbon nanoparticles: A review”, *Sens Actuators B Chem*, vol. 293, p. 183–209, ago. 2019, doi: 10.1016/j.snb.2019.04.075.
 - [16] B. J. Sanghavi, O. S. Wolfbeis, T. Hirsch, e N. S. Swami, “Nanomaterial-based electrochemical sensing of neurological drugs and neurotransmitters”, *Microchimica Acta*, vol. 182, n° 1–2, p. 1–41, jan. 2015, doi: 10.1007/s00604-014-1308-4.
 - [17] Y. Zhang, K. Y. Rhee, D. Hui, e S.-J. Park, “A critical review of nanodiamond based nanocomposites: Synthesis, properties and applications”, *Compos B Eng*, vol. 143, p. 19–27, jun. 2018, doi: 10.1016/j.compositesb.2018.01.028.
 - [18] Y. Wang, Y. Li, L. Tang, J. Lu, e J. Li, “Application of graphene-modified electrode for selective detection of dopamine”, *Electrochem commun*, vol. 11, n° 4, p. 889–892, abr. 2009, doi: 10.1016/j.elecom.2009.02.013.
 - [19] A. I. Gopalan, K.-P. Lee, K. M. Manesh, P. Santhosh, J. H. Kim, e J. S. Kang, “Electrochemical determination of dopamine and ascorbic acid at a novel gold nanoparticles distributed poly(4-aminothiophenol) modified electrode”, *Talanta*, vol. 71, n° 4, p. 1774–1781, mar. 2007, doi: 10.1016/j.talanta.2006.08.026.
 - [20] N. Yusoff, A. Pandikumar, R. Ramaraj, H. N. Lim, e N. M. Huang, “Gold nanoparticle based optical and electrochemical sensing of dopamine”, *Microchimica Acta*, vol. 182, n° 13–14, p. 2091–2114, out. 2015, doi: 10.1007/s00604-015-1609-2.
 - [21] S. Reddy, B. E. Kumara Swamy, e H. Jayadevappa, “CuO nanoparticle sensor for the electrochemical determination of dopamine”, *Electrochim Acta*, vol. 61, p. 78–86, fev. 2012, doi: 10.1016/j.electacta.2011.11.091.
 - [22] G. Hu, Y. Guo, e S. Shao, “Simultaneous Determination of Dopamine and Ascorbic Acid Using the Nano-Gold Self-Assembled Glassy Carbon Electrode”, *Electroanalysis*, vol. 21, n° 10, p. 1200–1206, maio 2009, doi: 10.1002/elan.200804510.
 - [23] Q. He *et al.*, “Towards Improvements for Penetrating the Blood–Brain Barrier—Recent Progress from a Material and Pharmaceutical Perspective”, *Cells*, vol. 7, n° 4, p. 24, mar. 2018, doi: 10.3390/cells7040024.
 - [24] B. J. Plowman, M. Mahajan, A. P. O’Mullane, e S. K. Bhargava, “Electrochemical detection of dopamine and cytochrome c at a nanostructured gold electrode”, *Electrochim Acta*, vol. 55, n° 28, p. 8953–8959, dez. 2010, doi: 10.1016/j.electacta.2010.08.045.

- [25] H.-F. Cui, Y.-H. Cui, Y.-L. Sun, K. Zhang, e W.-D. Zhang, “Enhancement of dopamine sensing by layer-by-layer assembly of PVI–dmeOs and Nafion on carbon nanotubes”, *Nanotechnology*, vol. 21, n° 21, p. 215601, maio 2010, doi: 10.1088/0957-4484/21/21/215601.
- [26] E. Hirsch, A. M. Graybiel, e Y. A. Agid, “Melanized dopaminergic neurons are differentially susceptible to degeneration in Parkinson’s disease”, *Nature*, vol. 334, n° 6180, p. 345–348, jul. 1988, doi: 10.1038/334345a0.
- [27] J.-W. Mo e B. Ogorevc, “Simultaneous Measurement of Dopamine and Ascorbate at Their Physiological Levels Using Voltammetric Microprobe Based on Overoxidized Poly(1,2-phenylenediamine)-Coated Carbon Fiber”, *Anal Chem*, vol. 73, n° 6, p. 1196–1202, mar. 2001, doi: 10.1021/ac0010882.
- [28] R. M. Wightman, L. J. May, e A. C. Michael, “Detection of dopamine dynamics in the brain”, *Anal Chem*, vol. 60, n° 13, p. 769A-779A, jul. 1988, doi: 10.1021/ac00164a001.
- [29] S. Palanisamy, S. Ku, e S.-M. Chen, “Dopamine sensor based on a glassy carbon electrode modified with a reduced graphene oxide and palladium nanoparticles composite”, *Microchimica Acta*, vol. 180, n° 11–12, p. 1037–1042, ago. 2013, doi: 10.1007/s00604-013-1028-1.
- [30] Q. He *et al.*, “A promising sensing platform toward dopamine using MnO₂ nanowires/electro-reduced graphene oxide composites”, *Electrochim Acta*, vol. 296, p. 683–692, fev. 2019, doi: 10.1016/j.electacta.2018.11.096.
- [31] Q. He *et al.*, “Fabrication of Amine-Modified Magnetite-Electrochemically Reduced Graphene Oxide Nanocomposite Modified Glassy Carbon Electrode for Sensitive Dopamine Determination”, *Nanomaterials*, vol. 8, n° 4, p. 194, mar. 2018, doi: 10.3390/nano8040194.
- [32] Q. He, G. Li, X. Liu, J. Liu, P. Deng, e D. Chen, “Morphologically Tunable MnO₂ Nanoparticles Fabrication, Modelling and Their Influences on Electrochemical Sensing Performance toward Dopamine”, *Catalysts*, vol. 8, n° 8, p. 323, ago. 2018, doi: 10.3390/catal8080323.
- [33] Z. Xue *et al.*, “Missing-linker metal-organic frameworks for oxygen evolution reaction”, *Nat Commun*, vol. 10, n° 1, p. 5048, nov. 2019, doi: 10.1038/s41467-019-13051-2.
- [34] M. W. Kanan e D. G. Nocera, “In Situ Formation of an Oxygen-Evolving Catalyst in Neutral Water Containing Phosphate and Co²⁺”, *Science (1979)*, vol. 321, n° 5892, p. 1072–1075, ago. 2008, doi: 10.1126/science.1162018.
- [35] T. Wang *et al.*, “Hofmann-Type Metal–Organic Framework Nanosheets for Oxygen Evolution”, *ACS Appl Nano Mater*, vol. 4, n° 12, p. 14161–14168, dez. 2021, doi: 10.1021/acsanm.1c03619.
- [36] A. Chakraborty, S. Roy, M. Eswaramoorthy, e T. K. Maji, “Flexible MOF–aminoclay nanocomposites showing tunable stepwise/gated sorption for C₂H₂, CO₂ and separation for CO₂/N₂ and CO₂/CH₄”, *J Mater Chem A Mater*, vol. 5, n° 18, p. 8423–8430, 2017, doi: 10.1039/C6TA09886J.

- [37] D.-X. Xue *et al.*, “Tunable Rare Earth **fcu** -MOF Platform: Access to Adsorption Kinetics Driven Gas/Vapor Separations via Pore Size Contraction”, *J Am Chem Soc*, vol. 137, n° 15, p. 5034–5040, abr. 2015, doi: 10.1021/ja5131403.
- [38] Z. Chen, K. Adil, Ł. J. Weseliński, Y. Belmabkhout, e M. Eddaoudi, “A supermolecular building layer approach for gas separation and storage applications: the **eea** and **rtl** MOF platforms for CO₂ capture and hydrocarbon separation”, *J Mater Chem A Mater*, vol. 3, n° 12, p. 6276–6281, 2015, doi: 10.1039/C4TA07115H.
- [39] C.-Y. Gao *et al.*, “A microporous Cu-MOF with optimized open metal sites and pore spaces for high gas storage and active chemical fixation of CO₂”, *Chemical Communications*, vol. 52, n° 74, p. 11147–11150, 2016, doi: 10.1039/C6CC05845K.
- [40] D. Alezi *et al.*, “MOF Crystal Chemistry Paving the Way to Gas Storage Needs: Aluminum-Based **soc** -MOF for CH₄, O₂, and CO₂ Storage”, *J Am Chem Soc*, vol. 137, n° 41, p. 13308–13318, out. 2015, doi: 10.1021/jacs.5b07053.
- [41] Y. Cui, B. Li, H. He, W. Zhou, B. Chen, e G. Qian, “Metal–Organic Frameworks as Platforms for Functional Materials”, *Acc Chem Res*, vol. 49, n° 3, p. 483–493, mar. 2016, doi: 10.1021/acs.accounts.5b00530.
- [42] M. Giménez-Marqués, T. Hidalgo, C. Serre, e P. Horcajada, “Nanostructured metal–organic frameworks and their bio-related applications”, *Coord Chem Rev*, vol. 307, p. 342–360, jan. 2016, doi: 10.1016/j.ccr.2015.08.008.
- [43] E. Bellido *et al.*, “Heparin-Engineered Mesoporous Iron Metal-Organic Framework Nanoparticles: Toward Stealth Drug Nanocarriers”, *Adv Healthc Mater*, vol. 4, n° 8, p. 1246–1257, jun. 2015, doi: 10.1002/adhm.201400755.
- [44] F. Yi, D. Chen, M. Wu, L. Han, e H. Jiang, “Chemical Sensors Based on Metal–Organic Frameworks”, *Chempluschem*, vol. 81, n° 8, p. 675–690, ago. 2016, doi: 10.1002/cplu.201600137.
- [45] Z. Hu, B. J. Deibert, e J. Li, “Luminescent metal–organic frameworks for chemical sensing and explosive detection”, *Chem. Soc. Rev.*, vol. 43, n° 16, p. 5815–5840, 2014, doi: 10.1039/C4CS00010B.
- [46] K. Fujie e H. Kitagawa, “Ionic liquid transported into metal–organic frameworks”, *Coord Chem Rev*, vol. 307, p. 382–390, jan. 2016, doi: 10.1016/j.ccr.2015.09.003.
- [47] S. Zhao *et al.*, “Ultrathin metal–organic framework nanosheets for electrocatalytic oxygen evolution”, *Nat Energy*, vol. 1, n° 12, p. 16184, nov. 2016, doi: 10.1038/nenergy.2016.184.
- [48] J. Duan, S. Chen, e C. Zhao, “Ultrathin metal-organic framework array for efficient electrocatalytic water splitting”, *Nat Commun*, vol. 8, n° 1, p. 15341, jun. 2017, doi: 10.1038/ncomms15341.
- [49] J. Jiang, C. Zhang, e L. Ai, “Hierarchical iron nickel oxide architectures derived from metal-organic frameworks as efficient electrocatalysts for oxygen evolution reaction”, *Electrochim Acta*, vol. 208, p. 17–24, ago. 2016, doi: 10.1016/j.electacta.2016.05.008.

- [50] N. Seal, A. Karmakar, S. Kundu, e S. Neogi, “Undulated Ni(II)-Framework with In Situ-Grafted Open-Metal and Basic Sites for High-Performance Electrochemical Water Oxidation and Flexible Composite-Driven Size-Exclusive Autotandem Catalysis”, *ACS Sustain Chem Eng*, vol. 11, n° 3, p. 979–993, jan. 2023, doi: 10.1021/acssuschemeng.2c05673.
- [51] L. Yu *et al.*, “Self-grown NiCuOx hybrids on a porous NiCuC substrate as an HER cathode in alkaline solution”, *Appl Surf Sci*, vol. 515, p. 146117, jun. 2020, doi: 10.1016/j.apsusc.2020.146117.
- [52] J. Wang *et al.*, “Synergistic Effect between Metal–Nitrogen–Carbon Sheets and NiO Nanoparticles for Enhanced Electrochemical Water-Oxidation Performance”, *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 54, n° 36, p. 10530–10534, set. 2015, doi: 10.1002/anie.201504358.
- [53] M. Dincă, Y. Surendranath, e D. G. Nocera, “Nickel-borate oxygen-evolving catalyst that functions under benign conditions”, *Proceedings of the National Academy of Sciences*, vol. 107, n° 23, p. 10337–10341, jun. 2010, doi: 10.1073/pnas.1001859107.
- [54] X. Du, X. Zhang, Y. Li, e M. Zhao, “Construction of unique NiCo₂S₄@Ni₃V₂O₈ hierarchical heterostructures arrays on Ni foam as an efficient electrocatalyst with high stability for water oxidation”, *Int J Hydrogen Energy*, vol. 43, n° 43, p. 19955–19964, out. 2018, doi: 10.1016/j.ijhydene.2018.09.050.
- [55] Y. P. Zhu, T. Y. Ma, M. Jaroniec, e S. Z. Qiao, “Self-Templating Synthesis of Hollow Co₃O₄ Microtube Arrays for Highly Efficient Water Electrolysis”, *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 56, n° 5, p. 1324–1328, jan. 2017, doi: 10.1002/anie.201610413.
- [56] S. Asadizadeh, M. Amirnasr, S. Meghdadi, F. Fadaei Tirani, e K. Schenk, “Facile synthesis of Co₃O₄ nanoparticles from a novel tetranuclear cobalt(III) complex. Application as efficient electrocatalyst for oxygen evolution reaction in alkaline media”, *Int J Hydrogen Energy*, vol. 43, n° 10, p. 4922–4931, mar. 2018, doi: 10.1016/j.ijhydene.2018.01.104.
- [57] M. M. Najafpour *et al.*, “Rethink about electrolyte: Potassium fluoride as a promising additive to an electrolyte for the water oxidation by a nanolayered Mn oxide”, *Int J Hydrogen Energy*, vol. 42, n° 22, p. 15160–15166, jun. 2017, doi: 10.1016/j.ijhydene.2017.05.012.
- [58] A. Indra *et al.*, “Active Mixed-Valent MnO_x Water Oxidation Catalysts through Partial Oxidation (Corrosion) of Nanostructured MnO Particles”, *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 52, n° 50, p. 13206–13210, dez. 2013, doi: 10.1002/anie.201307543.
- [59] M. Huynh, D. K. Bediako, e D. G. Nocera, “A Functionally Stable Manganese Oxide Oxygen Evolution Catalyst in Acid”, *J Am Chem Soc*, vol. 136, n° 16, p. 6002–6010, abr. 2014, doi: 10.1021/ja413147e.
- [60] C. Zhang *et al.*, “Plasma-assisted synthesis of three-dimensional hierarchical NiFeOx/NiFeP electrocatalyst for highly enhanced water oxidation in alkaline media”,

- Int J Hydrogen Energy*, vol. 44, n° 48, p. 26118–26127, out. 2019, doi: 10.1016/j.ijhydene.2019.08.084.
- [61] X. Xu, F. Song, e X. Hu, “A nickel iron diselenide-derived efficient oxygen-evolution catalyst”, *Nat Commun*, vol. 7, n° 1, p. 12324, ago. 2016, doi: 10.1038/ncomms12324.
 - [62] C. G. Morales-Guio, M. T. Mayer, A. Yella, S. D. Tilley, M. Grätzel, e X. Hu, “An Optically Transparent Iron Nickel Oxide Catalyst for Solar Water Splitting”, *J Am Chem Soc*, vol. 137, n° 31, p. 9927–9936, ago. 2015, doi: 10.1021/jacs.5b05544.
 - [63] H. Li *et al.*, “In situ grown Cu-Based metal-organic framework on copper foam as high-performance electrocatalysts for oxygen evolution reaction”, *Int J Hydrogen Energy*, vol. 45, n° 41, p. 21540–21546, ago. 2020, doi: 10.1016/j.ijhydene.2020.05.234.
 - [64] S. Jin *et al.*, “Revealing the effects of oxygen defects on the electro-catalytic activity of nickel oxide”, *Int J Hydrogen Energy*, vol. 45, n° 1, p. 424–432, jan. 2020, doi: 10.1016/j.ijhydene.2019.10.130.
 - [65] J. M. Gonçalves *et al.*, “Recent trends and perspectives in electrochemical sensors based on MOF-derived materials”, *J Mater Chem C Mater*, vol. 9, n° 28, p. 8718–8745, 2021, doi: 10.1039/D1TC02025K.
 - [66] J. Zhang, J. Liu, Q. Peng, X. Wang, e Y. Li, “Nearly Monodisperse Cu₂O and CuO Nanospheres: Preparation and Applications for Sensitive Gas Sensors”, *Chemistry of Materials*, vol. 18, n° 4, p. 867–871, fev. 2006, doi: 10.1021/cm052256f.
 - [67] A. Umar, M. M. Rahman, A. Al-Hajry, e Y.-B. Hahn, “Enzymatic glucose biosensor based on flower-shaped copper oxide nanostructures composed of thin nanosheets”, *Electrochem commun*, vol. 11, n° 2, p. 278–281, fev. 2009, doi: 10.1016/j.elecom.2008.11.027.
 - [68] Y. Lu *et al.*, “Facile Synthesis of Graphene-Like Copper Oxide Nanofilms with Enhanced Electrochemical and Photocatalytic Properties in Energy and Environmental Applications”, *ACS Appl Mater Interfaces*, vol. 7, n° 18, p. 9682–9690, maio 2015, doi: 10.1021/acsami.5b01451.
 - [69] S. M. Pawar *et al.*, “Multi-functional reactively-sputtered copper oxide electrodes for supercapacitor and electro-catalyst in direct methanol fuel cell applications”, *Sci Rep*, vol. 6, n° 1, p. 21310, fev. 2016, doi: 10.1038/srep21310.
 - [70] L. Wang, K. Zhang, Z. Hu, W. Duan, F. Cheng, e J. Chen, “Porous CuO nanowires as the anode of rechargeable Na-ion batteries”, *Nano Res*, vol. 7, n° 2, p. 199–208, fev. 2014, doi: 10.1007/s12274-013-0387-6.
 - [71] Y. Yang, D. Xu, Q. Wu, e P. Diao, “Cu₂O/CuO Bilayered Composite as a High-Efficiency Photocathode for Photoelectrochemical Hydrogen Evolution Reaction”, *Sci Rep*, vol. 6, n° 1, p. 35158, out. 2016, doi: 10.1038/srep35158.
 - [72] F. Xu, M. Deng, G. Li, S. Chen, e L. Wang, “Electrochemical behavior of cuprous oxide–reduced graphene oxide nanocomposites and their application in nonenzymatic hydrogen peroxide sensing”, *Electrochim Acta*, vol. 88, p. 59–65, jan. 2013, doi: 10.1016/j.electacta.2012.10.070.

- [73] C. Zhao, X. Wu, P. Li, C. Zhao, e X. Qian, “Hydrothermal deposition of CuO/rGO/Cu₂O nanocomposite on copper foil for sensitive nonenzymatic voltammetric determination of glucose and hydrogen peroxide”, *Microchimica Acta*, vol. 184, n° 7, p. 2341–2348, jul. 2017, doi: 10.1007/s00604-017-2229-9.
- [74] D.-L. Zhou, J.-J. Feng, L.-Y. Cai, Q.-X. Fang, J.-R. Chen, e A.-J. Wang, “Facile synthesis of monodisperse porous Cu₂O nanospheres on reduced graphene oxide for non-enzymatic amperometric glucose sensing”, *Electrochim Acta*, vol. 115, p. 103–108, jan. 2014, doi: 10.1016/j.electacta.2013.10.151.
- [75] Y. Ma, M. Zhao, B. Cai, W. Wang, Z. Ye, e J. Huang, “3D graphene foams decorated by CuO nanoflowers for ultrasensitive ascorbic acid detection”, *Biosens Bioelectron*, vol. 59, p. 384–388, set. 2014, doi: 10.1016/j.bios.2014.03.064.
- [76] S. Qi, B. Zhao, H. Tang, e X. Jiang, “Determination of ascorbic acid, dopamine, and uric acid by a novel electrochemical sensor based on pristine graphene”, *Electrochim Acta*, vol. 161, p. 395–402, abr. 2015, doi: 10.1016/j.electacta.2015.02.116.
- [77] V. Sharma e S. M. Mobin, “Cytocompatible peroxidase mimic CuO:graphene nanosphere composite as colorimetric dual sensor for hydrogen peroxide and cholesterol with its logic gate implementation”, *Sens Actuators B Chem*, vol. 240, p. 338–348, mar. 2017, doi: 10.1016/j.snb.2016.08.169.
- [78] D. Sud e G. Kaur, “A comprehensive review on synthetic approaches for metal-organic frameworks: From traditional solvothermal to greener protocols”, *Polyhedron*, vol. 193, p. 114897, jan. 2021, doi: 10.1016/j.poly.2020.114897.
- [79] M. S. Zavakhina *et al.*, “Halochromic coordination polymers based on a triarylmethane dye for reversible detection of acids”, *Dalton Transactions*, vol. 46, n° 2, p. 465–470, 2017, doi: 10.1039/C6DT03969C.
- [80] Y. Zhang *et al.*, “Recent progress in lanthanide metal–organic frameworks and their derivatives in catalytic applications”, *Inorg Chem Front*, vol. 8, n° 3, p. 590–619, 2021, doi: 10.1039/D0QI01191F.
- [81] T. Wang, X. Cao, e L. Jiao, “MOFs-Derived Carbon-Based Metal Catalysts for Energy-Related Electrocatalysis”, *Small*, vol. 17, n° 22, jun. 2021, doi: 10.1002/smll.202004398.
- [82] H. He *et al.*, “Preparation of MOFs and MOFs derived materials and their catalytic application in air pollution: A review”, *Catal Today*, vol. 375, p. 10–29, set. 2021, doi: 10.1016/j.cattod.2020.02.033.
- [83] C. P. Raptopoulou, “Metal-Organic Frameworks: Synthetic Methods and Potential Applications”, *Materials*, vol. 14, n° 2, p. 310, jan. 2021, doi: 10.3390/ma14020310.
- [84] C. Vaitsis, G. Sourkouni, e C. Argiris, “Metal Organic Frameworks (MOFs) and ultrasound: A review”, *Ultrason Sonochem*, vol. 52, p. 106–119, abr. 2019, doi: 10.1016/j.ultsonch.2018.11.004.
- [85] C. Pettinari, R. Pettinari, C. Di Nicola, A. Tombesi, S. Scuri, e F. Marchetti, “Antimicrobial MOFs”, *Coord Chem Rev*, vol. 446, p. 214121, nov. 2021, doi: 10.1016/j.ccr.2021.214121.

- [86] J. Annamalai *et al.*, “Synthesis of various dimensional metal organic frameworks (MOFs) and their hybrid composites for emerging applications – A review”, *Chemosphere*, vol. 298, p. 134184, jul. 2022, doi: 10.1016/j.chemosphere.2022.134184.
- [87] V. Shrivastav *et al.*, “Metal-organic frameworks (MOFs) and their composites as electrodes for lithium battery applications: Novel means for alternative energy storage”, *Coord Chem Rev*, vol. 393, p. 48–78, ago. 2019, doi: 10.1016/j.ccr.2019.05.006.
- [88] D. Manoj, S. Rajendran, T. K. A. Hoang, e M. Soto-Moscoso, “The role of MOF based nanocomposites in the detection of phenolic compounds for environmental remediation- A review”, *Chemosphere*, vol. 300, p. 134516, ago. 2022, doi: 10.1016/j.chemosphere.2022.134516.
- [89] B. Ogunbadejo e S. Al-Zuhair, “MOFs as Potential Matrices in Cyclodextrin Glycosyltransferase Immobilization”, *Molecules*, vol. 26, n° 3, p. 680, jan. 2021, doi: 10.3390/molecules26030680.
- [90] Y. Zhang, X. Bo, A. Nsabimana, C. Han, M. Li, e L. Guo, “Electrocatalytically active cobalt-based metal–organic framework with incorporated macroporous carbon composite for electrochemical applications”, *J Mater Chem A Mater*, vol. 3, n° 2, p. 732–738, 2015, doi: 10.1039/C4TA04411H.
- [91] N. A. Khan e S. H. Jhung, “Synthesis of metal-organic frameworks (MOFs) with microwave or ultrasound: Rapid reaction, phase-selectivity, and size reduction”, *Coord Chem Rev*, vol. 285, p. 11–23, fev. 2015, doi: 10.1016/j.ccr.2014.10.008.
- [92] A. L. D. Ramos, S. Tanase, e G. Rothenberg, “Redes metalorgânicas e suas aplicações em catálise”, *Quim Nova*, vol. 37, n° 1, p. 123–133, 2014, doi: 10.1590/S0100-40422014000100021.
- [93] J. Annamalai *et al.*, “Synthesis of various dimensional metal organic frameworks (MOFs) and their hybrid composites for emerging applications – A review”, *Chemosphere*, vol. 298, p. 134184, jul. 2022, doi: 10.1016/j.chemosphere.2022.134184.
- [94] S. Noro, S. Kitagawa, T. Akutagawa, e T. Nakamura, “Coordination polymers constructed from transition metal ions and organic N-containing heterocyclic ligands: Crystal structures and microporous properties”, *Prog Polym Sci*, vol. 34, n° 3, p. 240–279, mar. 2009, doi: 10.1016/j.progpolymsci.2008.09.002.
- [95] K. K. Gangu, S. Maddila, S. B. Mukkamala, e S. B. Jonnalagadda, “A review on contemporary Metal–Organic Framework materials”, *Inorganica Chim Acta*, vol. 446, p. 61–74, maio 2016, doi: 10.1016/j.ica.2016.02.062.
- [96] V. ; Martins e C. M. Ronconi, “Redes de Coordenação: Planejamento, Síntese, Topologia e Propriedades Fotofísicas Coordination Networks: Design, Synthesis, Topology and Photophysical Properties”. [Online]. Disponível em: <http://rvq.sbq.org.br>
- [97] N. Krstic, R. Nikolic, M. Stankovic, N. Nikolic, e D. Dordevic, “Coordination Compounds of M(II) Biometal Ions with Acid- Type Anti-inflammatory Drugs as Ligands – A Review”, *Tropical Journal of Pharmaceutical Research*, vol. 14, n° 2, p. 337, mar. 2015, doi: 10.4314/tjpr.v14i2.21.

- [98] C. Kremer, J. Torres, e S. Domínguez, “Lanthanide complexes with oda, ida, and nta: From discrete coordination compounds to supramolecular assemblies”, *J Mol Struct*, vol. 879, nº 1–3, p. 130–149, maio 2008, doi: 10.1016/j.molstruc.2007.08.024.
- [99] Ş. Osmanoğlu e M. Aydin, “Properties of gamma induced radicals in single crystal of iminodiacetic acid hydrochloride”, *J Mol Struct*, vol. 1166, p. 214–217, ago. 2018, doi: 10.1016/j.molstruc.2018.04.028.
- [100] J. He *et al.*, “Determination of iminodiacetic acid in the glyphosate by ion chromatography”, *Chinese Chemical Letters*, vol. 25, nº 10, p. 1392–1394, out. 2014, doi: 10.1016/j.cclet.2014.05.036.
- [101] L. Wang, X. Xu, D. G. Evans, X. Duan, e D. Li, “Synthesis and selective IR absorption properties of iminodiacetic-acid intercalated MgAl-layered double hydroxide”, *J Solid State Chem*, vol. 183, nº 5, p. 1114–1119, maio 2010, doi: 10.1016/j.jssc.2010.03.022.
- [102] J. Luo, S. Wei, Y. Su, X. Chen, e Y. Wan, “Desalination and recovery of iminodiacetic acid (IDA) from its sodium chloride mixtures by nanofiltration”, *J Memb Sci*, vol. 342, nº 1–2, p. 35–41, out. 2009, doi: 10.1016/j.memsci.2009.06.019.
- [103] J. Zhang, Z. Liu, Y. Zheng, e Y. Shen, “Screening and characterization of microorganisms capable of converting iminodiacetonitrile to iminodiacetic acid”, *Eng Life Sci*, vol. 12, nº 1, p. 69–78, fev. 2012, doi: 10.1002/elsc.201100090.
- [104] J. R. Ochoa, A. De Diego, e J. Santa-Olalla, “Electrosynthesis of glyoxylic acid using a continuously electrogenerated lead cathode”, *J Appl Electrochem*, vol. 23, nº 9, p. 905–909, set. 1993, doi: 10.1007/BF00251025.
- [105] F. F. da. Silva, “Ligantes não convencionais como precursores de novos complexos e redes de coordenação.”, Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2014.
- [106] L. Chen, H.-F. Wang, C. Li, e Q. Xu, “Bimetallic metal–organic frameworks and their derivatives”, *Chem Sci*, vol. 11, nº 21, p. 5369–5403, 2020, doi: 10.1039/D0SC01432J.
- [107] M. Y. Masoomi, A. Morsali, A. Dhakshinamoorthy, e H. Garcia, “Mixed-Metal MOFs: Unique Opportunities in Metal–Organic Framework (MOF) Functionality and Design”, *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 58, nº 43, p. 15188–15205, out. 2019, doi: 10.1002/anie.201902229.
- [108] S. Abednatanzi *et al.*, “Mixed-metal metal–organic frameworks”, *Chem Soc Rev*, vol. 48, nº 9, p. 2535–2565, 2019, doi: 10.1039/C8CS00337H.
- [109] F. Li *et al.*, “Large-Scale, Bottom-Up Synthesis of Binary Metal–Organic Framework Nanosheets for Efficient Water Oxidation”, *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 58, nº 21, p. 7051–7056, maio 2019, doi: 10.1002/anie.201902588.
- [110] H. Furukawa, K. E. Cordova, M. O’Keeffe, e O. M. Yaghi, “The Chemistry and Applications of Metal–Organic Frameworks”, *Science (1979)*, vol. 341, nº 6149, ago. 2013, doi: 10.1126/science.1230444.
- [111] K. M. Choi, H. M. Jeong, J. H. Park, Y.-B. Zhang, J. K. Kang, e O. M. Yaghi, “Supercapacitors of Nanocrystalline Metal–Organic Frameworks”, *ACS Nano*, vol. 8, nº 7, p. 7451–7457, jul. 2014, doi: 10.1021/nn5027092.

- [112] M. Y. Masoomi, A. Morsali, A. Dhakshinamoorthy, e H. Garcia, “Mixed-Metal MOFs: Unique Opportunities in Metal–Organic Framework (MOF) Functionality and Design”, *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 58, n° 43, p. 15188–15205, out. 2019, doi: 10.1002/anie.201902229.
- [113] Y. Chi, W. Yang, Y. Xing, Y. Li, H. Pang, e Q. Xu, “Ni/Co bimetallic organic framework nanosheet assemblies for high-performance electrochemical energy storage”, *Nanoscale*, vol. 12, n° 19, p. 10685–10692, 2020, doi: 10.1039/D0NR02016H.
- [114] F. C. G. Barbosa, “Síntese, caracterização e propriedades catalíticas de polímeros de coordenação heterobimetálicos”, Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2018.
- [115] J. C. D. de Andrade *et al.*, “Copper and copper-manganese 1D coordination polymers: Synthesis optimization, crystal structure and preliminary studies as catalysts for Baylis–Hillman reactions”, *Inorganica Chim Acta*, vol. 514, p. 119985, jan. 2021, doi: 10.1016/j.ica.2020.119985.
- [116] R. L. G. Pimentel, R. B. da Silva, M. L. A. de A. Vasconcellos, C. G. Lima-Junior, e F. F. da Silva, “Mixed-Metal Cu-Mn iminodiacetate coordination polymer as heterogeneous catalyst for Morita-Baylis-Hillman reactions”, *J Mol Struct*, vol. 1263, p. 133133, set. 2022, doi: 10.1016/j.molstruc.2022.133133.
- [117] A. A. Bhoite, K. V. Patil, R. S. Redekar, J. H. Jang, V. A. Sawant, e N. L. Tarwal, “Recent advances in Metal-Organic Framework (MOF) derived metal oxides and their composites with carbon for energy storage applications”, *J Energy Storage*, vol. 72, p. 108557, nov. 2023, doi: 10.1016/j.est.2023.108557.
- [118] X. Tan *et al.*, “Application of MOF-derived transition metal oxides and composites as anodes for lithium-ion batteries”, *Inorg Chem Front*, vol. 7, n° 24, p. 4939–4955, 2020, doi: 10.1039/D0QI00929F.
- [119] U. P. M. Ashik, S. Kudo, e J. Hayashi, “An Overview of Metal Oxide Nanostructures”, em *Synthesis of Inorganic Nanomaterials*, Elsevier, 2018, p. 19–57. doi: 10.1016/B978-0-08-101975-7.00002-6.
- [120] Y. Zhao *et al.*, “Recent Developments and Understanding of Novel Mixed Transition-Metal Oxides as Anodes in Lithium Ion Batteries”, *Adv Energy Mater*, vol. 6, n° 8, abr. 2016, doi: 10.1002/aenm.201502175.
- [121] K. Kalantar-zadeh, J. Z. Ou, T. Daeneke, A. Mitchell, T. Sasaki, e M. S. Fuhrer, “Two dimensional and layered transition metal oxides”, *Appl Mater Today*, vol. 5, p. 73–89, dez. 2016, doi: 10.1016/j.apmt.2016.09.012.
- [122] T. Iftikhar *et al.*, “Unlocking the future of brain research: MOFs, TMOs, and MOFs/TMOs for electrochemical NTMs detection and analysis”, *Talanta*, vol. 267, p. 125146, jan. 2024, doi: 10.1016/j.talanta.2023.125146.
- [123] J. Liu *et al.*, “Co₃O₄ Nanowire@MnO₂ Ultrathin Nanosheet Core/Shell Arrays: A New Class of High-Performance Pseudocapacitive Materials”, *Advanced Materials*, vol. 23, n° 18, p. 2076–2081, maio 2011, doi: 10.1002/adma.201100058.

- [124] G. Wang *et al.*, “Engineering mesoporous semiconducting metal oxides from metal-organic frameworks for gas sensing”, *Coord Chem Rev*, vol. 445, p. 214086, out. 2021, doi: 10.1016/j.ccr.2021.214086.
- [125] S. L. Kim, H. T. Lin, e C. Yu, “Thermally Chargeable Solid-State Supercapacitor”, *Adv Energy Mater*, vol. 6, n° 18, set. 2016, doi: 10.1002/aenm.201600546.
- [126] E. G. da Silveira Firmiano *et al.*, “Supercapacitor Electrodes Obtained by Directly Bonding 2D MoS₂ on Reduced Graphene Oxide”, *Adv Energy Mater*, vol. 4, n° 6, abr. 2014, doi: 10.1002/aenm.201301380.
- [127] H. Kim *et al.*, “A Novel High-Energy Hybrid Supercapacitor with an Anatase TiO₂ – Reduced Graphene Oxide Anode and an Activated Carbon Cathode”, *Adv Energy Mater*, vol. 3, n° 11, p. 1500–1506, nov. 2013, doi: 10.1002/aenm.201300467.
- [128] G. Zhu *et al.*, “A self-supported hierarchical Co-MOF as a supercapacitor electrode with ultrahigh areal capacitance and excellent rate performance”, *Chemical Communications*, vol. 54, n° 74, p. 10499–10502, 2018, doi: 10.1039/C8CC03669A.
- [129] S. H. Kazemi, B. Hosseinzadeh, H. Kazemi, M. A. Kiani, e S. Hajati, “Facile Synthesis of Mixed Metal–Organic Frameworks: Electrode Materials for Supercapacitors with Excellent Areal Capacitance and Operational Stability”, *ACS Appl Mater Interfaces*, vol. 10, n° 27, p. 23063–23073, jul. 2018, doi: 10.1021/acsami.8b04502.
- [130] S. Zhao *et al.*, “Hydrothermal synthesis of urchin-like MnO₂ nanostructures and its electrochemical character for supercapacitor”, *Appl Surf Sci*, vol. 351, p. 862–868, out. 2015, doi: 10.1016/j.apsusc.2015.06.045.
- [131] Y. Zhan, L. Shen, C. Xu, W. Zhao, Y. Cao, e L. Jiang, “MOF-derived porous Fe₂O₃ with controllable shapes and improved catalytic activities in H₂S selective oxidation”, *CrystEngComm*, vol. 20, n° 25, p. 3449–3454, 2018, doi: 10.1039/C8CE00552D.
- [132] V. L. Patil *et al.*, “Gas sensing properties of 3D mesoporous nanostructured ZnO thin films”, *New Journal of Chemistry*, vol. 42, n° 16, p. 13573–13580, 2018, doi: 10.1039/C8NJ01242C.
- [133] H. Zhang *et al.*, “MOF-Derived Hollow and Porous Co₃O₄ Nanocages for Superior Hybrid Supercapacitor Electrodes”, *Energy & Fuels*, vol. 35, n° 20, p. 16925–16932, out. 2021, doi: 10.1021/acs.energyfuels.1c02613.
- [134] X. Yin, H. Liu, K. Li, e J. Lu, “Surface engineering of MOFs-derived Co₃O₄ nanosheets for high-performance supercapacitor”, *Materials Technology*, vol. 37, n° 14, p. 2976–2982, dez. 2022, doi: 10.1080/10667857.2022.2101567.
- [135] J. Xu, C. Xu, Y. Zhao, J. Wu, e J. Hu, “Hollow Co₃O₄@MnO₂ Cubic Derived From ZIF-67@Mn-ZIF as Electrode Materials for Supercapacitors”, *Front Chem*, vol. 7, dez. 2019, doi: 10.3389/fchem.2019.00831.
- [136] Y. Song, X. Li, L. Sun, e L. Wang, “Metal/metal oxide nanostructures derived from metal–organic frameworks”, *RSC Adv*, vol. 5, n° 10, p. 7267–7279, 2015, doi: 10.1039/C4RA12273A.

- [137] R. Wu *et al.*, “MOF-templated formation of porous CuO hollow octahedra for lithium-ion battery anode materials”, *J Mater Chem A Mater*, vol. 1, n° 37, p. 11126, 2013, doi: 10.1039/c3ta12621h.
- [138] J. Thanuja, Udayabhanu, G. Nagaraju, e H. R. Naika, “Biosynthesis of Cu₄O₃ nanoparticles using Razma seeds: application to antibacterial and cytotoxicity activities”, *SN Appl Sci*, vol. 1, n° 12, p. 1646, dez. 2019, doi: 10.1007/s42452-019-1556-3.
- [139] Z. Mezine, A. Kadri, L. Hamadou, N. Benbrahim, e A. Chaouchi, “Electrodeposition of copper oxides (Cu_xO_y) from acetate bath”, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 817, p. 36–47, maio 2018, doi: 10.1016/j.jelechem.2018.03.055.
- [140] A. Y. Oral, E. Menşur, M. H. Aslan, e E. Başaran, “The preparation of copper(II) oxide thin films and the study of their microstructures and optical properties”, *Mater Chem Phys*, vol. 83, n° 1, p. 140–144, jan. 2004, doi: 10.1016/j.matchemphys.2003.09.015.
- [141] A. Moumen *et al.*, “Preparation and characterization of nanostructured CuO thin films using spray pyrolysis technique”, *Superlattices Microstruct*, vol. 127, p. 2–10, mar. 2019, doi: 10.1016/j.spmi.2018.06.061.
- [142] O. J. Silva Junior *et al.*, “Coordination polymer-derived CuO catalysts for oxidative degradation of methylene blue”, *Mater Chem Phys*, vol. 235, p. 121737, set. 2019, doi: 10.1016/j.matchemphys.2019.121737.
- [143] A. Živković, A. Roldan, e N. H. de Leeuw, “Density functional theory study explaining the underperformance of copper oxides as photovoltaic absorbers”, *Phys Rev B*, vol. 99, n° 3, p. 035154, jan. 2019, doi: 10.1103/PhysRevB.99.035154.
- [144] D. Nunes *et al.*, “Metal oxide nanostructures for sensor applications”, *Semicond Sci Technol*, vol. 34, n° 4, p. 043001, abr. 2019, doi: 10.1088/1361-6641/ab011e.
- [145] J. A. Resende, “Copper-based p-type semiconducting oxides: From materials to devices”, Communauté Université Grenoble Alpes and Université De Liège, 2017.
- [146] M. Bonomo, “Synthesis and characterization of NiO nanostructures: a review”, *Journal of Nanoparticle Research*, vol. 20, n° 8, p. 222, ago. 2018, doi: 10.1007/s11051-018-4327-y.
- [147] M. S. Alnarabiji, O. Tantawi, A. Ramli, N. A. Mohd Zabidi, O. Ben Ghanem, e B. Abdullah, “Comprehensive review of structured binary Ni-NiO catalyst: Synthesis, characterization and applications”, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 114, p. 109326, out. 2019, doi: 10.1016/j.rser.2019.109326.
- [148] D. Su, M. Ford, e G. Wang, “Mesoporous NiO crystals with dominantly exposed {110} reactive facets for ultrafast lithium storage”, *Sci Rep*, vol. 2, n° 1, p. 924, dez. 2012, doi: 10.1038/srep00924.
- [149] Y. T. Jeon, J. Y. Moon, G. H. Lee, J. Park, e Y. Chang, “Comparison of the Magnetic Properties of Metastable Hexagonal Close-Packed Ni Nanoparticles with Those of the Stable Face-Centered Cubic Ni Nanoparticles”, *J Phys Chem B*, vol. 110, n° 3, p. 1187–1191, jan. 2006, doi: 10.1021/jp054608b.

- [150] M. Ameen, M. T. Azizan, A. Ramli, S. Yusup, e M. S. Alnarabiji, “Catalytic hydrodeoxygenation of rubber seed oil over sonochemically synthesized Ni-Mo/ γ -Al₂O₃ catalyst for green diesel production”, *Ultrason Sonochem*, vol. 51, p. 90–102, mar. 2019, doi: 10.1016/j.ultsonch.2018.10.011.
- [151] B. M. Al-Swai, N. Osman, M. S. Alnarabiji, A. A. Adesina, e B. Abdullah, “Syngas Production via Methane Dry Reforming over Ceria–Magnesia Mixed Oxide-Supported Nickel Catalysts”, *Ind Eng Chem Res*, vol. 58, n° 2, p. 539–552, jan. 2019, doi: 10.1021/acs.iecr.8b03671.
- [152] Z. Shang, S. Li, L. Li, G. Liu, e X. Liang, “Highly active and stable alumina supported nickel nanoparticle catalysts for dry reforming of methane”, *Appl Catal B*, vol. 201, p. 302–309, fev. 2017, doi: 10.1016/j.apcatb.2016.08.019.
- [153] R. V. Gonçalves *et al.*, “Selective hydrogenation of CO₂ into CO on a highly dispersed nickel catalyst obtained by magnetron sputtering deposition: A step towards liquid fuels”, *Appl Catal B*, vol. 209, p. 240–246, jul. 2017, doi: 10.1016/j.apcatb.2017.02.081.
- [154] A. K. Atul, S. K. Srivastava, A. K. Gupta, e N. Srivastava, “Synthesis and Characterization of NiO Nanoparticles by Chemical Co-precipitation Method: an Easy and Cost-Effective Approach”, *Brazilian Journal of Physics*, vol. 52, n° 1, p. 2, fev. 2022, doi: 10.1007/s13538-021-01006-2.
- [155] N. SRIVASTAVA e P. C. SRIVASTAVA, “Realizing NiO nanocrystals from a simple chemical method”, *Bulletin of Materials Science*, vol. 33, n° 6, p. 653–656, dez. 2010, doi: 10.1007/s12034-011-0142-0.
- [156] S. J. Kim, S. G. Jo, E. B. Lee, e J. W. Lee, “Morphology-Controlled Nickel Oxide and Iron–Nickel Oxide for Electrochemical Oxygen Evolution Reaction”, *ACS Appl Energy Mater*, vol. 6, n° 16, p. 8360–8367, ago. 2023, doi: 10.1021/acsaem.3c01046.
- [157] S. G. Nnabuiife, J. Ugbeh-Johnson, N. E. Okeke, e C. Ogbonnaya, “Present and Projected Developments in Hydrogen Production: A Technological Review*”, *Carbon Capture Science & Technology*, vol. 3, p. 100042, jun. 2022, doi: 10.1016/j.ccst.2022.100042.
- [158] A. Mahmood, W. Guo, H. Tabassum, e R. Zou, “Metal-Organic Framework-Based Nanomaterials for Electrocatalysis”, *Adv Energy Mater*, vol. 6, n° 17, set. 2016, doi: 10.1002/aenm.201600423.
- [159] X. Yin, L. Yang, e Q. Gao, “Core–shell nanostructured electrocatalysts for water splitting”, *Nanoscale*, vol. 12, n° 30, p. 15944–15969, 2020, doi: 10.1039/D0NR03719B.
- [160] J. Zhang, F. Li, W. Chen, C. Wang, e D. Cai, “Facile synthesis of hollow Co₃O₄-embedded carbon/reduced graphene oxides nanocomposites for use as efficient electrocatalysts in oxygen evolution reaction”, *Electrochim Acta*, vol. 300, p. 123–130, mar. 2019, doi: 10.1016/j.electacta.2019.01.100.
- [161] K. Chandra Majhi, P. Karfa, e R. Madhuri, “Bimetallic transition metal chalcogenide nanowire array: An effective catalyst for overall water splitting”, *Electrochim Acta*, vol. 318, p. 901–912, set. 2019, doi: 10.1016/j.electacta.2019.06.106.

- [162] Q. Shao, J. Yang, e X. Huang, “The Design of Water Oxidation Electrocatalysts from Nanoscale Metal–Organic Frameworks”, *Chemistry – A European Journal*, vol. 24, n° 57, p. 15143–15155, out. 2018, doi: 10.1002/chem.201801572.
- [163] A. A. Meshram, K. Aashish Moses, S. S. Baral, e S. M. Sontakke, “Hydrogen production from water splitting of real-time industry effluent using novel photocatalyst”, *Advanced Powder Technology*, vol. 33, n° 3, p. 103488, mar. 2022, doi: 10.1016/j.appt.2022.103488.
- [164] S.-N. Zhao, X.-Z. Song, S.-Y. Song, e H. Zhang, “Highly efficient heterogeneous catalytic materials derived from metal-organic framework supports/precursors”, *Coord Chem Rev*, vol. 337, p. 80–96, abr. 2017, doi: 10.1016/j.ccr.2017.02.010.
- [165] H. Chen *et al.*, “Integration of Earth-Abundant Catalysts on Si Solar Cells for Overall Solar Hydrogen Production”, *Advanced Energy and Sustainability Research*, vol. 2, n° 6, jun. 2021, doi: 10.1002/aesr.202100012.
- [166] S. Anwar, F. Khan, Y. Zhang, e A. Djire, “Recent development in electrocatalysts for hydrogen production through water electrolysis”, *Int J Hydrogen Energy*, vol. 46, n° 63, p. 32284–32317, set. 2021, doi: 10.1016/j.ijhydene.2021.06.191.
- [167] N. Ismail *et al.*, “Electrocatalytic acidic oxygen evolution reaction: From nanocrystals to single atoms”, *Aggregate*, vol. 2, n° 4, ago. 2021, doi: 10.1002/agt2.106.
- [168] T. Zhao, Y. Wang, S. Karuturi, K. Catchpole, Q. Zhang, e C. Zhao, “Design and operando/in situ characterization of precious-metal-free electrocatalysts for alkaline water splitting”, *Carbon Energy*, vol. 2, n° 4, p. 582–613, dez. 2020, doi: 10.1002/cey2.79.
- [169] M. P. de S. Rodrigues, V. M. Miguel, L. D. Germano, e S. I. Córdoba de Torresi, “Metal oxides as electrocatalysts for water splitting: On plasmon-driven enhanced activity”, *Electrochemical Science Advances*, vol. 2, n° 3, jun. 2022, doi: 10.1002/elsa.202100079.
- [170] Y. Yan, B. Y. Xia, B. Zhao, e X. Wang, “A review on noble-metal-free bifunctional heterogeneous catalysts for overall electrochemical water splitting”, *J Mater Chem A Mater*, vol. 4, n° 45, p. 17587–17603, 2016, doi: 10.1039/C6TA08075H.
- [171] D. Dong, Y. Liu, e J. Li, “Co₃O₄ Hollow Polyhedrons as Bifunctional Electrocatalysts for Reduction and Evolution Reactions of Oxygen”, *Particle & Particle Systems Characterization*, vol. 33, n° 12, p. 887–895, dez. 2016, doi: 10.1002/ppsc.201600191.
- [172] J. P. Hughes, J. Clipsham, H. Chavushoglu, S. J. Rowley-Neale, e C. E. Banks, “Polymer electrolyte electrolysis: A review of the activity and stability of non-precious metal hydrogen evolution reaction and oxygen evolution reaction catalysts”, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 139, p. 110709, abr. 2021, doi: 10.1016/j.rser.2021.110709.
- [173] J. Li e G. Zheng, “One-Dimensional Earth-Abundant Nanomaterials for Water-Splitting Electrocatalysts”, *Advanced Science*, vol. 4, n° 3, mar. 2017, doi: 10.1002/advs.201600380.
- [174] E. Fabbri e T. J. Schmidt, “Oxygen Evolution Reaction—The Enigma in Water Electrolysis”, *ACS Catal*, vol. 8, n° 10, p. 9765–9774, out. 2018, doi: 10.1021/acscatal.8b02712.

- [175] S. Li e A. Thomas, “Emerged carbon nanomaterials from metal-organic precursors for electrochemical catalysis in energy conversion”, em *Advanced Nanomaterials for Electrochemical-Based Energy Conversion and Storage*, Elsevier, 2020, p. 393–423. doi: 10.1016/B978-0-12-814558-6.00012-5.
- [176] J. Gao, Q. Huang, Y. Wu, Y.-Q. Lan, e B. Chen, “Metal–Organic Frameworks for Photo/Electrocatalysis”, *Advanced Energy and Sustainability Research*, vol. 2, n° 8, ago. 2021, doi: 10.1002/aesr.202100033.
- [177] F. M. Sapountzi, J. M. Gracia, C. J. (Kees-J. Weststrate, H. O. A. Fredriksson, e J. W. (Hans) Niemantsverdriet, “Electrocatalysts for the generation of hydrogen, oxygen and synthesis gas”, *Prog Energy Combust Sci*, vol. 58, p. 1–35, jan. 2017, doi: 10.1016/j.pecs.2016.09.001.
- [178] R. Boppella, J. Tan, J. Yun, S. V. Manorama, e J. Moon, “Anion-mediated transition metal electrocatalysts for efficient water electrolysis: Recent advances and future perspectives”, *Coord Chem Rev*, vol. 427, p. 213552, jan. 2021, doi: 10.1016/j.ccr.2020.213552.
- [179] C. Singh, S. Mukhopadhyay, e I. Hod, “Metal–organic framework derived nanomaterials for electrocatalysis: recent developments for CO₂ and N₂ reduction”, *Nano Conver*, vol. 8, n° 1, p. 1, dez. 2021, doi: 10.1186/s40580-020-00251-6.
- [180] M. Tahir *et al.*, “Electrocatalytic oxygen evolution reaction for energy conversion and storage: A comprehensive review”, *Nano Energy*, vol. 37, p. 136–157, jul. 2017, doi: 10.1016/j.nanoen.2017.05.022.
- [181] T. Zhang, Y. Zhu, e J. Y. Lee, “Unconventional noble metal-free catalysts for oxygen evolution in aqueous systems”, *J Mater Chem A Mater*, vol. 6, n° 18, p. 8147–8158, 2018, doi: 10.1039/C8TA01363B.
- [182] J. Zhou, Y. Dou, A. Zhou, L. Shu, Y. Chen, e J.-R. Li, “Layered Metal–Organic Framework-Derived Metal Oxide/Carbon Nanosheet Arrays for Catalyzing the Oxygen Evolution Reaction”, *ACS Energy Lett*, vol. 3, n° 7, p. 1655–1661, jul. 2018, doi: 10.1021/acsenenergylett.8b00809.
- [183] J.-X. Wu, C.-T. He, G.-R. Li, e J.-P. Zhang, “An inorganic-MOF-inorganic approach to ultrathin CuO decorated Cu–C hybrid nanorod arrays for an efficient oxygen evolution reaction”, *J Mater Chem A Mater*, vol. 6, n° 39, p. 19176–19181, 2018, doi: 10.1039/C8TA06069J.
- [184] T.-T. Li, J. Qian, e Y.-Q. Zheng, “Facile synthesis of porous CuO polyhedron from Cu-based metal organic framework (MOF-199) for electrocatalytic water oxidation”, *RSC Adv*, vol. 6, n° 81, p. 77358–77365, 2016, doi: 10.1039/C6RA18781A.
- [185] D. Lowinsohn e M. Bertotti, “Sensores eletroquímicos: considerações sobre mecanismos de funcionamento e aplicações no monitoramento de espécies químicas em ambientes microscópicos”, *Quim Nova*, vol. 29, n° 6, p. 1318–1325, dez. 2006, doi: 10.1590/S0100-40422006000600029.

- [186] K. Chen, W. Chou, L. Liu, Y. Cui, P. Xue, e M. Jia, “Electrochemical Sensors Fabricated by Electrospinning Technology: An Overview”, *Sensors*, vol. 19, n° 17, p. 3676, ago. 2019, doi: 10.3390/s19173676.
- [187] S. Laschi e M. Mascini, “Planar electrochemical sensors for biomedical applications”, *Med Eng Phys*, vol. 28, n° 10, p. 934–943, dez. 2006, doi: 10.1016/j.medengphy.2006.05.006.
- [188] F. R. Simões e M. G. Xavier, “Electrochemical Sensors”, em *Nanoscience and its Applications*, Elsevier, 2017, p. 155–178. doi: 10.1016/B978-0-323-49780-0.00006-5.
- [189] D. Antuña-Jiménez, G. Díaz-Díaz, M. C. Blanco-López, M. J. Lobo-Castañón, A. J. Miranda-Ordieres, e P. Tuñón-Blanco, “Molecularly Imprinted Electrochemical Sensors”, em *Molecularly Imprinted Sensors*, Elsevier, 2012, p. 1–34. doi: 10.1016/B978-0-444-56331-6.00001-3.
- [190] C. M. Hussain e R. Keçili, “Electrochemical techniques for environmental analysis”, em *Modern Environmental Analysis Techniques for Pollutants*, Elsevier, 2020, p. 199–222. doi: 10.1016/B978-0-12-816934-6.00008-4.
- [191] M. Arvand, N. Ghodsi, e M. A. Zanjanchi, “A new microplatform based on titanium dioxide nanofibers/graphene oxide nanosheets nanocomposite modified screen printed carbon electrode for electrochemical determination of adenine in the presence of guanine”, *Biosens Bioelectron*, vol. 77, p. 837–844, mar. 2016, doi: 10.1016/j.bios.2015.10.055.
- [192] R. A. S. Couto, J. L. F. C. Lima, e M. B. Quinaz, “Recent developments, characteristics and potential applications of screen-printed electrodes in pharmaceutical and biological analysis”, *Talanta*, vol. 146, p. 801–814, jan. 2016, doi: 10.1016/j.talanta.2015.06.011.
- [193] A. Alexandru Ciucu, “Chemically Modified Electrodes in Biosensing”, *J Biosens Bioelectron*, vol. 05, n° 03, 2014, doi: 10.4172/2155-6210.1000154.
- [194] J. Xu, Y. Chau, e Y. Lee, “Phage-based Electrochemical Sensors: A Review”, *Micromachines (Basel)*, vol. 10, n° 12, p. 855, dez. 2019, doi: 10.3390/mi10120855.
- [195] U. Guth, W. Vonau, e J. Zosel, “Recent developments in electrochemical sensor application and technology—a review”, *Meas Sci Technol*, vol. 20, n° 4, p. 042002, abr. 2009, doi: 10.1088/0957-0233/20/4/042002.
- [196] J. M. Gonçalves *et al.*, “Feasible strategies to promote the sensing performances of spinel MCo_2O_4 (M = Ni, Fe, Mn, Cu and Zn) based electrochemical sensors: a review”, *J Mater Chem C Mater*, vol. 9, n° 25, p. 7852–7887, 2021, doi: 10.1039/D1TC01550H.
- [197] J. Baranwal, B. Barse, G. Gatto, G. Broncova, e A. Kumar, “Electrochemical Sensors and Their Applications: A Review”, *Chemosensors*, vol. 10, n° 9, p. 363, set. 2022, doi: 10.3390/chemosensors10090363.
- [198] Y. Zhou e L. T. Kubota, “Trends in Electrochemical Sensing”, *ChemElectroChem*, vol. 7, n° 18, p. 3684–3685, set. 2020, doi: 10.1002/celec.202001025.

- [199] M. do S. M. Quintino, “Desenvolvimento de sensores eletroquímicos associados a batch injection analysis (bia) para aplicações analíticas”, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2003. doi: 10.11606/T.46.2003.tde-11102006-144342.
- [200] G. A. Edwards, A. J. Bergren, e M. D. Porter, “Chemically Modified Electrodes”, em *Handbook of Electrochemistry*, Elsevier, 2007, p. 295–327. doi: 10.1016/B978-044451958-0.50021-5.
- [201] M. Sajid, “Bentonite-modified electrochemical sensors: a brief overview of features and applications”, *Ionics (Kiel)*, vol. 24, n° 1, p. 19–32, jan. 2018, doi: 10.1007/s11581-017-2201-z.
- [202] K. Kalcher, I. Svancara, M. Buzuk, K. Vytras, e A. Walcarius, “Electrochemical sensors and biosensors based on heterogeneous carbon materials”, *Monatshefte für Chemie - Chemical Monthly*, vol. 140, n° 8, p. 861–889, ago. 2009, doi: 10.1007/s00706-009-0131-9.
- [203] W. Boumya, N. Taoufik, M. Achak, e N. Barka, “Chemically modified carbon-based electrodes for the determination of paracetamol in drugs and biological samples”, *J Pharm Anal*, vol. 11, n° 2, p. 138–154, abr. 2021, doi: 10.1016/j.jpha.2020.11.003.
- [204] K. Ravichandran e R. P. Baldwin, “Chemically modified carbon paste electrodes”, *J Electroanal Chem Interfacial Electrochem*, vol. 126, n° 1–3, p. 293–300, set. 1981, doi: 10.1016/S0022-0728(81)80438-X.
- [205] M. Stadlober, K. Kalcher, e G. Raber, “A new method for the voltammetric determination of molybdenum(VI) using carbon paste electrodes modified in situ with cetyltrimethylammonium bromide”, *Anal Chim Acta*, vol. 350, n° 3, p. 319–328, set. 1997, doi: 10.1016/S0003-2670(97)00306-1.
- [206] M. Stadlober, K. Kalcher, e G. Raber, “Anodic stripping voltammetric determination of vanadium(V^{5+}) using a carbon paste electrode modified in situ with cetyltrimethylammonium bromide”, *Electroanalysis*, vol. 9, n° 3, p. 225–230, fev. 1997, doi: 10.1002/elan.1140090307.
- [207] M. STADIOBER, K. KALCHER, G. RABER, e C. NEUHOLD, “Anodic stripping voltammetric determination of titanium(IV) using a carbon paste electrode modified with cetyltrimethylammonium bromide”, *Talanta*, vol. 43, n° 11, p. 1915–1924, nov. 1996, doi: 10.1016/0039-9140(96)01977-7.
- [208] X. Cai, B. Ogorevc, G. Tav̆ar, e K. Kalcher, “Insoluble inorganic salts as carbon paste electrode modifiers for preconcentration and voltammetric determination of oxalic acid”, *Electroanalysis*, vol. 7, n° 7, p. 639–643, jul. 1995, doi: 10.1002/elan.1140070707.
- [209] K. Kalcher, “Voltammetrische Bestimmung von Bismut mit Alkylmercaptan-modifizierten Kohlepasteelektroden”, *Fresenius’ Zeitschrift für analytische Chemie*, vol. 325, n° 2, p. 186–190, jan. 1986, doi: 10.1007/BF00468887.
- [210] Kh. Z. Brainina, N. A. Malakhova, e N. Yu. Stojko, “Stripping voltammetry in environmental and food analysis”, *Fresenius J Anal Chem*, vol. 368, n° 4, p. 307–325, out. 2000, doi: 10.1007/s002160000525.

- [211] L. H. P. de Assis, “AVALIAÇÃO DE DIFERENTES NANOTUBOS DE CARBONO DE PAREDES MÚLTIPLAS E ALUMINA PARA A DETERMINAÇÃO DE CLOREXIDINA”, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2019.
- [212] M. Zaib, M. M. Athar, A. Saeed, e U. Farooq, “Electrochemical determination of inorganic mercury and arsenic—A review”, *Biosens Bioelectron*, vol. 74, p. 895–908, dez. 2015, doi: 10.1016/j.bios.2015.07.058.
- [213] B. Uslu e S. Ozkan, “Electroanalytical Application of Carbon Based Electrodes to the Pharmaceuticals”, *Anal Lett*, vol. 40, n° 5, p. 817–853, jan. 2007, doi: 10.1080/00032710701242121.
- [214] I. Švancara, M. Pravda, M. Hvizdalová, K. Vytrás, e K. Kalcher, “Voltammetric investigations on carbon paste electrodes as supports for mercury films”, *Electroanalysis*, vol. 6, n° 8, p. 663–671, ago. 1994, doi: 10.1002/elan.1140060809.
- [215] S. Tajik *et al.*, “Developments and applications of nanomaterial-based carbon paste electrodes”, *RSC Adv*, vol. 10, n° 36, p. 21561–21581, 2020, doi: 10.1039/D0RA03672B.
- [216] K. Vytrás, I. Svancara, e R. Metelka, “Carbon paste electrodes in electroanalytical chemistry”, *Journal of the Serbian Chemical Society*, vol. 74, n° 10, p. 1021–1033, 2009, doi: 10.2298/JSC0910021V.
- [217] J. Muñoz e M. Baeza, “Customized Bio-functionalization of Nanocomposite Carbon Paste Electrodes for Electrochemical Sensing: A Mini Review”, *Electroanalysis*, vol. 29, n° 7, p. 1660–1669, jul. 2017, doi: 10.1002/elan.201700087.
- [218] I. Svancara, K. Kalcher, A. Walcarius, e K. Vytrás, *Electroanalysis with Carbon Paste Electrodes*. CRC Press, 2012. doi: 10.1201/b11478.
- [219] B. He e S. Yan, “Electrochemical Determination of Sulfonamide Based on Glassy Carbon Electrode Modified by Fe₃O₄/Functionalized Graphene”, *Int J Electrochem Sci*, vol. 12, n° 4, p. 3001–3011, abr. 2017, doi: 10.20964/2017.04.56.
- [220] E. Nossol e A. J. G. Zarbin, “Carbon paste electrodes made from novel carbonaceous materials: Preparation and electrochemical characterization”, *Electrochim Acta*, vol. 54, n° 2, p. 582–589, dez. 2008, doi: 10.1016/j.electacta.2008.07.035.
- [221] P. Tuzhi, L. Huiping, e W. Shuwen, “Selective extraction and voltammetric determination of gold at a chemically modified carbon paste electrode”, *Analyst*, vol. 118, n° 10, p. 1321, 1993, doi: 10.1039/an9931801321.
- [222] F. Karimi, A. F. Shojaei, K. Tabatabaeian, e S. Shakeri, “CoFe₂O₄ nanoparticle/ionic liquid modified carbon paste electrode as an amplified sensor for epirubicin analysis as an anticancer drug”, *J Mol Liq*, vol. 242, p. 685–689, set. 2017, doi: 10.1016/j.molliq.2017.07.067.
- [223] Z. Amani-Beni e A. Nezamzadeh-Ejhieh, “A novel non-enzymatic glucose sensor based on the modification of carbon paste electrode with CuO nanoflower: Designing the experiments by response surface methodology (RSM)”, *J Colloid Interface Sci*, vol. 504, p. 186–196, out. 2017, doi: 10.1016/j.jcis.2017.05.049.

- [224] J. Peng, Y. Feng, X.-X. Han, e Z.-N. Gao, “Simultaneous determination of bisphenol A and hydroquinone using a poly(melamine) coated graphene doped carbon paste electrode”, *Microchimica Acta*, vol. 183, n° 7, p. 2289–2296, jul. 2016, doi: 10.1007/s00604-016-1865-9.
- [225] Y. Tepeli, B. Demir, S. Timur, e U. Anik, “An electrochemical cytosensor based on a PAMAM modified glassy carbon paste electrode”, *RSC Adv*, vol. 5, n° 66, p. 53973–53978, 2015, doi: 10.1039/C5RA07893H.
- [226] H. Ibrahim e Y. Temerk, “Novel sensor for sensitive electrochemical determination of luteolin based on In₂O₃ nanoparticles modified glassy carbon paste electrode”, *Sens Actuators B Chem*, vol. 206, p. 744–752, jan. 2015, doi: 10.1016/j.snb.2014.09.011.
- [227] P. K. Kalambate, C. R. Rawool, S. P. Karna, e A. K. Srivastava, “Highly sensitive and selective determination of methylergometrine maleate using carbon nanofibers/silver nanoparticles composite modified carbon paste electrode”, *Materials Science and Engineering: C*, vol. 69, p. 453–461, dez. 2016, doi: 10.1016/j.msec.2016.06.077.
- [228] L. Ahmadpour-Mobarakeh e A. Nezamzadeh-Ejhieh, “A zeolite modified carbon paste electrode as useful sensor for voltammetric determination of acetaminophen”, *Materials Science and Engineering: C*, vol. 49, p. 493–499, abr. 2015, doi: 10.1016/j.msec.2015.01.028.
- [229] M. Amatongchai, W. Sroysee, S. Chairam, e D. Nacapricha, “Amperometric flow injection analysis of glucose using immobilized glucose oxidase on nano-composite carbon nanotubes-platinum nanoparticles carbon paste electrode”, *Talanta*, vol. 166, p. 420–427, maio 2017, doi: 10.1016/j.talanta.2015.11.072.
- [230] Y. EL Bouabi, A. Farahi, N. Labjar, S. El Hajjaji, M. Bakasse, e M. A. El Mhammedi, “Square wave voltammetric determination of paracetamol at chitosan modified carbon paste electrode: Application in natural water samples, commercial tablets and human urines”, *Materials Science and Engineering: C*, vol. 58, p. 70–77, jan. 2016, doi: 10.1016/j.msec.2015.08.014.
- [231] M. Saadat e A. Nezamzadeh-Ejhieh, “Clinoptilolite nanoparticles containing HDTMA and Arsenazo III as a sensitive carbon paste electrode modifier for indirect voltammetric measurement of Cesium ions”, *Electrochim Acta*, vol. 217, p. 163–170, nov. 2016, doi: 10.1016/j.electacta.2016.09.084.
- [232] M. P. Kingsley, P. K. Kalambate, e A. K. Srivastava, “Simultaneous determination of ciprofloxacin and paracetamol by adsorptive stripping voltammetry using copper zinc ferrite nanoparticles modified carbon paste electrode”, *RSC Adv*, vol. 6, n° 18, p. 15101–15111, 2016, doi: 10.1039/C5RA19861E.
- [233] R. Metelka, K. Vytrás, e A. Bobrowski, “Effect of the modification of mercuric oxide on the properties of mercury films at HgO-modified carbon paste electrodes”, *Journal of Solid State Electrochemistry*, vol. 4, n° 6, p. 348–352, jul. 2000, doi: 10.1007/s100080000133.
- [234] I. Švancara, M. Hvizdalová, K. Vytrás, K. Kalcher, e R. Novotný, “A microscopic study on carbon paste electrodes”, *Electroanalysis*, vol. 8, n° 1, p. 61–65, jan. 1996, doi: 10.1002/elan.1140080113.

- [235] J. Wang, T. Martinez, D. R. Yaniv, e L. McCormick, “Characterization of the microdistribution of conductive and insulating regions of carbon paste electrodes with scanning tunneling microscopy”, *J Electroanal Chem Interfacial Electrochem*, vol. 286, n° 1–2, p. 265–272, jun. 1990, doi: 10.1016/0022-0728(90)85079-K.
- [236] Jorgen. Lindquist, “Carbon paste electrode with a wide anodic potential range”, *Anal Chem*, vol. 45, n° 6, p. 1006–1008, maio 1973, doi: 10.1021/ac60328a019.
- [237] Theodore. Kuwana e W. G. French, “Electrooxidation or Reduction of Organic Compounds into Aqueous Solutions Using Carbon Paste Electrode.”, *Anal Chem*, vol. 36, n° 1, p. 241–242, jan. 1964, doi: 10.1021/ac60207a006.
- [238] K. Ravichandran e R. P. Baldwin, “Chemically modified carbon paste electrodes”, *J Electroanal Chem Interfacial Electrochem*, vol. 126, n° 1–3, p. 293–300, set. 1981, doi: 10.1016/S0022-0728(81)80438-X.
- [239] M. A. Kurian, P. Gissen, M. Smith, S. J. Heales, e P. T. Clayton, “The monoamine neurotransmitter disorders: an expanding range of neurological syndromes”, *Lancet Neurol*, vol. 10, n° 8, p. 721–733, ago. 2011, doi: 10.1016/S1474-4422(11)70141-7.
- [240] S. G. Amara e M. J. Kuhar, “Neurotransmitter Transporters: Recent Progress”, *Annu Rev Neurosci*, vol. 16, n° 1, p. 73–93, mar. 1993, doi: 10.1146/annurev.ne.16.030193.000445.
- [241] S. Castro, R. Mortimer, M. De Oliveira, e N. Stradiotto, “Electrooxidation and Determination of Dopamine Using a Nafion®-Cobalt Hexacyanoferrate Film Modified Electrode”, *Sensors*, vol. 8, n° 3, p. 1950–1959, mar. 2008, doi: 10.3390/s8031950.
- [242] S.-A. Leau, C. Lete, e S. Lupu, “Nanocomposite Materials based on Metal Nanoparticles for the Electrochemical Sensing of Neurotransmitters”, *Chemosensors*, vol. 11, n° 3, p. 179, mar. 2023, doi: 10.3390/chemosensors11030179.
- [243] M. O. Klein, D. S. Battagello, A. R. Cardoso, D. N. Hauser, J. C. Bittencourt, e R. G. Correa, “Dopamine: Functions, Signaling, and Association with Neurological Diseases”, *Cell Mol Neurobiol*, vol. 39, n° 1, p. 31–59, jan. 2019, doi: 10.1007/s10571-018-0632-3.
- [244] S. C. Daubner, T. Le, e S. Wang, “Tyrosine hydroxylase and regulation of dopamine synthesis”, *Arch Biochem Biophys*, vol. 508, n° 1, p. 1–12, abr. 2011, doi: 10.1016/j.abb.2010.12.017.
- [245] Y. Su, S. Bian, e M. Sawan, “Real-time *in vivo* detection techniques for neurotransmitters: a review”, *Analyst*, vol. 145, n° 19, p. 6193–6210, 2020, doi: 10.1039/D0AN01175D.
- [246] A. Thamilselvan, P. Manivel, V. Rajagopal, N. Nesakumar, e V. Suryanarayanan, “Improved electrocatalytic activity of Au@Fe₃O₄ magnetic nanoparticles for sensitive dopamine detection”, *Colloids Surf B Biointerfaces*, vol. 180, p. 1–8, ago. 2019, doi: 10.1016/j.colsurfb.2019.04.034.
- [247] G. Di Chiara *et al.*, “Dopamine and drug addiction: the nucleus accumbens shell connection”, *Neuropharmacology*, vol. 47, p. 227–241, jan. 2004, doi: 10.1016/j.neuropharm.2004.06.032.

- [248] H. Juárez Olguín, D. Calderón Guzmán, E. Hernández García, e G. Barragán Mejía, “The Role of Dopamine and Its Dysfunction as a Consequence of Oxidative Stress”, *Oxid Med Cell Longev*, vol. 2016, p. 1–13, 2016, doi: 10.1155/2016/9730467.
- [249] E. Palecek, “Past, present and future of nucleic acids electrochemistry”, *Talanta*, vol. 56, n° 5, p. 809–819, abr. 2002, doi: 10.1016/S0039-9140(01)00649-X.
- [250] N. Boes e H. Züchner, “Electrochemical methods for studying diffusion, permeation and solubility of hydrogen in metals”, *Journal of the Less Common Metals*, vol. 49, p. 223–240, set. 1976, doi: 10.1016/0022-5088(76)90037-0.
- [251] Y. Liu, J. Huang, H. Hou, e T. You, “Simultaneous determination of dopamine, ascorbic acid and uric acid with electrospun carbon nanofibers modified electrode”, *Electrochem commun*, vol. 10, n° 10, p. 1431–1434, out. 2008, doi: 10.1016/j.elecom.2008.07.020.
- [252] K. Vuorensola, H. Sirén, e U. Karjalainen, “Determination of dopamine and methoxycatecholamines in patient urine by liquid chromatography with electrochemical detection and by capillary electrophoresis coupled with spectrophotometry and mass spectrometry”, *Journal of Chromatography B*, vol. 788, n° 2, p. 277–289, maio 2003, doi: 10.1016/S1570-0232(02)01037-1.
- [253] V. Carrera, E. Sabater, E. Vilanova, e M. A. Sogorb, “A simple and rapid HPLC–MS method for the simultaneous determination of epinephrine, norepinephrine, dopamine and 5-hydroxytryptamine: Application to the secretion of bovine chromaffin cell cultures”, *Journal of Chromatography B*, vol. 847, n° 2, p. 88–94, mar. 2007, doi: 10.1016/j.jchromb.2006.09.032.
- [254] Y. Wang, H. Xu, J. Zhang, e G. Li, “Electrochemical Sensors for Clinic Analysis”, *Sensors*, vol. 8, n° 4, p. 2043–2081, mar. 2008, doi: 10.3390/s8042043.
- [255] L. Yang, D. Liu, J. Huang, e T. You, “Simultaneous determination of dopamine, ascorbic acid and uric acid at electrochemically reduced graphene oxide modified electrode”, *Sens Actuators B Chem*, vol. 193, p. 166–172, mar. 2014, doi: 10.1016/j.snb.2013.11.104.
- [256] A. A. Ensafi, M. Taei, e T. Khayamian, “A differential pulse voltammetric method for simultaneous determination of ascorbic acid, dopamine, and uric acid using poly (3-(5-chloro-2-hydroxyphenylazo)-4,5-dihydroxynaphthalene-2,7-disulfonic acid) film modified glassy carbon electrode”, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 633, n° 1, p. 212–220, ago. 2009, doi: 10.1016/j.jelechem.2009.06.001.
- [257] A. T. Hubbard *et al.*, “Electrochemical processes at well-defined surfaces”, *J Electroanal Chem Interfacial Electrochem*, vol. 168, n° 1–2, p. 43–66, maio 1984, doi: 10.1016/0368-1874(84)87089-6.
- [258] W. Cai, T. Lai, H. Du, e J. Ye, “Electrochemical determination of ascorbic acid, dopamine and uric acid based on an exfoliated graphite paper electrode: A high performance flexible sensor”, *Sens Actuators B Chem*, vol. 193, p. 492–500, mar. 2014, doi: 10.1016/j.snb.2013.12.004.
- [259] A. Pandikumar *et al.*, “Graphene and its nanocomposite material based electrochemical sensor platform for dopamine”, *RSC Adv.*, vol. 4, n° 108, p. 63296–63323, 2014, doi: 10.1039/C4RA13777A.

- [260] H. Tang, P. Lin, H. L. W. Chan, e F. Yan, “Highly sensitive dopamine biosensors based on organic electrochemical transistors”, *Biosens Bioelectron*, vol. 26, n° 11, p. 4559–4563, jul. 2011, doi: 10.1016/j.bios.2011.05.025.
- [261] R. R. Poolakkandy e M. M. Menamparambath, “Transition metal oxide based non-enzymatic electrochemical sensors: An arising approach for the meticulous detection of neurotransmitter biomarkers”, *Electrochemical Science Advances*, vol. 1, n° 2, maio 2021, doi: 10.1002/elsa.202000024.
- [262] A. K. Keyan *et al.*, “Highly sensitive and selective electrochemical detection of dopamine based on CuCrO₂-TiO₂ composite decorated screen-printed modified electrode”, *Microchemical Journal*, vol. 160, p. 105694, jan. 2021, doi: 10.1016/j.microc.2020.105694.
- [263] G. T. S. How, A. Pandikumar, H. N. Ming, e L. H. Ngee, “Highly exposed {001} facets of titanium dioxide modified with reduced graphene oxide for dopamine sensing”, *Sci Rep*, vol. 4, n° 1, p. 5044, maio 2014, doi: 10.1038/srep05044.
- [264] S. Jahani e H. Beitollahi, “Selective Detection of Dopamine in the Presence of Uric Acid Using NiO Nanoparticles Decorated on Graphene Nanosheets Modified Screen-printed Electrodes”, *Electroanalysis*, vol. 28, n° 9, p. 2022–2028, set. 2016, doi: 10.1002/elan.201501136.
- [265] Q. Li *et al.*, “Morphology-dependent MnO₂/nitrogen-doped graphene nanocomposites for simultaneous detection of trace dopamine and uric acid”, *Materials Science and Engineering: C*, vol. 109, p. 110615, abr. 2020, doi: 10.1016/j.msec.2019.110615.
- [266] L.-P. Mei *et al.*, “A glassy carbon electrode modified with porous Cu₂O nanospheres on reduced graphene oxide support for simultaneous sensing of uric acid and dopamine with high selectivity over ascorbic acid”, *Microchimica Acta*, vol. 183, n° 6, p. 2039–2046, jun. 2016, doi: 10.1007/s00604-016-1845-0.
- [267] Q. He, J. Liu, X. Liu, G. Li, P. Deng, e J. Liang, “Preparation of Cu₂O-Reduced Graphene Nanocomposite Modified Electrodes towards Ultrasensitive Dopamine Detection”, *Sensors*, vol. 18, n° 2, p. 199, jan. 2018, doi: 10.3390/s18010199.
- [268] X. Zhang, Y.-C. Zhang, e L.-X. Ma, “One-pot facile fabrication of graphene-zinc oxide composite and its enhanced sensitivity for simultaneous electrochemical detection of ascorbic acid, dopamine and uric acid”, *Sens Actuators B Chem*, vol. 227, p. 488–496, maio 2016, doi: 10.1016/j.snb.2015.12.073.
- [269] M. Sajid, M. K. Nazal, M. Mansha, A. Alsharaa, S. M. S. Jillani, e C. Basheer, “Chemically modified electrodes for electrochemical detection of dopamine in the presence of uric acid and ascorbic acid: A review”, *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, vol. 76, p. 15–29, fev. 2016, doi: 10.1016/j.trac.2015.09.006.
- [270] D. Wu, Y. Li, Y. Zhang, P. Wang, Q. Wei, e B. Du, “Sensitive Electrochemical Sensor for Simultaneous Determination of Dopamine, Ascorbic Acid, and Uric Acid Enhanced by Amino-group Functionalized Mesoporous Fe₃O₄@Graphene Sheets”, *Electrochim Acta*, vol. 116, p. 244–249, jan. 2014, doi: 10.1016/j.electacta.2013.11.033.

- [271] E. Alipour, M. R. Majidi, A. Saadatirad, S. mahdi Golabi, e A. M. Alizadeh, “Simultaneous determination of dopamine and uric acid in biological samples on the pretreated pencil graphite electrode”, *Electrochim Acta*, vol. 91, p. 36–42, fev. 2013, doi: 10.1016/j.electacta.2012.12.079.
- [272] M. Chauhan, K. P. Reddy, C. S. Gopinath, e S. Deka, “Copper Cobalt Sulfide Nanosheets Realizing a Promising Electrocatalytic Oxygen Evolution Reaction”, *ACS Catal*, vol. 7, nº 9, p. 5871–5879, set. 2017, doi: 10.1021/acscatal.7b01831.
- [273] T. Shinagawa, A. T. Garcia-Esparza, e K. Takanabe, “Insight on Tafel slopes from a microkinetic analysis of aqueous electrocatalysis for energy conversion”, *Sci Rep*, vol. 5, nº 1, p. 13801, set. 2015, doi: 10.1038/srep13801.
- [274] M. Akbayrak e A. M. Önal, “Metal oxides supported cobalt nanoparticles: Active electrocatalysts for oxygen evolution reaction”, *Electrochim Acta*, vol. 393, p. 139053, out. 2021, doi: 10.1016/j.electacta.2021.139053.
- [275] S. Anantharaj *et al.*, “Precision and correctness in the evaluation of electrocatalytic water splitting: revisiting activity parameters with a critical assessment”, *Energy Environ Sci*, vol. 11, nº 4, p. 744–771, 2018, doi: 10.1039/C7EE03457A.
- [276] J. S. Sagu, D. Mehta, e K. G. U. Wijayantha, “Electrocatalytic activity of CoFe₂O₄ thin films prepared by AACVD towards the oxygen evolution reaction in alkaline media”, *Electrochem commun*, vol. 87, p. 1–4, fev. 2018, doi: 10.1016/j.elecom.2017.12.017.
- [277] Y. Wen, Z. Wei, C. Ma, X. Xing, Z. Li, e D. Luo, “MXene Boosted CoNi-ZIF-67 as Highly Efficient Electrocatalysts for Oxygen Evolution”, *Nanomaterials*, vol. 9, nº 5, p. 775, maio 2019, doi: 10.3390/nano9050775.
- [278] “Electrochemistry. Principles, methods and applications”, *Electrochim Acta*, vol. 39, nº 6, p. 853, abr. 1994, doi: 10.1016/0013-4686(94)80035-9.
- [279] S. Sun, X. Jin, B. Cong, X. Zhou, W. Hong, e G. Chen, “Construction of porous nanoscale NiO/NiCo₂O₄ heterostructure for highly enhanced electrocatalytic oxygen evolution activity”, *J Catal*, vol. 379, p. 1–9, nov. 2019, doi: 10.1016/j.jcat.2019.09.010.
- [280] L. A. de Carvalho, A. R. de Andrade, e P. R. Bueno, “Espectroscopia de impedância eletroquímica aplicada ao estudo das reações heterogêneas em ânodos dimensionalmente estáveis”, *Quim Nova*, vol. 29, nº 4, p. 796–804, jul. 2006, doi: 10.1590/S0100-40422006000400029.
- [281] G. L. Long e J. D. Winefordner, “Limit of detection. A closer look at the IUPAC definition”, *Anal Chem*, vol. 55, nº 7, p. 712A-724A, jun. 1983, doi: 10.1021/ac00258a001.
- [282] R. Ballerstadt *et al.*, “Affinity-Based Turbidity Sensor for Glucose Monitoring by Optical Coherence Tomography: Toward the Development of an Implantable Sensor”, *Anal Chem*, vol. 79, nº 18, p. 6965–6974, set. 2007, doi: 10.1021/ac0707434.
- [283] F. Mazzara *et al.*, “Electrochemical detection of uric acid and ascorbic acid using r-GO/NPs based sensors”, *Electrochim Acta*, vol. 388, p. 138652, ago. 2021, doi: 10.1016/j.electacta.2021.138652.

- [284] M. J. Román-Alpiste *et al.*, “Synthesis, XRD structures and properties of diaqua(iminodiacetato)copper(II), [Cu(IDA)(H₂O)₂], and aqua(benzimidazole)(iminodiacetato)copper(II), [Cu(IDA)(HBzIm)(H₂O)]”, *Polyhedron*, vol. 18, n° 25, p. 3341–3351, nov. 1999, doi: 10.1016/S0277-5387(99)00272-7.
- [285] M. Bagherzadeh, M. Amini, D. M. Boghaei, M. M. Najafpour, e V. McKee, “Synthesis, X-ray structure, characterization and catalytic activity of a polymeric manganese(II) complex with iminodiacetate”, *Appl Organomet Chem*, vol. 25, n° 7, p. 559–563, jul. 2011, doi: 10.1002/aoc.1802.
- [286] P. Cancino *et al.*, “Influence of the channel size of isostructural 3d–4f MOFs on the catalytic aerobic oxidation of cycloalkenes”, *New Journal of Chemistry*, vol. 43, n° 28, p. 11057–11064, 2019, doi: 10.1039/C9NJ02091H.
- [287] C. Rai, B. Narayana Moolya, e S. M. Dharmaparakash, “Iminodiacetic acid doped ferroelectric triglycine sulphate crystal: Crystal growth and characterization”, *Physica B Condens Matter*, vol. 406, n° 1, p. 1–7, jan. 2011, doi: 10.1016/j.physb.2010.08.051.
- [288] Kazuo. Nakamoto, Yuki Yoshi. Morimoto, e A. E. Martell, “**Infrared Spectra of Aqueous Solutions. III. Ethylenediaminetetraacetic Acid, N-Hydroxyethylethylenediaminetriacetic Acid and Diethylenetriaminepentaacetic Acid**”, *J Am Chem Soc*, vol. 85, n° 3, p. 309–313, fev. 1963, doi: 10.1021/ja00886a014.
- [289] A. Kumar, M. Kumar, P. Chandra Sati, M. K. Srivastava, S. Ghosh, e S. Kumar, “Structural, magnetic and optical properties of diluted magnetic semiconductor (DMS) phase of Ni modified CuO nanoparticles”, *Current Applied Physics*, vol. 32, p. 24–35, dez. 2021, doi: 10.1016/j.cap.2021.09.002.
- [290] R. Kayestha, Sumati, e K. Hajela, “ESR studies on the effect of ionic radii on displacement of Mn²⁺ bound to a soluble β -galactoside binding hepatic lectin”, *FEBS Lett*, vol. 368, n° 2, p. 285–288, jul. 1995, doi: 10.1016/0014-5793(95)00673-W.
- [291] R. Rahaman, M. Sharmin, e J. Podder, “Band gap tuning and p to n-type transition in Mn-doped CuO nanostructured thin films”, *Journal of Semiconductors*, vol. 43, n° 1, p. 012801, jan. 2022, doi: 10.1088/1674-4926/43/1/012801.
- [292] Y. Chen, H. Tan, X. Wu, Q. Sun, D. Wang, e Y. Wang, “Effect of Doping Ce Ions on Morphology and Photocatalytic Activity of CuO Nanostructures”, *Crystal Research and Technology*, vol. 54, n° 9, p. 1900033, set. 2019, doi: 10.1002/crat.201900033.
- [293] N. Kikuchi e K. Tonooka, “Electrical and structural properties of Ni-doped Cu₂O films prepared by pulsed laser deposition”, *Thin Solid Films*, vol. 486, n° 1–2, p. 33–37, ago. 2005, doi: 10.1016/j.tsf.2004.12.044.
- [294] S. Zhang *et al.*, “CuO/Cu₂O porous composites: shape and composition controllable fabrication inherited from metal organic frameworks and further application in CO oxidation”, *J Mater Chem A Mater*, vol. 3, n° 10, p. 5294–5298, 2015, doi: 10.1039/C5TA00249D.
- [295] F. Du, G.-H. Cui, B.-L. Yang, D.-S. Zhang, R.-F. Song, e Z.-X. Li, “Ingenious design of one mixed-valence dual-net copper metal-organic framework for deriving Cu₂O/CuO

- heterojunction with highly electrocatalytic performances from NO_3^- to NH_3 ", *J Power Sources*, vol. 543, p. 231832, set. 2022, doi: 10.1016/j.jpowsour.2022.231832.
- [296] Y. Yang *et al.*, "A facile synthesis for porous CuO/Cu₂O composites derived from MOFs and their superior catalytic performance for CO oxidation", *Inorg Chem Commun*, vol. 86, p. 74–77, dez. 2017, doi: 10.1016/j.inoche.2017.09.027.
- [297] Q. Wang, H. Xu, W. Huang, Z. Pan, e H. Zhou, "Metal organic frameworks-assisted fabrication of CuO/Cu₂O for enhanced selective catalytic reduction of NO_x by NH₃ at low temperatures", *J Hazard Mater*, vol. 364, p. 499–508, fev. 2019, doi: 10.1016/j.jhazmat.2018.10.067.
- [298] G. P. Singh, K. J. Singh, J. Singh, R. K. Jain, B. Singh, e R. C. Singh, "Investigation of structural, optical and antibacterial properties of pure and Ni-doped CuO nanostructures", *The European Physical Journal Plus*, vol. 137, n° 8, p. 959, ago. 2022, doi: 10.1140/epjp/s13360-022-03157-w.
- [299] N. M. Basith, J. J. Vijaya, L. J. Kennedy, e M. Bououdina, "Structural, morphological, optical, and magnetic properties of Ni-doped CuO nanostructures prepared by a rapid microwave combustion method", *Mater Sci Semicond Process*, vol. 17, p. 110–118, jan. 2014, doi: 10.1016/j.mssp.2013.09.013.
- [300] L. Arun, C. Karthikeyan, D. Philip, D. Dhayanithi, N. V. Giridharan, e C. Unni, "Influence of transition metal ion Ni²⁺ on optical, electrical, magnetic and antibacterial properties of phyto-synthesized CuO nanostructure", *Opt Quantum Electron*, vol. 50, n° 12, p. 414, dez. 2018, doi: 10.1007/s11082-018-1684-9.
- [301] J. Tang *et al.*, "Insight into radical-nonradical coupling activation pathways of peroxymonosulfate by Cu_xO for antibiotics degradation", *Chemosphere*, vol. 318, p. 137970, mar. 2023, doi: 10.1016/j.chemosphere.2023.137970.
- [302] N. K. Gupta, J. Bae, e K. S. Kim, "From MOF-199 Microrods to CuO Nanoparticles for Room-Temperature Desulfurization: Regeneration and Repurposing Spent Adsorbents as Sustainable Approaches", *ACS Omega*, vol. 6, n° 39, p. 25631–25641, out. 2021, doi: 10.1021/acsomega.1c03712.
- [303] M. S. Alhumaimess, A. A. Essawy, M. M. Kamel, I. H. Alsohaimi, e H. M. A. Hassan, "Biogenic-Mediated Synthesis of Mesoporous Cu₂O/CuO Nano-Architectures of Superior Catalytic Reductive towards Nitroaromatics", *Nanomaterials*, vol. 10, n° 4, p. 781, abr. 2020, doi: 10.3390/nano10040781.
- [304] B. Lefez, R. Souchet, K. Kartouni, e M. Lenglet, "Infrared reflection study of CuO in thin oxide films", *Thin Solid Films*, vol. 268, n° 1–2, p. 45–48, nov. 1995, doi: 10.1016/0040-6090(95)06872-4.
- [305] M. Shafiey Dehaj e M. Zamani Mohiabadi, "Experimental study of water-based CuO nanofluid flow in heat pipe solar collector", *J Therm Anal Calorim*, vol. 137, n° 6, p. 2061–2072, set. 2019, doi: 10.1007/s10973-019-08046-6.
- [306] A. Sahai, N. Goswami, M. Mishra, e G. Gupta, "Structural, vibrational and electronic properties of CuO nanoparticles synthesized via exploding wire technique", *Ceram Int*, vol. 44, n° 2, p. 2478–2484, fev. 2018, doi: 10.1016/j.ceramint.2017.10.224.

- [307] P. Vinothkumar, C. Manoharan, B. Shanmugapriya, e M. Bououdina, “Effect of reaction time on structural, morphological, optical and photocatalytic properties of copper oxide (CuO) nanostructures”, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, vol. 30, n° 6, p. 6249–6262, mar. 2019, doi: 10.1007/s10854-019-00928-7.
- [308] N. Benhadria *et al.*, “Catalytic Reduction of Methylene Blue Dye by Copper Oxide Nanoparticles”, *J Clust Sci*, vol. 33, n° 1, p. 249–260, jan. 2022, doi: 10.1007/s10876-020-01950-0.
- [309] A. Chauhan *et al.*, “Structural and optical properties of copper oxide nanoparticles: A study of variation in structure and antibiotic activity”, *J Mater Res*, vol. 36, n° 7, p. 1496–1509, abr. 2021, doi: 10.1557/s43578-021-00193-7.
- [310] E. F. Abo Zeid *et al.*, “Mixed oxides CuO-NiO fabricated for selective detection of 2-Aminophenol by electrochemical approach”, *Journal of Materials Research and Technology*, vol. 9, n° 2, p. 1457–1467, mar. 2020, doi: 10.1016/j.jmrt.2019.11.071.
- [311] B. Y. Hashem, A. A. Alswat, S. L. Ali, N. A. Al-Odaini, e F. T. Alshorifi, “Facile Synthesis of NiO–CuO/Activated Carbon Nanocomposites for Use in the Removal of Lead and Cadmium Ions from Water”, *ACS Omega*, vol. 7, n° 50, p. 47183–47191, dez. 2022, doi: 10.1021/acsomega.2c06352.
- [312] L. M. Dwivedi, N. Shukla, K. Baranwal, S. Gupta, S. Siddique, e V. Singh, “Gum Acacia Modified Ni Doped CuO Nanoparticles: An Excellent Antibacterial Material”, *J Clust Sci*, vol. 32, n° 1, p. 209–219, jan. 2021, doi: 10.1007/s10876-020-01779-7.
- [313] R. N. Mariammal, K. Ramachandran, G. Kalaiselvan, S. Arumugam, B. Renganathan, e D. Sastikumar, “Effect of magnetism on the ethanol sensitivity of undoped and Mn-doped CuO nanoflakes”, *Appl Surf Sci*, vol. 270, p. 545–552, abr. 2013, doi: 10.1016/j.apsusc.2013.01.084.
- [314] K. Borgohain, J. B. Singh, M. V. Rama Rao, T. Shripathi, e S. Mahamuni, “Quantum size effects in CuO nanoparticles”, *Phys Rev B*, vol. 61, n° 16, p. 11093–11096, abr. 2000, doi: 10.1103/PhysRevB.61.11093.
- [315] K. Lakshmi, K. Kadirvelu, e P. S. Mohan, “Catalytic Reduction of Hazardous Compound (Triethylphosphate) Using Ni Doped CuO Nanoparticles”, *Def Life Sci J*, vol. 2, n° 4, p. 458, nov. 2017, doi: 10.14429/dlsj.2.12279.
- [316] C. THANGAMANI, M. PONNAR, P. PRIYADHARSHINI, P. MONISHA, S. S. GOMATHI, e K. PUSHPANATHAN, “MAGNETIC BEHAVIOR OF Ni-DOPED CuO NANOPARTICLES SYNTHESIZED BY MICROWAVE IRRADIATION METHOD”, *Surface Review and Letters*, vol. 26, n° 05, p. 1850184, jun. 2019, doi: 10.1142/S0218625X18501846.
- [317] M. Chandrasekar *et al.*, “Synthesis and characterization studies of pure and Ni doped CuO nanoparticles by hydrothermal method”, *J King Saud Univ Sci*, vol. 34, n° 3, p. 101831, abr. 2022, doi: 10.1016/j.jksus.2022.101831.
- [318] S. Rehman, A. Mumtaz, e S. K. Hasanain, “Size effects on the magnetic and optical properties of CuO nanoparticles”, *Journal of Nanoparticle Research*, vol. 13, n° 6, p. 2497–2507, jun. 2011, doi: 10.1007/s11051-010-0143-8.

- [319] K. Poovendran, K. S. J. Wilson, M. S. Revathy, A. Ayeshamariam, e K. Kaviyarasu, “Functionalization effect of HAp with copper (Cu) having excellent dielectric applications”, *Surfaces and Interfaces*, vol. 19, p. 100474, jun. 2020, doi: 10.1016/j.surfin.2020.100474.
- [320] R. Jeyaram, A. Elango, T. Siva, A. Ayeshamariam, e K. Kaviyarasu, “Corrosion protection of silane based coatings on mild steel in an aggressive chloride ion environment”, *Surfaces and Interfaces*, vol. 18, p. 100423, mar. 2020, doi: 10.1016/j.surfin.2019.100423.
- [321] R. Senthil, G. Vijayaragavan, A. Ayeshamariam, e K. Kaviyarasu, “Nonlinear optical properties of single crystal of L-OOMHCL incorporation with Glycine Oxalic Acid (GOA) with high chemical stability for optoelectronic applications”, *Surfaces and Interfaces*, vol. 18, p. 100417, mar. 2020, doi: 10.1016/j.surfin.2019.100417.
- [322] Anu, N. Thakur, K. Kumar, e K. K. Sharma, “Application of Co-doped copper oxide nanoparticles against different multidrug resistance bacteria”, *Inorganic and Nano-Metal Chemistry*, vol. 50, n° 10, p. 933–943, out. 2020, doi: 10.1080/24701556.2020.1728554.
- [323] M. Faisal, S. B. Khan, M. M. Rahman, A. Jamal, e A. Umar, “Ethanol chemi-sensor: Evaluation of structural, optical and sensing properties of CuO nanosheets”, *Mater Lett*, vol. 65, n° 9, p. 1400–1403, maio 2011, doi: 10.1016/j.matlet.2011.02.013.
- [324] J. Irwin, “RAMAN SCATTERING FROM CUPRIC OXIDE”, 1989.
- [325] O. Prakash *et al.*, “Surface-enhanced Raman scattering characteristics of CuO : Mn/Ag heterojunction probed by methyl orange: effect of Mn ²⁺ doping”, *Journal of Raman Spectroscopy*, vol. 47, n° 7, p. 813–818, jul. 2016, doi: 10.1002/jrs.4904.
- [326] L. Debbichi, M. C. Marco de Lucas, J. F. Pierson, e P. Krüger, “Vibrational Properties of CuO and Cu₄O₃ from First-Principles Calculations, and Raman and Infrared Spectroscopy”, *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 116, n° 18, p. 10232–10237, maio 2012, doi: 10.1021/jp303096m.
- [327] Y. M. Hu *et al.*, “Defects-curved bipolar resistive switching and magnetism in Cu_xO films”, *Appl Surf Sci*, vol. 601, nov. 2022, doi: 10.1016/j.apsusc.2022.154215.
- [328] M. P. Kumar, G. Murugadoss, e M. R. Kumar, “Synthesis and characterization of CuO–NiO nanocomposite: highly active electrocatalyst for oxygen evolution reaction application”, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, vol. 31, n° 14, p. 11286–11294, jul. 2020, doi: 10.1007/s10854-020-03677-0.
- [329] D. L. A. de Faria e F. N. Lopes, “Heated goethite and natural hematite: Can Raman spectroscopy be used to differentiate them?”, *Vib Spectrosc*, vol. 45, n° 2, p. 117–121, nov. 2007, doi: 10.1016/j.vibspec.2007.07.003.
- [330] D. L. A. de Faria, S. Venâncio Silva, e M. T. de Oliveira, “Raman microspectroscopy of some iron oxides and oxyhydroxides”, *Journal of Raman Spectroscopy*, vol. 28, n° 11, p. 873–878, nov. 1997, doi: 10.1002/(SICI)1097-4555(199711)28:11<873::AID-JRS177>3.0.CO;2-B.
- [331] M. A. J. Kouhbanani *et al.*, “The inhibitory role of synthesized Nickel oxide nanoparticles against Hep-G2, MCF-7, and HT-29 cell lines: the inhibitory role of NiO

- NPs against Hep-G2, MCF-7, and HT-29 cell lines”, *Green Chem Lett Rev*, vol. 14, n° 3, p. 444–454, jul. 2021, doi: 10.1080/17518253.2021.1939435.
- [332] R. Liaqat *et al.*, “Fabrication of Metal (Cu and Cr) Incorporated Nickel Oxide Films for Electrochemical Oxidation of Methanol”, *Crystals (Basel)*, vol. 11, n° 11, p. 1398, nov. 2021, doi: 10.3390/cryst11111398.
- [333] S. K. Kuanr, S. Nayak, e K. Suresh Babu, “Ni dependent structural, optical and electrical properties of CuO nanostructures”, *Mater Sci Semicond Process*, vol. 71, p. 268–274, nov. 2017, doi: 10.1016/j.mssp.2017.08.012.
- [334] S. Nithya, R. Sharan, M. Roy, H. H. Kim, T. Ishihara, e A. Dutta, “Ni doping in CuO: A highly sensitive electrode for sensing ammonia in ppm level using lanthanum gallate based electrolyte”, *Mater Res Bull*, vol. 118, p. 110478, out. 2019, doi: 10.1016/j.materresbull.2019.05.003.
- [335] B. K. Meyer *et al.*, “Binary copper oxide semiconductors: From materials towards devices”, *physica status solidi (b)*, vol. 249, n° 8, p. 1487–1509, ago. 2012, doi: 10.1002/pssb.201248128.
- [336] A. Sahai, N. Goswami, S. D. Kaushik, e S. Tripathi, “Cu/Cu₂O/CuO nanoparticles: Novel synthesis by exploding wire technique and extensive characterization”, *Appl Surf Sci*, vol. 390, p. 974–983, dez. 2016, doi: 10.1016/j.apsusc.2016.09.005.
- [337] P. Poizot, S. Laruelle, S. Grugeon, L. Dupont, e J.-M. Tarascon, “Nano-sized transition-metal oxides as negative-electrode materials for lithium-ion batteries”, *Nature*, vol. 407, n° 6803, p. 496–499, set. 2000, doi: 10.1038/35035045.
- [338] V. R. Katti *et al.*, “Mechanism of drifts in H₂S sensing properties of SnO₂:CuO composite thin film sensors prepared by thermal evaporation”, *Sens Actuators B Chem*, vol. 96, n° 1–2, p. 245–252, nov. 2003, doi: 10.1016/S0925-4005(03)00532-X.
- [339] S. Panimalar *et al.*, “Studies of MnO₂/g-C₃N₄ hetrostructure efficient of visible light photocatalyst for pollutants degradation by sol-gel technique”, *Surfaces and Interfaces*, vol. 20, p. 100512, set. 2020, doi: 10.1016/j.surfin.2020.100512.
- [340] Anu, N. Thakur, K. Kumar, e K. K. Sharma, “Application of Co-doped copper oxide nanoparticles against different multidrug resistance bacteria”, *Inorganic and Nano-Metal Chemistry*, vol. 50, n° 10, p. 933–943, out. 2020, doi: 10.1080/24701556.2020.1728554.
- [341] J. Xia *et al.*, “Microwave-assisted synthesis of flower-like and leaf-like CuO nanostructures via room-temperature ionic liquids”, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 70, n° 11, p. 1461–1464, nov. 2009, doi: 10.1016/j.jpcs.2009.08.006.
- [342] P. S. Vindhya e V. T. Kavitha, “A comprehensive study on photocatalytic, antimicrobial, antioxidant and cytotoxicity effects of biosynthesized pure and Ni doped CuO nanoparticles”, *Inorg Chem Commun*, vol. 150, p. 110472, abr. 2023, doi: 10.1016/j.inoche.2023.110472.
- [343] J. Uddin, M. Sharmin, M. N. Hasan, e J. Podder, “Influence of Ni doping on the morphological, structural, optical and electrical properties of CuO thin films deposited via a spray pyrolysis”, *Opt Mater (Amst)*, vol. 119, p. 111388, set. 2021, doi: 10.1016/j.optmat.2021.111388.

- [344] H. Khmissi, A. M. El Sayed, e M. Shaban, “Structural, morphological, optical properties and wettability of spin-coated copper oxide; influences of film thickness, Ni, and (La, Ni) co-doping”, *J Mater Sci*, vol. 51, n° 12, p. 5924–5938, jun. 2016, doi: 10.1007/s10853-016-9894-7.
- [345] W. Yin *et al.*, “High Responsivity and External Quantum Efficiency Photodetectors Based on Solution-Processed Ni-Doped CuO Films”, *ACS Appl Mater Interfaces*, vol. 12, n° 10, p. 11797–11805, mar. 2020, doi: 10.1021/acsami.9b18663.
- [346] J. Oh, H. Ryu, W.-J. Lee, e J.-S. Bae, “Improved photostability of a CuO photoelectrode with Ni-doped seed layer”, *Ceram Int*, vol. 44, n° 1, p. 89–95, jan. 2018, doi: 10.1016/j.ceramint.2017.09.129.
- [347] S. Al-Amri *et al.*, “Ni Doped CuO Nanoparticles: Structural and Optical Characterizations”, *Curr Nanosci*, vol. 11, n° 2, p. 191–197, fev. 2015, doi: 10.2174/1573413710666141024212856.
- [348] S. P. Kamble e V. D. Mote, “Optical and room-temperature ferromagnetic properties of Ni-doped CuO nanocrystals prepared via auto-combustion method”, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, vol. 32, n° 5, p. 5309–5315, mar. 2021, doi: 10.1007/s10854-020-05106-8.
- [349] P. S. Patil e L. D. Kadam, “Preparation and characterization of spray pyrolyzed nickel oxide (NiO) thin films”, *Appl Surf Sci*, vol. 199, n° 1–4, p. 211–221, out. 2002, doi: 10.1016/S0169-4332(02)00839-5.
- [350] R. Aydın, A. Akkaya, e B. Şahin, “Light-weight and flexible Ni-doped CuO (Ni:CuO) thin films grown using the cost-effective SILAR method for future technological requests”, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, vol. 33, n° 30, p. 23806–23820, out. 2022, doi: 10.1007/s10854-022-09139-z.
- [351] K. Krishnamoorthy, V. Sudha, S. M. Senthil Kumar, e R. Thangamuthu, “Simultaneous determination of dopamine and uric acid using copper oxide nano-rice modified electrode”, *J Alloys Compd*, vol. 748, p. 338–347, jun. 2018, doi: 10.1016/j.jallcom.2018.03.118.
- [352] M. Parthibavarman, V. Sharmila, P. Sathishkumar, e S. A. Gaikwad, “A Rapid One-Pot Synthesis of CuO Rice-Like Nanostructure and Its Structural, Optical and Electrochemical Performance”, *J Electron Mater*, vol. 47, n° 9, p. 5443–5451, set. 2018, doi: 10.1007/s11664-018-6435-y.
- [353] S. Rajasekaran *et al.*, “Synthesis and Characterization of Undoped and Mn-Doped Copper Oxide Nanoparticles”, *Macromol Symp*, vol. 400, n° 1, p. 2100122, dez. 2021, doi: 10.1002/masy.202100122.
- [354] G. Li, L. Anderson, Y. Chen, M. Pan, e P. Y. Abel Chuang, “New insights into evaluating catalyst activity and stability for oxygen evolution reactions in alkaline media”, *Sustain Energy Fuels*, vol. 2, n° 1, p. 237–251, 2018, doi: 10.1039/c7se00337d.
- [355] Y. Matsumoto e E. Sato, “Electrocatalytic properties of transition metal oxides for oxygen evolution reaction”, *Mater Chem Phys*, vol. 14, n° 5, p. 397–426, maio 1986, doi: 10.1016/0254-0584(86)90045-3.

- [356] M. A. Khan, N. Nayan, S. Shadiullah, M. K. Ahmad, e C. F. Soon, “Surface Study of CuO Nanopetals by Advanced Nanocharacterization Techniques with Enhanced Optical and Catalytic Properties”, *Nanomaterials*, vol. 10, n° 7, p. 1298, jul. 2020, doi: 10.3390/nano10071298.
- [357] P. S. Menon *et al.*, “Structural, Third Order Nonlinear and magnetic properties of pristine and Ni-doped CuO nanoparticles: Diluted magnetic semiconductors”, *Colloids Surf A Physicochem Eng Asp*, vol. 650, p. 129582, out. 2022, doi: 10.1016/j.colsurfa.2022.129582.
- [358] M. Iqbal *et al.*, “Influence of Mn-doping on the photocatalytic and solar cell efficiency of CuO nanowires”, *Inorg Chem Commun*, vol. 76, p. 71–76, fev. 2017, doi: 10.1016/j.inoche.2016.11.023.
- [359] S. Bhuvaneshwari e N. Gopalakrishnan, “Enhanced ammonia sensing characteristics of Cr doped CuO nanoboats”, *J Alloys Compd*, vol. 654, p. 202–208, jan. 2016, doi: 10.1016/j.jallcom.2015.09.046.
- [360] F. Ijaz, S. Shahid, S. A. Khan, W. Ahmad, e S. Zaman, “Green synthesis of copper oxide nanoparticles using <i>Abutilon indicum</i> leaf extract: Antimicrobial, antioxidant and photocatalytic dye degradation activitie”, *Tropical Journal of Pharmaceutical Research*, vol. 16, n° 4, p. 743, maio 2017, doi: 10.4314/tjpr.v16i4.2.
- [361] M. Yu, S. Zhou, Z. Wang, J. Zhao, e J. Qiu, “Boosting electrocatalytic oxygen evolution by synergistically coupling layered double hydroxide with MXene”, *Nano Energy*, vol. 44, p. 181–190, fev. 2018, doi: 10.1016/J.NANOEN.2017.12.003.
- [362] D. A. Stevens e J. R. Dahn, “Electrochemical Characterization of the Active Surface in Carbon-Supported Platinum Electrocatalysts for PEM Fuel Cells”, *J Electrochem Soc*, vol. 150, n° 6, p. A770, 2003, doi: 10.1149/1.1573195.
- [363] A. A. Lourenço *et al.*, “Metal-organic frameworks as template for synthesis of Mn³⁺/Mn⁴⁺ mixed valence manganese cobaltites electrocatalysts for oxygen evolution reaction”, *J Colloid Interface Sci*, vol. 582, p. 124–136, jan. 2021, doi: 10.1016/j.jcis.2020.08.041.
- [364] P. F. Smith *et al.*, “Coordination Geometry and Oxidation State Requirements of Corner-Sharing MnO₆ Octahedra for Water Oxidation Catalysis: An Investigation of Manganite (γ-MnOOH)”, *ACS Catal*, vol. 6, n° 3, p. 2089–2099, mar. 2016, doi: 10.1021/acscatal.6b00099.
- [365] C. C. L. McCrory, S. Jung, J. C. Peters, e T. F. Jaramillo, “Benchmarking heterogeneous electrocatalysts for the oxygen evolution reaction”, *J Am Chem Soc*, vol. 135, n° 45, p. 16977–16987, nov. 2013, doi: 10.1021/ja407115p.
- [366] K. Juodkazis, J. Juodkazytė, R. Vilkauskaitė, e V. Jasulaitienė, “Nickel surface anodic oxidation and electrocatalysis of oxygen evolution”, *Journal of Solid State Electrochemistry*, vol. 12, n° 11, p. 1469–1479, nov. 2008, doi: 10.1007/s10008-007-0484-0.

- [367] X. Miao *et al.*, “The role of oxygen vacancies in water oxidation for perovskite cobalt oxide electrocatalysts: are more better?”, *Chemical Communications*, vol. 55, n° 10, p. 1442–1445, 2019, doi: 10.1039/C8CC08817A.
- [368] Y. Chen, Z. Cai, D. Wang, Y. Yan, P. Wang, e X. Wang, “Air-Stable Mn doped CuCl/CuO Hybrid Triquetrous Nanoarrays as Bifunctional Electrocatalysts for Overall Water Splitting”, *Chem Asian J*, vol. 16, n° 20, p. 3107–3113, out. 2021, doi: 10.1002/asia.202100616.
- [369] X. Zhang, Q. Liu, Z. Yan, S. Liu, e E. Wang, “CuO/Co₃O₄ heterostructures with carbon nanotubes composites as ORR/OER electrocatalysts for Zn-air batteries”, *J Energy Storage*, vol. 66, p. 107485, ago. 2023, doi: 10.1016/j.est.2023.107485.
- [370] C. Li *et al.*, “One-step fabrication of Cu₂O-Cu catalytic electrodes with regular porous array by ultra-fast laser scanning”, *J Alloys Compd*, vol. 900, p. 163455, abr. 2022, doi: 10.1016/j.jallcom.2021.163455.
- [371] R. Li, J. Xu, R. Zeng, Q. Pan, T. Tang, e W. Luo, “Halides-assisted electrochemical synthesis of Cu/Cu₂O/CuO core-shell electrocatalyst for oxygen evolution reaction”, *J Power Sources*, vol. 457, p. 228058, maio 2020, doi: 10.1016/j.jpowsour.2020.228058.
- [372] J. Tong *et al.*, “Bimetallic Fe–Co chalcogenophosphates as highly efficient bifunctional electrocatalysts for overall water splitting”, *Int J Hydrogen Energy*, vol. 46, n° 5, p. 3354–3364, jan. 2021, doi: 10.1016/j.ijhydene.2020.10.212.
- [373] L. Qiao *et al.*, “Copper–nickel embedded into a nitrogen-doped carbon octahedron as an effective bifunctional electrocatalyst”, *Inorg Chem Front*, vol. 5, n° 9, p. 2276–2283, 2018, doi: 10.1039/C8QI00608C.
- [374] D. Chinnadurai, S. J. Lee, Y. Yu, S. Y. Nam, e M. Y. Choi, “Cation modulation in dual-phase nickel sulfide nanospheres by pulsed laser irradiation for overall water splitting and methanol oxidation reaction”, *Fuel*, vol. 320, p. 123915, jul. 2022, doi: 10.1016/j.fuel.2022.123915.
- [375] C. Li *et al.*, “Self-assembled Cu-Ni bimetal oxide 3D in-plane epitaxial structures for highly efficient oxygen evolution reaction”, *Appl Catal B*, vol. 244, p. 56–62, maio 2019, doi: 10.1016/j.apcatb.2018.11.046.
- [376] T. Priamushko *et al.*, “Incorporation of Cu/Ni in Ordered Mesoporous Co-Based Spinel to Facilitate Oxygen Evolution and Reduction Reactions in Alkaline Media and Aprotic Li–O₂ Batteries”, *ChemSusChem*, vol. 15, n° 5, mar. 2022, doi: 10.1002/cssc.202102404.
- [377] S. Jafari e Z. Shaghaghi, “CeO₂/CuO/NiO hybrid nanostructures loaded on N-doped reduced graphene oxide nanosheets as an efficient electrocatalyst for water oxidation and non-enzymatic glucose detection”, *Dalton Transactions*, vol. 52, n° 22, p. 7564–7580, 2023, doi: 10.1039/D3DT00527E.
- [378] X. Zhang, Q. Liu, Z. Yan, S. Liu, e E. Wang, “CuO/Co₃O₄ heterostructures with carbon nanotubes composites as ORR/OER electrocatalysts for Zn-air batteries”, *J Energy Storage*, vol. 66, ago. 2023, doi: 10.1016/j.est.2023.107485.

- [379] S. Pundir *et al.*, “Interconnected CuO nanoplates as a highly efficient electrocatalyst for oxygen evolution reaction”, *Mater Lett*, vol. 336, abr. 2023, doi: 10.1016/j.matlet.2023.133921.
- [380] A. Hameed, F. Zulfiqar, W. Iqbal, H. Ali, S. S. Ahmad Shah, e M. A. Nadeem, “Electrocatalytic water oxidation on CuO-Cu₂O modulated cobalt-manganese layered double hydroxide”, *RSC Adv*, vol. 12, n° 45, p. 28954–28960, out. 2022, doi: 10.1039/d2ra05036f.
- [381] J. X. Wu, C. T. He, G. R. Li, e J. P. Zhang, “An inorganic-MOF-inorganic approach to ultrathin CuO decorated Cu-C hybrid nanorod arrays for an efficient oxygen evolution reaction”, *J Mater Chem A Mater*, vol. 6, n° 39, p. 19176–19181, 2018, doi: 10.1039/c8ta06069j.
- [382] W. Yuan, Y. Wu, C. Fang, X. Wang, X. Huang, e C. Li, “Engineering Nanowire Array Structure of Copper Oxide/Cuprous Oxide for Enhanced Oxygen Evolution Reaction”, *J Electrochem Soc*, vol. 167, n° 2, p. 022508, jan. 2020, doi: 10.1149/1945-7111/ab6978.
- [383] P. Connor, J. Schuch, B. Kaiser, e W. Jaegermann, “The Determination of Electrochemical Active Surface Area and Specific Capacity Revisited for the System MnO_x as an Oxygen Evolution Catalyst”, *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, vol. 234, n° 5, p. 979–994, maio 2020, doi: 10.1515/zpch-2019-1514.
- [384] E. B. Easton e P. G. Pickup, “An electrochemical impedance spectroscopy study of fuel cell electrodes”, *Electrochim Acta*, vol. 50, n° 12, p. 2469–2474, abr. 2005, doi: 10.1016/j.electacta.2004.10.074.
- [385] X. Lin *et al.*, “An Efficient Family of Misfit-Layered Calcium Cobalt Oxide Catalyst for Oxygen Evolution Reaction”, *Adv Mater Interfaces*, vol. 5, n° 23, dez. 2018, doi: 10.1002/admi.201801281.
- [386] K. Chakrapani *et al.*, “Role of Composition and Size of Cobalt Ferrite Nanocrystals in the Oxygen Evolution Reaction”, *ChemCatChem*, vol. 9, n° 15, p. 2988–2995, ago. 2017, doi: 10.1002/cctc.201700376.
- [387] F. Calle-Vallejo *et al.*, “Number of outer electrons as descriptor for adsorption processes on transition metals and their oxides”, *Chem Sci*, vol. 4, n° 3, p. 1245, 2013, doi: 10.1039/c2sc21601a.
- [388] F. Calle-Vallejo, O. A. Díaz-Morales, M. J. Kolb, e M. T. M. Koper, “Why Is Bulk Thermochemistry a Good Descriptor for the Electrocatalytic Activity of Transition Metal Oxides?”, *ACS Catal*, vol. 5, n° 2, p. 869–873, fev. 2015, doi: 10.1021/cs5016657.
- [389] J.-X. Feng, J.-Q. Wu, Y.-X. Tong, e G.-R. Li, “Efficient Hydrogen Evolution on Cu Nanodots-Decorated Ni₃S₂ Nanotubes by Optimizing Atomic Hydrogen Adsorption and Desorption”, *J Am Chem Soc*, vol. 140, n° 2, p. 610–617, jan. 2018, doi: 10.1021/jacs.7b08521.
- [390] C. Mahala, M. D. Sharma, e M. Basu, “2D Nanostructures of CoFe₂O₄ and NiFe₂O₄: Efficient Oxygen Evolution Catalyst”, *Electrochim Acta*, vol. 273, p. 462–473, maio 2018, doi: 10.1016/j.electacta.2018.04.079.

- [391] G. Li e P. Y. A. Chuang, “Identifying the forefront of electrocatalytic oxygen evolution reaction: Electronic double layer”, *Appl Catal B*, vol. 239, p. 425–432, dez. 2018, doi: 10.1016/J.APCATB.2018.08.037.
- [392] S. H. Ahn *et al.*, “Effect of morphology of electrodeposited Ni catalysts on the behavior of bubbles generated during the oxygen evolution reaction in alkaline water electrolysis”, *Chemical Communications*, vol. 49, n° 81, p. 9323, 2013, doi: 10.1039/c3cc44891f.
- [393] V. D. Silva, T. A. Simões, J. P. F. Grilo, E. S. Medeiros, e D. A. Macedo, “Impact of the NiO nanostructure morphology on the oxygen evolution reaction catalysis”, *J Mater Sci*, vol. 55, n° 15, p. 6648–6659, maio 2020, doi: 10.1007/s10853-020-04481-1.
- [394] M. Z. Iqbal e R. J. Kriek, “Silver/Nickel Oxide (Ag/NiO) Nanocomposites Produced Via a Citrate Sol-Gel Route as Electrocatalyst for the Oxygen Evolution Reaction (OER) in Alkaline Medium”, *Electrocatalysis*, vol. 9, n° 3, p. 279–286, maio 2018, doi: 10.1007/s12678-018-0455-5.
- [395] W. Song *et al.*, “Ni- and Mn-Promoted Mesoporous Co_3O_4 : A Stable Bifunctional Catalyst with Surface-Structure-Dependent Activity for Oxygen Reduction Reaction and Oxygen Evolution Reaction”, *ACS Appl Mater Interfaces*, vol. 8, n° 32, p. 20802–20813, ago. 2016, doi: 10.1021/acsami.6b06103.
- [396] Y. Wu, Y. Gao, H. He, e P. Zhang, “Electrodeposition of self-supported Ni–Fe–Sn film on Ni foam: An efficient electrocatalyst for oxygen evolution reaction”, *Electrochim Acta*, vol. 301, p. 39–46, abr. 2019, doi: 10.1016/j.electacta.2019.01.151.
- [397] J. R. Swierk, S. Klaus, L. Trotochaud, A. T. Bell, e T. D. Tilley, “Electrochemical Study of the Energetics of the Oxygen Evolution Reaction at Nickel Iron (Oxy)Hydroxide Catalysts”, *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 119, n° 33, p. 19022–19029, ago. 2015, doi: 10.1021/acs.jpcc.5b05861.
- [398] R. A. Raimundo *et al.*, “Multifunctional solution blow spun NiFe–NiFe₂O₄ composite nanofibers: Structure, magnetic properties and OER activity”, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 139, p. 109325, abr. 2020, doi: 10.1016/j.jpcs.2019.109325.
- [399] H. Zhang, Z. Zhang, N. Li, W. Yan, e Z. Zhu, “Cu₂O@C core/shell nanoparticle as an electrocatalyst for oxygen evolution reaction”, *J Catal*, vol. 352, p. 239–245, ago. 2017, doi: 10.1016/j.jcat.2017.05.019.
- [400] A. Hameed, F. Zulfiqar, W. Iqbal, H. Ali, S. S. Ahmad Shah, e M. A. Nadeem, “Electrocatalytic water oxidation on CuO–Cu₂O modulated cobalt-manganese layered double hydroxide”, *RSC Adv*, vol. 12, n° 45, p. 28954–28960, 2022, doi: 10.1039/D2RA05036F.
- [401] J. Zhou, Y. Dou, A. Zhou, L. Shu, Y. Chen, e J. R. Li, “Layered Metal-Organic Framework-Derived Metal Oxide/Carbon Nanosheet Arrays for Catalyzing the Oxygen Evolution Reaction”, *ACS Energy Lett*, vol. 3, n° 7, p. 1655–1661, jul. 2018, doi: 10.1021/acsenergylett.8b00809.
- [402] P. Chakthranont *et al.*, “Effects of Gold Substrates on the Intrinsic and Extrinsic Activity of High-Loading Nickel-Based Oxyhydroxide Oxygen Evolution Catalysts”, *ACS Catal*, vol. 7, n° 8, p. 5399–5409, ago. 2017, doi: 10.1021/acscatal.7b01070.

- [403] P. Sagar, L. Shreenivasa, A. Syed, N. Marraiki, e S. Ashoka, “Validation of enhanced OER performance of the amorphous Al₂O₃-added Co₃O₄/NiO two-dimensional ternary nanocomposite”, *Chemical Papers*, vol. 76, n° 3, p. 1433–1441, mar. 2022, doi: 10.1007/s11696-021-01898-z.
- [404] J. Huang *et al.*, “Improving Electrocatalysts for Oxygen Evolution Using Ni_xFe_{3-x}O₄/Ni Hybrid Nanostructures Formed by Solvothermal Synthesis”, *ACS Energy Lett*, vol. 3, n° 7, p. 1698–1707, jul. 2018, doi: 10.1021/acseenergylett.8b00888.
- [405] J.-H. Kim, D. H. Youn, K. Kawashima, J. Lin, H. Lim, e C. B. Mullins, “An active nanoporous Ni(Fe) OER electrocatalyst via selective dissolution of Cd in alkaline media”, *Appl Catal B*, vol. 225, p. 1–7, jun. 2018, doi: 10.1016/j.apcatb.2017.11.053.
- [406] B. J. Rani, G. Ravi, R. Yuvakkumar, S. Ravichandran, F. Ameen, e A. Al-Sabri, “Efficient, highly stable Zn-doped NiO nanocluster electrocatalysts for electrochemical water splitting applications”, *J Solgel Sci Technol*, vol. 89, n° 2, p. 500–510, fev. 2019, doi: 10.1007/s10971-018-4886-5.
- [407] L. S. Ferreira *et al.*, “Structure, magnetic behavior and OER activity of CoFe₂O₄ powders obtained using agar-agar from red seaweed (Rhodophyta)”, *Mater Chem Phys*, vol. 237, p. 121847, nov. 2019, doi: 10.1016/j.matchemphys.2019.121847.
- [408] R. L. Doyle e M. E. G. Lyons, “Kinetics and Mechanistic Aspects of the Oxygen Evolution Reaction at Hydrous Iron Oxide Films in Base”, *J Electrochem Soc*, vol. 160, n° 2, p. H142–H154, jan. 2013, doi: 10.1149/2.015303jes.
- [409] C. Batchelor-McAuley, E. Kätelhön, E. O. Barnes, R. G. Compton, E. Laborda, e A. Molina, “Recent Advances in Voltammetry”, *ChemistryOpen*, vol. 4, n° 3, p. 224–260, jun. 2015, doi: 10.1002/open.201500042.
- [410] D. Kim, S. Lee, e Y. Piao, “Electrochemical determination of dopamine and acetaminophen using activated graphene-Nafion modified glassy carbon electrode”, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 794, p. 221–228, jun. 2017, doi: 10.1016/j.jelechem.2017.04.018.
- [411] M. Zaib e M. M. Athar, “Electrochemical characterization of a *Porphyridium cruentum*-modified carbon paste electrode by cyclic voltammetry”, *Instrum Sci Technol*, vol. 46, n° 4, p. 408–425, jul. 2018, doi: 10.1080/10739149.2017.1394879.
- [412] Y. Liu, F. Yin, Y. Long, Z. Zhang, e S. Yao, “Study of the immobilization of alcohol dehydrogenase on Au-colloid modified gold electrode by piezoelectric quartz crystal sensor, cyclic voltammetry, and electrochemical impedance techniques”, *J Colloid Interface Sci*, vol. 258, n° 1, p. 75–81, fev. 2003, doi: 10.1016/S0021-9797(02)00083-8.
- [413] A. Lasia, “Introduction”, em *Electrochemical Impedance Spectroscopy and its Applications*, New York, NY: Springer New York, 2014, p. 1–5. doi: 10.1007/978-1-4614-8933-7_1.
- [414] H. Öztürk Doğan, B. Kurt Urhan, E. Çepni, e M. Eryiğit, “Simultaneous electrochemical detection of ascorbic acid and dopamine on Cu₂O/CuO/electrochemically reduced graphene oxide (Cu_xO/ERGO)-nanocomposite-modified electrode”, *Microchemical Journal*, vol. 150, p. 104157, nov. 2019, doi: 10.1016/j.microc.2019.104157.

- [415] Q. Wang, N. Li, e W. Wang, “Electrocatalytic Response of Dopamine at a Metallothioneins Self-Assembled Gold Electrode”, *Analytical Sciences*, vol. 18, n° 6, p. 635–639, jun. 2002, doi: 10.2116/analsci.18.635.
- [416] E. S. Forzani, G. A. Rivas, e V. M. Solis, “Amperometric determination of dopamine on an enzymatically modified carbon paste electrode”, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 382, n° 1–2, p. 33–40, fev. 1995, doi: 10.1016/0022-0728(94)03640-O.
- [417] D. Nematollahi, M. Rafiee, e L. Fotouhi, “Mechanistic study of homogeneous reactions coupled with electrochemical oxidation of catechols”, *Journal of the Iranian Chemical Society*, vol. 6, n° 3, p. 448–476, set. 2009, doi: 10.1007/BF03246523.
- [418] D. Salinas-Torres, F. Huerta, F. Montilla, e E. Morallón, “Study on electroactive and electrocatalytic surfaces of single walled carbon nanotube-modified electrodes”, *Electrochim Acta*, vol. 56, n° 5, p. 2464–2470, fev. 2011, doi: 10.1016/j.electacta.2010.11.023.
- [419] M. Pacios, M. del Valle, J. Bartroli, e M. J. Esplandiu, “Electrochemical behavior of rigid carbon nanotube composite electrodes”, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 619–620, p. 117–124, jul. 2008, doi: 10.1016/j.jelechem.2008.03.019.
- [420] P. Valderrama, J. W. B. Braga, e R. J. Poppi, “Estado da arte de figuras de mérito em calibração multivariada”, *Quim Nova*, vol. 32, n° 5, p. 1278–1287, 2009, doi: 10.1590/S0100-40422009000500034.
- [421] F. Mazzara *et al.*, “Electrochemical detection of uric acid and ascorbic acid using r-GO/NPs based sensors”, *Electrochim Acta*, vol. 388, p. 138652, ago. 2021, doi: 10.1016/j.electacta.2021.138652.
- [422] P. Thondaiman, R. Manikandan, C. J. Raj, A. D. Savariraj, S. E. Moulton, e B. C. Kim, “Boron and nitrogen doped graphene quantum dots on a surface modified Cu mesh for the determination of dopamine and epinephrine”, *Synth Met*, vol. 278, p. 116831, ago. 2021, doi: 10.1016/j.synthmet.2021.116831.
- [423] S. Reddy, B. E. Kumara Swamy, e H. Jayadevappa, “CuO nanoparticle sensor for the electrochemical determination of dopamine”, *Electrochim Acta*, vol. 61, p. 78–86, fev. 2012, doi: 10.1016/j.electacta.2011.11.091.
- [424] B. Liu, X. Ouyang, Y. Ding, L. Luo, D. Xu, e Y. Ning, “Electrochemical preparation of nickel and copper oxides-decorated graphene composite for simultaneous determination of dopamine, acetaminophen and tryptophan”, *Talanta*, vol. 146, p. 114–121, jan. 2016, doi: 10.1016/j.talanta.2015.08.034.
- [425] H. Öztürk Doğan, B. Kurt Urhan, E. Çepni, e M. Eryiğit, “Simultaneous electrochemical detection of ascorbic acid and dopamine on Cu₂O/CuO/electrochemically reduced graphene oxide (CuxO/ERGO)-nanocomposite-modified electrode”, *Microchemical Journal*, vol. 150, p. 104157, nov. 2019, doi: 10.1016/j.microc.2019.104157.
- [426] E. Bahrami, R. Amini, e S. Vardak, “Electrochemical detection of dopamine via pencil graphite electrodes modified by Cu/CuxO nanoparticles”, *J Alloys Compd*, vol. 855, p. 157292, fev. 2021, doi: 10.1016/j.jallcom.2020.157292.

- [427] Y.-Y. Li, P. Kang, S.-Q. Wang, Z.-G. Liu, Y.-X. Li, e Z. Guo, “Ag nanoparticles anchored onto porous CuO nanobelts for the ultrasensitive electrochemical detection of dopamine in human serum”, *Sens Actuators B Chem*, vol. 327, p. 128878, jan. 2021, doi: 10.1016/j.snb.2020.128878.
- [428] S. Sundar, G. Venkatachalam, e S. Kwon, “Biosynthesis of Copper Oxide (CuO) Nanowires and Their Use for the Electrochemical Sensing of Dopamine”, *Nanomaterials*, vol. 8, n° 10, p. 823, out. 2018, doi: 10.3390/nano8100823.
- [429] F. Zhang, Y. Li, Y. Gu, Z. Wang, e C. Wang, “One-pot solvothermal synthesis of a Cu₂O/Graphene nanocomposite and its application in an electrochemical sensor for dopamine”, *Microchimica Acta*, vol. 173, n° 1–2, p. 103–109, abr. 2011, doi: 10.1007/s00604-010-0535-6.
- [430] Y. Huang, Y. Tan, C. Feng, S. Wang, H. Wu, e G. Zhang, “Synthesis of CuO/g-C₃N₄ composites, and their application to voltammetric sensing of glucose and dopamine”, *Microchimica Acta*, vol. 186, n° 1, p. 10, jan. 2019, doi: 10.1007/s00604-018-3120-z.
- [431] B. Li *et al.*, “Highly selective and sensitive determination of dopamine by the novel molecularly imprinted poly(nicotinamide)/CuO nanoparticles modified electrode”, *Biosens Bioelectron*, vol. 67, p. 121–128, maio 2015, doi: 10.1016/j.bios.2014.07.053.
- [432] K. Krishnamoorthy, V. Sudha, S. M. Senthil Kumar, e R. Thangamuthu, “Simultaneous determination of dopamine and uric acid using copper oxide nano-rice modified electrode”, *J Alloys Compd*, vol. 748, p. 338–347, jun. 2018, doi: 10.1016/j.jallcom.2018.03.118.
- [433] S. Felix, P. Kollu, B. P. C. Raghupathy, S. K. Jeong, e A. N. Grace, “Electrocatalytic oxidation of carbohydrates and dopamine in alkaline and neutral medium using CuO nanoplatelets”, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 739, p. 1–9, fev. 2015, doi: 10.1016/j.jelechem.2014.12.006.

