



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

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**SÍNTESE FITOASSISTIDA DE ÓXIDOS METÁLICOS PARA
APLICAÇÃO NA REAÇÃO DE EVOLUÇÃO DE OXIGÊNIO (OER)**

Giovani Luiz da Silva

SAPIENTIA AEDIFICAT

João Pessoa – Brasil

Abril / 2025



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

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**SÍNTESE FITOASSISTIDA DE ÓXIDOS METÁLICOS PARA
APLICAÇÃO NA REAÇÃO DE EVOLUÇÃO DE OXIGÊNIO (OER)**

Giovani Luiz da Silva*

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

Orientador: Prof. Drº Fausthon Fred da Silva

***Bolsista CNPq**

SAPIENTIA AEDIFICAT

João Pessoa – Brasil

Abril / 2025

Catálogo na publicação
Seção de Catalogação e Classificação

S586s Silva, Giovani Luiz da.

Síntese fitoassistida de óxidos metálicos para aplicação na reação de evolução de oxigênio (OER) / Giovani Luiz da Silva. - João Pessoa, 2025.
113 f.

Orientação: Fauston Fred da Silva.
Dissertação (Mestrado) - UFPB/CCEN.

1. Química. 2. Síntese fitoassistida. 3. Óxidos metálicos. 4. Ipomoea asarifolia. 5. Eletrocatalise. I. Silva, Fauston Fred da. II. Título.

UFPB/BC

CDU 54(043)

Síntese Fito Assistida de Óxidos Metálicos para Aplicação na Reação de Evolução de Oxigênio (OER).

Dissertação de Mestrado apresentada pelo discente **GIOVANI LUIZ DA SILVA** e aprovada pela banca examinadora em 25 de abril de 2025.

Documento assinado digitalmente
 **FAUSTHON FRED DA SILVA**
Data: 25/04/2025 15:27:09-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr. Fausthon Fred da Silva
DQ/UFPB
Orientador/Presidente

Documento assinado digitalmente
 **JULIANO ALVES BONACIN**
Data: 25/04/2025 16:09:29-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr. Juliano Alves Bonacin
IQ/UNICAMP
Examinador externo

Documento assinado digitalmente
 **IEDA MARIA GARCIA DOS SANTOS**
Data: 25/04/2025 16:27:14-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Profa. Dra. Iêda Maria Garcia dos Santos
DQ/UFPB
Examinadora interna

À minha mãe, Silvonete Maria da Silva, meu maior exemplo de força e amor. Este trabalho só foi possível porque você sempre foi minha inspiração para não desistir dos meus sonhos.

Te amo, mainha.

AGRADECIMENTOS

Neste momento de transição e conquista, em que o cansaço se mistura à imensa alegria de finalizar este ciclo, meu coração se volta em gratidão a todas as forças, pessoas e instituições que tornaram esta dissertação possível. Cada um, à sua maneira, foi significativo em minha jornada.

Primeiramente, minha gratidão se eleva às águas sagradas. Agradeço a Yemonjá, por guiar meus caminhos, acalmar as tempestades e me dar a força e a resiliência para seguir em frente, mesmo nos momentos de maior dificuldade. Odoyá!

À minha família, meu porto seguro e alicerce inabalável. Aos meus pais (Erivaldo e Silvonete) e avós (Maria e Francisco), cujo amor, apoio incondicional e incontáveis sacrifícios pavimentaram o caminho para que eu chegasse até aqui. Seu amor, orações e incentivos foram o combustível para me motivar a alcançar meus objetivos.

Ao Johnnys Hortêncio, que exerceu um papel fundamental em minha trajetória, me abriu os olhos para o universo da pós-graduação e plantou a semente desta linha de pesquisa. Sua motivação foi fundamental para que eu trilhasse este caminho e concluísse essa etapa em minha vida acadêmica, te amo muito. A ele e ao nosso filhote felino, Juventino, um gato gordo e preguiçoso que passamos a amar e cuidar.

Ao Ilê Ègbé Àfásóké Atilehín Vodun Azírí, minha casa de asè e fonte de força espiritual, que me sustentou e me deu a serenidade necessária para equilibrar a jornada acadêmica com a vida, me mostrou o significado de comunidade e ancestralidade, proporcionando um sentido maior para minha existência. A todos que a compõe, em especial meu Bábàlorisà Ọmọ Oniyê de Yemonjá que sempre me guiou e me acolheu, sendo, além de tudo, um grande amigo. A minha ahama (irmão de barco) Idáhunsi de Ogun, não poderia ter compartilhado um momento tão especial com outra pessoa, te amo demais e sei que é recíproco, você fez e faz todo o processo ser mais fácil e agradável.

Aos meus amigos, verdadeiros tesouros que a vida me deu, que não irei citar nomes para não gerar desconforto caso esqueça alguém (vocês sabem que sou péssimo em lembrar), mas que tenho certeza que cada um sabe que ocupa um lugar especial em meu coração.

Agradeço ao grupo SIAP e a todos os integrantes, vocês foram o suporte, o ombro amigo e a alegria que me lembraram que a caminhada, quando compartilhada, se torna mais leve. As conversas, os cafés e o apoio mútuo foram essenciais.

Aos meus mestres, que com generosidade compartilharam seus saberes. Minha profunda gratidão aos professores Ieda Santos, Claudia Braga, Claudio Junior, Ary maia e Daniel Macedo, entre outros que carrego com carinho, por cada aula, conselho e inspiração. A todos os professores e servidores da Universidade Federal da Paraíba (UFPB), especialmente aos do Departamento de Química, que tanto contribuíram para minha formação.

A jornada científica não se faz sem a estrutura e o apoio dos espaços de pesquisa. Agradeço imensamente aos laboratórios que me acolheram: Grupo de Estudos Avançados em Química Analítica (GEAQA), Laboratório de Compostos de Coordenação e Química de Superfície (LCCQS), Núcleo de Pesquisa e Extensão de Combustíveis e de Materiais – LACOM, Laboratório Multiusuário de Caracterização e Análises ((LMCA). A todos os técnicos e colegas do PPGQ e do GIME, minha gratidão pela parceria e pelo suporte técnico indispensável.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), pela bolsa de fomento concedida, essencial para minha dedicação esta pesquisa e para o desenvolvimento deste trabalho. Como também à Fundação de Apoio à Pesquisa do Estado da Paraíba (FAPESQ), Fundação de Apoio a Pesquisa, Ensino e Extensão (Funep) e Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) por investimentos.

Por fim, com o mais profundo respeito e admiração, agradeço ao meu orientador, Prof. Fauston Fred da Silva. Suas orientações precisas, sua paciência, seu rigor acadêmico e, acima de tudo, sua confiança em meu potencial foram o que me guiaram neste desafiador percurso. Agradeço por cada reunião, cada correção e por me ensinar tanto sobre a ciência e sobre a perseverança. Esta conquista é, em grande parte, reflexo de sua brilhante orientação. Sou imensamente grato(a) pela jornada e pela amizade que construímos, que tenho a honra de levar para a vida.

RESUMO

Demandas ecológicas em nível global reforçam a necessidade de utilização de fontes de energia limpas e renováveis, como o hidrogênio (H_2), que é uma fonte de energia promissora que pode ser obtida por meio da eletrólise da água. Embora esse processo seja ecologicamente correto, ele requer alto valor energético e eletrocatalisadores são necessários para se tornar viável. Assim, esforços têm sido feitos para desenvolver eletrocatalisadores baseados em metais de transição abundantes na Terra com alto desempenho. Rotas de síntese mais verdes, como usar extratos de plantas que estabilizam as nanopartículas também é outro fator em ascensão por possibilitar diminuir impactos ambientais. Dessa forma, este trabalho relata uma rota sintética verde usando extrato aquoso (H) e etanólico (E) da planta salsa-brava (*Ipomoea asarifolia*) como agente estabilizador para obter nanopartículas de óxido de níquel (NiO) em diferentes temperaturas de calcinação (300 °C, 500 °C e 700 °C). A fitoquímica da planta foi investigada por HPLC e os materiais caracterizados por difração de raios X (DRX), espectroscopia vibracional na região do infravermelho e espectroscopia Raman (FTIR), espectroscopia UV-VIS de estado sólido e microscopia eletrônica de varredura com microanálise por espectroscopia dispersiva de energia (SEM-EDS). As técnicas confirmaram a estrutura cúbica do NiO e Co_3O_4 , com grupos orgânicos residuais na superfície dos materiais. Os sinais da espectroscopia Raman também confirmaram a presença de defeitos estruturais, que contribuem positivamente para o processo eletrocatalítico. A síntese usando extratos aquosos levou à formação de materiais com morfologia diversa, enquanto os extratos etanólicos resultaram em partículas mais uniformes. Os desempenhos eletrocatalíticos em solução alcalina (KOH, 1,0 mol L^{-1}) foram investigados. Os sobrepotenciais experimentais em $J = 10 \text{ mA cm}^{-2}$ e inclinação de Tafel foram, promissores com valores a partir de 307 mV e 60,35 mV dec^{-1} para as amostras de NiO e 290 mV e 47,11 mV dec^{-1} para as amostras de Co_3O_4 . Portanto, essa rota de síntese verde mostra-se economicamente viável, produzindo eletrocatalisadores de de alto desempenho, em comparação com resultados semelhantes na literatura.

PALAVRAS CHAVE: síntese fitoassistida, óxidos metálicos, *Ipomoea asarifolia*, OER, eletrocatalise.

ABSTRACT

Global ecological demands reinforce the need for the use of clean and renewable energy sources, such as hydrogen (H_2), which is a promising energy source that can be obtained through water electrolysis. Although this process is environmentally friendly, it requires high energy input, and electrocatalysts are needed to make it viable. Therefore, efforts have been made to develop high-performance electrocatalysts based on earth-abundant transition metals. Greener synthesis routes, such as using plant extracts that stabilize nanoparticles, are also on the rise as they help reduce environmental impacts. Thus, this study reports a green synthetic route using aqueous (H) and ethanolic (E) extracts of the wild parsley plant (*Ipomoea asarifolia*) as a stabilizing agent to obtain nickel oxide (NiO) nanoparticles at different calcination temperatures (300 °C, 500 °C, and 700 °C). The plant's phytochemistry was investigated by HPLC, and the materials were characterized by X-ray diffraction (XRD), vibrational spectroscopy in the infrared region (FTIR), Raman spectroscopy, solid-state UV-VIS spectroscopy, and scanning electron microscopy with energy-dispersive X-ray spectroscopy (SEM-EDS). The techniques confirmed the cubic structure of NiO and Co_3O_4 , with residual organic groups on the material surfaces. Raman spectroscopy signals also confirmed the presence of structural defects, which positively contribute to the electrocatalytic process. The synthesis using aqueous extracts led to the formation of materials with diverse morphology, while ethanolic extracts resulted in more uniform particles. Electrocatalytic performances in alkaline solution (KOH, 1.0 mol L⁻¹) were investigated. The experimental overpotentials at $J = 10 \text{ mA cm}^{-2}$ and Tafel slope values were promising, starting from 307 mV and 60.35 mV dec⁻¹ for NiO samples, and 290 mV and 47.11 mV dec⁻¹ for Co_3O_4 samples. Therefore, this green synthesis route proves to be economically viable, producing high-performance electrocatalysts compared to similar results in the literature.

KEYWORDS: *metal oxides, Ipomoea asarifolia, green synthesis, OER, electrocatalysis.*

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 - Fontes e cores do Hidrogênio. Fonte: IRENA, 2020.	20
Figura 2.2 - Esquema convencional da eletrólise da água. Fonte: Adaptado de [35].	23
Figura 2.3 - Esquema simplificado de síntese utilizando biomassa na formação de óxidos metálicos. Fonte: Próprio autor, 2025.	29
Figura 3.1 - Fluxograma do preparo do extrato aquoso e etanólico.	31
Figura 3.2 - Procedimento experimental de síntese dos óxidos metálicos.	32
Figura 4.1 - Cromatograma de picos base do extrato aquoso bruto da salsa-brava obtido por LC-ESI-MS.	39
Figura 4.2 - Cromatograma de íons totais de HPLC-Q-TOF-MS/MS do extrato etanólico bruto da salsa-brava (<i>Ipomoea asarifolia</i>).	41
Figura 4.3 - Padrão de DRX para as amostras de NiO obtida em extrato aquoso (a) e extrato etanólico (b).	44
Figura 4.4 - Intensidade do plano de difração (200) para as nanopartículas de NiO obtidas em água e etanol.	45
Figura 4.5 - Espectros de infravermelho das amostras obtidas de NiO em extrato aquoso (a) e extrato etanólico (b).	46
Figura 4.6 - Espectros Raman das amostras obtidas de NiO em extrato aquoso (a) e extrato etanólico (b), com suas respectivas diferenças nas intensidades dos sinais.	48
Figura 4.7 - Razão de intensidade 1LO/2LO obtida a partir dos espectros Raman das nanopartículas de NiO.	48
Figura 4.8 - Espectros de absorção UV-VIS das amostras obtidas de NiO em extrato aquoso (a) e extrato etanólico (b).	50
Figura 4.9 - Gráficos de Tauc e bandgaps para todas as amostras de NiO, calculados a partir dos espectros de absorção UV-VIS de estado sólido.	51
Figura 4.10 - Imagens MEV para (a) NiO300H, (b) NiO300E, (c) NiO500H, (d) NiO500E, (e) NiO700H, (f) NiO700E.	53
Figura 4.11 - Espectros de EDS para amostras sintetizadas de NiO.	54
Figura 4.12 - Imagens de MEV e mapeamento EDS para (a) NiO300H, (b) NiO500H, (c) NiO700H, (d) NiO300E, (e) NiO500E, (f) NiO700E.	55
Figura 4.13 Curvas de polarização anódica por LSV com os respectivos sobrepotenciais em 10 mAc ^{m-2} e 100 mAc ^{m-2} para os eletrodos à base de NiO sintetizadas em extrato aquoso (a) e extrato etanólico (b).	57
Figura 4.14 - Inclinações de Tafel referente aos resultados das curvas de LSV para os eletrodos à base de NiO sintetizadas em extrato aquoso (a) e extrato etanólico (b) com seus respectivos valores.	58
Figura 4.15 - Voltametrias cíclicas para as amostras de NiO.	60
Figura 4.16 - Gráficos de densidade de corrente anódica vs taxa de varredura para eletrocatalisadores à base de NiO obtidos por extrato aquoso (a) e etanólico (b).	60
Figura 4.17 - Valores de ECSA para os eletrocatalisadores à base de NiO, no qual a amostra obtida em extrato aquoso e em menor temperatura.	61
Figura 4.18 - Estabilidade temporal via cronopotenciometria dos eletrodos com melhores resultados.	63
Figura 4.19 - 500 ciclos de voltametria cíclica para as amostras com melhor sobrepotencial (a) NiO300H e (b) NiO300E.	64
Figura 4.20 - Gráficos de Nyquist (esquerda) e Bode (direita) para cada amostra de NiO sintetizadas via extrato aquoso e etanólico.	70
Figura 4.21 - Representação Circuito de Randles.	70
Figura 4.22 - Padrão de DRX para as amostras de Co ₃ O ₄ obtidas em extrato aquoso (a) e etanólico (b).	74
Figura 4.23 - Intensidade do plano de difração (311) para as nanopartículas de Co ₃ O ₄ obtidas em extrato aquoso (a) e extrato etanólico (b).	75

Figura 4.24 - Espectros FTIR das amostras Co_3O_4 obtidas em extrato aquoso (a) e extrato etanólico (b).	77
Figura 4.25 - Espectros Raman das amostras Co_3O_4 obtidas em extrato aquoso (a) e extrato etanólico (b).	79
Figura 4.26 - Espectros de absorção UV-Vis das amostras Co_3O_4 obtidas em extrato aquoso (a) e extrato etanólico (b).	83
Figura 4.27 - Gráficos de Tauc e bandgaps para todas as amostras de Co_3O_4 , calculados a partir dos espectros de absorção UV-VIS de estado sólido.	84
Figura 4.28 - Imagens MEV das amostras de óxido de cobalto sintetizadas em extrato aquoso (H) e etanólico (E) nas respectivas temperaturas de calcinação, (a) Co300H, (b) Co300E, (c) Co500H, (d) Co500E, (e) Co700H, (f) Co700E.	86
Figura 4.29 - Imagens de MEV e mapeamento EDS para (a) Co300H, (b) Co500H, (c) Co700H, (d) Co300E, (e) Co500E, (f) Co700E.	87
Figura 4.30 - Curvas de polarização anódica por LSV com os respectivos sobrepotenciais em 10 mAcm^{-2} e 100 mAcm^{-2} para as amostras Co_3O_4 obtidas em extrato aquoso (a) e extrato etanólico (b).	89
Figura 4.31 - Inclinação de Tafel para as amostras Co_3O_4 obtidas em extrato aquoso (a) e extrato etanólico (b).	90
Figura 4.32 - Voltametrias cíclicas para as amostras de Co_3O_4 sintetizadas via extrato aquoso e etanólico.	91
Figura 4.33 - Capacitância de dupla camada para as amostras Co_3O_4 obtidas em extrato aquoso (a) e extrato etanólico (b).	92
Figura 4.34 - Valores de ECSA para cada amostras de Co_3O_4 sintetizada.	93
Figura 4.35 - Estabilidade temporal via cronopotenciometria dos eletrodos com melhores os desempenhos.	94
Figura 4.36 - Gráficos de Nyquist (esquerda) e Bode (direita) para cada amostra de Co_3O_4 sintetizadas via extrato aquoso e etanólico.	96

LISTA DE TABELAS

Tabela 4.1 Caracterização de compostos tentativamente identificados por HPLC-ESI-MS/MS do extrato aquoso bruto da Salsa-brava.	40
Tabela 4.2 - Caracterização de compostos tentativamente identificados por HPLC-ESI-MS/MS do extrato aquoso bruto da Salsa-brava.	42
Tabela 4.3 - Parâmetros de rede, tamanho de cristalito e índices de concordância de Rietveld para as amostras de NiO.	45
Tabela 4.4 - Parâmetros eletrocatalíticos para todas as amostras de NiO.	62
Tabela 4.5 - Valores de sobrepotencial e Tafel para os eletrocatalisadores de NiO obtidos neste trabalho, comparados com outros eletrocatalisadores baseados em NiO na literatura.	65
Tabela 4.6 - Valores de sobrepotencial e Tafel para os eletrocatalisadores de NiO obtidos neste trabalho, comparados a outros eletrocatalisadores obtidos por meio de extratos vegetais na literatura.	66
Tabela 4.7 - Resultados obtidos na espectroscopia de impedância (EIS) para os eletrocatalisadores à base de NiO sintetizados nesse trabalho.	71
Tabela 4.8 - Parâmetros de rede, tamanho de cristalito e índices de concordância de Rietveld para as amostras de Co_3O_4	74
Tabela 4.9 - Resultados obtidos na espectroscopia de impedância (EIS) para os eletrocatalisadores à base de Co_3O_4 sintetizados nesse trabalho.	97

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

Ag/AgCl – Eletrodo de referência de prata/cloreto de prata
 α – Intercepto linear da equação de Tafel
 b – Inclinação da equação de Tafel ($b = \eta / \log(i)$)
BaSO₄ – Sulfato de bário
C_{DL} – Capacitância de dupla camada elétrica
CEAR – Centro de Energias Alternativas e Renováveis
KCl – Cloreto de potássio
CO₂ – Dióxido de carbono
Co₃O₄ – Óxido de cobalto
CP – Cronopotenciometria
C_s – Capacitância específica [$F \cdot cm^{-2}$]
CV – Voltametria cíclica
DRX – Difração de Raios X
ECSA – Área eletroquimicamente ativa [cm^2]
EDS – Energy-dispersive X-ray spectroscopy (Espectroscopia de raios X por dispersão de energia)
EIS – Espectroscopia de impedância eletroquímica
ESI – Fonte de ionização por eletrospray
FCC – Cúbica de face centrada
FTIR – Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier
GEAQA – Grupo de Estudos Avançados em Química Analítica
H₂ – Gás hidrogênio
H₂V – Hidrogênio verde
HER – Hydrogen Evolution Reaction (Reação de evolução de hidrogênio)
HPLC – Cromatografia Líquida de Alta Eficiência
HRESIMS – Espectrometria de Massas de Alta Resolução com Ionização por Eletrospray
IAE – International Energy Agency (Agência Internacional de Energia)
ICSD – Inorganic Crystal Structure Database
INTM – Instituto Nacional de Tecnologia em União e Revestimento de Materiais
IrO₂ – Óxido de irídio
 i_a – Corrente anódica [A]
 iR – Queda de potencial ôhmico
IUPAC – International Union of Pure and Applied Chemistry
 J – Densidade de corrente [$A \cdot cm^{-2}$]
KBr – Brometo de potássio
LC-MS – Cromatografia líquida acoplada à espectrometria de massas
LMCT – Ligand-to-Metal Charge Transfer (Transferência de carga ligante-metal)
LSV – Voltametria de varredura linear
MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura
MOFs – Metal-Organic Frameworks (Redes metal-orgânicas)
NPE-LACOM – Núcleo de Pesquisa e Extensão – Laboratório de Combustíveis e Materiais
NiO – Óxido de níquel
OER – Oxygen Evolution Reaction (Reação de evolução de oxigênio)
ODS – Objetivos de Desenvolvimento Sustentável
OMM – Organização Meteorológica Mundial
ONU – Organização das Nações Unidas
PNH₂ – Programa Nacional do Hidrogênio
PNUMA – Programa das Nações Unidas para o Meio Ambiente
Q-CPE – Elemento de fase constante
R_{CT} – Resistência de transferência de carga [Ω]
RHE – Eletrodo reversível de hidrogênio

RP – Resistência de polarização [Ω]

R_s – Resistência da solução [Ω]

RuO₂ – Óxido de rutênio

SPD-M20A – Detector fotodiodo do sistema de HPLC

TGA – Análise termogravimétrica

UFPE – Universidade Federal de Pernambuco

UFRN – Universidade Federal do Rio Grande do Norte

UV-Vis – Espectroscopia na região do ultravioleta-visível

XPS – X-ray Photoelectron Spectroscopy (Espectroscopia de fotoelétrons por raios X)

η – Sobrepotencial

v – Taxa de varredura [$V \cdot s^{-1}$]

Sumário

SESSÃO 1- INTRODUÇÃO E OBJETIVOS.....	16
1.1 INTRODUÇÃO	16
1.2 OBJETIVOS	19
SESSÃO 2- FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	20
2.1 UMA FONTE ENERGÉTICA CHAMADA H₂V	20
2.1.1 H ₂ V NO BRASIL: PERSPECTIVAS E DESAFIOS.....	21
2.2 ELETROLÍSE DA ÁGUA	22
2.2.1 REAÇÃO DE EVOLUÇÃO DO OXIGÊNIO (OER).....	24
2.2.2 ELETROCATALISADORES PARA A OER	26
2.2.3 ELETROCATALISADORES DE ÓXIDOS DE NÍQUEL E COBALTO	27
2.3 PLANTAS NA SÍNTESE DE MATERIAIS NANOESTRUTURADOS.....	28
SESSÃO 3- METODOLOGIA	30
3.1 REAGENTES	30
3.2.1 PRÉ-TRATAMENTO DAS FOLHAS	30
3.2.2 EXTRATOS AQUOSO E ETANÓLICO.....	30
3.2.3 SÍNTESE DOS ÓXIDOS METÁLICOS.....	31
3.2.4 CARACTERIZAÇÃO FITOQUÍMICA	32
3.3 CARACTERIZAÇÕES DOS MATERIAIS.....	33
3.3.1 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X (DRX)	33
3.3.2 ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO MOLECULAR NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO	34
3.3.3 ESPECTROSCOPIA RAMAN	34
3.3.4 ESPECTROSCOPIA DE REFLECTÂNCIA DIFUSA NA REGIÃO DO UV-VIS.....	34
3.3.5 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV).....	34
3.4 CARACTERIZAÇÕES ELETROQUÍMICAS.....	35
3.4.1 PREPARO DOS ELETRODOS DE TRABALHO.....	35
3.4.2 VOLTAMETRIA DE VARREDURA LINEAR – LSV.....	36
3.4.3 VOLTAMETRIA CÍCLICA – CV.....	37
3.4.4 ÁREA ELETROQUIMICAMENTE ATIVA – ECSA	37
3.4.5 CRONOPOTENCIOMETRIA	38
3.4.3 ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA - EIS.....	38
SESSÃO 4- RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	39
4.1 ANÁLISE FITOQUÍMICA DA <i>IPOMOEA ASARIFOLIA</i>	39
4.2 CARACTERIZAÇÃO ÓXIDO DE NÍQUEL.....	43
4.2.1 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X (DRX)	43

4.2.2 ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO MOLECULAR NA REGIÃO INFRAVERMELHO (FT-IR)	46
4.2.3 ESPECTROSCOPIA RAMAN	47
4.2.4 ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO ULTRAVIOLETA-VISÍVEL	49
4.2.5 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)	52
4.3 CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA DO ÓXIDO DE NÍQUEL	55
4.3.1 VOLTAMETRIA DE VARREDURA LINEAR	55
4.3.2 ÁREA ELETROQUIMICAMENTE ATIVA (ECSA)	59
4.3.3 CRONOPOTENCIOMETRIA (CP)	62
4.3.4 ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA (EIS)	67
4.4 CARACTERIZAÇÕES: ÓXIDOS DE COBALTO	73
4.4.1 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X (DRX)	73
4.4.2. ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO MOLECULAR NA REGIÃO INFRAVERMELHO (FT-IR)	76
4.4.3. ESPECTROSCOPIA RAMAN	78
4.4.4. ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO ULTRAVIOLETA-VISÍVEL	81
4.4.5. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA - MEV	85
4.5 CARACTERIZAÇÕES ELETROQUÍMICAS: ÓXIDOS DE COBALTO	87
4.5.1 VOLTAMETRIA DE VARREDURA LINEAR	87
4.5.2 ÁREA ELETROQUIMICAMENTE ATIVA (ECSA)	90
4.5.3 CRONOPOTENCIOMETRIA (CP)	93
4.5.4 ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA (EIS)	94
SESSÃO 5- CONCLUSÃO E REFERÊNCIAS	100
5 CONCLUSÃO	100
REFERÊNCIAS	101
APÊNDICE: PRODUÇÕES DA DISSERTAÇÃO	114

SESSÃO 1- INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

1.1 INTRODUÇÃO

O uso excessivo de carvão, gás natural e derivados do petróleo está diretamente interligado com o aumento na temperatura média do planeta, que por sua vez influencia na ocorrência de tragédias climáticas cada vez mais constantes ao redor do globo. Em 2015, a Assembleia Geral das Nações Unidas definiu os Objetivos de Desenvolvimento Sustentável (ODS), buscando criar uma rede de cooperação internacional para atingir vários objetivos, incluindo a proteção ambiental do planeta e a energia sustentável [1]. Nesse contexto, torna-se cada vez mais urgente e necessário a transição para matrizes energéticas mais sustentáveis, como o hidrogênio verde, bem como o desenvolvimento de nanomateriais avançados capazes de otimizar os processos de conversão e armazenamento de energia.

O hidrogênio (H_2) é considerado um combustível promissor para um futuro energético sustentável, pois sua combustão gera apenas água como subproduto, eliminando emissões de gases de efeito estufa. Além disso, pode ser produzido a partir de fontes renováveis, como a eletrólise da água alimentada por energia solar ou eólica, contribuindo para a descarbonização em diversos setores. No entanto, sua aplicação em larga escala enfrenta desafios significativos, como a eficiência energética, já que os processos de produção, armazenamento e distribuição consomem mais energia do que a liberada na queima. Atualmente, cerca de 95% do hidrogênio é produzido a partir de fontes fósseis, como gás natural, por meio de um processo conhecido como reforma a vapor, que mantém elevados os níveis de emissão de gases de efeito estufa.

A produção de hidrogênio verde (obtido por fontes renováveis) ainda é consideravelmente mais cara e carece de infraestrutura adequada, como gasodutos e estações de abastecimento, o que limita seu uso global [2], [3]. Outro fator limitante é a segurança associada ao hidrogênio devido à sua alta inflamabilidade e necessidade de armazenamento adequado sob alta pressão ou em temperaturas criogênicas, o que impõe desafios técnicos e logísticos. Apesar disso, iniciativas globais vêm promovendo avanços tecnológicos na produção de eletrocatalisadores

mais eficientes e no desenvolvimento de materiais de armazenamento, com o objetivo de reduzir custos e viabilizar o uso seguro do hidrogênio como fonte energética. Assim, embora os desafios ainda persistam, o hidrogênio continua sendo uma peça fundamental na transição para uma matriz energética mais sustentável [2], [4].

As formas de obtenção de hidrogênio podem ser realizadas por diversos métodos como termoquímicos, fotoquímicos, fotobiológicos e eletroquímicos. A produção desse gás por meio da eletrólise da água ainda é um desafio, especialmente devido à meia-reação anódica chamada Reação de Evolução do Oxigênio (OER, do inglês oxygen evolution reaction), que em solução alcalina, ocorre pela reação: $4OH^-_{(aq)} \rightarrow 2H_2O_{(l)} + O_{2(g)} + 4e^-$ [4-9]. Nesse caso, as etapas de transferência de elétrons resultam em um alto gasto energético e, portanto, eletrocatalisadores são necessários para reduzir essa barreira e viabilizar o processo [5]. Materiais a base de RuO_2 e IrO_2 são considerados eletrocatalisadores de referência para OER, entretanto, por seus valores elevados esforços têm sido feitos para obter novos eletrocatalisadores baseados em metais abundantes na Terra, como Ni, Co e Fe [10-12]. Particularmente, materiais à base de óxidos de níquel (NiO) e cobalto (Co_3O_4), surgiram como uma alternativa viável, devido à sua grande abundância natural, baixa toxicidade, fácil obtenção e à energia de ligação ideal entre a superfície do metal e as espécies intermediárias durante a OER, o que resulta em alta atividade catalítica em soluções alcalinas, neutras ou ácidas [13-17].

Nanomateriais à base de níquel e cobalto com alta atividade eletrocatalítica foram obtidos por diversos métodos sintéticos, como hidrotermal, precipitação, sol-gel e estruturas Metal-Organic Frameworks (MOFs) como moldes [14], [18]. Por outro lado, os métodos de síntese de eletrocatalisadores têm sido foco de atenção ao considerar aspectos de sustentabilidade não apenas na aplicação, mas também na obtenção desses materiais [13], [19]. Atualmente, a preparação de materiais nanoestruturados assistida por fitoquímicos emerge como uma nova rota sintética simples de baixo custo, além de ecologicamente amigável. Extratos de plantas (folha, flor, raízes), macroalgas, microalgas e microrganismos (bactérias e fungos) têm sido utilizados como mediadores na síntese de nanopartículas metálicas e de óxidos metálicos, principalmente para aplicações farmacológicas [20-22]. Durante a ocorrência, metabólitos primários (aminoácidos, proteínas, açúcares, etc.) e metabólitos secundários (flavonoides, alcaloides, lipídios, fenóis, etc.) são

responsáveis pela biorredução de íons metálicos, bem como pelo crescimento e estabilização de nanopartículas em solução [20-25].

Assim, a presente pesquisa propõe uma rota sintética fitoassistida para nanopartículas de óxido de níquel e óxido de cobalto utilizando extratos de folhas de *Ipomoea asarifolia*. Popularmente conhecida como "salsa brava", a *I. asarifolia* (Desr.) Roem. & Schult (cientistas que descreveram e pesquisaram sobre essa espécie) é uma planta herbácea perene, encontrada nas regiões Norte e Nordeste do Brasil, bem como na África Ocidental e no Sul da Ásia [26], [27]. Relatos na literatura de extratos aquosos das folhas dessa planta demonstraram elevado teor fenólico, além de apresentarem propriedades anti-inflamatórias. Nesse caso, os principais metabólitos secundários relatados foram o ácido caféico, ácido clorogênico e rutina [27-29]. Com isso, mediante a capacidade desses agentes fitoquímicos em auxiliar na síntese de materiais nanoestruturados, busca-se desenvolver eletrocatalisadores com desempenho satisfatório para a OER, por meio de uma abordagem economicamente viável, tecnicamente simples e ambientalmente sustentável.

1.2 OBJETIVOS

Este trabalho tem como objetivo de promover uma rota de síntese verde ao utilizar de extrato de planta como mediadora na produção de óxidos metálicos à base de níquel e cobalto com potencial aplicação na reação de evolução do oxigênio (OER).

Como objetivos específicos:

- Coletar e produzir de extratos em diferentes solventes (meio aquoso e etanólico) da *I. asarifolia*, planta característica do semiárido paraibano;
- Investigar os agentes fitoquímicos presentes na planta;
- Utilizar os extratos para sintetizar óxidos à base de níquel e cobalto em diferentes temperaturas de calcinação (300°C, 500°C e 700°C);
- Produzir eletrocatalisadores com os óxidos e aplicá-los na OER em meio alcalino;
- Avaliar a influência do tipo de solvente como também as propriedades estruturais, morfológicas e químicas dos materiais obtidos no desempenho eletrocatalítico em estudo comparativo entre as amostras.

SESSÃO 2- FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 UMA FONTE ENERGÉTICA CHAMADA H₂V

O hidrogênio verde, ou simplesmente H₂V, é a nomenclatura designada ao gás H₂ obtido por meio da eletrólise da água alimentada por eletricidade proveniente de fontes renováveis como solar e eólica, resultando em zero emissões de carbono durante a produção. Outras cores também são utilizadas para indicar outras formas como o H₂ foi obtido, como ilustrado na figura 2.1 [30].

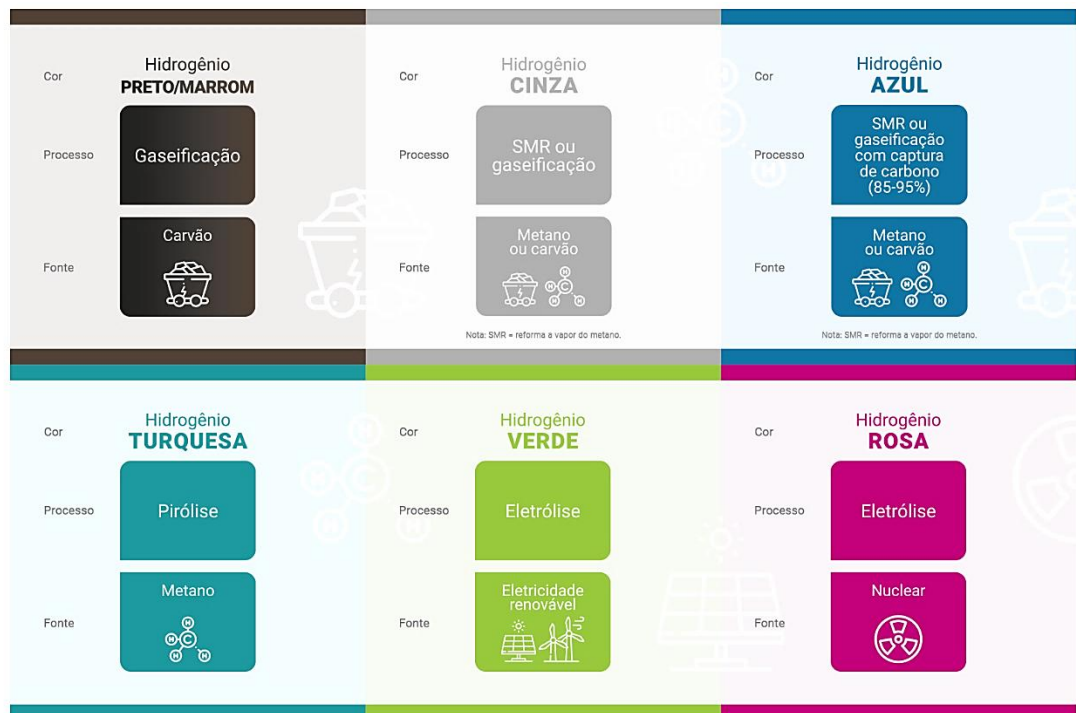


Figura 2.1 - Fontes e cores do Hidrogênio. Fonte: IRENA, 2020.

Atualmente 98% da produção global de hidrogênio vem direto de combustíveis fósseis, com apenas 1% tipo azul e 1% restante é o verde [3]. Essa fonte energética tem sido amplamente discutida como uma promissora alternativa energética para a descarbonização de diversos setores da economia mundial, especialmente setores onde substituir combustíveis fósseis por eletricidade renovável não é tão simples ou eficiente, exemplo da siderurgia que envolve reações químicas que precisam de

altíssimas temperaturas e, muitas vezes, de agentes redutores como o carvão; transporte pesado como caminhões de longa distância, navios e aviões que precisam de muita energia por unidade de massa para se locomover; e indústrias químicas, no qual muitas já usam o hidrogênio, entretanto quase sempre obtido a partir de gás natural, emitindo CO₂. Sendo assim, implementar o uso de H₂V permitirá manter os mesmos processos com uma fonte limpa e emerge, nesse contexto, como uma aposta estratégica para a transição energética global [2], [31].

2.1.1 H₂V NO BRASIL: PERSPECTIVAS E DESAFIOS

Relatórios científicos do Painel Intergovernamental sobre Mudanças Climáticas (IPCC) que é um órgão científico criado em 1988 pelo Programa das Nações Unidas para o Meio Ambiente (PNUMA) e pela Organização Meteorológica Mundial (OMM), têm pressionado países a adotarem medidas de descarbonização de suas matrizes energéticas. O IPCC enfatiza que a redução drástica das emissões de gases de efeito estufa nas próximas décadas é essencial para limitar o aquecimento global a 1,5 °C acima dos níveis pré-industriais [31], [32].

O Programa Nacional do Hidrogênio (PNH₂), instituído pelo governo brasileiro, alinha-se a essas recomendações ao estabelecer estratégias que abrangem o desenvolvimento sustentável da cadeia do hidrogênio no país. Por meio da articulação entre ministérios, instituições de pesquisa e o setor produtivo, o PNH₂ busca integrar o Brasil à economia global de baixo carbono, promovendo inovação, segurança energética e competitividade industrial. Essa iniciativa está em conformidade com as ODS da Agenda 2030 da ONU, especialmente a ODS 7, que visa garantir o acesso confiável, sustentável e moderno à energia, e a ODS 13, que propõe ações urgentes para combater a mudança do clima e seus impactos [31].

O Brasil se posiciona com destaque no cenário internacional por sua matriz energética predominantemente renovável, com grande participação de hidrelétricas, fontes solar e eólica, além de possuir abundância de recursos hídricos e minerais necessários para realizar a construção de equipamentos necessários para a eletrólise. Esses fatores conferem ao país uma vantagem competitiva natural para a produção de hidrogênio verde em larga escala, com baixa pegada de carbono e potencial de

atrair investimentos internacionais. No entanto, apesar do potencial, os desafios para o desenvolvimento do hidrogênio no Brasil ainda são significativos, podendo ser citados os altos custos associados à tecnologia de eletrólise, a necessidade de infraestrutura de armazenamento e transporte, a regulamentação específica e a falta de mecanismos de incentivo que atraiam investidores para projetos de grande porte [3], [32]. Além disso, é fundamental garantir que a produção de hidrogênio verde não concorra com o abastecimento energético doméstico, evitando impactos sociais e econômicos negativos, como aumento das contas de energia, falta de abastecimento em algumas regiões e conflitos sociais [32].

Investir no hidrogênio verde, portanto, não é apenas uma oportunidade energética e ambiental, mas também uma estratégia de desenvolvimento econômico e de inserção internacional para o Brasil. Ao liderar o avanço tecnológico nessa área, o país pode não apenas atender sua demanda interna de energia limpa, mas também exportar tecnologias, equipamentos e hidrogênio propriamente dito para países com menor capacidade de produção renovável. Isso permitiria ao Brasil ocupar um lugar de protagonismo na economia, possibilitando a geração de empregos qualificados, fomentando a indústria nacional e contribuindo para as metas globais de descarbonização [3].

2.2 ELETRÓLISE DA ÁGUA

A eletrólise da água se destaca como uma opção promissora para reduzir a dependência de combustíveis fósseis e diminuir as emissões de CO₂ [33]. A reação de decomposição da molécula da água consiste na divisão em gás hidrogênio (gerado no cátodo) e gás oxigênio (produzido no ânodo) e pode ocorrer tanto em meio ácido quanto básico. A ocorrência envolve etapas de oxidação e redução da água, que não ocorrem espontaneamente, pois a quebra da molécula requer cerca de 286 kJ mol⁻¹ de energia sob condições ambiente de temperatura e pressão. Ao aplicar uma corrente elétrica, as ligações químicas da água são rompidas, liberando os gases. Apesar de sua eficiência, o maior desafio para a eletrólise da água em larga escala é o custo elevado, principalmente devido ao alto consumo de energia elétrica necessária para o processo [34].

As semirreações que ocorrem durante a eletrodecomposição da água são conhecidas como Reação de Evolução do Hidrogênio (HER, do inglês Hydrogen Evolution Reaction) e Reação de Evolução do Oxigênio (OER, do inglês Oxygen Evolution Reaction). Dependendo das condições de reação as duas semi-reações podem ser expressas de diferentes maneiras, sendo que em condições padrão com um potencial de 1,23 V pode ser representada pela Equação 2.1 a 2.6 [35].

Em solução ácida: $2\text{H}_2\text{O}_{(l)} \rightarrow \text{O}_{2(g)} + 4\text{H}^+_{(aq)} + 4\text{e}^-$ ($E = -1,23 \text{ V}$) **(2.1)**

$4\text{H}^+_{(aq)} + 4\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_{2(g)}$ ($E = 0,0 \text{ V}$) **(2.2)**

Equação global: $2\text{H}_2\text{O}_{(l)} \rightarrow 2\text{O}_{2(g)} + 2\text{H}_{2(g)}$ ($E = -1,23 \text{ V}$) **(2.3)**

Em meio alcalino: $4\text{OH}^-_{(aq)} \rightarrow \text{O}_{2(g)} + 2\text{H}_2\text{O}_{(l)} + 4\text{e}^-$ ($E = -0,40 \text{ V}$) **(2.4)**

$4\text{H}_2\text{O}_{(l)} + 4\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_{2(g)} + 4\text{OH}^-_{(aq)}$ ($E = -0,83 \text{ V}$) **(2.5)**

Equação global: $2\text{H}_2\text{O}_{(l)} \rightarrow 2\text{O}_{2(g)} + 2\text{H}_{2(g)}$ ($E = -1,23 \text{ V}$) **(2.6)**

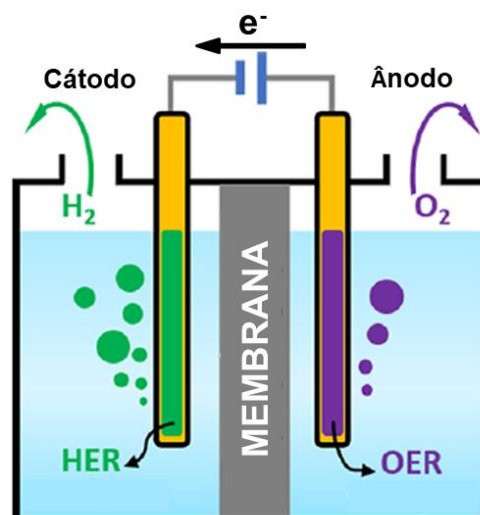


Figura 1.2 - Esquema convencional da eletrólise da água. Fonte: Adaptado de [35].

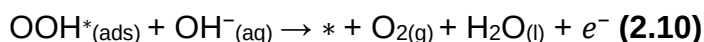
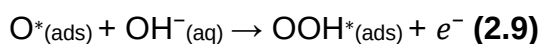
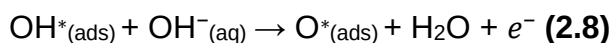
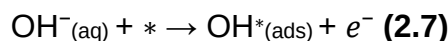
A HER acontece no cátodo, enquanto a OER ocorre no ânodo (Figura 2.2), onde os íons hidroxila (OH^-) são oxidados, formando água e gás oxigênio. No entanto, a OER apresenta uma cinética mais lenta devido ao seu mecanismo complexo, que envolve várias etapas de reação. Essa característica aumenta significativamente o consumo de energia nesse processo, logo, para que a OER e HER ocorram, é necessário aplicar um potencial maior que o mínimo teórico de 1,23 V, considerando uma temperatura de 25 °C. Esse excedente de energia, conhecido como sobrepotencial (η), representa a energia de ativação adicional necessária para que as

reações eletroquímicas se iniciem. Reduzir o sobrepotencial é fundamental, pois quanto menor ele for, menor será o consumo energético do processo, favorecendo a ocorrência das reações e aumentando a eficiência do sistema. Portanto, o sobrepotencial corresponde ao valor extra de potencial aplicado ao sistema para atingir uma determinada densidade de corrente. Para minimizar esse valor e, conseqüentemente, reduzir os custos energéticos, emprega-se eletrocatalisadores que atuam facilitando as reações ao diminuir a energia de ativação requerida [11], [34].

2.2.1 REAÇÃO DE EVOLUÇÃO DO OXIGÊNIO (OER)

A OER é um processo que resulta na formação de oxigênio molecular (O_2) e envolve transferências sucessivas de elétrons e prótons, sendo fortemente influenciada pelo pH do eletrólito. Em soluções ácidas ou neutras, a oxidação de duas moléculas de água (H_2O) gera quatro prótons (H^+) e oxigênio molecular (O_2). Já em meios alcalinos, os íons hidroxila (OH^-) são oxidados, produzindo água (H_2O) e oxigênio molecular (O_2). Para que o O_2 seja gerado, é necessária a transferência de quatro elétrons, essa transferência ocorre em uma sequência de etapas individuais, cada uma movimentando um elétron [34].

O mecanismo da OER em meio alcalino pode ser descrito em quatro etapas principais como mostrado a seguir (Equação 2.7 a 2.10), no qual O^* , OH^* e OOH^* são as espécies intermediárias adsorvidas e (*) é o sítio ativo catalítico na superfície [36].



Esse conjunto de reações, ainda que eficiente na formação de oxigênio molecular, apresenta uma cinética intrinsecamente lenta devido à complexidade das etapas envolvidas [37-39].

Diversos parâmetros eletroquímicos são utilizados para avaliar o desempenho de eletrocatalisadores na OER. Um dos principais é o sobrepotencial (η), como já mencionado, corresponde à diferença entre o potencial aplicado experimentalmente e o potencial eletroquímico padrão da reação (1,23 V vs RHE). Quanto menor o sobrepotencial necessário para alcançar uma determinada densidade de corrente, geralmente de 10 mA cm^{-2} que corresponde a 10% da eficiência de um dispositivo solar-fuel [40], maior é a eficiência energética do sistema. Por sua vez, enquanto a densidade de corrente representa a corrente normalizada pela área do eletrodo e fornece uma medida direta da atividade catalítica. De acordo com a Tahir e colaboradores, os eletrocatalisadores podem ser classificados como ideais quando seu sobrepotencial está na faixa de 200-300 mV, excelentes entre 300-400 mV, bons entre 400-500 mV e satisfatórios acima de 500 mV quando avaliados em uma densidade de 10 mA cm^{-2} , essa escala é bem aceita na literatura para classificar os eletrocatalisadores [34].

A inclinação de Tafel é um parâmetro fundamental em eletroquímica que descreve a rapidez com que a taxa de uma reação eletroquímica varia com o potencial aplicado a um eletrodo. Em termos simples, ela indica o quão sensível uma reação é à variação de voltagem, logo, fornece informações sobre a cinética da reação, valores mais baixos indicam processos mais rápidos e eficientes. Outro parâmetro essencial é a estabilidade eletroquímica, que pode ser avaliada por cronopotenciometria ou por ciclos repetidos de voltametria, demonstrando a durabilidade do material ao longo do tempo. A resistência de transferência de carga (R_{CT}), obtida por espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS), revela a facilidade de transferência eletrônica na interface eletrodo/eletrólito, sendo desejável que ela seja baixa. Por fim, a área de superfície eletroquimicamente ativa (ECSA) pode ser estimada por medidas de capacitância da dupla camada e está relacionada à quantidade de sítios ativos disponíveis para a OER, sendo um indicativo indireto da exposição superficial do catalisador.

Esses parâmetros em conjunto, permitem uma avaliação abrangente do desempenho eletrocatalítico, eles são obtidos, em geral, mediante ensaios eletroquímicos utilizando de equipamento adequado, como um potenciostato, e seus resultados são estudados por análise gráfica.

Diversos desafios precisam ser superados para aprimorar os eletrodos utilizados na OER. Entre eles, destaca-se a redução do sobrepotencial, um fator crítico para aumentar a eficiência energética. Além disso, é essencial que os catalisadores apresentem alta resistência à corrosão, funcionem de maneira estável em uma ampla faixa de pH e possuam durabilidade a longo prazo. Esses requisitos representam barreiras significativas para o avanço tecnológico nessa área, mas também impulsionam a busca por materiais inovadores e soluções que atendam às demandas da OER [37].

2.2.2 ELETROCATALISADORES PARA A OER

Os eletrocatalisadores mais eficientes para as reações de evolução de hidrogênio (HER) e oxigênio (OER) são aqueles baseados em metais nobres, como os derivados de platina (Pt) para HER e os óxidos de irídio e rutênio para OER, devido aos baixos sobrepotenciais e alta mobilidade de prótons. No entanto, seu uso em larga escala é inviável devido ao alto custo, escassez e baixa durabilidade em condições operacionais prolongadas [41], [42]. Isso motiva o desenvolvimento de eletrocatalisadores alternativos, que sejam eficientes, abundantes e economicamente viáveis. Nesse contexto, óxidos de metais de transição têm se destacado, especialmente materiais à base de cobalto, níquel e ferro, que apresentam estados de oxidação multivalentes e proporcionam maior quantidade de sítios ativos e melhor condutividade elétrica para a OER [34].

Adicionalmente, as características estruturais e morfológicas dos eletrocatalisadores desempenham um papel crucial na eficiência da OER. Por ser uma reação de superfície, a interação entre o eletrólito e a superfície do eletrodo é determinante para o desempenho catalítico. Portanto, materiais com alta área superficial e elevada porosidade tendem a exibir melhor desempenho, pois oferecem mais sítios ativos expostos. Outro aspecto relevante é a estabilidade do catalisador durante a reação, que depende não só da composição química, mas também de sua resistência à corrosão durante o processo [12], [43]. Nos óxidos metálicos, a estabilidade está fortemente ligada à capacidade de manter a estrutura cristalina intacta durante os ciclos de oxidação e redução inerentes ao processo da OER.

Dessa forma, os estudos voltados para o desenvolvimento de novos materiais catalíticos buscam combinar alta atividade eletrocatalítica com estabilidade estrutural, além de viabilidade econômica e abundância dos elementos utilizados. A utilização de rotas sintéticas inovadoras, como a síntese fitoassistida, tem se mostrado promissora para a obtenção de óxidos metálicos com propriedades ajustadas para a OER, contribuindo para avanços no desenvolvimento de tecnologias mais sustentáveis e eficientes para a produção de hidrogênio [20], [34].

2.2.3 ELETROCATALISADORES DE ÓXIDOS DE NÍQUEL E COBALTO

Os óxidos de níquel (NiO) e de cobalto (Co₃O₄) têm se destacado como materiais promissores para aplicação como eletrocatalisadores na OER, sobretudo em virtude de sua abundância, baixo custo e propriedades eletroquímicas satisfatórias. O NiO possui uma estrutura cúbica do tipo NaCl, pertencente ao grupo espacial Fm-3m, na qual os íons Ni²⁺ e O²⁺ ocupam alternadamente os sítios octaédricos de uma rede compacta com célula unitária do tipo cúbica de face centrada (FCC) [44]. Essa organização estrutural favorece a formação de uma rede densa e estável, conferindo ao óxido propriedades semicondutoras, além de estabilidade térmica, fatores que contribuem para sua aplicabilidade em processos eletroquímicos.

O Co₃O₄, por sua vez, cristaliza na forma de espinélio cúbico, caracterizado pela presença de íons Co²⁺ em sítios tetraédricos e Co³⁺ em posições octaédricas. Essa distribuição eletrônica complexa resulta em uma combinação de propriedades redox e condutividade iônica que favorece reações de oxidação, tornando o Co₃O₄ particularmente atrativo para processos eletrocatalíticos, fotocatalíticos, materiais sensores, entre outros [45], [46]. A disposição dos cátions na rede cristalina é influenciada por diversos fatores, como raio iônico, carga, temperatura e os efeitos do campo cristalino. Em uma célula unitária típica de estrutura espinélio, como a do Co₃O₄, há 64 sítios tetraédricos e 32 octaédricos, dos quais apenas uma fração é efetivamente ocupada [45]. Essa distribuição eletrônica, aliada a morfologias com estruturas ocas e porosas, favorece o aumento da área superficial e da condutividade elétrica, características que resultam em alta capacitância específica e excelente desempenho como eletrocatalisador na OER [47].

A síntese dos óxidos de níquel e cobalto pode ser realizada por diferentes rotas, sendo comum a decomposição térmica de precursores como nitratos metálicos. Essa abordagem consiste na calcinação dos sais, levando à formação dos óxidos desejados. Métodos alternativos, como o método sol-gel, permitem um maior controle sobre o tamanho de partícula, morfologia e homogeneidade da composição [44-50]. Além dessas abordagens, sínteses fitoassistidas também ganharam destaques ao decorrer dos anos, em 2014, Yuvakkumar e colaboradores relataram pela primeira vez a síntese de nanopartículas de NiO usando o extrato aquoso/etanólico da casca de *Nephelium lappaceum* L. Os autores obtiveram nanopartículas com tamanho médio de 104 nm e atividade antimicrobiana contra as bactérias *Staphylococcus aureus* e *Escherichia coli* [51]. Desde então, várias abordagens ecologicamente corretas, foram relatadas na literatura [52], [53]. Particularmente, alguns trabalhos relatam a aplicação de óxidos metálicos sintetizados por fitoquímicos na eletrocatalise para produção de hidrogênio verde [54-64]. Em 2021, Selvanathan e colaboradores relataram pela primeira vez a síntese verde de NiO, usando extrato de folha de *Aloe vera* [54], seus óxidos demonstraram sobrepotencial de 413 mV a 10 mA cm⁻², uma inclinação de Tafel de 95 mVde⁻¹, além de estabilidade durante 24 h de acordo com os resultados da cronopotenciometria.

2.3 PLANTAS NA SÍNTESE DE MATERIAIS NANOESTRUTURADOS

A preparação de materiais nanoestruturados assistida por fitoquímicos tem ganhado crescente atenção por ser uma rota sintética de baixo custo, relativamente simples e compatível com princípios de química verde. Diversos recursos biológicos têm sido utilizados como mediadores desse processo, incluindo extratos de plantas, seus metabólitos primários, como aminoácidos, proteínas e açúcares, juntamente com os metabólitos secundários, como flavonoides, taninos, terpenoides, alcaloides e ácidos fenólicos, esses compostos bioativos desempenham papéis fundamentais no processo de síntese, eles promovem a quelação (processo em que um íon metálico se liga a moléculas orgânicas sem alterar seu estado de oxidação), redução de íons metálicos (processo em que o íon metálico ganha elétrons e tem seu estado de oxidação diminuído), nucleação (processo de formação de pequenos aglomerados) e estabilização das nanopartículas em solução [21], [22], [65].

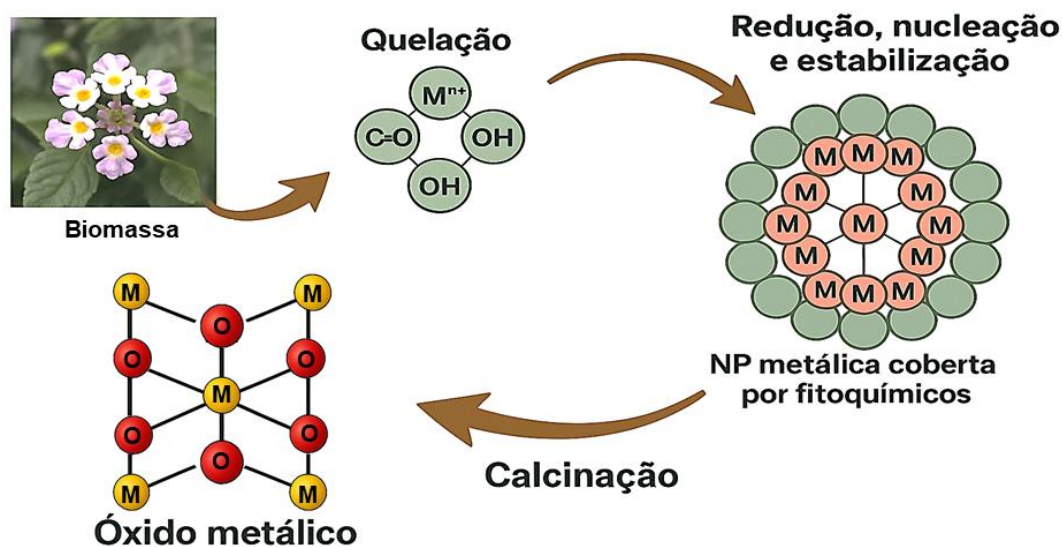


Figura 2.3 - Esquema simplificado de síntese utilizando biomassa na formação de óxidos metálicos.
Fonte: Próprio autor, 2025.

É importante ressaltar que o processo de biorredução é relativamente complexo e seu mecanismo ainda é discutido na literatura devido ao número de diferentes substâncias químicas envolvidas que dependem da matriz vegetal usada. A Figura 2.3 representa o esquema descrito anteriormente de forma simplificada, sendo que a última etapa, no processo de calcinação, os compostos orgânicos são degradados, deixando para trás óxidos metálicos com propriedades morfológicas ajustadas.

Essa rota de síntese também permite uma maior versatilidade no design de materiais, uma vez que a composição química do extrato pode ser ajustada de acordo com a planta ou o microrganismo utilizado, possibilitando a customização das propriedades dos nanomateriais para aplicações específicas. Além disso, essa abordagem elimina ou minimiza o uso de agentes químicos tóxicos, contribuindo para a sustentabilidade e segurança ambiental nos processos de fabricação, logo agrega valor ao uso de recursos naturais [24], [57], [66].

Sínteses mediadas por fitoquímicos de nanopartículas de ouro, prata, ZnO, Co_3O_4 , TiO_2 e NiO já foram reportados na literatura [22-25]. A integração da síntese fitoassistida ao desenvolvimento de eletrocatalisadores representa um passo significativo para tecnologias de energia limpa e sustentável. Essa abordagem não apenas destaca a utilidade dos recursos renováveis, mas também abre caminhos para novos paradigmas na ciência dos materiais e na engenharia de processos.

SESSÃO 3- METODOLOGIA

3.1 REAGENTES

Nitrato de níquel hexahidratado ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 99%), nitrato de cobalto hexahidratado ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 99%) e etanol (99%) foram obtidos da Dinâmica Química. O copolímero de Nafion, ácido clorídrico (37%), álcool isopropílico (99%) e hidróxido de potássio (>85%) foram adquiridos da Sigma-Aldrich. A espuma de níquel (Ni 99,8%, porosidade >95%) foi obtida da QiJing Ltd., China. Todos os produtos químicos foram usados sem purificação.

3.2 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

3.2.1 PRÉ-TRATAMENTO DAS FOLHAS

Folhas da planta natural *Ipomoea asarifolia* foram coletadas na estação seca (setembro a dezembro), lavadas com água destilada, secas ao ar na faixa de 26 °C e armazenadas adequadamente para a preparação dos extratos aquosos e etanólicos.

3.2.2 EXTRATOS AQUOSO E ETANÓLICO

O extrato aquoso foi preparado utilizando 20 g de folhas secas e 300 mL de água deionizada. O sistema foi aquecido a 80 °C por 2 horas sob agitação mecânica. Após esse período, o líquido vegetal foi filtrado, o extrato bruto obtido foi armazenado em um refrigerador a 5 °C no escuro para evitar possível degradação luminosa. A extração em etanol foi realizada utilizando a mesma metodologia, no entanto, sem aquecimento. A Figura 3.1 resume o procedimento descrito.



Figura 3.1 - Fluxograma do preparo do extrato aquoso e etanólico.

3.2.3 SÍNTESE DOS ÓXIDOS METÁLICOS

Óxido de Níquel (NiO): Uma solução diluída (1:10, 250 mL) do extrato aquoso foi preparada utilizando 25 mL do extrato bruto e água deionizada. Em seguida, 30 mL dessa solução diluída foi adicionada a um béquer com 1 g de nitrato de níquel hexahidratado. O sistema foi aquecido a 60 °C sob agitação magnética até a evaporação da maior parte do solvente. A massa resultante foi transferida para um cadinho de alumina e calcinado a 300°C por 2 horas em ar atmosférico para gerar as partículas de NiO. Esta amostra foi nomeada NiO300H. Amostras diferentes foram obtidas alterando a temperatura de calcinação para 500°C (NiO500H) e 700°C (NiO700H). As amostras de NiO também foram obtidas seguindo a mesma metodologia utilizando a solução de extrato etanólico, sendo nomeadas aqui como NiO300E, NiO500E e NiO700E.

Óxido de Cobalto (Co₃O₄): Foi utilizado a mesma metodologia descrita anteriormente, alterando o sal metálico para o nitrato de cobalto hexahidratado, as amostras obtidas foram nomeadas como Co300H, Co500H e Co700H para as

amostras em extrato aquoso, e Co300E, Co500E e Co700E para as amostras em extrato etanólico.



Figura 3.2 - Procedimento experimental de síntese dos óxidos metálicos.

3.2.4 CARACTERIZAÇÃO FITOQUÍMICA

Para a caracterização dos agentes fitoquímicos da planta *I. asarifolia* foram utilizados os extratos brutos em solvente aquoso e em solvente etanólico previamente rotoevaporados, foram empregados a mesma técnica, mas com parâmetros diferentes. Os parâmetros utilizados para identificação dos agentes presentes no extrato aquoso não demonstraram resultados satisfatórios para o extrato etanólico, logo, foi necessário repetir a análise em novos parâmetros.

As análises foram conduzidas utilizando sistemas de Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (HPLC) acoplados a Espectrômetros de Massas (MS). No primeiro conjunto de análises, empregou-se um sistema HPLC Shimadzu composto por duas bombas de solvente LC-20AD, um autoamostrador SIL-20A, um detector SPD-M20A e uma controladora CBM-20A. Este sistema foi acoplado a espectrômetros de massas AmaZon X ou MicrOTOF II (Bruker Daltonics, Billerica, MA, EUA) com fonte de ionização eletrospray (ESI), permitindo análises de Espectrometria de Massas em Múltiplas Etapas (ESI-MSn) e Espectrometria de Massas de Alta Resolução com Ionização por Eletrospray (HRESIMS), respectivamente.

Um segundo conjunto de análises foi realizado em um sistema LC-40D X3 (Shimadzu) equipado com os módulos CBM-40, DGU-40S, LC 40D X3, SIL-40C X3 e CTD-40S, acoplado a um espectrômetro de massas LCMS-9050 (Shimadzu) com fonte ESI e analisador Quadrupole Time-of-Flight (Q-TOF). Em ambas as abordagens metodológicas, as separações cromatográficas foram realizadas em uma coluna C18 (Kromasil-250 mm x 4.6 mm x 5 µm). O volume de injeção da amostra foi de 15 µL, e a fase móvel consistiu em ácido fórmico/água 0,1% v/v (Solvente A) e Metanol (Solvente B). Utilizou-se um gradiente linear de eluição de 5-100% do Solvente B ao longo de 60 minutos, com um fluxo de 0,6 mL/min.

Os parâmetros para a espectrometria de massas no sistema Bruker incluíram: voltagem do capilar de 4,0 kV, ESI em modo negativo, end plate offset de 500 V, gás nebulizador a 4,0 bar, gás de secagem (N₂) com fluxo de 8 mL/min e temperatura de 200°C. A fragmentação por Dissociação Induzida por Colisão (CID) no AmaZon X foi realizada em modo auto MS/MS com resolução aprimorada, e os espectros foram registrados na faixa de m/z 50-1000 a cada 2 segundos. Para o sistema Shimadzu LCMS-9050, os parâmetros foram: voltagem do capilar de -3,0 kV, fluxo do gás nebulizador de 3,0 L/min, gás de secagem com fluxo de 10 mL/min e temperatura da interface de 300°C, com as substâncias analisadas no modo de ionização negativo na faixa de m/z 100-1000.

Em ambas as metodologias, a interpretação dos dados obtidos foi auxiliada pela revisão da literatura científica e pelo uso das plataformas SciFinder e Massbank.

3.3 CARACTERIZAÇÕES DOS MATERIAIS

3.3.1 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X (DRX)

As caracterizações por DRX foram realizadas no Núcleo de Pesquisa e Extensão - Laboratório de Combustíveis e Materiais (NPE-LACOM), da Universidade Federal da Paraíba (UFPB). O equipamento utilizado foi o difratômetro Shimadzu XRD-6000 com fonte de raios X de cobre (K α (Cu) = 1,5481 Å) entre 3 e 80° (largura do passo 0,02°, tempo de 2 s/passos). O refinamento de Rietveld foi feito usando o Total Pattern Analysis Solution (TOPAS, versão de software 4.2).

3.3.2 ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO MOLECULAR NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO

Os espectros vibracionais de FT-IR foram realizados no (NPE-LACOM). O equipamento usado foi o espectrofotômetro Shimadzu IRPrestige-21 com uso de pastilhas de KBr e uma pequena porcentagem da amostra, a faixa de varredura foi entre 400 e 4000 cm^{-1} .

3.3.3 ESPECTROSCOPIA RAMAN

As medições de espectroscopia Raman foram realizadas no Departamento de Física da Universidade Federal do Rio Grande do Norte (UFRN), em temperatura ambiente usando um laser de 532 nm (1 mW) como fonte de excitação em um espectrômetro LabRAMHR Evolution-HORIBA.

3.3.4 ESPECTROSCOPIA DE REFLECTÂNCIA DIFUSA NA REGIÃO DO UV-VIS

As medidas foram realizadas no Laboratório de Síntese e Caracterização de Filmes Finos (LabFilm), localizado no centro de Energias Alternativas e Renováveis (CEAR) na Universidade Federal da Paraíba (UFPB). Os espectros de absorção foram medidos em um espectrômetro Shimadzu UV-3600, com intervalo espectral de 200 a 1400 nm usando a técnica de dispersão da amostra em sulfato de bário (BaSO_4) como padrão de referência.

3.3.5 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

Para as amostras de NiO, a técnica foi realizada no Instituto Nacional de Tecnologia em União e Revestimento de Materiais (INTM) localizado no departamento de Engenharia Mecânica na Universidade Federal de Pernambuco (UFPE). As amostras foram cobertas com uma fina camada de ouro no equipamento Quick Metalizador Coater SC-701 (Sanyu Electron) e imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) foram obtidas em um microscópio TESCAN MIRA3, equipado com um detector EDS.

Para as amostras de Co_3O_4 , os ensaios de MEV foram conduzidos no microscópio eletrônico TESCAN VEGA, equipado com fonte de elétrons de filamento de tungstênio aquecido. O sistema conta com óptica Wide Field Optics™ associada à lente intermediária (Intermediate Lens™) e tecnologia In-Flight Beam Tracing™, as amostras foram cobertas previamente com uma fina camada de ouro.

3.4 CARACTERIZAÇÕES ELETROQUÍMICAS

As caracterizações eletroquímicas foram realizadas no laboratório do Grupo de Estudos Avançados em Química Analítica (GEAQA) localizado no departamento de Química na Universidade Federal da Paraíba (UFPB). O equipamento usado foi um potenciostato/galvanostato Metrohm Autolab PGSTAT302, equipado com um módulo de impedância FRA32 M, que permite a realização da impedância eletroquímica. Os testes foram realizados à temperatura ambiente em soluções aquosas de eletrólitos alcalinos ($\text{KOH } 1,0 \text{ mol L}^{-1}$). O sistema experimental foi composto por três eletrodos: um fio de platina (Pt) como eletrodo auxiliar, um eletrodo de referência de Ag/AgCl (KCl saturado), e os eletrodos de trabalho contendo os eletrocatalisadores de NiO e Co_3O_4 depositados na espuma de níquel.

3.4.1 PREPARO DOS ELETRODOS DE TRABALHO

Os eletrodos de trabalho foram preparados através da deposição do eletrocatalisador sobre uma superfície de espuma de níquel (99,8% de Ni e porosidade $\geq 95\%$ com área de 1 cm^2), previamente limpos da seguinte forma: as espumas foram adicionadas a um béquero e submersas em ácido clorídrico (6 M) durante 8 minutos em banho ultrassônico, lavadas com água deionizada e submersas, novamente, em álcool isopropílico nas mesmas condições descritas, seguindo com a limpeza com água deionizada no mesmo processo e, ao final, transferidas para um vidro de relógio forrado com papel toalha e deixadas para secar por 24 horas.

Para preparar as suspensões dos eletrocatalisadores, foram utilizados 5 mg de cada amostra, juntamente com 50 μL de Nafion e 500 μL de álcool isopropílico,

criando uma mistura que foi homogeneizada por tratamento ultrassônico para garantir uma dispersão uniforme das partículas. Essas tintas catalíticas foram então aplicadas em espuma de níquel por meio de gotejamento controlado (drop-cast), garantindo uma cobertura uniforme sobre a superfície. Em seguida, os eletrodos de trabalho foram secos em temperatura ambiente durante 24 horas.

3.4.2 VOLTAMETRIA DE VARREDURA LINEAR – LSV

A voltametria de varredura linear, em inglês linear sweep voltammetry (LSV), foi realizada para medir a polarização anódica e avaliar o desempenho dos electrocatalisadores na OER. Previamente, para garantir a ativação dos electrocatalisadores, os eletrodos foram submetidos a 20 ciclos de voltametria cíclica (CV) com velocidade de varredura de 100 mV s^{-1} e faixa de potencial de 0 – 0,5 V vs. Ag/AgCl [67].

Antes da realização das medidas voltamétricas, foi empregada a espectroscopia de impedância eletroquímica para determinar a resistência do eletrólito e corrigir a queda ôhmica (iR_s), onde R_s corresponde à resistência da solução. Posteriormente, as medidas de voltametria de varredura linear (LSV) foram realizadas com uma velocidade de varredura de 5 mV s^{-1} , em uma faixa de potencial de 0,2 a 1,6 V em relação ao eletrodo de referência Ag/AgCl. Os potenciais obtidos, após a correção de iR_s , foram convertidos para o referencial de Eletrodo de Hidrogênio Reversível (RHE, do inglês Reversible Hydrogen Electrode), com base na equação de Nernst (Equação 3.1) [67]. O pH da solução eletrolítica de KOH $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ foi calculado como 13,6.

$$E_{RHE} = E_{Ag/AgCl} + 0,059pH + 0,1976 \quad (3.1)$$

Os valores de sobrepotencial (η) para a OER foram calculados usando a Equação 3.2.

$$\eta = E_{RHE} - 1,23 \text{ V} \quad (3.2)$$

A investigação da cinética dos electrocatalisadores na OER foram realizadas mediante análise de Tafel a partir das curvas de LSV, utilizando a equação 3.3:

$$\eta = \alpha + b \log(i) \quad (3.3)$$

Onde η é o sobrepotencial, α o intercepto linear da equação, $b = \eta / \log(i)$ é a inclinação de Tafel medido em mV dec⁻¹ e i é a densidade da corrente.

3.4.3 VOLTAMETRIA CÍCLICA – CV

A voltametria cíclica (CV) foi empregada para determinar a capacitância de dupla camada elétrica (C_{DL}), um parâmetro essencial para calcular a área eletroquimicamente ativa. Esse método avalia as reações de oxirredução das espécies eletroativas por meio da aplicação de um potencial variável ao longo do tempo. As curvas voltamétricas foram registradas em uma região não-faradaica, utilizando velocidades de varredura entre 10 e 100 mV s⁻¹.

3.4.4 ÁREA ELETROQUIMICAMENTE ATIVA – ECSA

A área eletroquimicamente ativa, ou do inglês *Electrochemically Active Surface Area* (ECSA), representa a porção da superfície do material que interage diretamente com o eletrólito no meio reacional [68], [69]. Esse parâmetro é crucial para correlacionar as propriedades catalíticas intrínsecas aos eletrocatalisadores. Para a determinação da ECSA, primeiro é necessário utilizar da relação entre a capacitância de dupla camada elétrica (C_{DL}), obtida por CV (equação 3.4). A C_{DL} é estimada a partir da relação linear entre o pico de corrente anódica (i_a) e a taxa de varredura (v), conforme curvas de CV registradas [10].

$$i_a = v C_{DL} \quad (3.4)$$

Assim, para calcular a ECSA pela equação 3.5, é necessário o valor da capacitância específica (C_s), entretanto no caso dos materiais estudados nesse trabalho esse valor não é determinado, então utilizou-se a relação de proporcionalidade entre os valores de ECSA e C_{DL} para avaliar qual eletrocatalisador tem maior área eletroquimicamente ativa [70].

$$ECSA = C_{DL} / C_s \quad (3.5)$$

3.4.5 CRONOPOTENCIOMETRIA

Nesta análise eletroquímica, os eletrodos de trabalho foram submetidos a uma densidade de corrente constante de 10 mA cm^{-2} , enquanto o potencial era monitorado em função do tempo. Esse procedimento permite avaliar a estabilidade operacional dos eletrodos e investigar possíveis processos de degradação ao longo do tempo [71]. Os ensaios foram realizados durante um período de 12 horas, sob as mesmas condições utilizadas em todas as análises: solução de KOH (1 mol L^{-1}) e temperatura ambiente.

3.4.3 ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA - EIS

Em inglês, *Electrochemical Impedance Spectroscopy* (EIS) é uma poderosa técnica nos estudos cinéticos e eletroquímicos por fornecer informações dos processos físico-químicos que acontecem na interface eletrodo/eletrólito, de modo a estudar a resistência de transferência de carga e outros parâmetros eletroquímicos [72]. Os dados de EIS foram adquiridos em uma faixa de frequência de 0,01 Hz - 10 kHz, com uma amplitude de tensão de 10 mV, polarizado em dois potenciais diferentes (1,3 e 1,6 V vs. RHE). Todas as especificações eletroquímicas foram corrigidas para a resistência interna (iR) fornecida pelo equipamento e os dados foram convertidos para RHE (equação 3.1). Para a obtenção dos espectros de impedância foi utilizado um modelo de circuito equivalente e um procedimento não-linear de encaixe por mínimos quadrados implementado no software Z-View®.

SESSÃO 4- RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 ANÁLISE FITOQUÍMICA DA IPOMOEA ASARIFOLIA

A identificação dos constituintes fitoquímicos do extrato aquoso e etanólico bruto das folhas da salsa-brava (*I. asarifolia*), foram realizados por Cromatografia Líquida acoplada à Espectrometria de Massas (LC-ESI-MS). O perfil cromatográfico obtido, representado pelo cromatograma de picos base, é apresentado nas Figura 4.1 para o extrato aquoso, e Figura 4.2 para o extrato etanólico. Cada pico relevante foi analisado e os compostos foram identificados de forma presuntiva com base em seus dados espectrométricos e em comparação com a literatura. As Tabelas 4.1 e 4.2 resumem todos os compostos identificados, incluindo suas respectivas fórmulas moleculares e demais informações.

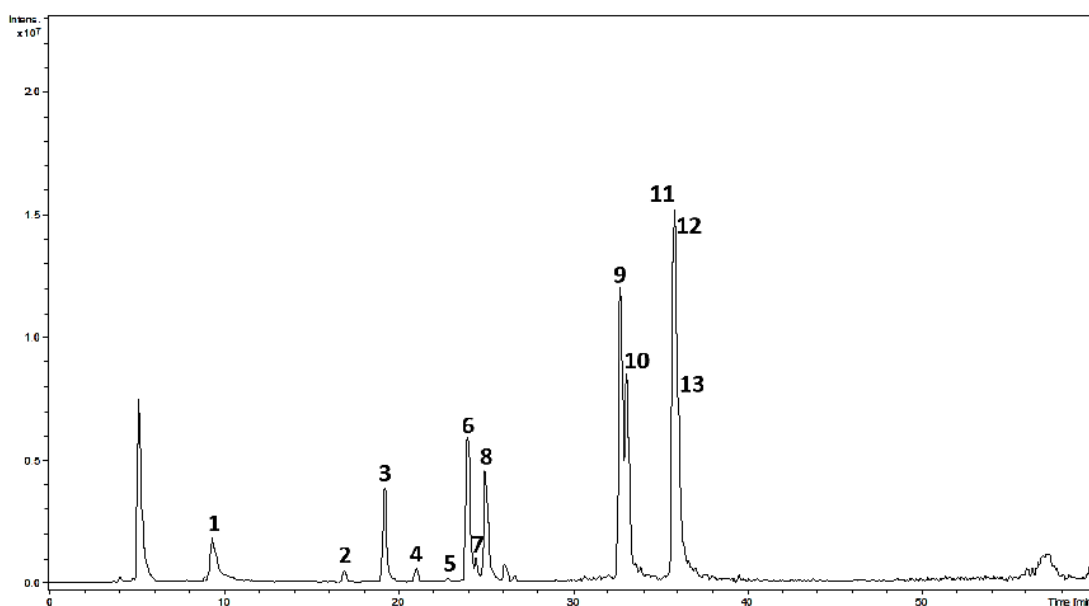
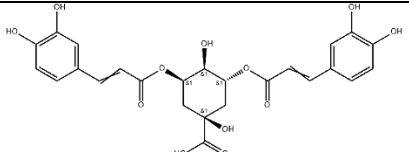
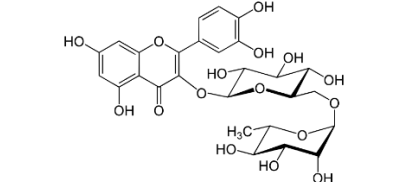
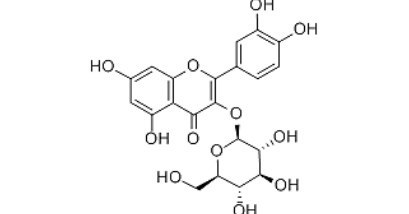


Figura 4.1 - Cromatograma de picos base do extrato aquoso bruto da salsa-brava obtido por LC-ESI-MS.

Tabela 4.1 - Caracterização de compostos tentativamente identificados por HPLC-ESI-MS/MS do extrato aquoso bruto da Salsa-brava.

Pico n°; Rt ^a (min)	[M-H] ⁻ (m/z)	Fórmula Molecular	Atribuição Proposta	Referência	Estrutura Molecular (representativas)
1; 9,5	191	C ₆ H ₈ O ₇	Ácido cítrico	[73]	
2; 17,0	315	C ₁₃ H ₁₆ O ₉	Ginnalina C	[74]	
3; 19,3	353	C ₁₆ H ₁₈ O ₉	Ácido Clorogênico isômero I	[75]	
4; 21,3	339	C ₁₅ H ₁₆ O ₉	Esculina	[76]	
5; 22,9	369	C ₁₆ H ₁₈ O ₁₀	Fraxina	[77]	
6; 24,0	353	C ₁₆ H ₁₈ O ₉	Ácido Clorogênico isômero II	[75]	
7; 24,5	417	C ₁₇ H ₂₂ O ₁₂	Ácido 2,6-diidroxibenzoico 2-O-β-D-apiofuranosil(1→2)-β-D-xilopiranosídeo	[78]	 Ácido 2,6-diidroxibenzoico
8; 25,0	353	C ₁₆ H ₁₈ O ₉	Ácido clorogênico isômero III	[75]	
9; 32,8	515	C ₂₅ H ₂₄ O ₁₂	Ácido isoclorogênico A isômero I	[79]	
10; 33,2	515	C ₂₅ H ₂₄ O ₁₂	Ácido isoclorogênico A isômero II	[79]	

11; 35,8	515	C ₂₅ H ₂₄ O ₁₂	Ácido isoclorogênico A isômero III	[79]	
12; 35,9	609	C ₂₇ H ₃₀ O ₁₆	Rutina	[80]	
13; 36,1	463	C ₂₁ H ₂₀ O ₁₂	Isoquercitrina	[81]	

^aRt = Tempo de retenção.

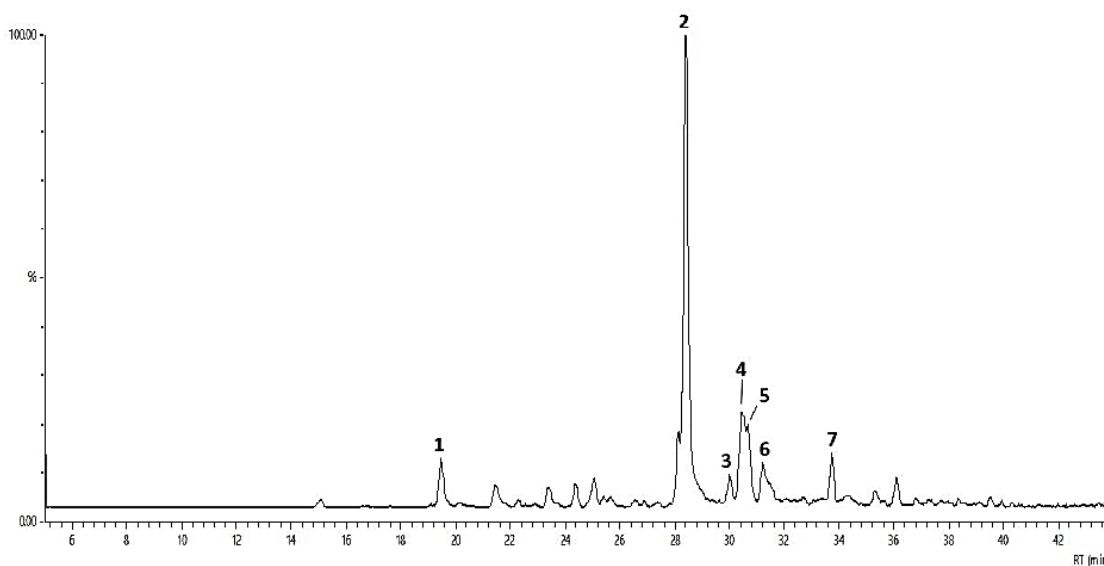


Figura 4.2 - Cromatograma de íons totais de HPLC-Q-TOF-MS/MS do extrato etanólico bruto da salsa-brava (*Ipomoea asarifolia*).

Tabela 4.2 - Caracterização de compostos tentativamente identificados por HPLC-ESI-MS/MS do extrato aquoso bruto da Salsa-brava.

Pico n°; Rt ^a (min)	[M-H] ⁻ (m/z)	Fórmula Molecular	Atribuição Proposta	Referência	Estrutura Molecular
1; 19,5	353	C ₁₆ H ₁₈ O ₉	Ácido Clorogênico isômero I	[75]	
2; 28,4	515	C ₂₅ H ₂₄ O ₁₂	Ácido isoclorogênico A isômero IV	[82]	
3; 30,0	677	C ₃₄ H ₃₀ O ₁₅	Ácido 3,4,5-tricafeoilquínico	[83]	
4; 30,4	609	C ₂₇ H ₃₀ O ₁₆	Quercetina-O-deoxihexosil-hexosídeo	[84]	
5; 30,7	463	C ₂₁ H ₂₀ O ₁₂	Quercetina-O-hexosídeo	[85]	
6; 31,2	515	C ₂₄ H ₂₄ O ₁₂	Ácido isoclorogênico A isômero I	[82]	
7; 33,7	312	C ₁₈ H ₁₉ NO ₄	N-Trans-feruloiltiramina	[86]	

^aRt = Tempo de retenção.

No extrato aquoso a análise identificou os seguintes fitoquímicos: ácido cítrico (ácido orgânico), ginnalina C (tanino hidrolisável), os isômeros I, II e III do ácido clorogênico (ácidos fenólicos), esculina e fraxina (cumarinas glicosiladas), ácido 2,6-dihidroxibenzoico (ácido fenólico), ácido iso-clorogênico A isômero I (ácido fenólico), além da rutina e isoquercetina (flavonoides glicosilados).

Por sua vez, no extrato etanólico, foram identificados os seguintes fitoquímicos: isômero I do ácido clorogênico, isômero IV e isômero I do ácido isoclorogênico, ácido 3,4,5-tricafeoilquínico (todos pertencentes à classe dos ácidos

fenólicos), quercetina-O-desoxi-hexosil-hexosídeo e quercetina-O-hexosídeo (flavonoides glicosilados), além de N-trans-feruloiltiramina (alquilamida fenilpropanóide).

Os extratos aquosos e etanólicos apresentam perfis fitoquímicos distintos, embora compartilhem classes funcionais similares, como ácidos fenólicos e flavonoides glicosilados. O extrato aquoso contém compostos altamente polares, como ginnalina C, ácido cítrico e cumarinas glicosiladas (esculina e fraxina), que favorecem a complexação de íons metálicos em meio aquoso, atuando tanto como redutores quanto como estabilizantes durante a nucleação e crescimento dos óxidos metálicos [65]. Já o extrato etanólico, também rico em ácidos fenólicos, destaca-se pela presença de derivados cafeoilquínicos de maior complexidade, como o ácido 3,4,5-tricaffeoilquínico, e outros isômeros do ácido isoclorogênico, além de derivados glicosilados da quercetina e a alquilamida N-trans-feruloiltiramina, compostos com boa solubilidade em solventes orgânicos e alta capacidade antioxidante [87-91].

Embora ambos os extratos promovam a formação de nanopartículas, o perfil mais hidrofílico do extrato aquoso pode favorecer partículas menores e com maior dispersão em água, enquanto o extrato etanólico, contendo uma maior proporção de moléculas com menor hidrossolubilidade e, em alguns casos, maior complexidade estrutural, pode influenciar na formação de estruturas com diferentes morfologias e maior recobrimento superficial, impactando diretamente na estabilidade coloidal e nas propriedades catalíticas dos materiais sintetizados [87-92].

4.2 CARACTERIZAÇÃO ÓXIDO DE NÍQUEL

4.2.1 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X (DRX)

Os materiais foram caracterizados via DRX de pó, os dados experimentais de difração foram processados via refinamento Rietveld como mostrados na Figura 4.3 e Tabela 4.3. Ao comparar a carta cristalográfica de número 24018 do banco de dados *Inorganic Crystal Structure Database* (ICSD) e o difratograma obtido observa-se um

padrão de difração semelhante, indicando a formação do composto iônico desejado, o NiO, com estrutura cúbica e grupo espacial Fm-3m [93]. Os picos de difração estão localizados próximos a 37,2°, 43,3°, 62,8°, 75,3° e 79,3°, correspondendo a (111), (200), (220), (311) e (222), respectivamente.

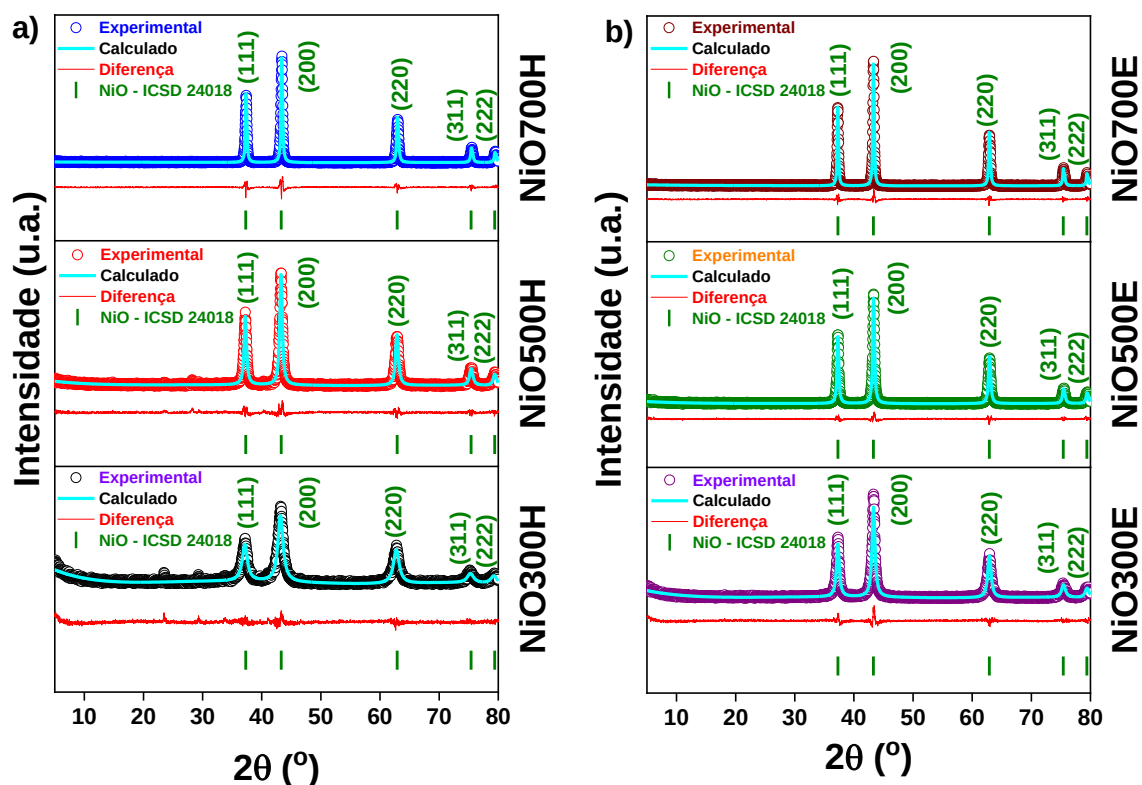


Figura 4.3 - Padrão de DRX para as amostras de NiO obtida em extrato aquoso (a) e extrato etanólico (b).

O aumento da temperatura de calcinação não leva a mudanças significativas nos parâmetros de rede, no entanto, foi observado um aumento na intensidade do pico e uma diminuição na largura à meia altura, do inglês *full width at half maximum* (FWHM) (Figura 4.4) em concordância com resultados semelhantes na literatura [93], [94].

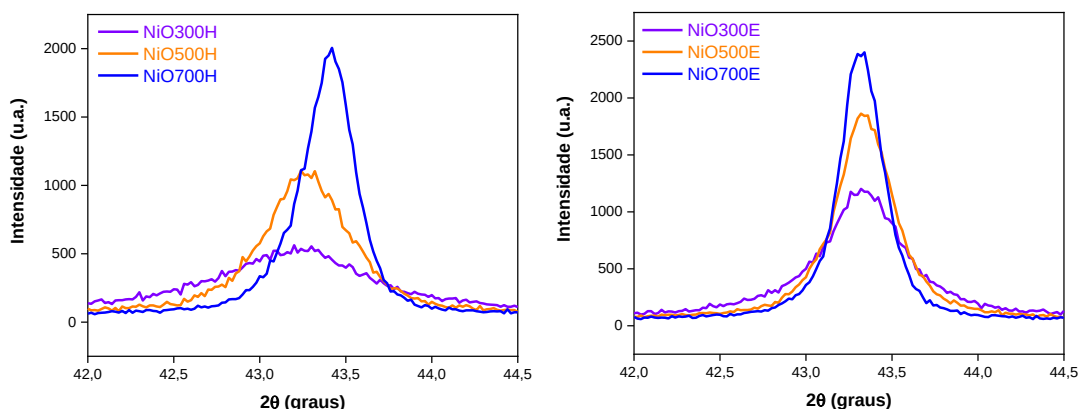


Figura 4.4 - Intensidade do plano de difração (200) para as nanopartículas de NiO obtidas em água e etanol.

A presença de picos adicionais de baixa intensidade presentes nas amostras NiO300H e NiO500H estão relacionadas a impurezas não identificadas, possivelmente proveniente de compostos à base de carbono. Suas ausências nas amostras com maior temperatura em mesmo solvente (NiO700H) e nas amostras em solvente etanólico demonstram ausência de compostos secundários provenientes dos compostos orgânicos presentes na planta.

Os tamanhos de cristalitos também foram calculados a partir dos padrões experimentais de difração, e os resultados são mostrados na Tabela 4.3. Os valores encontrados aumentam conforme a temperatura de calcinação aumenta, como esperado [93], [94].

Tabela 4.3 - Parâmetros de rede, tamanho de cristalito e índices de concordância de Rietveld para as amostras de NiO.

Amostra	NiO - ICSD 24018		Fatores de concordância		
	a (Å)	Tamanho (nm)	R _{wp} (%)	R _{exp} (%)	χ^2
NiO300H	4.17 (4)	8	10.91	10.64	1.02
NiO500H	4.17 (4)	18	12.05	10.80	1.12
NiO700H	4.16 (7)	35	14.09	10.75	1.31
NiO300E	4.17 (9)	15	12.14	10.29	1.18
NiO500E	4.17 (8)	28	12.46	10.53	1.18
NiO700E	4.17(8)	43	12.87	10.64	1.21

As reações conduzidas em água levaram a amostras de NiO com tamanhos de cristalitos menores, isso provavelmente se deve ao maior conteúdo de metabólitos

polares nos extratos em concordância com identificados na caracterização fitoquímica, que funcionam como agentes surfactantes mais eficazes para produzir partículas menores.

4.2.2 ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO MOLECULAR NA REGIÃO INFRAVERMELHO (FT-IR)

Os espectros vibracionais infravermelhos das amostras de NiO (Figura 4.5) mostram sinais próximos a 3420 cm^{-1} e 1621 cm^{-1} , relacionados a água adsorvida na superfície do material. Além disso, sinais de grupos orgânicos como C-H (2916 cm^{-1} , 2848 cm^{-1} e 1383 cm^{-1}), C-O (1509 cm^{-1}) e C=O (1690 cm^{-1}) também foram observados.

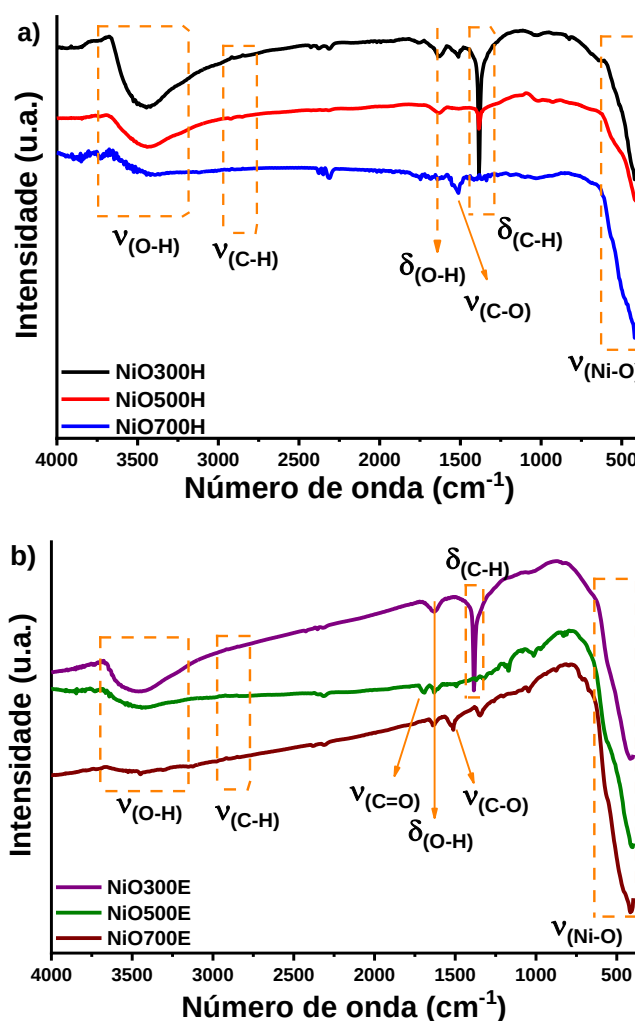
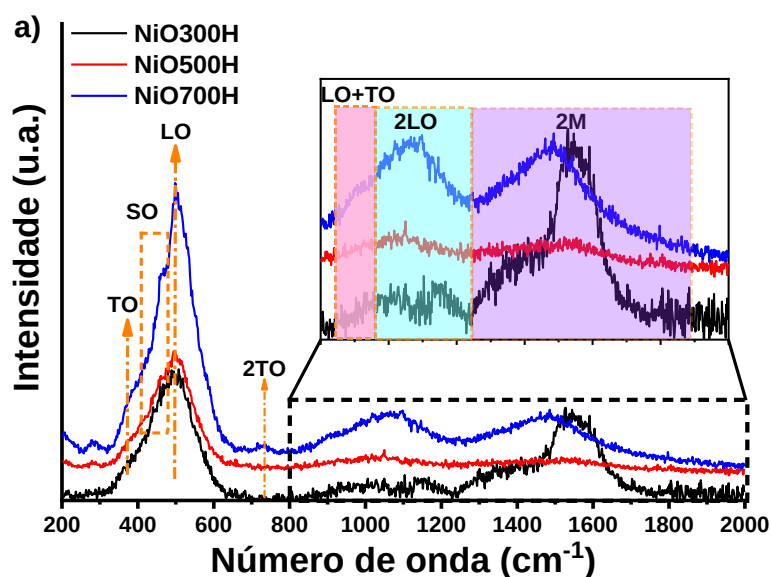


Figura 4.5 - Espectros de infravermelho das amostras obtidas de NiO em extrato aquoso (a) e extrato etanólico (b).

Resíduos de grupos orgânicos na superfície de óxido de metal são comumente observados em métodos sintéticos mediados por compostos orgânicos, especialmente em temperaturas mais baixas [52], [53], [93]. No entanto, o aumento da temperatura de calcinação (amostras de NiO700) leva a uma diminuição desses sinais, devido à maior eliminação de matéria orgânica, formando também grupos orgânicos oxidados, como ligações C=O para o extrato etanólico. Os sinais relativos às ligações Ni-O estão localizados em frequências mais baixas nos espectros FT-IR. Esses picos correspondem aos modos de fônons ópticos longitudinais (ω_L), transversais (ω_T) e de superfície (ω_S), deslocados para o vermelho em comparação ao material em massa devido ao tamanho nanométrico [95], [96], em concordância com os resultados obtidos no DRX. Para todas as amostras de NiO, o sinal mais intenso está localizado até 420 cm^{-1} devido ao fônion óptico transversal (ω_T), em relação ao movimento da sub-rede de íons Ni^{2+} em um ângulo de 180° , oposto à sub-rede de íons O^{2-} [96].

4.2.3 ESPECTROSCOPIA RAMAN

Os espectros vibracionais de espalhamento Raman foram adquiridos em temperatura ambiente e os resultados estão representados na Figura 4.6. Bandas relacionadas ao onephonon (modos SO, TO, LO) e two-phonon (modos 2TO, TO + LO, LO (2P)) foram observadas, conforme indicado na literatura [97-100].



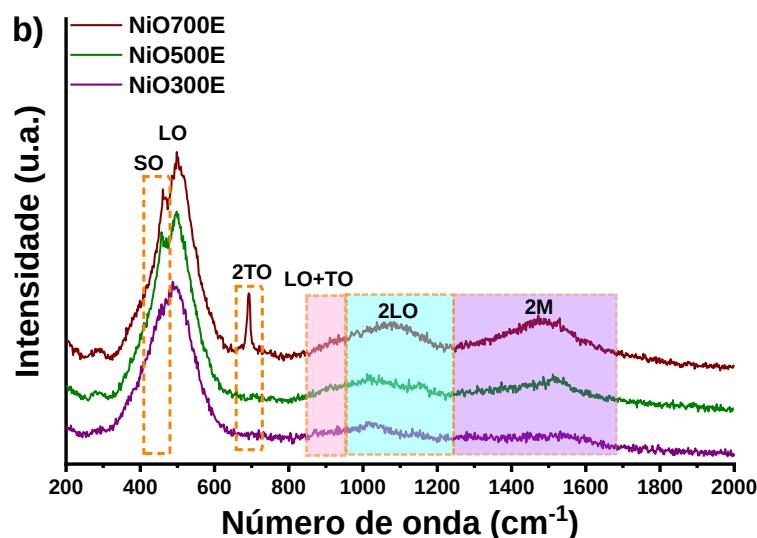


Figura 4.6 - Espectros Raman das amostras obtidas de NiO em extrato aquoso (a) e extrato etanólico (b), com suas respectivas diferenças nas intensidades dos sinais.

O sinal óptico longitudinal de primeira ordem (1LO) é o mais intenso em todos os espectros de NiO. Isso indica a forte presença de fatores de quebra de simetria, como vacâncias de oxigênio e imperfeições estruturais [101], [102]. Em amostras sintetizadas em água (NiO300H, NiO500H e NiO700H), uma mudança substancial na razão de intensidade 1LO/2LO foi observada (Figura 4.7), o que indica que a mudança na temperatura de calcinação implica um arranjo estrutural mais estequiométrico.

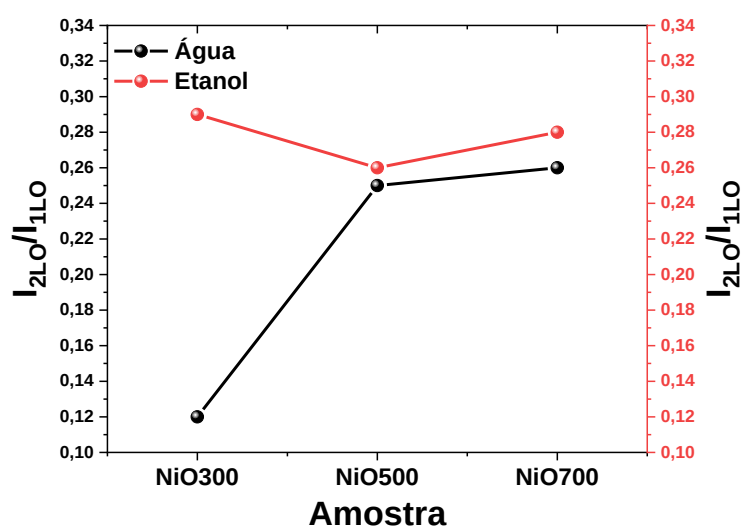


Figura 4.7 - Razão de intensidade 1LO/2LO obtida a partir dos espectros Raman das nanopartículas de NiO.

Por outro lado, essa razão de intensidade permanece quase constante para amostras obtidas em etanol (NiO300E, NiO500E e NiO700E), o que pode indicar que não houve mudança significativa na estequiometria e imperfeições estruturais à medida que a temperatura aumenta [102]. Além da alta intensidade da banda do modo fonon 1LO, a presença perceptível dos sinais do modo fonon SO com o aumento da temperatura de síntese é um indicador bem conhecido de defeitos na superfície [98], [100]. Os desvios para o vermelho observados no sinal do modo fonon LO, notavelmente em amostras obtidas em etanol, podem estar relacionados ao aumento do tamanho das partículas. Duan e colaboradores também observaram esse comportamento para nanopartículas de NiO obtidas usando a metodologia de sais alcalinos [100].

A presença da banda de dois magnons (2 M) perto de 1500 cm^{-1} é notável, especialmente mais intensa para amostras obtidas em baixas temperaturas. Esses modos fonon são devidos às interações de supertroca $\text{Ni}^{2+}\text{-O}^{2-}\text{-Ni}^{2+}$ entre os graus de liberdade de radiação e spin dos íons Ni^{2+} vizinhos mais próximos [102]. A diminuição na intensidade da banda de 2 M está relacionada à diminuição das correlações de spin antiferromagnéticas (AFM), que são responsáveis pelas propriedades AFM do NiO [93], [100]. Embora ainda esteja em discussão na literatura, é bem conhecido que esse efeito está relacionado à diminuição do tamanho das partículas e/ou desordem induzida por defeitos em nanopartículas [100]. Os espectros Raman de NiO300E, NiO500E e NiO700E mostram um aumento na intensidade da banda de 2 M para temperaturas de calcinação mais altas. Como a amostra de NiO700E tem um tamanho de cristalito maior, conforme observado nos dados de DRX, o aumento na temperatura pode levar a uma ordem estrutural local mais alta [100].

4.2.4 ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO ULTRAVIOLETA-VISÍVEL

As propriedades ópticas do NiO foram investigadas por meio de espectroscopia de absorção UV-VIS de estado sólido, e os resultados são mostrados na Figura 4.8. O sinal intenso localizado na região UV está relacionado à transição eletrônica de transferência de carga ligante-metal $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Ni}^{+2}$ (LMCT), conforme

observado em outros materiais à base de NiO na literatura [103], [104]. Além disso, bandas de absorção na região visível também foram observadas, correspondendo à transição eletrônica do estado fundamental $^3A_{2g}(F)$ para os estados eletrônicos excitados $^3T_{1g}(P)$, $^3T_{1g}(F)$ e $^3T_{2g}(F)$, típicos dos íons Ni^{2+} em simetria local octaédrica.

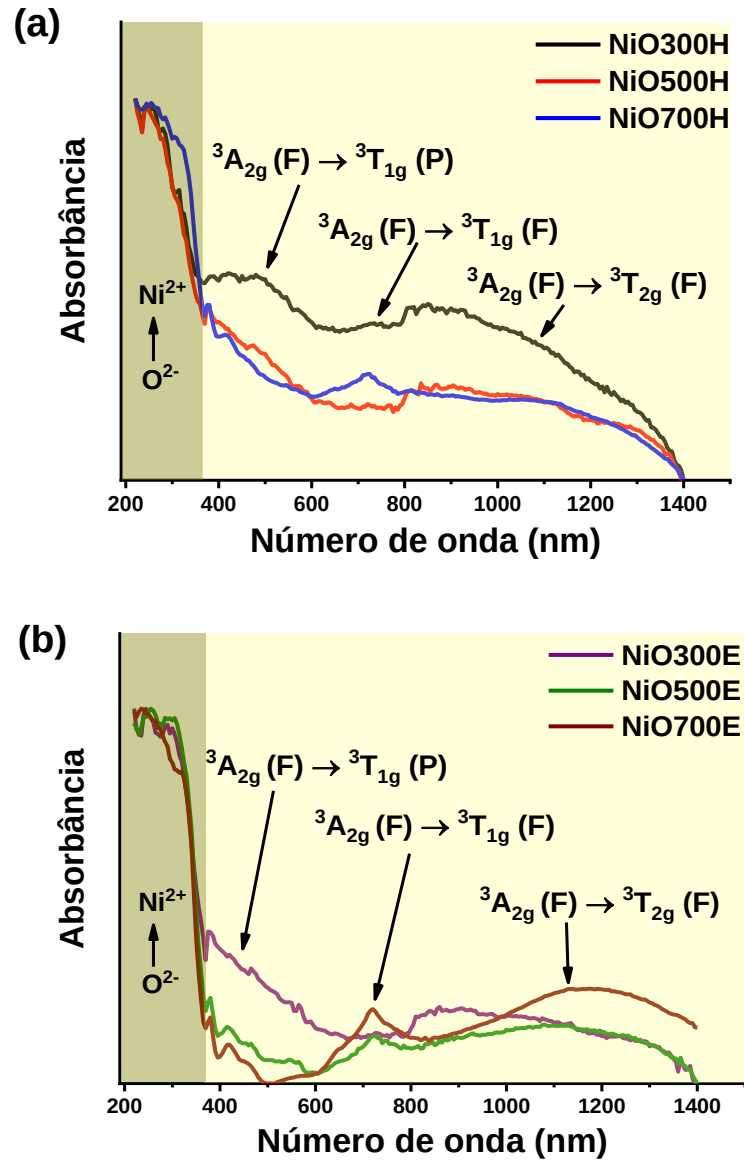


Figura 4.8 - Espectros de absorção UV-VIS das amostras obtidas de NiO em extrato aquoso (a) e extrato etanólico (b).

Resultados semelhantes foram encontrados por George e Anandhan em nanofibras de NiO sintetizadas usando a técnica de eletrofiação e também por Platero et al. em óxido de níquel obtido a partir de hidróxido de níquel [105]. Considerando

materiais à base de NiO como semicondutores importantes, os valores de bandgap também foram calculados usando o método de Tauc (Figura 4.9) [106]. Valores de bandgap indireto (E_g) de 2,30 eV, 2,62 eV e 3,04 eV foram obtidos para materiais obtidos em água. A reação usando o extrato etanólico levou a um valor de 2,80 eV, 2,90 eV e 3,20 eV, respectivamente para NiO300E, NiO500E e NiO700E [107]. Esses valores também estão de acordo com a literatura, porém, menores em comparação com outras nanopartículas de NiO obtidas por extratos de folhas de *Brassica oleracea* [108], *Araucaria columnaris* [109], *Commelina benghalensis* [110], *Euphorbia heterophylla* [111] e *Calotropis gigantea* [66].

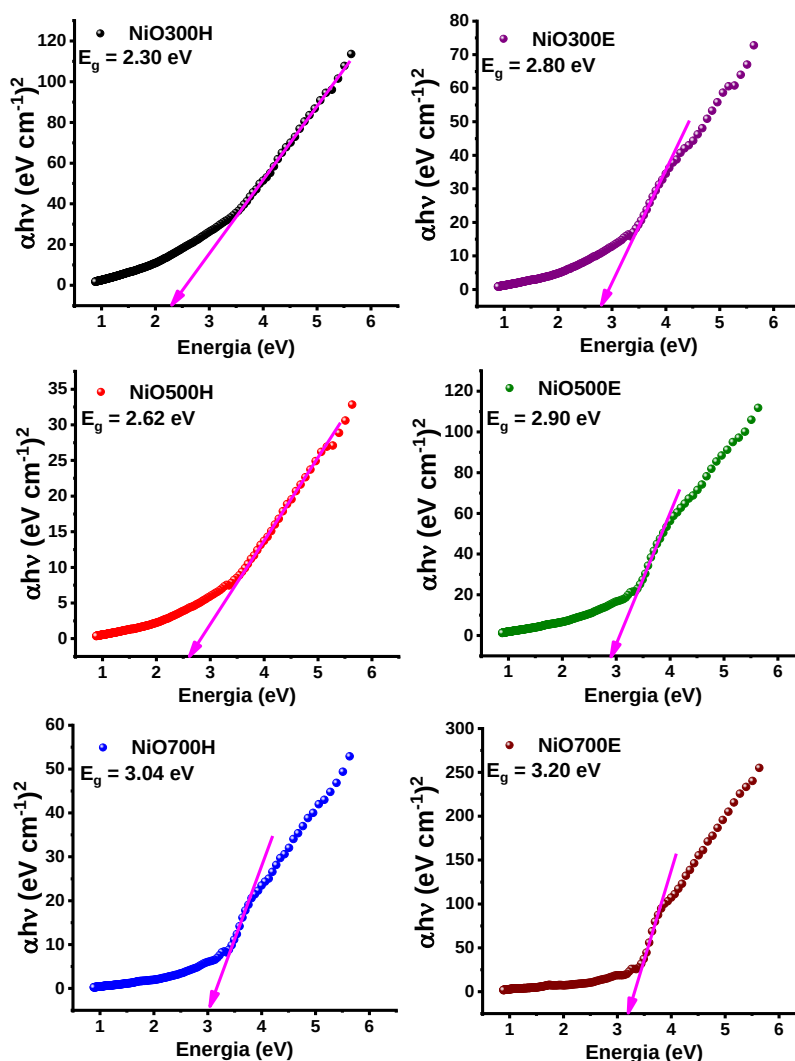


Figura 2.9 - Gráficos de Tauc e bandgaps para todas as amostras de NiO, calculados a partir dos espectros de absorção UV-VIS de estado sólido.

A influência do solvente nas propriedades ópticas das amostras de NiO foi observada, e o extrato aquoso levou a materiais com menores valores de E_g . Mudanças no bandgap para extratos de diferentes solventes também foram observadas por Ariyanta e colaboradores, usando folhas de *Ageratum conyzoides* [112]. Neste caso, o NiO obtido em hexano apresentou menor E_g , comparado ao NiO sintetizado em solventes mais polares como água e metanol [112].

4.2.5 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

Em geral, as imagens de MEV mostraram tamanhos de partículas menores para as amostras obtidas em água em comparação com aquelas sintetizadas em extrato etanólico como demonstrado na Figura 4.10 (a, c, e), considerando a mesma temperatura de calcinação. NiO300H, NiO500H e NiO700H apresentaram aglomerados com morfologia esférica e tamanho uniforme, semelhante ao NiO obtido por Prabhu et al. usando um extrato aquoso de folhas de *Ocimum sanctum* [113]. No entanto, as amostras de NiO300E e NiO500E (Figura 4.10 (b,d)) apresentaram aglomerados com morfologia poliédrica não uniforme, semelhante às nanopartículas de NiO relatadas por Lingaraju et al. [111] e Venkatalakshmi et al. [66], sintetizadas a partir de extratos de folhas de *Euphorbia heterophylla* e *Calotropis gigantea*, respectivamente. Para NiO700E (Figura 4.10 (f)), o aumento da temperatura levou ao aumento de partículas e à formação de aglomerados esféricos, mas com tamanho irregular quando comparados às amostras obtidas usando extrato aquoso como meio de reação.

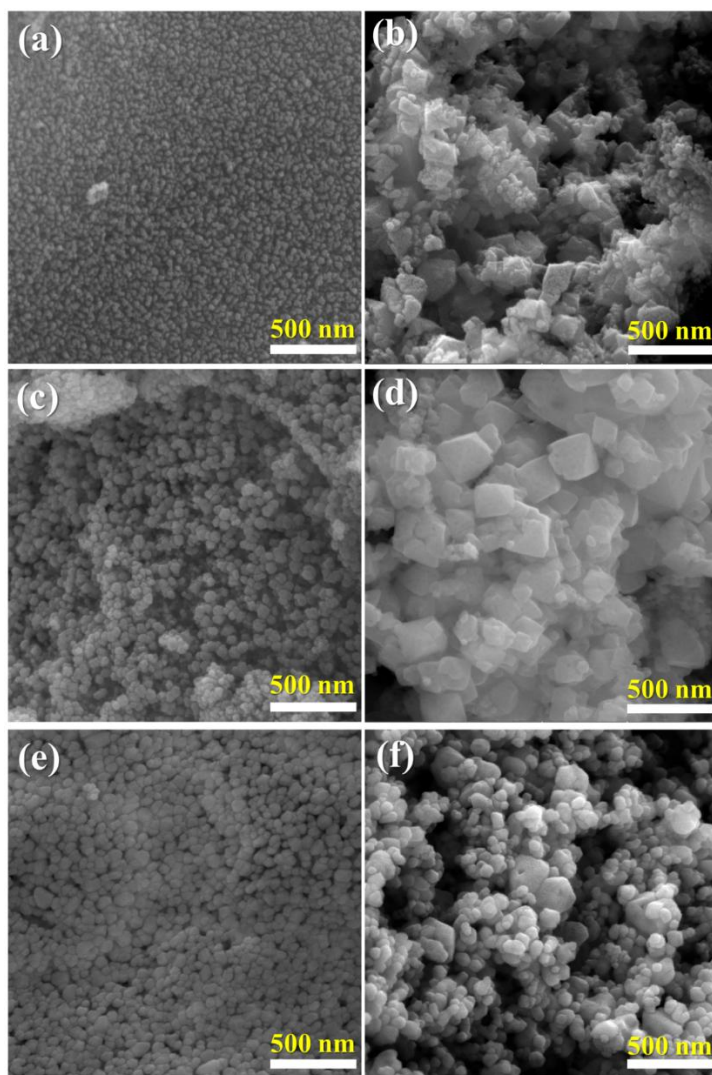


Figura 4.10 - Imagens MEV para (a) NiO300H, (b) NiO300E, (c) NiO500H, (d) NiO500E, (e) NiO700H, (f) NiO700E.

Os espectros de EDS (Figura 4.11) mostram sinais referentes às linhas espectrais dos átomos de Ni ($L\alpha$, $K\beta$, $K\beta$) e O ($K\alpha$), confirmando a composição química dos materiais. A presença da linha espectral de carbono $K\alpha$ concorda com os dados dos espectros vibracionais, devido à presença de grupos orgânicos nas superfícies das partículas.

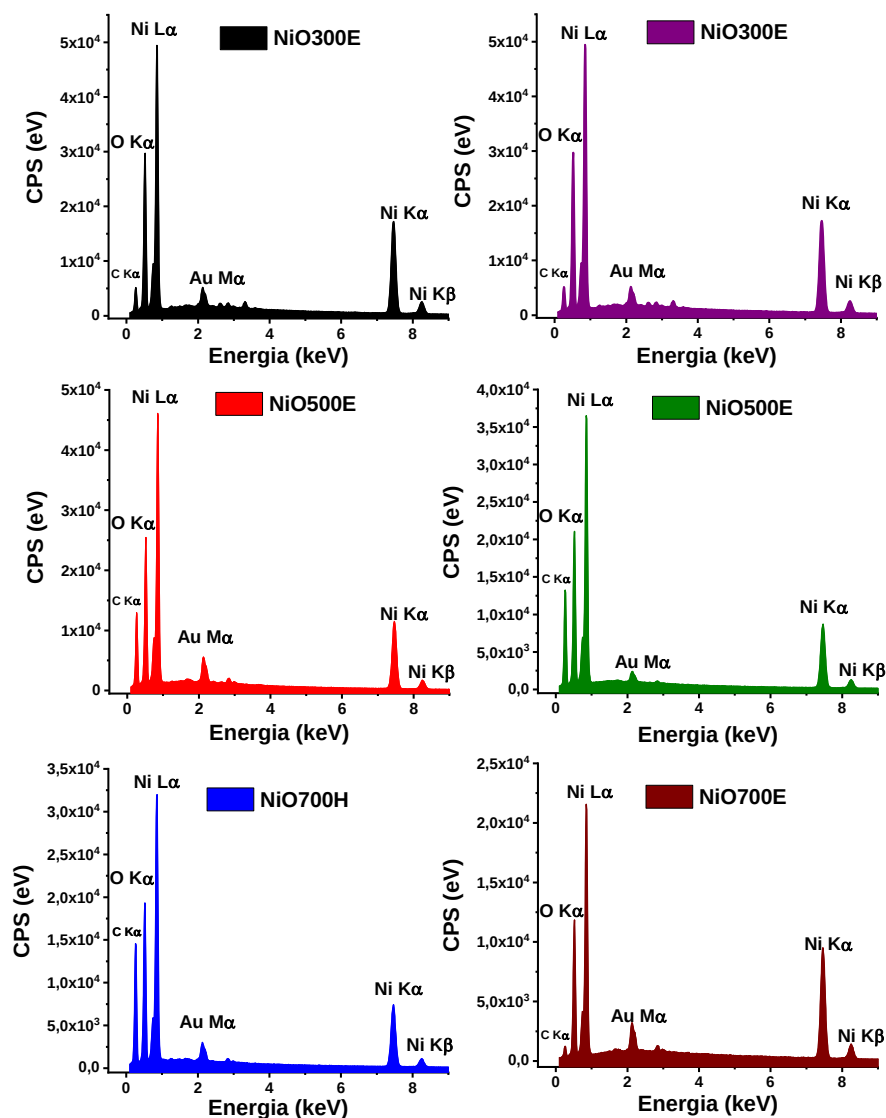


Figura 4.11 - Espectros de EDS para amostras sintetizadas de NiO.

Os mapas de EDS estão representados na Figura 4.12. Para as amostras obtidas em extrato aquoso (NiO300H, NiO500H e NiO700H, (Figura 4.12 (a, b, c)), na região analisada foi observada uma distribuição heterogênea de átomos de níquel e oxigênio, mais acentuadamente na amostra sintetizada a 300 °C. Além disso, a intensidade do sinal indica uma maior presença de níquel, caso essa distribuição seja característica de toda superfície, pode sugerir que esse material possua uma maior quantidade de sítios ativos de metais disponíveis para eletrocatalise na OER, influenciando positivamente no desempenho do eletrocatalisador, coincidentemente, corrobora com os resultados eletroquímicos descritos posteriormente neste trabalho. Por outro lado, o mapeamento elementar de Ni e O mostrou uma distribuição

homogênea nas regiões analisadas das amostras de NiO300E, NiO500E e NiO700E. (Figura 4.12 (d,e,f)), mostrando a influência do solvente na morfologia do material.

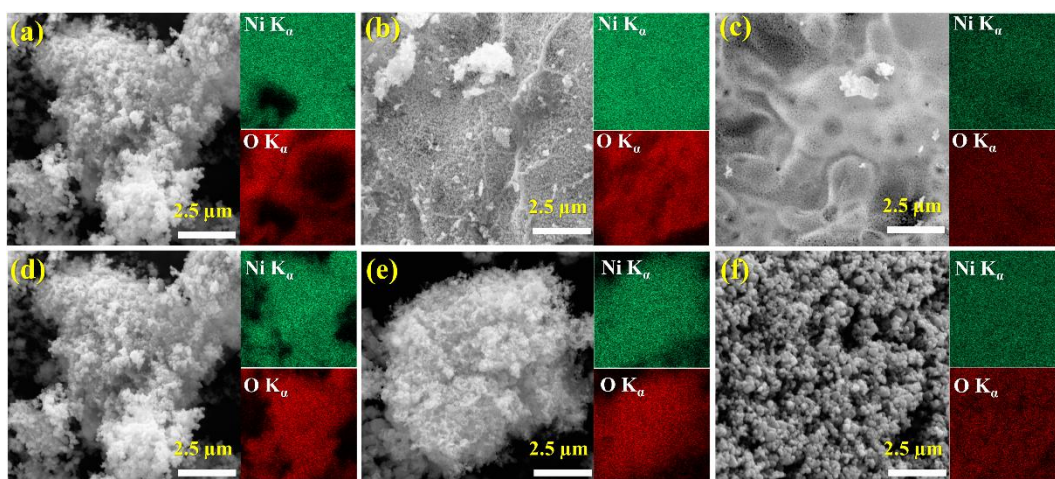


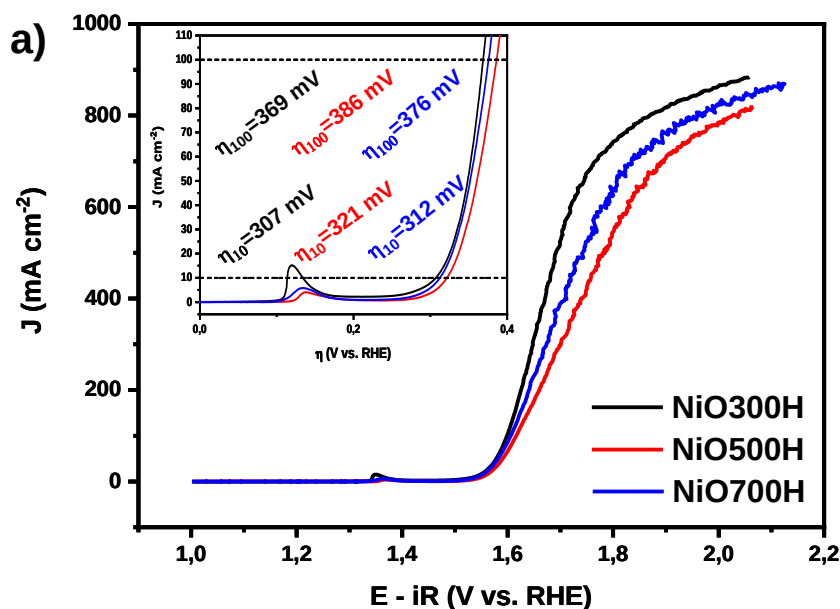
Figura 4.12 - Imagens de MEV e mapeamento EDS para (a) NiO300H, (b) NiO500H, (c) NiO700H, (d) NiO300E, (e) NiO500E, (f) NiO700E.

4.3 CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA DO ÓXIDO DE NÍQUEL

4.3.1 VOLTAMETRIA DE VARREDURA LINEAR

A atividade eletrocatalítica das amostras de NiO para a reação de evolução do oxigênio foi inicialmente investigada por voltametria de varredura linear (LSV) com varredura de 5 mV s^{-1} em solução alcalina de KOH $1,0 \text{ mol L}^{-1}$, cujos resultados são mostrados na Figura 4.13. Os sinais em torno de $1,35 \text{ V}$ correspondem à oxidação de íons Ni^{2+} para Ni^{3+} , concordando com a literatura [114]. Os valores experimentais de sobrepotencial (η) foram 307 mV , 321 mV e 312 mV para NiO300H, NiO500H e NiO700H, respectivamente, e 316 mV , 324 mV e 318 mV para NiO300E, NiO500E e NiO700E, respectivamente para atingir densidade de corrente de 10 mA cm^{-2} , equivalente a uma densidade fornecida por uma célula fotovoltaica (fonte limpa e renovável), e 100 mA cm^{-2} (considerando um cenário industrial que fornece uma densidade de corrente maior). Dessa forma, todos os eletrocatalisadores podem ser classificados como excelentes, de acordo com a classificação de Tahir e

colaboradores [34], concordando também com a alta irregularidade e possível presença de vacâncias de oxigênio observadas nos dados dos espectros Raman. O NiO300E mostra o menor sobrepotencial, enquanto a calcinação a 500 °C levou a um aumento no sobrepotencial, independentemente do extrato usado na síntese do eletrocatalisador. Temperaturas de calcinação mais baixas resultaram em eletrocatalisadores com desempenho superior, concordando com nossos resultados anteriores para nanopartículas de NiO sintetizadas via coprecipitação [93]. Eletroatividade OER superior em amostras obtidas em temperaturas de calcinação mais baixas também foi encontrada por Schoeberl et al. para NiO produzido pelo processo sol-gel [115] e por Wu et al. para nanopartículas de NiO sintetizadas pelo método hidrotérmico [116]. Os materiais também mostraram excelente desempenho eletrocatalítico em densidades de corrente mais altas (100 mAcm⁻²) com sobrepotenciais abaixo de 400 mV, embora mudanças na ordem de desempenho não tenham sido observadas, comparando em $J = 10 \text{ mA cm}^{-2}$, ou seja, NiO300H e NiO300E ainda são os melhores eletrocatalisadores.



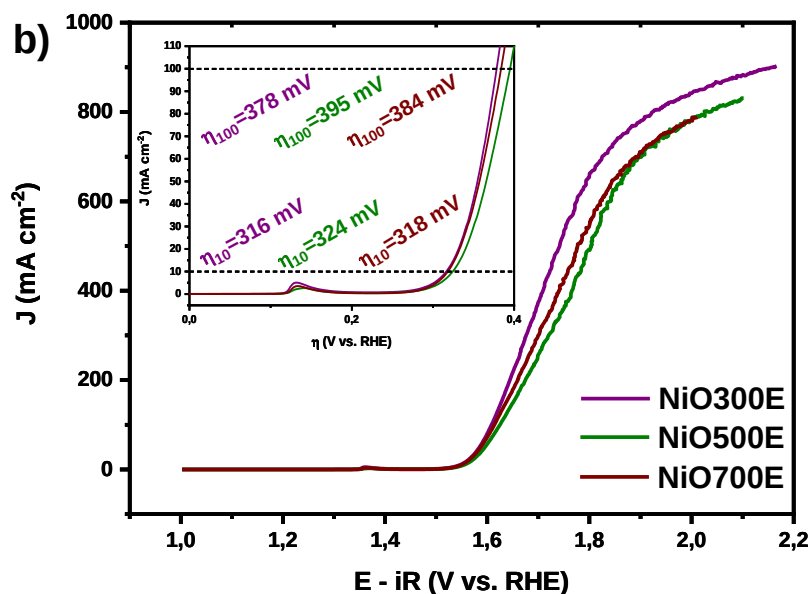
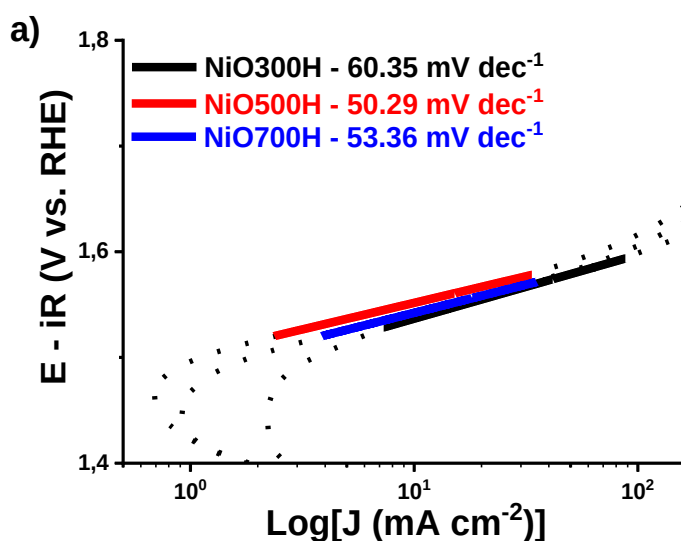


Figura 4.13 - Curvas de polarização anódica por LSV com os respectivos sobrepotenciais em 10 mA cm^{-2} e 100 mA cm^{-2} para os eletrodos à base de NiO sintetizadas em extrato aquoso (a) e extrato etanólico (b).

A cinética eletrocatalítica foi analisada por meio de gráficos de Tafel demonstrados na Figura 4.14, obtidos pela 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), ou seja, a corresponde ao sobrepotencial necessário para que a reação eletroquímica comece a ocorrer de forma apreciável, e b é a inclinação de Tafel [117].



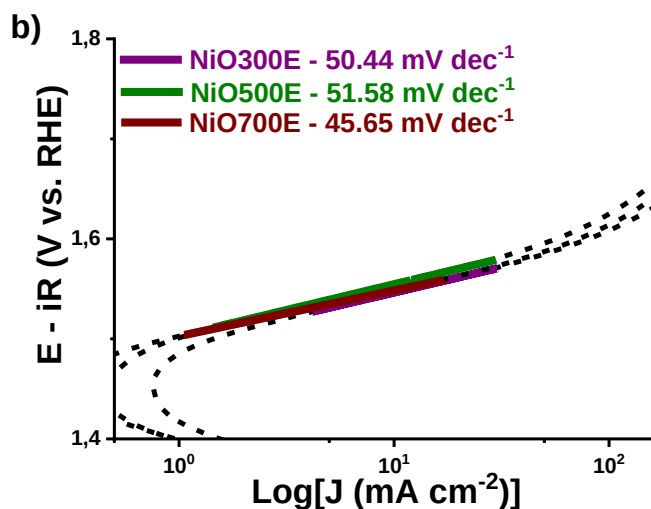
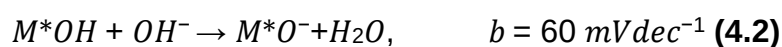


Figura 4.14 - Inclinações de Tafel referente aos resultados das curvas de LSV para os eletrodos à base de NiO sintetizadas em extrato aquoso (a) e extrato etanólico (b) com seus respectivos valores.

Dessa forma, os valores da inclinação de Tafel foram $60,35 \text{ mV dec}^{-1}$ (NiO300H), $50,29 \text{ mV dec}^{-1}$ (NiO500H), $53,36 \text{ mV dec}^{-1}$ (NiO700H), $50,44 \text{ mV dec}^{-1}$ (NiO300E), $51,58 \text{ mV dec}^{-1}$ (NiO500E) e $45,65 \text{ mV dec}^{-1}$ (NiO700E). Embora vários modelos cinéticos tenham sido propostos para entender o processo catalítico em OER [118], o modelo proposto por Krasil'shchikov é bem aveito por relacionar o sobrepotencial (η) e a densidade de corrente (J) em processos eletroquímicos, especialmente para OER catalisada por óxidos metálicos em um meio alcalino [119], descrito nas equações 4.1 a 4.4:



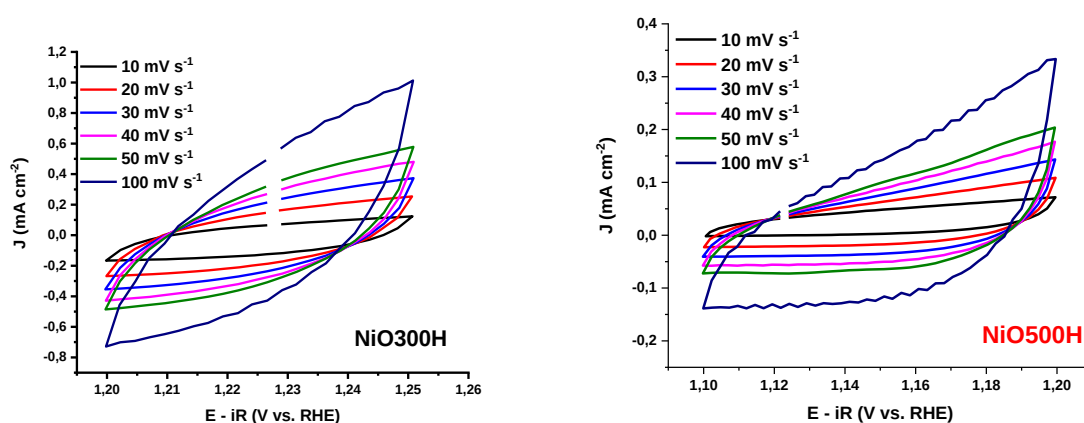
Os valores de inclinação Tafel para todos os eletrocatalisadores de NiO indicaram a adsorção de espécies intermediárias como as etapas determinantes da taxa, no entanto, todos os materiais obtidos em extrato etanólico mostram cinética de reação superior, com a reação $M^*O^- \rightarrow M^*O + e^-$ (4.3) como a etapa determinante da taxa, de acordo com os valores de inclinação Tafel. Portanto, embora a amostra

NiO300H tenha um sobrepotencial ligeiramente menor do que as outras, seu desempenho cinético de reação é menor do que os outros eletrocatalisadores de NiO, com a segunda etapa sendo a determinante para o mecanismo de reação.

4.3.2 ÁREA ELETROQUIMICAMENTE ATIVA (ECSA)

A capacitância de dupla camada (C_{DL}) e a área de superfície eletroquimicamente ativa (ECSA) foram investigadas via voltametria cíclica (CV) como demonstrado nas Figuras 4.15 e Figuras 4.16. Os experimentos foram conduzidos na região não faradaica com uma taxa de varredura de 10–100 mVs⁻¹ e os valores de C_{DL} foram calculados usando a relação $j_a = v \cdot C_{DL}$, onde j_a é a densidade de corrente anódica e v é a velocidade de varredura.

Figura 4.15 exibem perfil retangulares característicos, com ausência de picos de oxirredução devido à ausência de influência da corrente faradaica, conforme esperado para este tipo de medida. Observou-se ainda um aumento nas áreas das curvas em função das taxas de varredura, comportamento associado à corrente capacitiva da C_{DL} , típico de processos controlados por difusão.



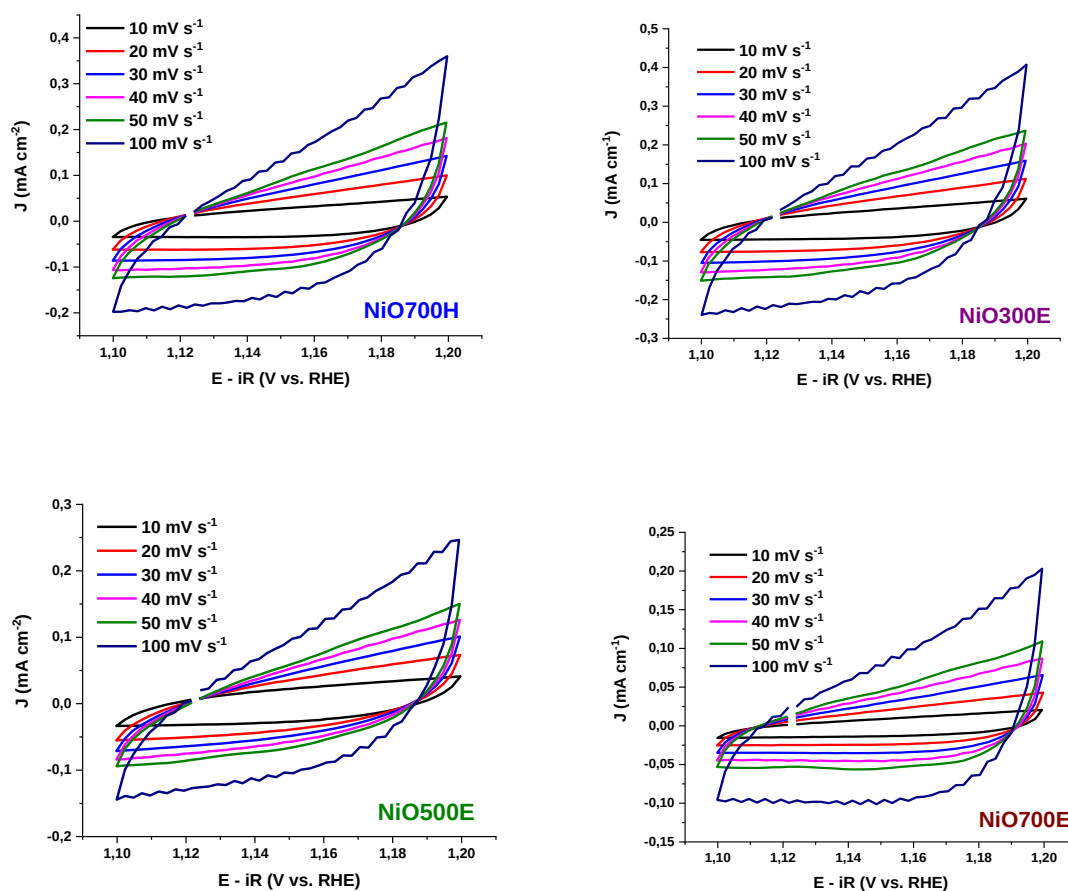


Figura4.15 - Voltametrias cíclicas para as amostras de NiO.

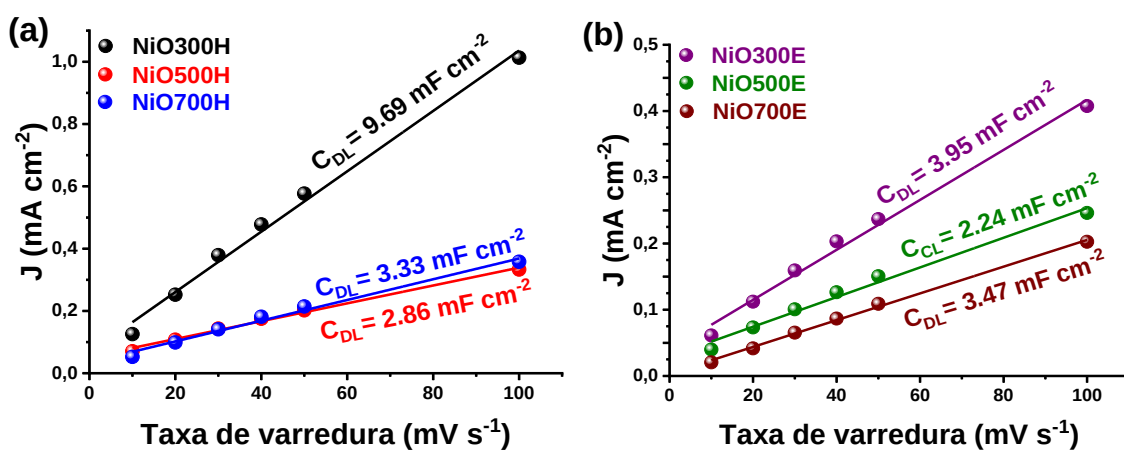


Figura 4.16 - Gráficos de densidade de corrente anódica vs taxa de varredura para eletrocatalisadores à base de NiO obtidos por extrato aquoso (a) e etanólico (b).

Os valores de C_{DL} obtidos foram $9,69 \text{ mFcm}^{-2}$, $3,33 \text{ mFcm}^{-2}$ e $2,86 \text{ mFcm}^{-2}$ para as amostras sintetizadas em extratos aquosos e $3,95 \text{ mFcm}^{-2}$, $2,24 \text{ mFcm}^{-2}$ e $3,47 \text{ mFcm}^{-2}$ para amostras obtidas usando extratos etanólicos. Desta forma, os valores de ECSA podem ser calculados a partir da equação $ECSA = C_{DL}/C_s$, onde C_s é a capacitância específica, com um valor médio de $0,040 \text{ mF cm}^{-2}$, um valor típico relatado para um eletrodo à base de óxido metálico em uma solução alcalina aquosa [120]. Os valores de ECSA obtidos (Figura 4.17 e Tabela 4.4) concordam com o sobrepotencial e consequentemente com o desempenho eletrocatalítico, com a amostra NiO300E apresentando o maior valor ($242,3 \text{ cm}^{-2}$). Da mesma forma, amostras calcinadas a 500°C apresentam os menores valores de ECSA e, portanto, um menor número de sítios potencialmente ativos na superfície do catalisador, o que leva a um menor desempenho eletrocatalítico quando comparado aos outros.

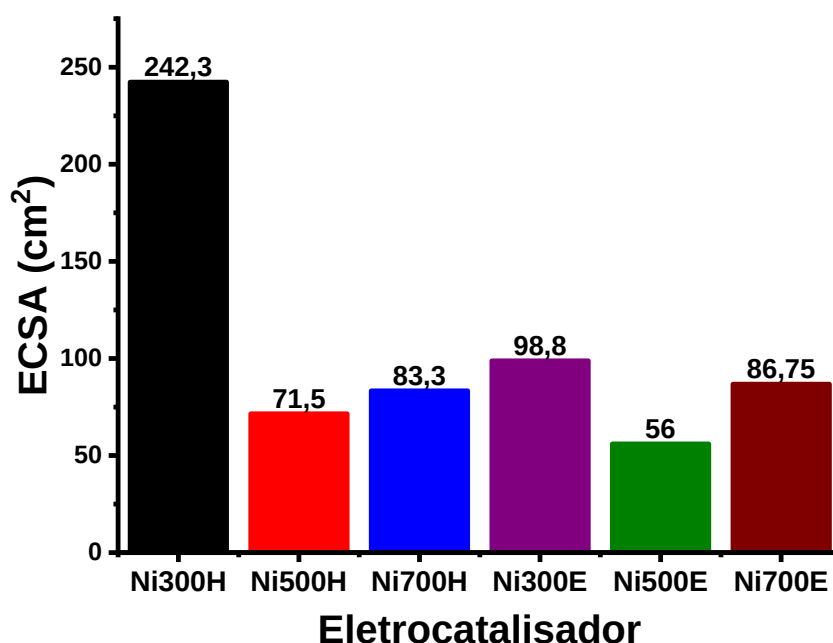


Figura 4.17 - Valores de ECSA para os eletrocatalisadores à base de NiO, no qual a amostra obtida em extrato aquoso e em menor temperatura.

A Tabela 4.4 resume os principais parâmetros eletroquímicos (η , inclinação Tafel, C_{DL} e ECSA) para os eletrocatalisadores obtidos neste trabalho.

Tabela 1.4 - Parâmetros eletrocatalíticos para todas as amostras de NiO.

Amostra	Sobrepotential		Tafel (mV dec ⁻¹)	C_{DL} (mF)	ECSA (cm ²)
	At 10 mA cm ⁻²	at 100 mA cm ⁻²			
NiO300H	307	369	60,35	9,69	242,3
NiO500H	321	386	50,29	2,86	71,5
NiO700H	312	376	53,36	3,33	83,3
NiO300E	316	378	50,44	3,95	98,8
NiO500E	324	395	51,58	2,24	56,0
NiO700E	318	384	45,65	3,47	86,8

4.3.3 CRONOPOTENCIOMETRIA (CP)

A estabilidade química e temporal de eletrocatalisadores com valores de sobrepotencial mais baixos (NiO300H, NiO300E, NiO700H) foram investigadas por meio de cronopotenciometria (CP) representado na Figura 4.18, mostrando estabilidade por até 12 horas consecutivas, sem nenhuma alteração no sobrepotencial durante OER. A estabilidade do eletrodo também foi investigada realizando 500 ciclos consecutivos de voltametria cíclica (CV) representada na Figura 4.19. Nenhuma alteração nos perfis voltamétricos entre o primeiro e o 500º ciclo foi observada, indicando alta estabilidade dos eletrodos contendo amostras de NiO300E e NiO300H, também concordando com os dados de CP.

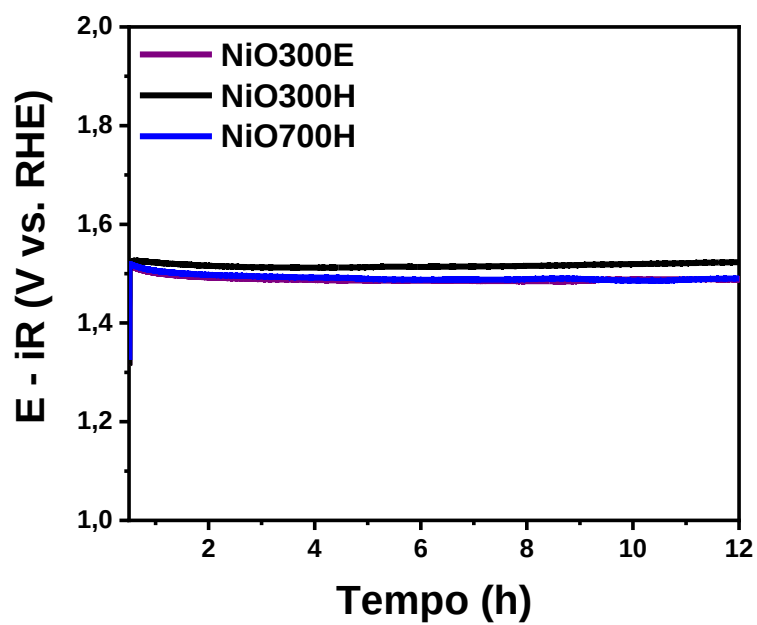
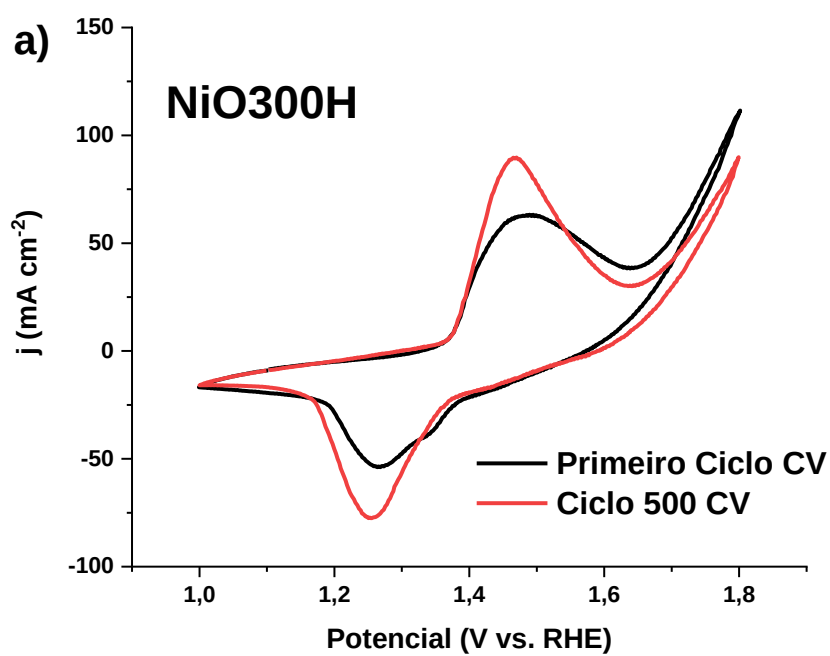


Figura 4.18 - Estabilidade temporal via cronopotenciometria dos eletrodos com melhores resultados.



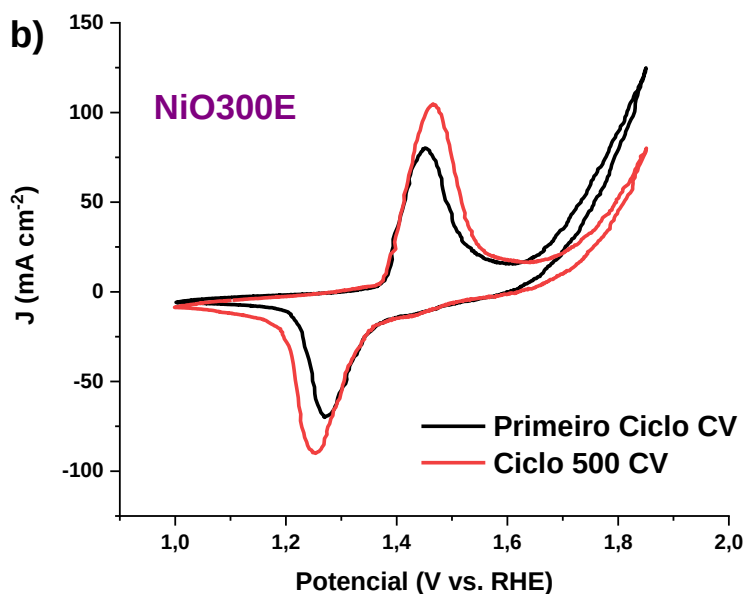


Figura 3.19 - 500 ciclos de voltametria cíclica para as amostras com melhor sobrepotencial (a) NiO300H e (b) NiO300E.

A cinética de reação durante a OER está relacionada à energia de ligação entre a superfície do catalisador e as espécies intermediárias, que são $^*\text{OH}$, $^*\text{O}$, $^*\text{OOH}$ e O_2 [13]. Uma alta energia de ligação entre o sítio ativo e as espécies intermediárias leva a um aumento em ΔG^* nas etapas de reação de transferência de elétrons e, consequentemente, a um aumento no sobrepotencial OER [13], [14]. Nesse contexto, os materiais à base de Ni se destacaram, devido à energia de ligação adequada. Além da baixa toxicidade, o níquel é mais atraente do que outros metais, como o cobalto, porque é mais abundante e de baixo custo. Está bem estabelecido que a atividade dos materiais à base de níquel está relacionada à formação de íons $\text{Ni}^{3+}/\text{Ni}^{4+}$ na superfície ($\text{Ni}^{2+}\text{-O} \rightarrow \text{Ni}^{2+}\text{-(OH)}_2 \rightarrow \text{Ni}^{3+}\text{-OOH} \rightarrow \text{Ni}^{4+}\text{-O}_2$) [13-15], [121]. Portanto, o sinal LSV relacionado à formação de íons Ni^{3+} justifica o alto desempenho dos eletrocatalisadores no OER. Adicionalmente, o maior número de sinais no FT-IR referentes a grupos orgânicos na superfície dos catalisadores pode justificar o maior ECSA observado nas amostras de NiO300H e NiO300E, que contribuem para maior heterogeneidade da superfície, juntamente com os defeitos estruturais identificados nos espectros Raman.

O η em uma densidade de corrente de 10 mA cm^{-2} é o principal parâmetro considerado o benchmark para avaliar a atividade catalítica OER. A Tabela 4.5

compara os valores de η e de inclinação Tafel para uma série de eletrocatalisadores baseados em NiO relatados na literatura. Os valores para todos os eletrocatalisadores de NiO obtidos aqui são comparáveis ou superiores aos relatados anteriormente.

Tabela 4.5 - Valores de sobrepotencial e Tafel para os eletrocatalisadores de NiO obtidos neste trabalho, comparados com outros eletrocatalisadores baseados em NiO na literatura.

Material	η (mV) @10 mAcm ⁻²	Tafel (mVdec ⁻¹)	Eletrólito	Referência
Ni300H	307	60,35	1 M KOH	Este trabalho
Ni500H	321	50,29	1 M KOH	Este trabalho
Ni700H	312	53,36	1 M KOH	Este trabalho
Ni300E	316	50,44	1 M KOH	Este trabalho
Ni500E	324	51,58	1 M KOH	Este trabalho
Ni700E	318	45,65	1 M KOH	Este trabalho
Ni/NiO-NC nanosheet	293	141	1 M KOH	[122]
NiO	342	207	1 M KOH	[123]
Ni-NiO-Carbon nanotube	320	80	1 M KOH	[124]
Ni-NiO	370	90	1 M KOH	[124]
NiO-Mn ₂ O ₃	314	144,42	1 M KOH	[125]
(Co _{0.7} Ni _{0.3}) ₃ O ₄	329	83,1	1 M KOH	[126]
NiO nanostructure	350	97,4	1 M NaOH	[127]
NiO Nanoparticles	315	79,6	1 M KOH	[128]
NiO/C60	310	46	1 M KOH	[129]
NiO/Co ₃ O ₄	330	62,64	1 M KOH	[130]
NiO	390	–	0,1 M KOH	[131]
NiO nanosheets	380	299	1 M KOH	[132]
La _{0.95} Sr _{0.05} NiO ₃	385	110,72	1 M KOH	[133]
NiO	420	41	1 M KOH	[134]
Sm ₂ O ₃ -embedded NiO	409	81	1 M KOH	[135]
NiO nanorods	441	75	1 M KOH	[114]
La ³⁺ doped NiO	324	55,6	1 M KOH	[136]
NiO microflowers	314	40	1 M KOH	[137]
NiFe ₂ O ₄ /NiO/Ni foam	122	7	1 M KOH	[138]
Co _{3-x} O ₄ /NiO	240	64	1 M KOH	[139]
NiO	360	–	1 M KOH	[139]
NiO/g-C ₃ N ₄	360	65	1 M NaOH	[140]
NiO nanoplates	373	139	1 M NaOH	[141]
Ni/NiO Nanoparticles	306	46	1 M NaOH	[142]

NiO nanosheets	703	109.2	1 M NaOH	[143]
Defect-Rich NiO Nanosheet	470	95	1 M NaOH	[144]
CoO @ NiO Nanoarrays	323	69.2	1 M NaOH	[145]

Note que muitos desses eletrocatalisadores são sintetizados por métodos complexos que envolvem várias etapas de síntese, aumentando o custo efetivo do material. Portanto, os resultados obtidos aqui se destacam, uma vez que os eletrocatalisadores de NiO sintetizados são de baixo custo e fáceis de obter, partindo de biomassa vegetal abundante e com baixo valor agregado. Por outro lado, a Tabela 4.6 mostra os valores de sobrepotencial e de inclinação Tafel para eletrocatalisadores obtidos exclusivamente de extratos vegetais na literatura. Novamente, desempenho superior em comparação com a maioria dos eletrocatalisadores relatados também foi observado.

Tabela 4.6 - Valores de sobrepotencial e Tafel para os eletrocatalisadores de NiO obtidos neste trabalho, comparados a outros eletrocatalisadores obtidos por meio de extratos vegetais na literatura.

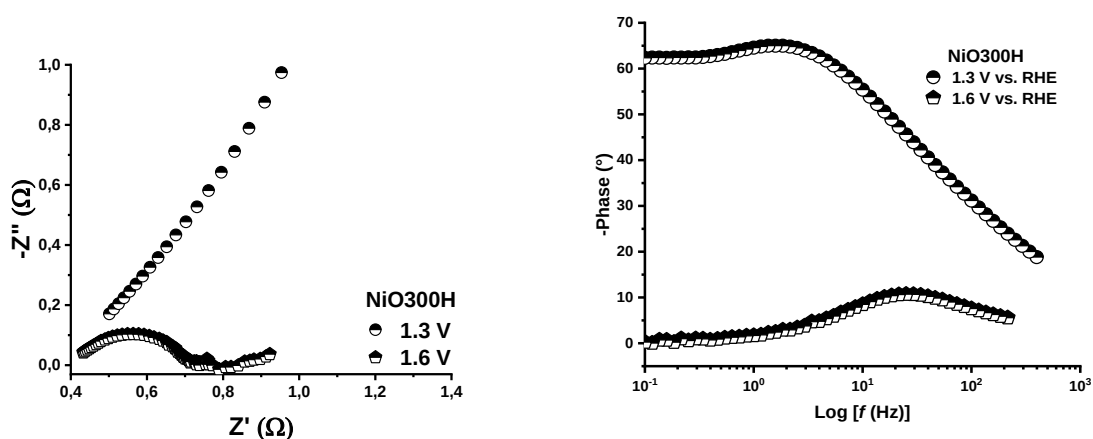
Material	η (mV) @10 mAcm ⁻²	Tafel	Planta	Solvente orgânico	Referência
Ni300H	307	60,35	<i>Ipomoea asarifolia</i>	Água	Este trabalho
Ni500H	321	50,29	<i>Ipomoea asarifolia</i>	Água	Este trabalho
Ni700H	312	53,36	<i>Ipomoea asarifolia</i>	Água	Este trabalho
Ni300E	316	50,44	<i>Ipomoea asarifolia</i>	Etanol	Este trabalho
Ni500E	324	51,58	<i>Ipomoea asarifolia</i>	Etanol	Este trabalho
Ni700E	318	45,65	<i>Ipomoea asarifolia</i>	Etanol	Este trabalho
CuFeOx	310	46	<i>Aloe vera</i>	Etanol	[146]
ZrO ₂ nanoparticle	441	71	<i>Olea ferruginea</i> <i>Royle</i>	Água	[59]
NiO:ZnO/PdO	410	76	<i>Olea ferruginea</i> <i>Royle</i>	Água	[55]

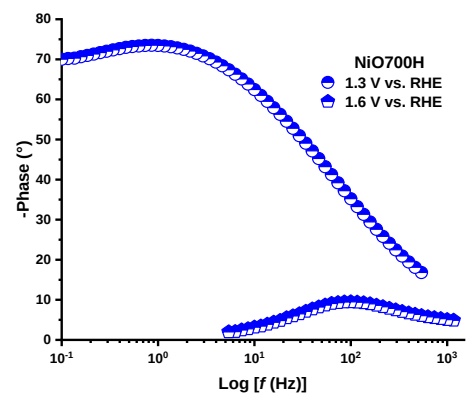
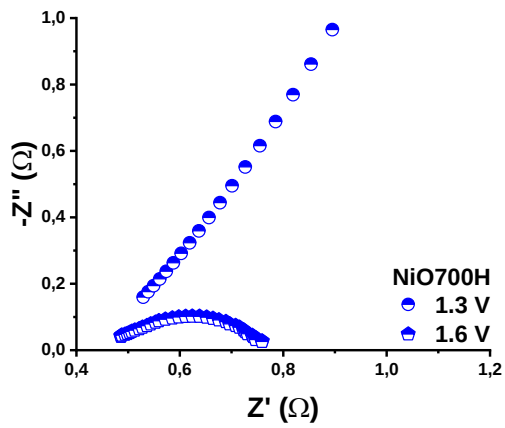
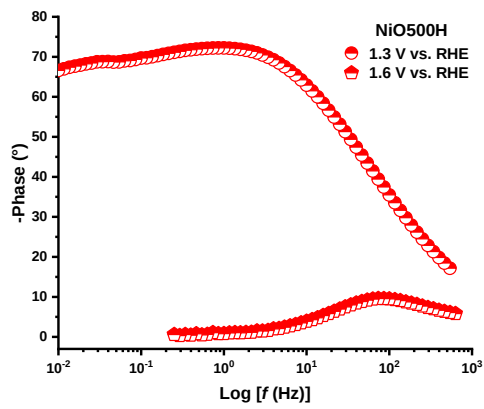
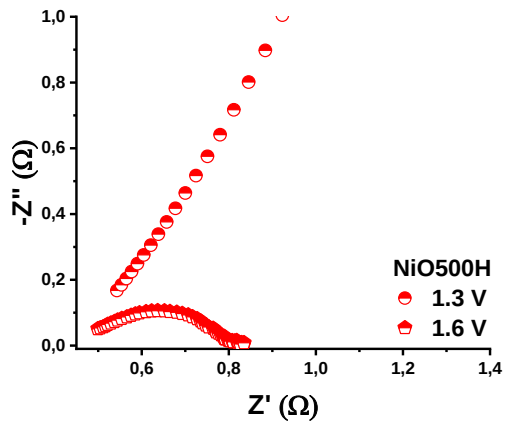
NiO nanoparticles	416	95	<i>Aloe vera</i>	Água	[54]
ZnO/Mn ₃ O ₄	427	96	<i>Olea ferruginea Royle</i>	Solvente orgânico	[61]
CuO:La ₂ O ₃	351		<i>Amaranthus viridis</i>	Água	[56]
CuO–Bi ₂ O ₃	450	141	<i>Amaranthus viridi</i>	Água	[62]
CuO–ZrO ₂ nanocomposite	430	116	<i>Amaranthus viridi</i>	Água	[63]
Fe ₃ O ₄ nanoparticles	320**	295	<i>Pandanus odoratissimus</i>	Água	[64]
Mn ₃ O ₄ nanoparticles	431	104	<i>Olea ferruginea Royle</i>	Água	[58]
Co ₃ O ₄	513 ^a	259,74	<i>Aloe vera</i>	Água	[57]

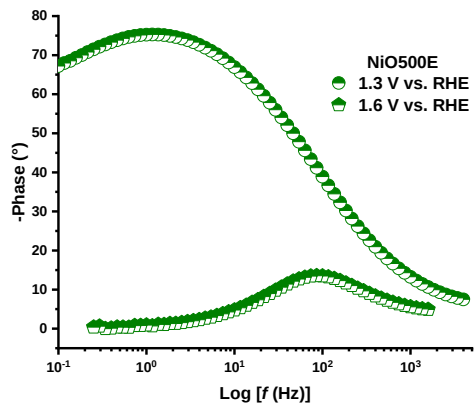
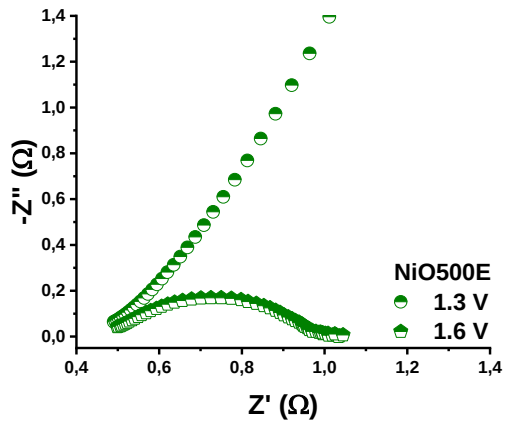
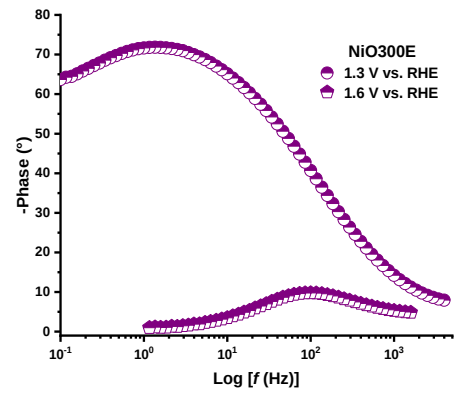
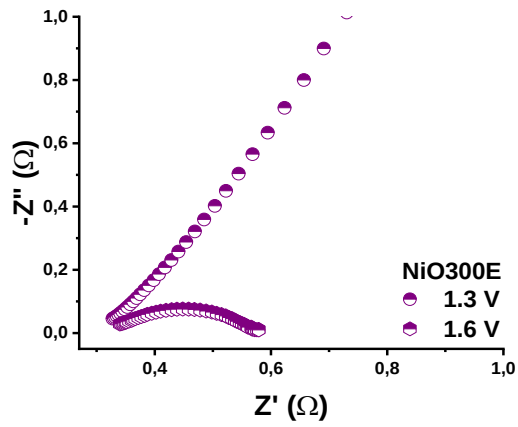
^a Medido a 50 mAc^m⁻²; ** medido a 1 mAc^m⁻².

4.3.4 ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA (EIS)

A espectroscopia de impedância foi realizada para avaliar a cinética OER dos eletrocatalisadores, com potenciais aplicados de 1,3 V e 1,6 V (vs. RHE), correspondendo às condições pré e pós-OER, respectivamente. Os diagramas de Nyquist e Bode de todos os eletrocatalisadores de NiO são mostrados na Figura 4.20.







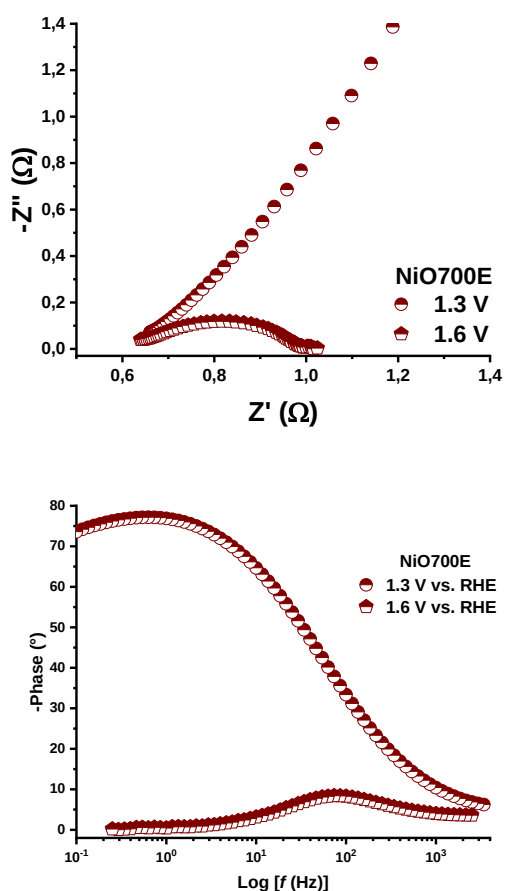


Figura 4.20 - Gráficos de Nyquist (esquerda) e Bode (direita) para cada amostra de NiO sintetizadas via extrato aquoso e etanólico.

O circuito de Randles [$R_s (R_{CT}Q_{CPE})$] (Figura 4.21) foi usado para ajustar o diagrama de Nyquist, onde R_s , R_{CT} e Q_{CPE} representam a resistência da solução, a resistência de transferência de carga e o elemento de fase constante, respectivamente [147].

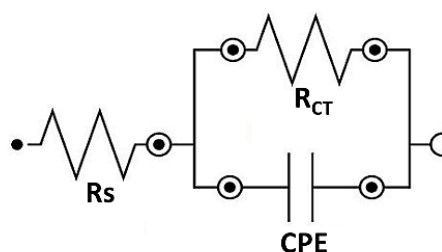


Figura 4.21 - Representação Circuito de Randles.

A impedância CPE é calculada por $Z_{CPE} = [Q(i\omega)^n]^{-1}$, onde Q é um parâmetro de pseudocapacitância e n é o expoente ($0 < n \leq 1$) que representa o formato do semicírculo. Os parâmetros CPE foram convertidos para uma capacitância verdadeira $C = R_{CT}^{(1-n)/n} Q^{1/n}$, usada para determinar a frequência de relaxamento por $f = (2\pi R_{CT} C)^{-1}$ (valor aproximado da frequência de pico do semicírculo) [148]. Os valores de todos os ajustes usando o circuito equivalente de Randles estão listados na Tabela 4.7.

Tabela 4.7 - Resultados obtidos na espectroscopia de impedância (EIS) para os eletrocatalisadores à base de NiO sintetizados nesse trabalho.

Eletrocatalisador	R_s (Ω)	R_{CT} (Ω)	C_{DL} (mF)	n	f (Hz)
NiO300H					
1.3	0.35	1160	71.68	0.72	0.002
1.6	0.41	0.30	25.79	0.77	20.42
NiO500H					
1.3	0.70	835.4	14.96	0.84	0.013
1.6	0.48	0.32	7.72	0.77	64.47
NiO700H					
1.3	0.70	700.4	13.71	0.86	0.017
1.6	0.47	0.31	6.74	0.76	77.13
NiO300E					
1.3	0.50	416.3	14.70	0.84	0.026
1.6	0.33	0.24	9.42	0.75	70.47
NiO500E					
1.3	0.87	778.6	8.61	0.88	0.024
1.6	0.50	0.48	5.61	0.80	59.30
NiO700E					
1.3	1.06	2600	9.94	0.88	0.006
1.6	0.65	0.34	7.10	0.79	65.95

Para todos os eletrocatalisadores, uma diminuição na resistência de transferência de carga (R_{CT}) foi observada após OER, indicando um processo de transferência de carga facilitado, contribuindo para os baixos valores de sobrepotencial observados nos dados LSV. As amostras NiO300E e NiO300H apresentaram os menores valores de R_{CT} , concordando com o desempenho eletrocatalítico superior dessas amostras.

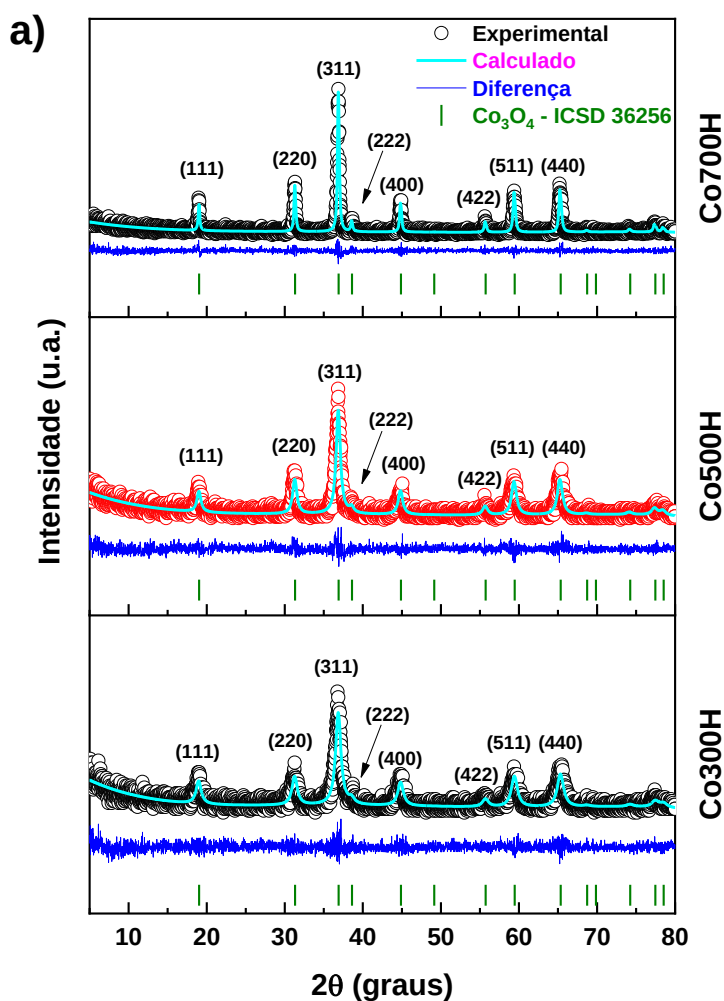
Selvanathan et al. também observaram essa correlação entre baixa R_{CT} e baixos sobrepotenciais para eletrocatalisadores de NiO sintetizados assistidos por

fitoquímicos [54]. Também é notado que amostras calcinadas a 500 °C apresentaram maiores valores de R_{CT} após OER, o que também está de acordo com o sobrepotencial observado. O aumento na R_{CT} como uma função da temperatura de calcinação também foi evidenciado por Wu e colaboradores para nanopartículas de NiO obtidas por síntese hidrotérmica e aplicadas como eletrocatalisadores em OER [116]. Além disso, os eletrocatalisadores NiO300E e NiO300H também apresentam os maiores valores de C_{DL} antes e depois do OER, o que contribui positivamente para um alto número de locais eletroquimicamente ativos.

4.4 CARACTERIZAÇÕES: ÓXIDOS DE COBALTO

4.4.1 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X (DRX)

Os dados experimentais obtidos pelo DRX foram processados por refinamento Rietveld, conforme ilustrado na Figura 4.22 e na Tabela 4.8. Uma comparação entre o difratograma experimental e a carta cristalográfica de número 36256 do banco de dados *ICSD* revelou um padrão de difração semelhante, confirmando a formação do composto iônico desejado, Co_3O_4 com estrutura cúbica e grupo espacial Fm-3m [149], [150].



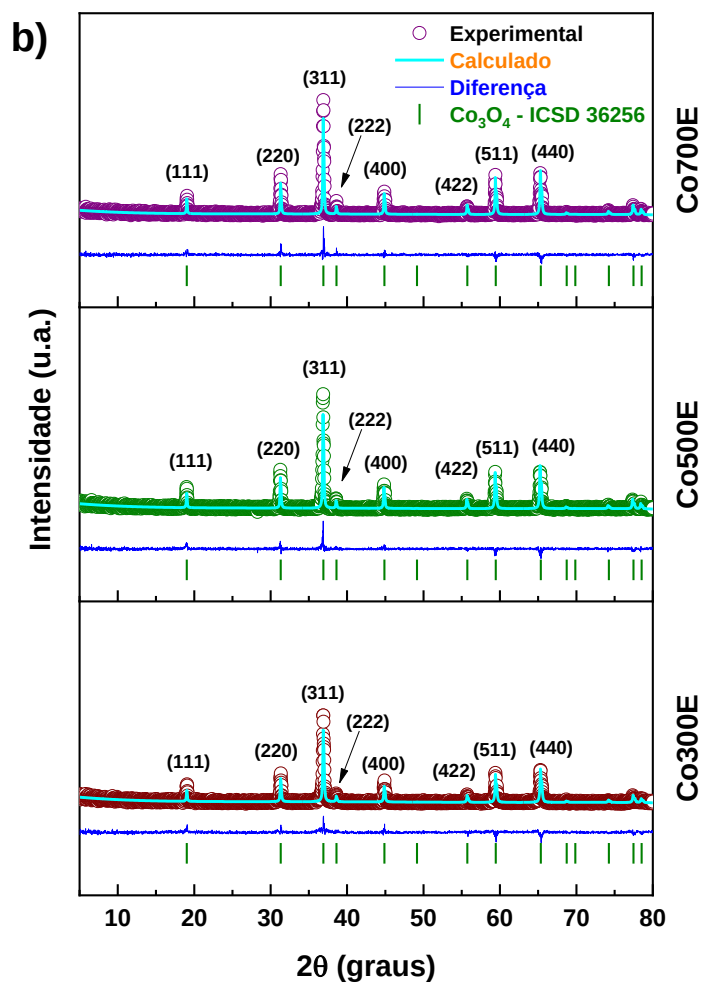


Figura 4.22 - Padrão de DRX para as amostras de Co₃O₄ obtidas em extrato aquoso (a) e etanólico (b).

Tabela 4.8 - Parâmetros de rede, tamanho de cristalito e índices de concordância de Rietveld para as amostras de Co₃O₄.

Amostra	Co ₃ O ₄ - ICSD 36256		Fatores de concordância		
	a (Å)	Tamanho (nm)	R _{wp} (%)	R _{exp} (%)	χ ²
Co300H	8,08(7)	10,2	8,36	14,15	0,59
Co500H	8,09(3)	13,0	8,28	14,16	0,58
Co700H	8,08(6)	38,0	8,52	14,12	0,60
Co300E	8,08(9)	70,6	8,86	14,09	0,63
Co500E	8,08(9)	82,7	8,61	14,15	0,61
Co700E	8,07(5)	86,6	8,42	14,17	0,59

O aumento da temperatura de calcinação não demonstrou alterações significativas nos parâmetros de rede, entretanto, observou-se nas amostras obtidas em extrato aquoso um aumento na intensidade dos picos referente ao aumento de cristalinidade do material ao aumentar a temperatura, como também há uma redução na largura à meia altura (FWHM) demonstrando ordem a longo alcance, já as amostras provenientes do extrato etanólico demonstram um aumento na intensidade dos picos ao aumentar de 300°C para 500°C e 700°C (Figura 4.23) [150], [151].

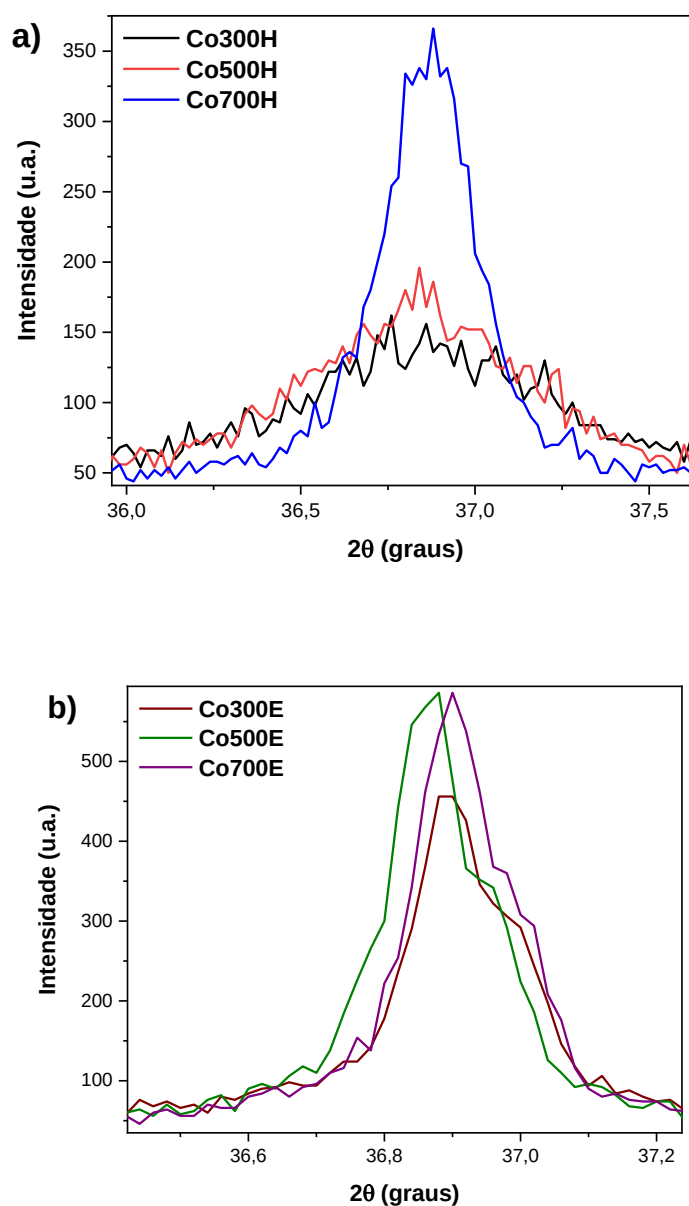


Figura 4.23 - Intensidade do plano de difração (311) para as nanopartículas de Co_3O_4 obtidas em extrato aquoso (a) e extrato etanólico (b).

A comparação dos difratogramas revela que a linha de base das amostras obtidas com o extrato aquoso apresenta maior nível de ruído em relação às amostras provenientes do extrato etanólico. Além disso, observe que o aumento da temperatura de calcinação também reduz os ruídos de fundo. Esse comportamento sugere que os cristais estão se tornando mais organizados, enquanto as impurezas podem estar sendo eliminadas ou transformadas [151].

Os tamanhos de cristalitos foram calculados a partir de padrões experimentais de difração, e os resultados são apresentados na Tabela 4.8. Como esperado, os valores encontrados aumentam com o aumento da temperatura de calcinação [150]. Além disso, as análises conduzidas em meio aquoso resultaram em amostras de Co_3O_4 com cristalitos menores, comportamento similar ao observado nas amostras de NiO , e aferido ao maior teor de metabólitos polares nos extratos que atuam como agentes surfactantes.

4.4.2. ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO MOLECULAR NA REGIÃO INFRATERMELHO (FT-IR)

Os espectros vibracionais infravermelhos das amostras de Co_3O_4 , como representados na Figura 4.24, mostram sinais na faixa de 3420 cm^{-1} e 1621 cm^{-1} referente à água adsorvida na superfície do material. Além disso, sinais de grupos orgânicos como C-H (2916 cm^{-1} , 2848 cm^{-1} e 1383 cm^{-1}), C-O (1509 cm^{-1}) e C=O (1690 cm^{-1}) também foram observados, principalmente, nas amostras obtidas por extrato aquoso, diferente das amostras obtidas por extrato etanólico que apresentam poucos sinais de baixa intensidade, identificados na faixa de 1383 cm^{-1} (C-H) e 3420 cm^{-1} e 1621 cm^{-1} (O-H).

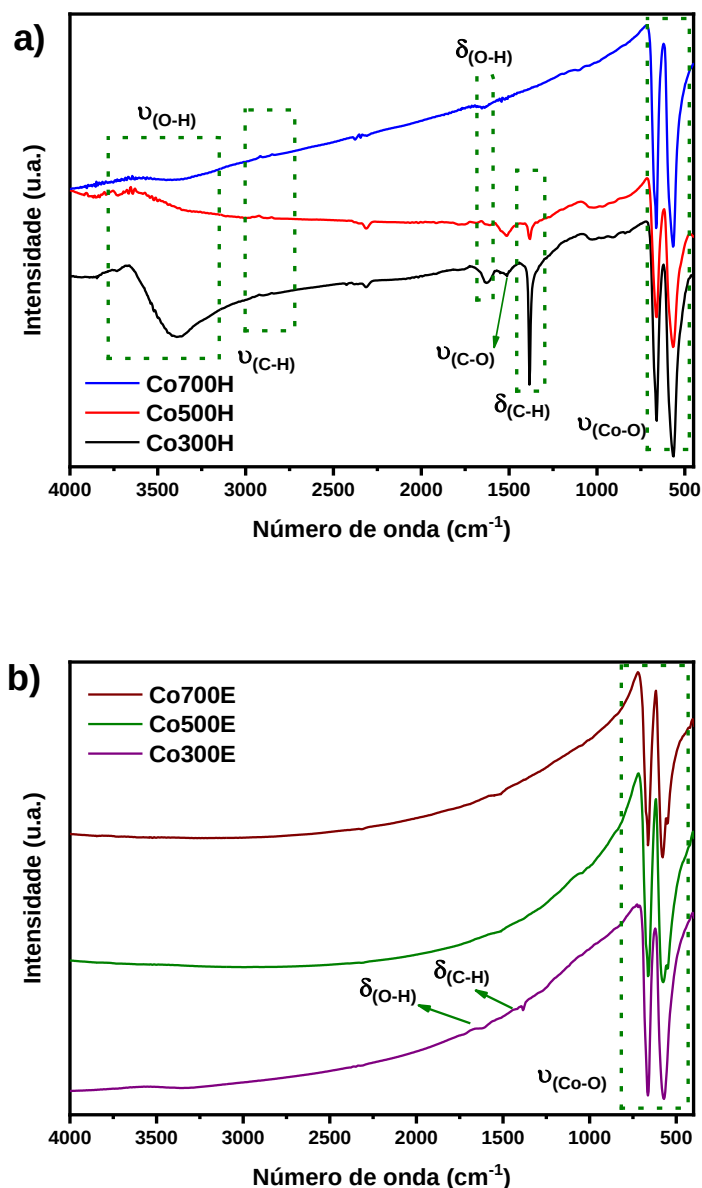


Figura 4.24 - Espectros FTIR das amostras Co_3O_4 obtidas em extrato aquoso (a) e extrato etanólico (b).

Os modos vibracionais observados correspondem às chamadas bandas de absorção U_1 em 571 cm^{-1} e U_2 em 664 cm^{-1} , associadas às vibrações de alongamento características da ligação cobalto-oxigênio no espinélio Co_3O_4 . Especificamente, a banda em 571 cm^{-1} é atribuída à vibração O-Co, em que o Co representa o íon Co^{3+} localizado no sítio octaédrico, e a banda em 668 cm^{-1} está relacionada à vibração do $\text{Co}^{2+} \text{Co}^{3+} \text{O}_4$, com o Co^{2+} ocupando o sítio tetraédrico da rede espinélio [149], [152].

Curiosamente, há um desdobramento *splitting* é observado na banda em torno de 571 cm^{-1} , exclusivamente nas amostras sintetizadas com extrato etanólico a 500 °C e 700 °C . Esse *splitting* de pico que deveria ser uma única banda para a estrutura de espinélio, indica uma não equivalência dos sítios octaédricos, indicando uma mudança de simetria ou de estado de oxidação do cobalto. Este fenômeno sugere que o processo de síntese em etanol, especialmente em temperaturas elevadas, pode induzir pequenas distorções na rede cristalina.

Resíduos de grupos orgânicos na superfície de óxido de metal são comumente observados em métodos sintéticos mediados por compostos orgânicos, principalmente em temperaturas mais baixas [153], [154]. No entanto, o aumento da temperatura de calcinação leva a uma diminuição desses sinais devido à maior eliminação de matéria orgânica, como também para a rota de síntese usando o etanol como solvente, percebe-se que os sinais adicionais são quase inexistentes.

4.4.3. ESPECTROSCOPIA RAMAN

Os modos vibracionais ativos no Raman, característicos do óxido de cobalto, se encontram na faixa de 150 a 800 cm^{-1} dispostas em cinco bandas de vibrações A_{1g} , E_g e $3F_{2g}$, estes modos resultam da interação dos átomos de cobalto e oxigênio na rede cristalina [155].

Os resultados experimentais apresentados na Figura 4.25 mostram que os espectros Raman das seis amostras analisadas exibem pequenas variações nas faixas de ocorrência dos sinais característicos. As bandas de maior intensidade estão localizadas na faixa de 670 cm^{-1} e são atribuídas ao modo vibracional A_{1g} , que corresponde ao estiramento simétrico dos íons Co^{3+} nos sítios octaédricos (CoO_6). As bandas de intensidade média, localizadas nas faixas de 470 cm^{-1} e 520 cm^{-1} , correspondem às simetrias E_g e $F_{2g}^{(2)}$, respectivamente. Já as bandas mais fracas, observadas na faixa de 600 cm^{-1} , possuem simetria $F_{2g}^{(1)}$. Além disso, a banda registrada em 185 cm^{-1} é atribuída às vibrações características dos sítios tetraédricos

(CoO_4), associadas à simetria $F_{2g}^{(3)}$. Esses resultados confirmam a formação de Co_3O_4 , uma vez que as bandas observadas são características da estrutura espinélio desse óxido [152], [156].

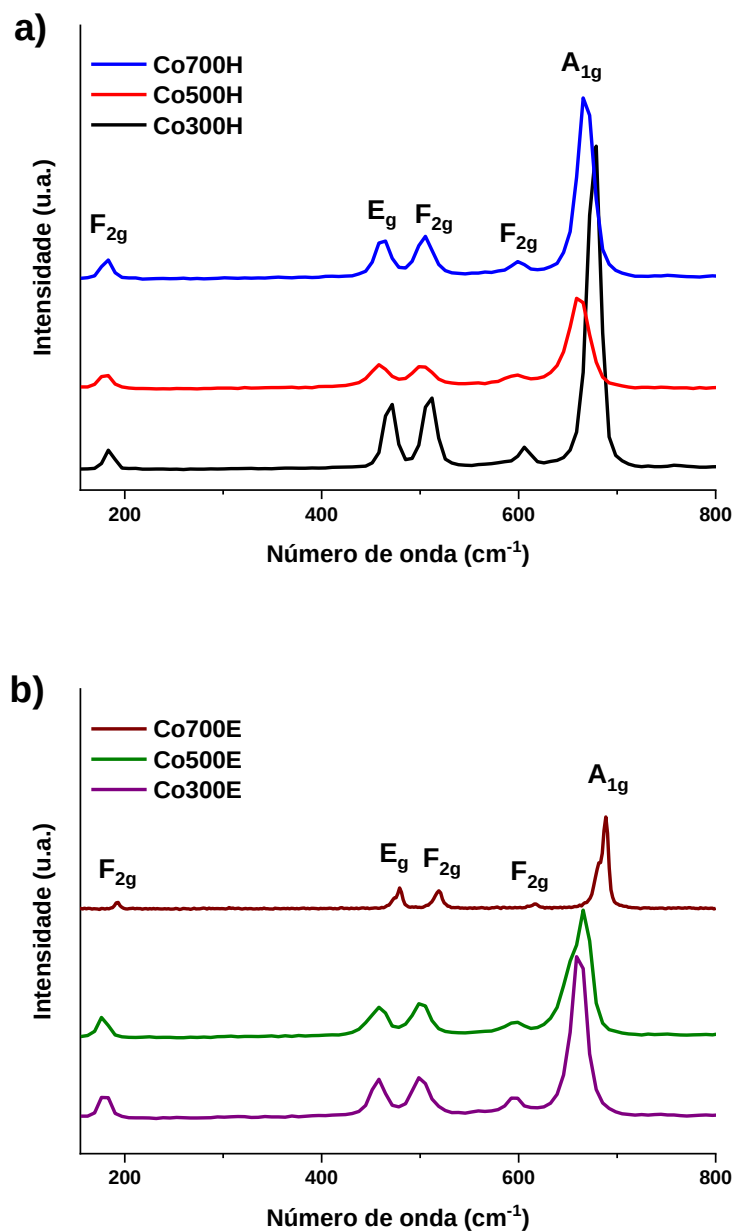


Figura 4.25 - Espectros Raman das amostras Co_3O_4 obtidas em extrato aquoso (a) e extrato etanólico (b).

Os espectros revelam algumas mudanças significativas no perfil vibracional do material. Nas amostras obtidas em extrato etanólico observa-se deslocamento para o azul (blueshift), mais perceptível no pico A_{1g} à medida que a temperatura de

calcinação aumenta de 300 °C para 700 °C, também é observado a diminuição das intensidades e um estreitamento das bandas Raman.

Este comportamento pode ser explicado pela interação de múltiplos fatores. A amostra Co300E exibe bandas largas e deslocadas para números de onda menores, um perfil típico de nanomateriais de dimensões reduzidas e/ou alta desordem estrutural [157]. Nesse cenário, o efeito de confinamento fonônico é significativo, esse efeito confina as vibrações atômicas em materiais com tamanhos de cristalito menores, o que intensifica as interações entre os fônons e leva ao deslocamento para números de onda menores, resultando em um deslocamento para o vermelho (redshift) em relação ao material volumétrico (bulk) [157], [158].

Contudo, à medida que a temperatura de calcinação é elevada, a energia térmica fornecida promove tanto o crescimento dos cristalitos quanto a diminuição de defeitos e tensões na rede cristalina. O aumento do tamanho dos cristalitos enfraquece o efeito de confinamento, fazendo com que as frequências vibracionais se desloquem de volta para as posições do material bulk, o que explica o blueshift observado. Logo, a obtenção de uma rede mais ordenada e com menos defeitos, o que justifica o estreitamento e a maior definição dos picos de forma mais evidente, em 700 °C [157-160].

Adicionalmente, nos espectros das amostras Co500E e Co700E, há presença de sinal característico de desdobramento (*splitting*) dos modos E_g e A_{1g} . Este fenômeno, que indica uma quebra na simetria local da rede cristalina, é particularmente significativo por corroborar os resultados de FTIR, onde um desdobramento similar também foi observado nas mesmas amostras, fornecendo forte evidência de uma distorção estrutural no óxido de cobalto sintetizado.

Em contraste, as amostras obtidas pela rota de síntese aquosa resultaram em um perfil de evolução estrutural distinto e mais complexo, como demonstrado na Figura 4.25 (a). Este comportamento não-monotônico sugere que o mecanismo de formação das nanopartículas é fortemente influenciado pela natureza química do extrato aquoso e que outros fenômenos, além do confinamento fonônico, desempenham um papel crucial.

A amostra calcinada a 300 °C (Co300H) exibe um pico A_{1g} em número de onda mais elevado do que as amostras tratadas em temperaturas superiores. Este

blueshift anômalo em baixa temperatura pode ser atribuído à indução de uma forte tensão compressiva (compressive strain) nos nanocristais [161], [162]. É possível que a vestígios de matéria orgânica exerce uma pressão mecânica sobre a rede cristalina do Co_3O_4 , causando seu enrijecimento e o consequente deslocamento do pico para uma energia mais alta.

Com a elevação da temperatura para 500 °C e 700 °C (Co500H e Co700H), observa-se uma inversão na tendência, com um significativo deslocamento redshift. Este efeito é predominantemente atribuído à relaxação da tensão (strain relaxation) [161], causada pela queima mais completa dos compostos orgânicos. A remoção dessa pressão externa permite que a rede cristalina se expanda, "amolecendo" os modos vibracionais. Adicionalmente, a geração de defeitos estruturais também contribui para este redshift [161], [162].

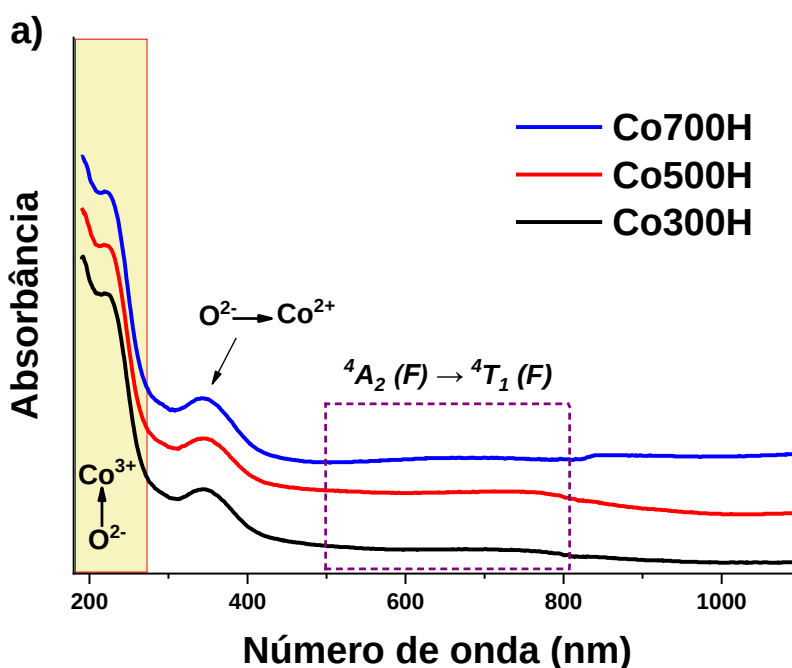
Analizando os espectros, eles evidenciam a influência do tipo de solvente temperatura na determinação do mecanismo de formação e das propriedades estruturais do óxido de cobalto. A rota etanólica favoreceu um sistema cuja evolução estrutural é governada pelo crescimento de cristalito e pelo relaxamento do confinamento fonônico. Em contrapartida, a rota aquosa gerou um mecanismo mais complexo, com presença de efeitos de tensão mecânica (strain) induzidos pela matriz orgânica. Fica demonstrado, assim, que a escolha do solvente na síntese verde é uma ferramenta estratégica para orientar não apenas o tamanho e a cristalinidade, mas também os defeitos e o estado de tensão do material.

4.4.4. ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO ULTRAVIOLETA-VISÍVEL

A análise dos espectros de absorbância óptica na região do UV-Vis (Figura 4.26) fornece informações relevantes sobre os estados de oxidação e os ambientes de coordenação dos íons de cobalto nas amostras sintetizadas. Observa-se que todos os espectros apresentam bandas de absorção intensas na região do ultravioleta. A banda em aproximadamente 219 nm pode ser associada ao processo de transferência

de carga do tipo $O^{2-} \rightarrow Co^{2+}$, enquanto a banda em 343 nm corresponde predominantemente à transição de carga $O^{2-} \rightarrow Co^{3+}$, ambas características de óxidos de cobalto [154].

Além dessas bandas de alta energia, outra característica é a presença de uma banda de absorção larga na região do visível, entre 500 e 800 nm. Esta absorção é a assinatura de transições eletrônicas d-d do íon Co^{2+} (configuração d^7) em um ambiente de coordenação tetraédrica. A banda é atribuída principalmente à transição permitida por spin $^4A_2(F) \rightarrow ^4T_1(P)$, que é conhecida por sua intensidade em geometrias tetraédricas [163]. A presença simultânea de absorções de transferência de carga do Co^{3+} e de transições d-d do Co^{2+} tetraédrico confirma a formação da fase espinélio (Co_3O_4), na qual os íons Co^{2+} ocupam os sítios tetraédricos e os íons Co^{3+} ocupam os sítios octaédricos da estrutura [154], [163].



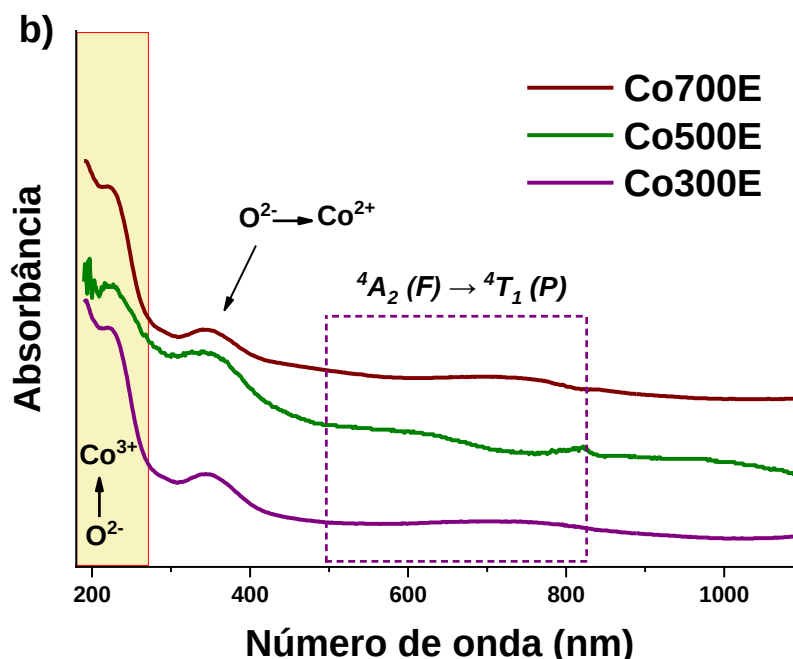


Figura 4.26 - Espectros de absorção UV-Vis das amostras Co_3O_4 obtidas em extrato aquoso (a) e extrato etanólico (b).

Utilizando o método de Tauc, foi possível determinar o valor de band gap das amostras, ao analisar os gráficos (Figura 4.27), eles revelam que todos os espectros exibem duas regiões lineares distintas, indicando a presença de dois band gaps ópticos diretos em cada material. Esta característica é uma assinatura bem documentada da estrutura eletrônica do espinel de Co_3O_4 . O band gap de menor energia (E_{g1}) é atribuído à transição de transferência de carga entre os íons $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Co}^{2+}$, enquanto o band gap de maior energia (E_{g2}) corresponde à transição de transferência de carga $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Co}^{3+}$ [164].

Para a série de amostras obtidas via extrato aquoso (Co300H, Co500H e Co700H), observa-se uma tendência de leve aumento em ambos os band gaps com a elevação da temperatura de calcinação. Os valores de E_{g1} aumentaram de 1,09 eV para 1,21 eV, e os de E_{g2} variaram de 2,43 eV para 2,54 eV. Este comportamento pode ser associado a um aumento na cristalinidade ou, até mesmo, uma redução dos defeitos estruturais do material com o aumento da temperatura. Nas amostras obtidas em meio etanólico, em especial Co300E (E_{g1} = 1,10 eV, E_{g2} = 2,37 eV) e Co700E (E_{g1} = 0,99 eV, E_{g2} = 2,39 eV), apresentaram valores consistentes com as amostras

sintetizadas em extrato aquoso. Esses valores são similares aos relatados na literatura [163-166].

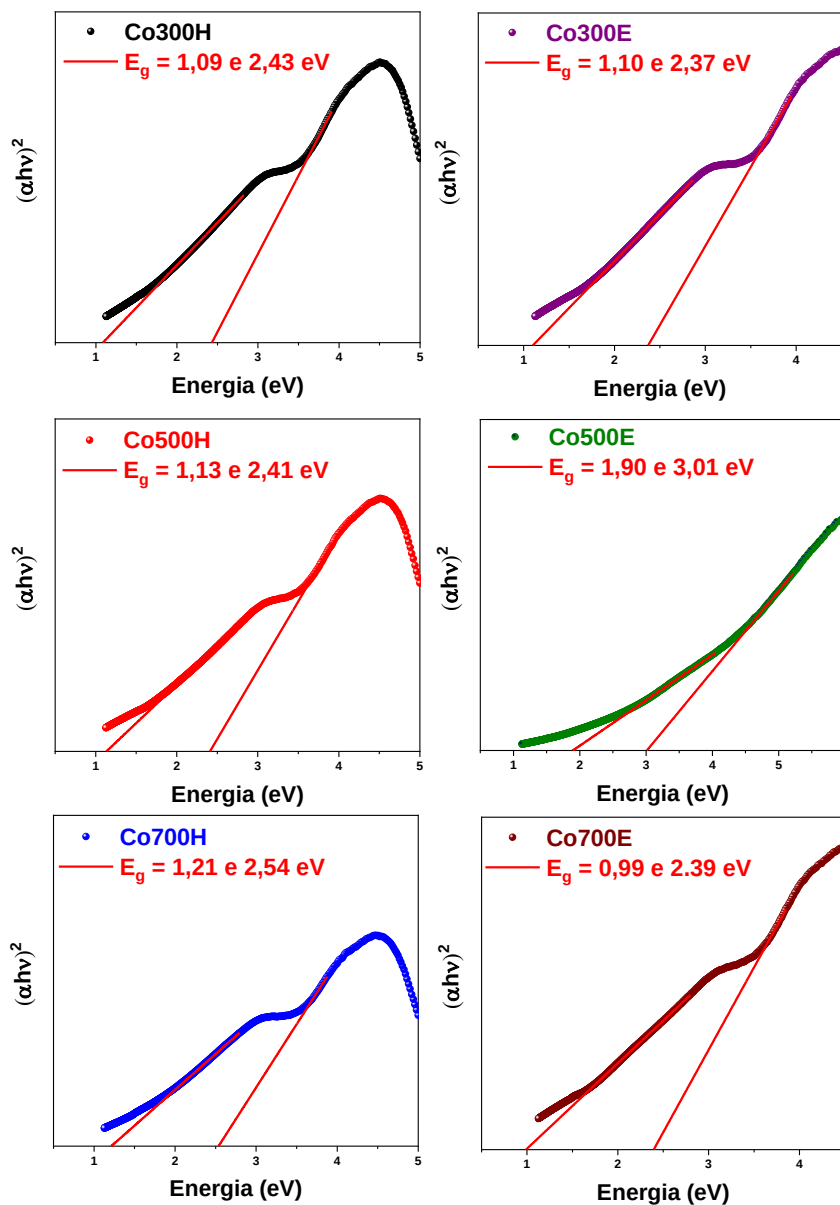


Figura 4.27 - Gráficos de Tauc e bandgaps para todas as amostras de Co_3O_4 , calculados a partir dos espectros de absorção UV-VIS de estado sólido.

Já a amostra Co500E apresentou valores de band gap ($E_{g1}= 1,90$ eV e $E_{g2}= 3,01$ eV) que divergem da tendência estabelecida pelas outras amostras da série. Este resultado foi tratado como um outlier experimental por duas razões principais. Primeiramente, a análise de UV-Vis para esta amostra foi realizada em um conjunto

experimental distinto, sujeita a variações na calibração instrumental. Em segundo lugar, os resultados de outras técnicas, como DRX e FTIR, confirmam que sua estrutura é consistente com as demais, indicando que a anomalia é de natureza analítica e não uma propriedade intrínseca do material. Portanto, as tendências de comportamento em função da temperatura para as amostras obtidas em extrato etanólico foram analisadas com base na comparação entre as amostras Co300E e Co700E, que foram analisadas sob condições consistentes e cujos resultados são mutuamente coerentes.

4.4.5. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA - MEV

As imagens de MEV mostraram tamanhos de partículas menores para as amostras obtidas com extrato aquoso em comparação com aquelas sintetizadas em extrato etanólico como demonstrado na Figura 4.28 (a, c, e), considerando a mesma temperatura de calcinação. Co300H, Co500H e Co700H apresentaram morfologia irregular e aglomerada, composta por partículas de tamanhos variados que formam uma superfície mais heterogênea. Esse aspecto indica que o aumento da temperatura de calcinação, mediante o extrato aquoso, não resultou em uma organização uniforme das partículas.

A amostra Co300E apresenta uma morfologia composta por aglomerados irregulares de tamanhos variados (Figura 4.28 (b)). Em temperaturas superiores, como na amostra Co500E, observa-se uma morfologia arredondada, porém ainda heterogênea (Figura 4.28 (d)). Por outro lado, a amostra Co700E (Figura 4.28 (f)) exhibe partículas esféricas bem definidas e uniformemente distribuídas, formando uma morfologia mais homogênea e compacta. As esferas possuem um aspecto florido, sugerindo que o uso de etanol como solvente contribuiu para um controle morfológico mais eficiente em altas temperaturas, promovendo um crescimento dos aglomerados de forma homogênea.

A morfologia observada para as amostras sintetizadas, caracterizada por partículas menores e aglomerados irregulares, está em concordância com os achados

da literatura para sínteses de óxidos metálicos via rota verde. Em um relevante artigo de revisão, Esa e colaboradores (2020) destacam que o uso de extratos de plantas, e em especial os aquosos, funciona como um método eficaz para controlar o tamanho das nanopartículas, frequentemente resultando em morfologias menos uniformes [167].

Característica é comumente atribuída à rica composição fitoquímica dos extratos que se adsorvem à superfície das nanopartículas durante a nucleação e o crescimento, impondo uma barreira estérica que limita a aglomeração e o crescimento descontrolado dos cristais.

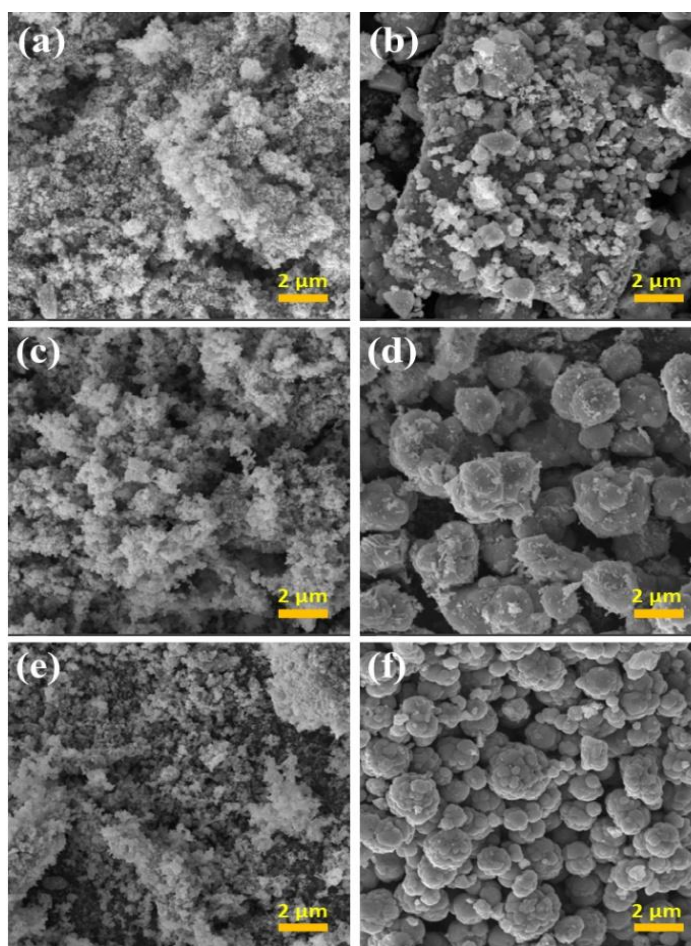


Figura 4.28 - Imagens MEV das amostras de óxido de cobalto sintetizadas em extrato aquoso (H) e etanólico (E) nas respectivas temperaturas de calcinação, (a) Co300H, (b) Co300E, (c) Co500H, (d) Co500E, (e) Co700H, (f) Co700E.

Adicionalmente à análise morfológica, a distribuição elementar das amostras foi investigada por meio de mapas de EDS (Figura 4.29). A análise revelou a presença

dos elementos Cobalto (Co K α , em verde) e Oxigênio (O K α , em vermelho). Para todas as amostras, independentemente do solvente ou da temperatura de calcinação, observa-se uma distribuição uniforme dos sinais do cobalto, enquanto o sinal do oxigênio diminui com o aumento da temperatura de calcinação para as amostras.

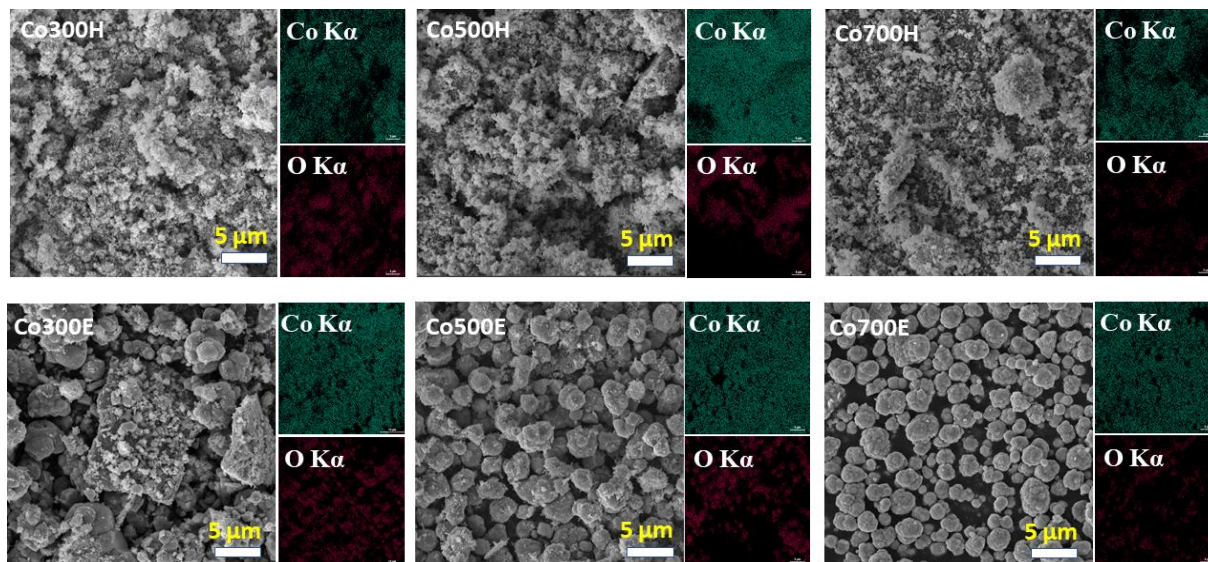


Figura 4.29 - Imagens de MEV e mapeamento EDS para (a) Co300H, (b) Co500H, (c) Co700H, (d) Co300E, (e) Co500E, (f) Co700E.

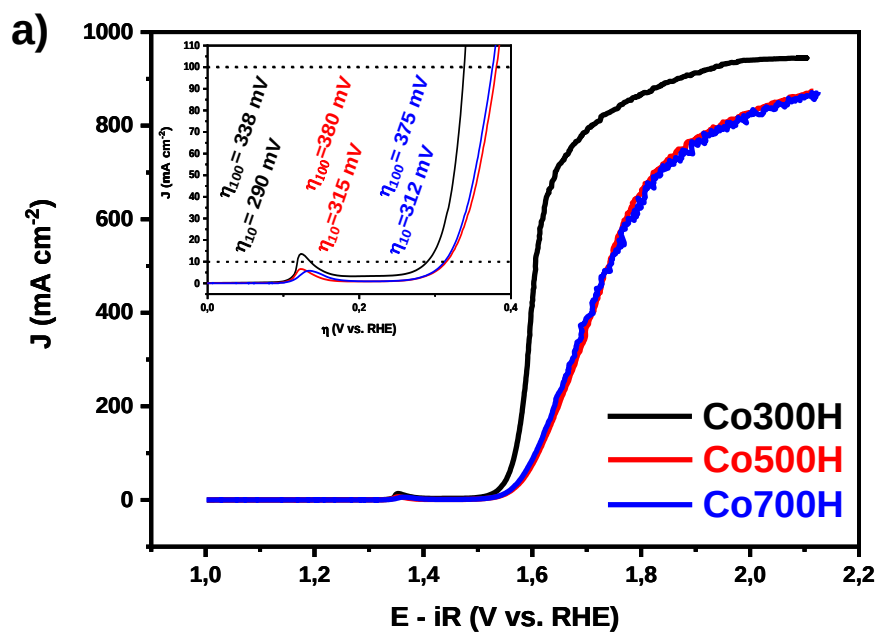
4.5 CARACTERIZAÇÕES ELETROQUÍMICAS: ÓXIDOS DE COBALTO

4.5.1 VOLTAMETRIA DE VARREDURA LINEAR

A atividade eletrocatalítica das amostras de Co₃O₄, assim como das amostras de óxido de níquel, foi investigada por LSV, utilizando uma taxa de varredura de 5 mV s⁻¹ em solução alcalina de KOH 1,0 mol L⁻¹. Os resultados obtidos são apresentados na Figura 4.30. Os sinais em torno de 1,35 V indicam a oxidação dos íons Co²⁺ para Co³⁺. Os valores experimentais de sobrepotencial (η) necessários para atingir uma densidade de corrente de 10 mA cm⁻² foram de 290 mV, 315 mV e 312 mV para as amostras Co300H, Co500H e Co700H, respectivamente, e de 302 mV, 316 mV e 317 mV para as amostras Co300E, Co500E e Co700E, respectivamente. Esses resultados

indicam que todos os eletrocatalisadores são classificados como excelentes, e o Co300H, como ideal para a OER [34].

Entre as amostras analisadas, a Co300H apresentou o menor valor de sobrepotencial, enquanto as amostras calcinadas a 500 e 700 °C exibiram um aumento no sobrepotencial, com valores semelhantes entre si, independentemente do extrato utilizado na síntese dos eletrocatalisadores. Os materiais também mostraram excelente desempenho eletrocatalítico em densidades de corrente mais altas (100 mA cm⁻²) com sobrepotenciais abaixo de 400 mV, sendo que os eletrocatalisadores Co300H e Co300E apresentam os melhores desempenhos, e os demais com valores equivalentes entre si.



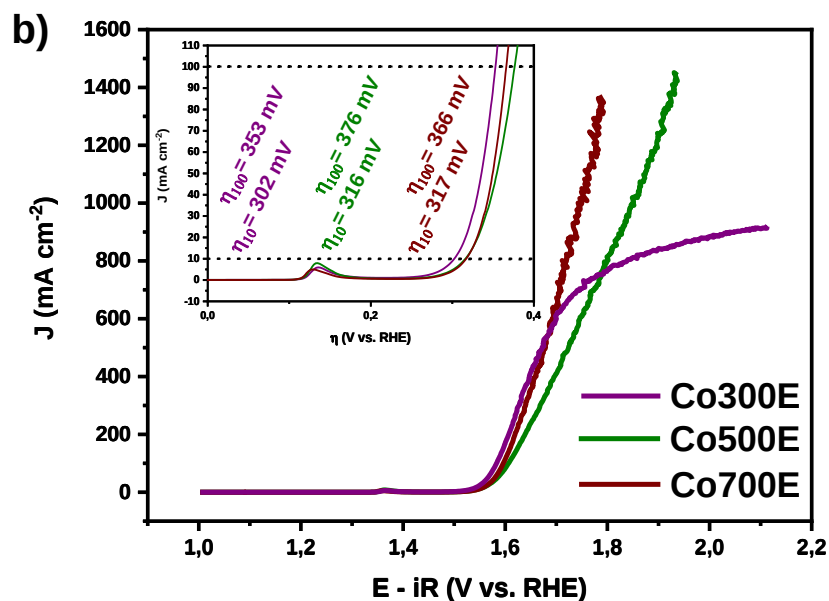
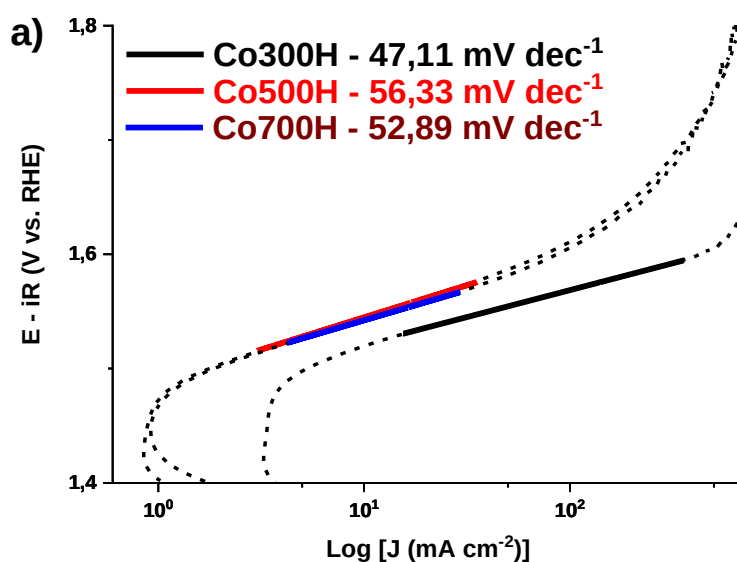


Figura 4.30 - Curvas de polarização anódica por LSV com os respectivos sobrepotenciais em 10 mAc^{m-2} e 100 mAc^{m-2} para as amostras Co_3O_4 obtidas em extrato aquoso (a) e extrato etanólico (b).

A cinética eletrocatalítica foi analisada por meio de gráficos de Tafel demonstrados na Figura 4.31, obtidos pela equação $\eta = a + b \log(J_0)$ [117].



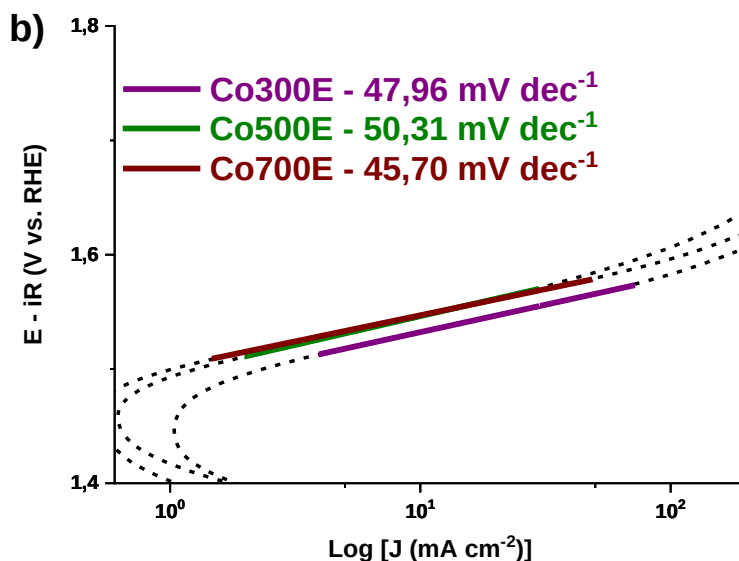


Figura 4.31 - Inclinação de Tafel para as amostras Co_3O_4 obtidas em extrato aquoso (a) e extrato etanólico (b).

Dessa forma, os valores da inclinação de Tafel foram $47,11 \text{ mV dec}^{-1}$, $56,33 \text{ mV dec}^{-1}$, $52,89 \text{ mV dec}^{-1}$, para os eletrocatalisadores Co300H, Co500H e Co700H, respectivamente, $47,96 \text{ mV dec}^{-1}$, $50,31 \text{ mV dec}^{-1}$ e $45,70 \text{ mV dec}^{-1}$ para os eletrocatalisadores Co300E, Co500E e Co700E, respectivamente. Considerando o modelo proposto por Krasil'shchikov [119], os valores de inclinação Tafel para, praticamente, todos os eletrocatalisadores de Co_3O_4 indicaram a adsorção de espécies intermediárias como as etapas determinantes, com cinética de reação $M^*O \rightarrow M^*O + e^-$ ($b = 45 \text{ mVdec}^{-1}$), apenas o eletrocatalisador Co500H demonstrou desempenho cinético menor do que os outros eletrocatalisadores, com a segunda etapa sendo a determinante para o mecanismo de reação.

4.5.2 ÁREA ELETROQUIMICAMENTE ATIVA (ECSA)

Assim como as amostras a base de NiO, a capacitância de dupla camada (C_{DL}) e a área de superfície eletroquimicamente ativa (ECSA) foram investigadas via voltametria cíclica (CV) como demonstrado nas Figuras 4.32 e Figuras 4.33, com taxa de varredura de $10\text{--}100 \text{ mVs}^{-1}$ e os valores de C_{DL} foram calculados usando a relação $j_a = v \cdot C_{DL}$. A Figura 4.31 apresenta os perfis característicos, sem picos de oxirredução,

confirmando a ausência de corrente faradaica, como esperado. Observa-se um aumento nas áreas das curvas com o aumento das taxas de varredura, indicando corrente capacitiva da C_{DL} , característica de processos controlados por difusão.

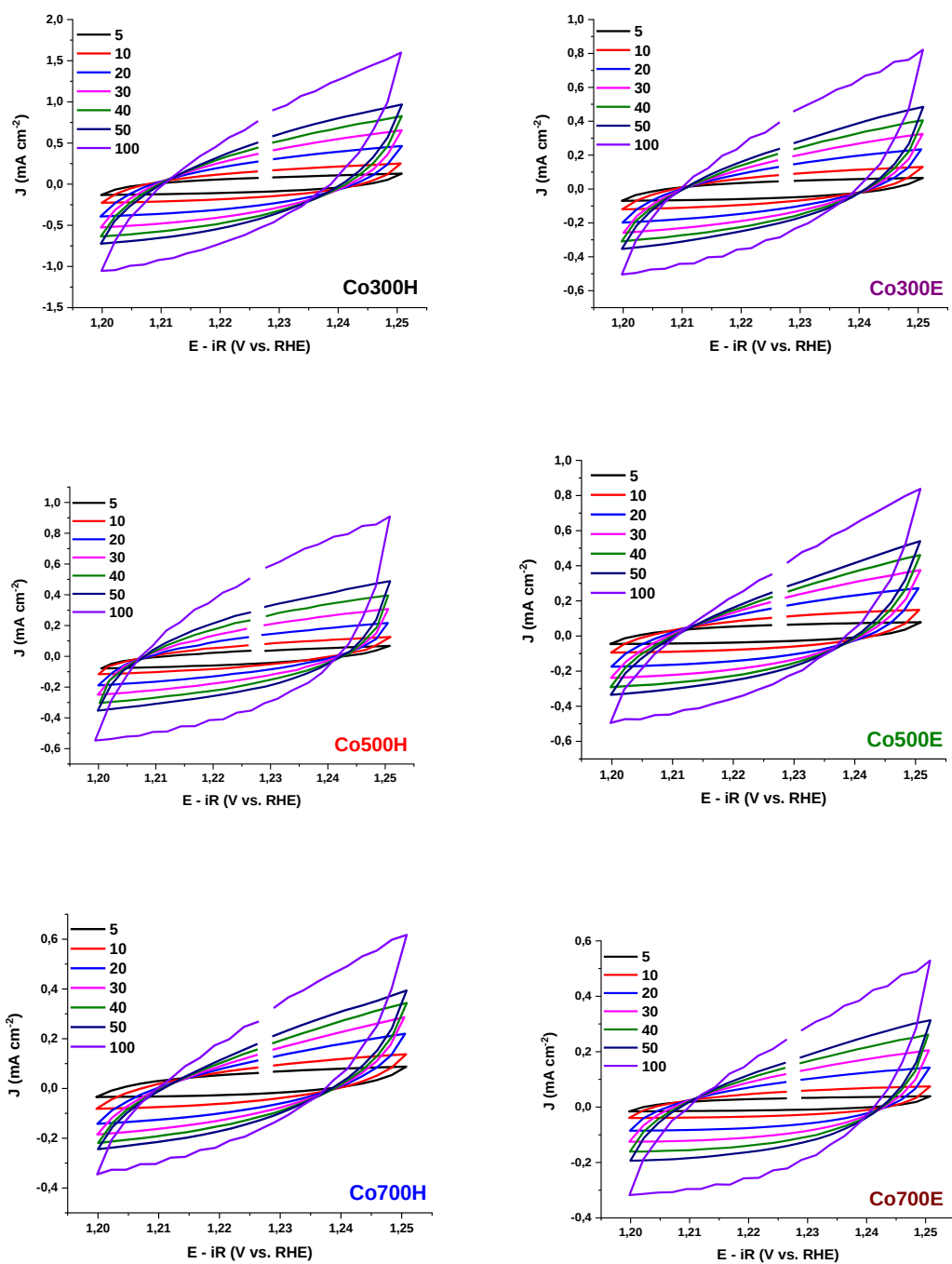


Figura 4.32 - Voltametrias cíclicas para as amostras de Co_3O_4 sintetizadas via extrato aquoso e etanólico.

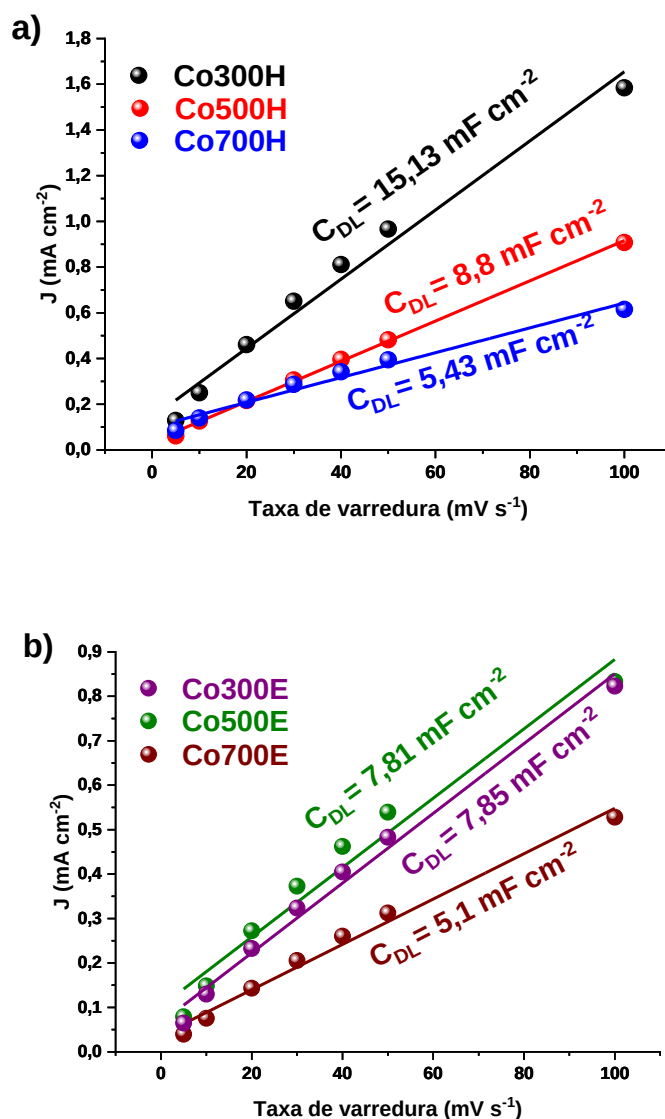


Figura 4.33 - Capacitância de dupla camada para as amostras Co_3O_4 obtidas em extrato aquoso (a) e extrato etanólico (b).

Analisando o coeficiente angular, os valores de C_{DL} obtidos foram 15,13 mFcm^{-2} , 8,8 mFcm^{-2} e 5,43 mFcm^{-2} para as amostras sintetizadas em extratos aquosos e 7,81 mFcm^{-2} , 7,85 mFcm^{-2} e 5,1 mFcm^{-2} para amostras obtidas usando extratos etanólicos. Assim, foi possível calcular o valor da ECSA ($ECSA = C_{DL}/C_s$, com $C_s = 0,040 \text{ mFcm}^{-2}$) [120]. Os valores de ECSA estão demonstrados na Figura 4.34, como podemos observar, o valor da área eletroquimicamente ativa para o eletrodo composto por Co300H (378,25 cm^2) concorda com o seu sobrepotencial menor em comparação aos demais, há uma tendência de eletrocatalisadores com ECSA maior

apresentarem valores de η menor, correlacionado diretamente com sítios potencialmente ativos.

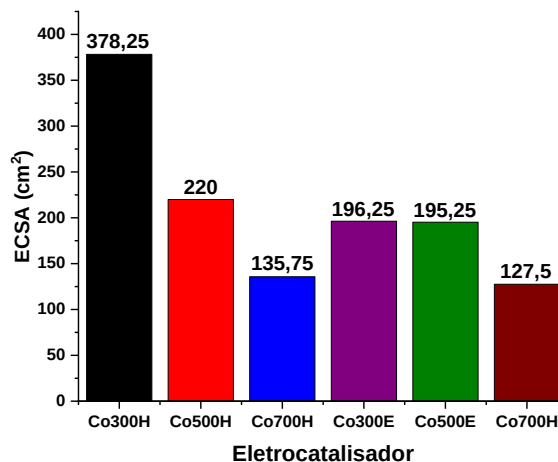


Figura 4.34 - Valores de ECSA para cada amostras de Co_3O_4 sintetizada.

O eletrocatalisador Co300E apresenta valor de ECSA menor do que o Co500H mesmo este apresentando menor valor de sobrepotencial, como também uma cinética mais lenta de acordo com a inclinação de Tafel. É provável que sua área eletroquimicamente ativa tenha favorecido e equilibrado seu desempenho para se igualar as amostras Co700H, Co500E e Co700E com relação ao valor de η , essas características sofrem influência de fatores estruturais e morfológicos do material.

4.5.3 CRONOPOTENCIOMETRIA (CP)

A estabilidade dos eletrocatalisadores Co300H, Co700H, Co300E e Co700E foi avaliada por meio de cronopotenciometria (CP) durante 12 horas contínuas. Conforme apresentado na Figura 4.35, os materiais exibiram estabilidade para a OER, mantendo um potencial praticamente constante ao longo do teste. Este desempenho é comparável à estabilidade observada nas amostras de NiO .

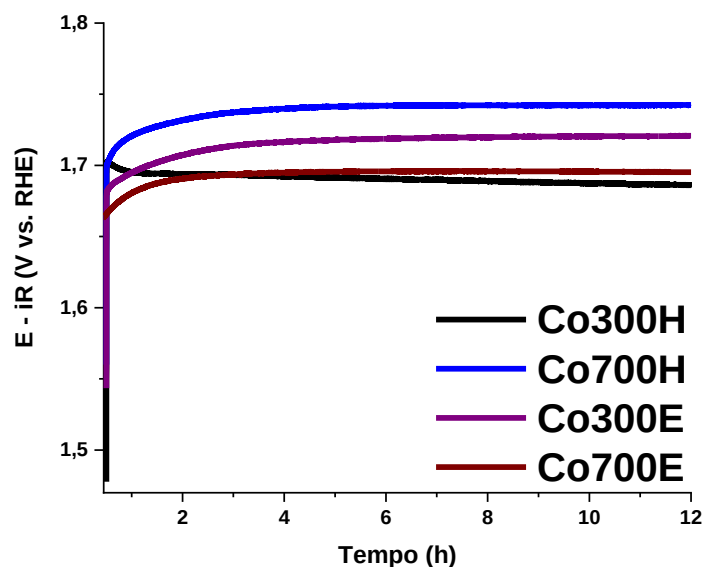
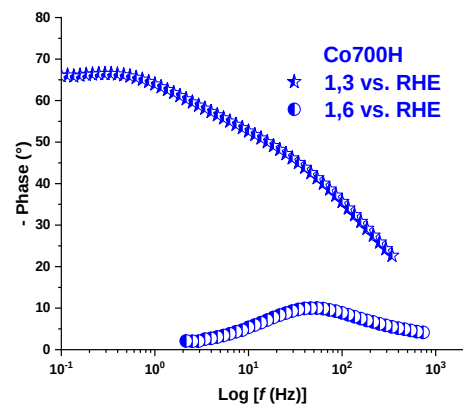
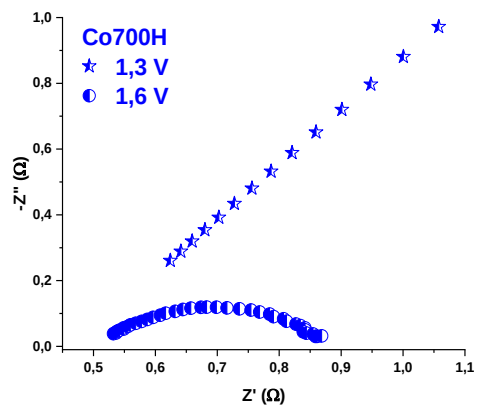
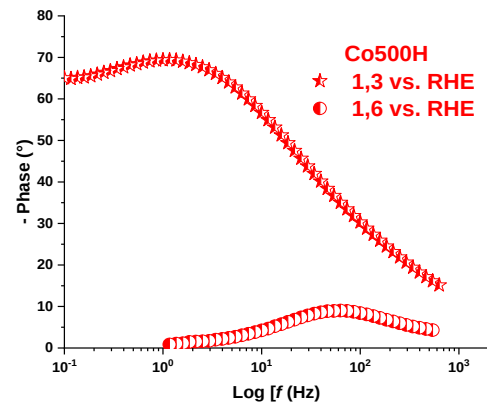
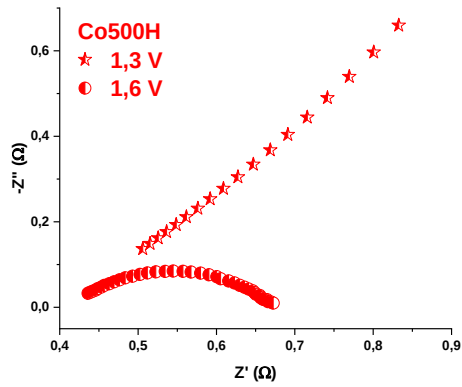
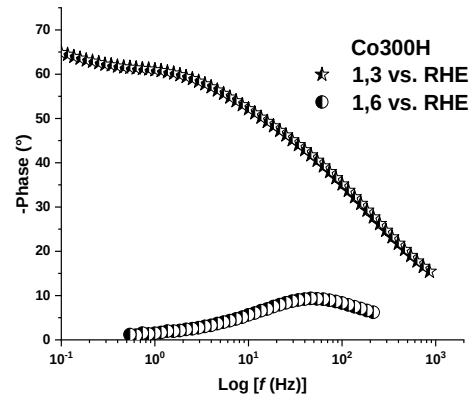
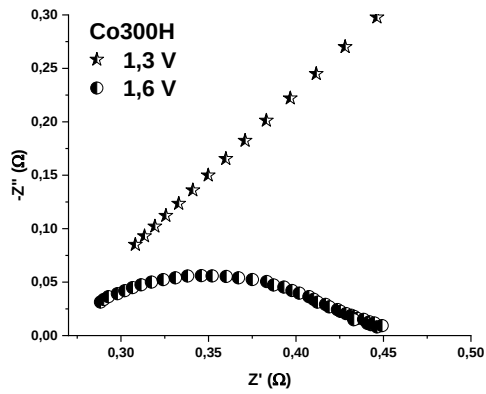


Figura 5.35 - Estabilidade temporal via cronopotenciometria dos eletrodos com melhores os desempenhos.

4.5.4 ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA (EIS)

A análise por Espectroscopia de Impedância Eletroquímica foi realizada para investigar a cinética da reação e as propriedades da interface eletrodo-eletrólito. Os resultados, compilados na Tabela 4.9, foram obtidos nos mesmos potenciais usados para avaliar os eletrodos à base de NiO relatados nesse trabalho, no qual os potenciais de 1,3 V e 1,6 V (vs. RHE) correspondem às condições pré e pós-OER, respectivamente. Os demais parâmetros também seguem os mesmos utilizados para avaliar a impedância das amostras NiO, como o circuito Randles [$R_s (R_{CT}Q_{CPE})$] (Figura 4.21) e cálculo de impedância CPE [148]. Os diagramas de Nyquist e Bode de todos os eletrocatalisadores de Co_3O_4 são mostrados na Figura 4.36.



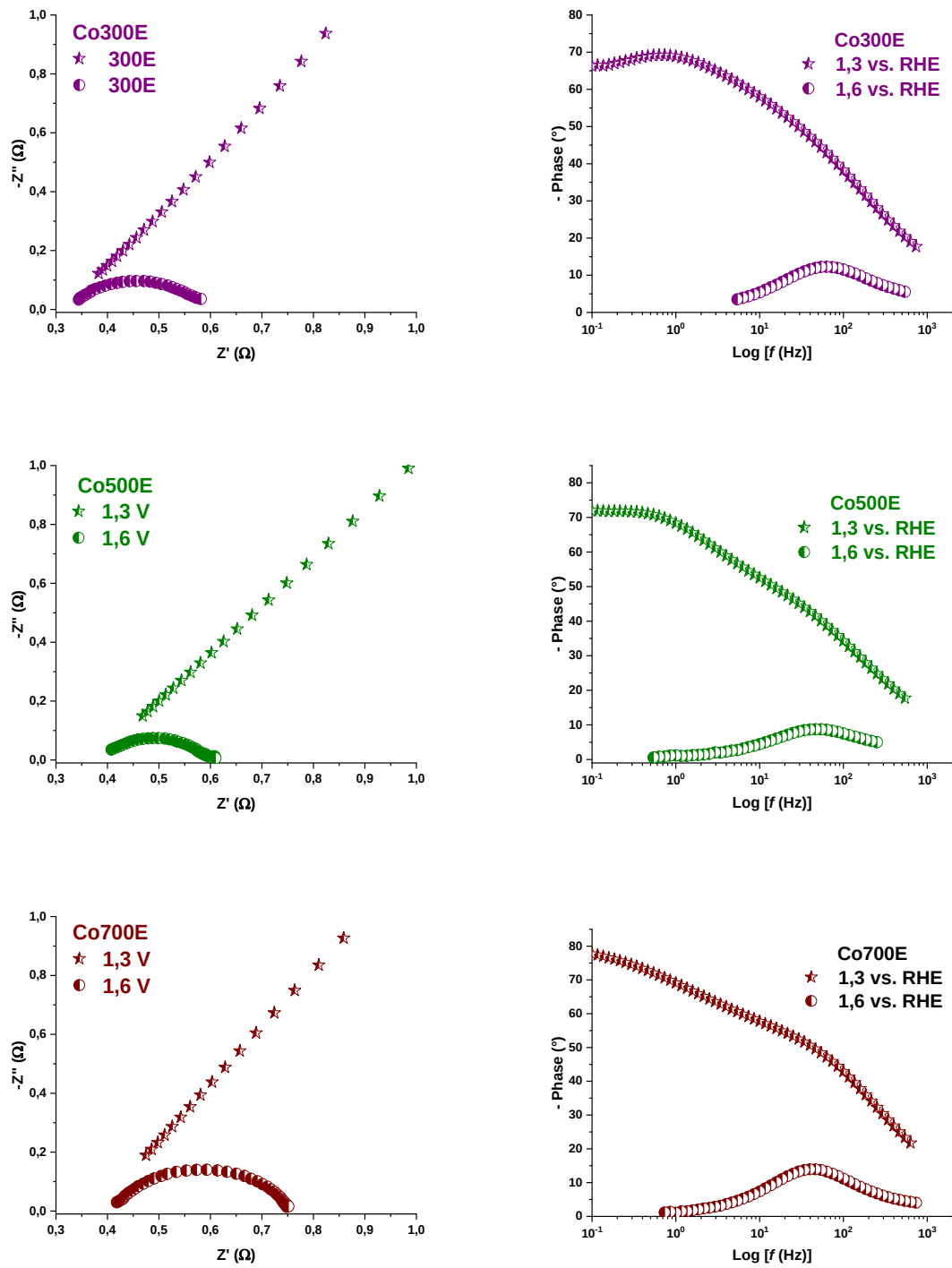


Figura 6.36 - Gráficos de Nyquist (esquerda) e Bode (direita) para cada amostra de Co_3O_4 sintetizadas via extrato aquoso e etanólico.

Tabela 4.9 - Resultados obtidos na espectroscopia de impedância (EIS) para os eletrocatalisadores à base de Co_3O_4 sintetizados nesse trabalho.

Eletrocatalisador	R_s (Ω)	R_{CT} (Ω)	C_{DL} (mF)	n	f (Hz)
Co300H					
1.3	0,25	127,7	111,69	0,64	0,011
1.6	0,27	0,17	26,45	0,75	35,00
Co500H					
1.3	0,41	977.10^5	37.10^{-4}	0,62	4.10^{-12}
1.6	0,42	0,24	13,65	0,80	48,15
Co700H					
1.3	0,47	363,4	61,72	0,66	0,007
1.6	0,52	0,35	11,84	0,78	38,34
Co300E					
1.3	0,33	454.10^6	32.10^3	0,70	1.10^{-11}
1.6	0,33	0,26	13,65	0,82	44,64
Co500E					
1.3	0,38	103.10^7	24.10^4	0,66	6.10^{-13}
1.6	0,40	0,20	20,94	0,85	39,56
Co700E					
1.3	0,37	212,7	24,74	0,70	0,030
1.6	0,42	0,33	15,12	0,90	31,37

Em um potencial de 1.3 V, todos os eletrocatalisadores apresentaram uma elevada R_{CT} , como esperado para uma região de baixa atividade catalítica, indicando uma barreira cinética significativa antes da OER. Ao se aplicar um potencial de 1.6 V, observa-se uma queda drástica na R_{CT} para todos os materiais, confirmando que a barreira para a transferência de elétrons diminui drasticamente quando a reação é ativada. A amostra Co300H possui a menor resistência (0,17 Ω), esse valor está em concordância com seu desempenho superior observado nos ensaios de voltametria (LSV), sendo o material mais eficiente do estudo com um sobrepotencial de 290 mV.

Um ponto interesse surge ao comparar as amostras Co300E e Co500E, embora a Co300E também tenha se destacado nos dados de LSV com um sobrepotencial de 302 mV, seu valor de R_{CT} (0,26 Ω) é superior ao da amostra Co500E (0,20 Ω) que apresentou sobrepotencial de 316 mV. Esta discrepância é inesperada, pois um menor sobrepotencial no LSV geralmente se correlaciona com uma menor resistência de transferência de carga. Uma possível explicação pode estar relacionada a outros fatores que influenciam o desempenho global, estrutura do material e/ou melhores ajustes na análise.

Adicionalmente, os valores de C_{DL} reforçam essas observações. A amostra Co300H não só tem a menor R_{CT} , mas também o maior valor de C_{DL} em 1.6 V (26,45 mF), sugerindo uma maior área superficial ativa, o que potencializa seu desempenho. Por fim, os valores de resistência da solução (R_s) mantiveram-se baixos e estáveis.

A análise integrada dos resultados demonstra uma correlação direta entre a composição fitoquímica dos extratos, as condições de síntese e as propriedades estruturais, morfológicas e eletroquímicas dos óxidos metálicos produzidos. O tipo de solvente utilizado se revela como um fator determinante na rota de formação das nanopartículas. O extrato aquoso, por ser rico em compostos de alta polaridade e menor massa molecular, como a ginnalina C e o ácido cítrico, atua como um agente quelante de forte e rápida interação com os íons metálicos. Essa cinética acelerada de complexação tende a promover uma nucleação mais veloz e menos direcional, o que justifica a formação de aglomerados com morfologia irregular, conforme observado nas imagens de MEV.

Em contrapartida, o extrato etanólico, caracterizado pela presença de moléculas mais complexas e de maior volume, como o ácido 3,4,5-tricaffeoilquínico e a N-trans-feruloiltiramina, exerce uma função distinta. Essas moléculas funcionam como agentes de capeamento que, por impedimento estérico e interações mais controladas, modulam o crescimento dos cristais, logo, esse processo é mais lento e direcionado favorecendo o desenvolvimento de nanoestruturas com um grau de organização superior, explicando as morfologias mais definidas obtidas por esta via. Já a temperatura de calcinação atua como um regulador do tamanho cristalino, temperaturas mais baixas restringem a energia cinética disponível para o crescimento dos grãos, resultando nos menores tamanhos de partícula confirmados por DRX, um fator estrutural que aumenta a área superficial influenciando o desempenho do catalizador.

A espectroscopia de infravermelho complementa essa observação ao indicar uma presença mais significativa de grupos orgânicos residuais nas amostras tratadas em temperaturas mais baixas, o que sugere que os fitoquímicos não são completamente eliminados, permanecendo adsorvidos na superfície das partículas.

Essa camada orgânica residual pode desempenhar um papel crucial, prevenindo a aglomeração e, assim, preservando a alta área superficial dos pós. Paralelamente, a análise Raman aponta para características de presença de defeitos estruturais, exemplo das vacâncias de oxigênio inferidas para o NiO e os distúrbios na rede cristalina do Co_3O_4 são fatores que, segundo a literatura, modulam a estrutura eletrônica do material e criam novos sítios ativos, favorecendo processos eletrocatalíticos como a OER, entretanto esses fatores só podem ser confirmados mediante análises mais avançadas, como espectroscopia de fotoelétrons por raios X (XPS).

Esses fatores estruturais e composicionais convergem para explicar o desempenho eletroquímico observado, o desempenho superior das amostras sintetizadas em temperaturas mais baixas pode ser atribuído a uma combinação de fatores. A combinação de uma maior área superficial (devido ao menor tamanho de partícula), uma alta densidade de defeitos cataliticamente ativos e uma morfologia que facilita o acesso do eletrólito resulta em uma arquitetura otimizada para processos de transferência de carga. Os dados de impedância EIS, que mostram menor resistência, corroboram essa alta eficiência na transferência de elétrons e íons. Portanto, a performance aprimorada verificada na voltametria (LSV) e a notável estabilidade cronopotenciométrica são a consequência direta das propriedades físico-químicas ajustadas durante a síntese.

SESSÃO 5- CONCLUSÃO E REFERÊNCIAS

5 CONCLUSÃO

O presente trabalho demonstrou a eficácia da rota de síntese verde na produção de eletrocatalisadores de NiO e Co₃O₄, a partir de extratos de folhas de *Ipomoea asarifolia* – uma planta abundante no semiárido da Paraíba. Ao modular o solvente extrator (aquoso ou etanólico) e a temperatura de calcinação (300, 500 e 700 °C), foi possível exercer um controle sobre as características estruturais e morfológicas dos óxidos, o que se refletiu diretamente em seu desempenho na OER.

As temperaturas de calcinação menores (300 °C) foram determinantes para a obtenção dos eletrocatalisadores de maior eficiência, que exibiram os menores sobrepotenciais quando analisadas as amostras NiO300H, NiO300E, Co300H e Co300E, seus desempenhos são atribuídos a uma combinação de fatores: alta área superficial eletroquimicamente ativa (ECSA), baixa resistência à transferência de carga (R_{CT}) e, crucialmente, a presença de defeitos estruturais, inerentes à rota de síntese verde.

Contudo, a análise revelou uma diferença no comportamento do NiO, onde temperaturas mais altas, embora menos eficientes em sobrepotencial, favoreceram a cinética reacional, conforme indicado pelos menores valores de inclinação de Tafel. Além da temperatura, o solvente utilizado também se mostrou uma ferramenta de controle estrutural, com a rota aquosa favorecendo a formação de cristalitos menores em comparação com a rota etanólica.

A viabilidade prática destes materiais foi atestada por sua estabilidade temporal durante 12 horas em ensaios cronopotenciométricos, como também, em especial as amostras NiO300H e NiO300E, suportaram 500 ciclos de voltametria consecutivos com mínima degradação. Desta forma, a síntese verde utilizando o extrato de *Ipomoea asarifolia* não apenas se consolida como uma rota de baixo custo e ambientalmente amigável, mas como uma estratégia poderosa para desenvolver eletrocatalisadores de óxidos metálicos de alto desempenho e elevada estabilidade, valorizando um recurso natural do semiárido paraibano, valorizando recursos naturais regionais, como também abrindo novas perspectivas para tecnologias de produção de hidrogênio verde como fonte de energia limpa e outras aplicações.

REFERÊNCIAS

- [1] D. Gielen, F. Boshell, D. Saygin, M. D. Bazilian, N. Wagner, e R. Gorini, “The role of renewable energy in the global energy transformation”, *Energy Strategy Reviews*, vol. 24, p. 38–50, abr. 2019, doi: 10.1016/j.esr.2019.01.006.
- [2] *Hydrogen : a renewable energy perspective*. International Renewable Energy Agency, 2019.
- [3] J. Henrique De Azevedo, M. Ayello, e F. Gonçalves, “Panorama dos desafios do hidrogênio verde no Brasil AUTORES Gláucia Fernandes”.
- [4] N. Armaroli e V. Balzani, “The Hydrogen Issue”, *ChemSusChem*, vol. 4, nº 1, p. 21–36, jan. 2011, doi: 10.1002/cssc.201000182.
- [5] E. Fabbri e T. J. Schmidt, “Oxygen Evolution Reaction—The Enigma in Water Electrolysis”, *ACS Catal*, vol. 8, nº 10, p. 9765–9774, out. 2018, doi: 10.1021/acscatal.8b02712.
- [6] M. Plevová, J. Hnát, e K. Bouzek, “Electrocatalysts for the oxygen evolution reaction in alkaline and neutral media. A comparative review”, *J Power Sources*, vol. 507, p. 230072, set. 2021, doi: 10.1016/j.jpowsour.2021.230072.
- [7] Z. Pu, T. Liu, G. Zhang, H. Ranganathan, Z. Chen, e S. Sun, “Electrocatalytic Oxygen Evolution Reaction in Acidic Conditions: Recent Progress and Perspectives”, *ChemSusChem*, vol. 14, nº 21, p. 4636–4657, nov. 2021, doi: 10.1002/cssc.202101461.
- [8] P. Cai, J. Huang, J. Chen, e Z. Wen, “Oxygen-Containing Amorphous Cobalt Sulfide Porous Nanocubes as High-Activity Electrocatalysts for the Oxygen Evolution Reaction in an Alkaline/Neutral Medium”, *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 56, nº 17, p. 4858–4861, abr. 2017, doi: 10.1002/anie.201701280.
- [9] A. Awan *et al.*, “Green synthesis of molybdenum-based nanoparticles and their applications in energy conversion and storage: A review”, *Int J Hydrogen Energy*, vol. 47, nº 72, p. 31014–31057, ago. 2022, doi: 10.1016/j.ijhydene.2021.10.076.
- [10] 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, nº 45, p. 16977–16987, nov. 2013, doi: 10.1021/ja407115p.
- [11] I. Roger, M. A. Shipman, e M. D. Symes, “Earth-abundant catalysts for electrochemical and photoelectrochemical water splitting”, *Nat Rev Chem*, vol. 1, nº 1, p. 0003, jan. 2017, doi: 10.1038/s41570-016-0003.
- [12] W. Gou, M. Zhang, Y. Zou, X. Zhou, e Y. Qu, “Iridium-Chromium Oxide Nanowires as Highly Performed OER Catalysts in Acidic Media”, *ChemCatChem*, vol. 11, nº 24, p. 6008–6014, dez. 2019, doi: 10.1002/cctc.201901411.
- [13] M. Yu, E. Budiyanto, e H. Tüysüz, “Principles of Water Electrolysis and Recent Progress in Cobalt-, Nickel-, and Iron-Based Oxides for the Oxygen Evolution Reaction”, *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 61, nº 1, jan. 2022, doi: 10.1002/anie.202103824.

- [14] Y. Chen, K. Rui, J. Zhu, S. X. Dou, e W. Sun, "Recent Progress on Nickel-Based Oxide/(Oxy)Hydroxide Electrocatalysts for the Oxygen Evolution Reaction", *Chemistry – A European Journal*, vol. 25, n° 3, p. 703–713, jan. 2019, doi: 10.1002/chem.201802068.
- [15] J. Liu *et al.*, "Nickel-Based Anode Electrocatalysts for Hydrogen Production", *ACS Mater Lett*, p. 466–481, dez. 2023, doi: 10.1021/acsmaterialslett.3c01235.
- [16] I. Ahmad, S. M. Shah, M. N. Zafar, M. N. Ashiq, W. Tang, e U. Jabeen, "Synthesis, characterization and charge transport properties of Pr–Ni Co-doped SrFe₂O₄ spinel for high frequency devices applications", *Ceram Int*, vol. 47, n° 3, p. 3760–3771, fev. 2021, doi: 10.1016/j.ceramint.2020.09.233.
- [17] M. A. Ehsan, A. Khan, M. N. Zafar, U. A. Akber, A. S. Hakeem, e M. F. Nazar, "Aerosol-assisted chemical vapor deposition of nickel sulfide nanowires for electrochemical water oxidation", *Int J Hydrogen Energy*, vol. 47, n° 100, p. 42001–42012, dez. 2022, doi: 10.1016/j.ijhydene.2021.10.231.
- [18] V. Vij *et al.*, "Nickel-Based Electrocatalysts for Energy-Related Applications: Oxygen Reduction, Oxygen Evolution, and Hydrogen Evolution Reactions", *ACS Catal*, vol. 7, n° 10, p. 7196–7225, out. 2017, doi: 10.1021/acscatal.7b01800.
- [19] M. S. Burke, L. J. Enman, A. S. Batchellor, S. Zou, e S. W. Boettcher, "Oxygen Evolution Reaction Electrocatalysis on Transition Metal Oxides and (Oxy)hydroxides: Activity Trends and Design Principles", *Chemistry of Materials*, vol. 27, n° 22, p. 7549–7558, nov. 2015, doi: 10.1021/acs.chemmater.5b03148.
- [20] S. Iravani, "Green synthesis of metal nanoparticles using plants", *Green Chemistry*, vol. 13, n° 10, p. 2638, 2011, doi: 10.1039/c1gc15386b.
- [21] P. Singh, Y.-J. Kim, D. Zhang, e D.-C. Yang, "Biological Synthesis of Nanoparticles from Plants and Microorganisms", *Trends Biotechnol*, vol. 34, n° 7, p. 588–599, jul. 2016, doi: 10.1016/j.tibtech.2016.02.006.
- [22] A. K. Mittal, Y. Chisti, e U. C. Banerjee, "Synthesis of metallic nanoparticles using plant extracts", *Biotechnol Adv*, vol. 31, n° 2, p. 346–356, mar. 2013, doi: 10.1016/j.biotechadv.2013.01.003.
- [23] H. Chandra, P. Kumari, E. Bontempi, e S. Yadav, "Medicinal plants: Treasure trove for green synthesis of metallic nanoparticles and their biomedical applications", *Biocatal Agric Biotechnol*, vol. 24, p. 101518, mar. 2020, doi: 10.1016/j.bcab.2020.101518.
- [24] A. Mukherjee, D. Sarkar, e S. Sasmal, "A Review of Green Synthesis of Metal Nanoparticles Using Algae", *Front Microbiol*, vol. 12, ago. 2021, doi: 10.3389/fmicb.2021.693899.
- [25] L. Soltys, O. Olkhovyy, T. Tatarchuk, e Mu. Naushad, "Green Synthesis of Metal and Metal Oxide Nanoparticles: Principles of Green Chemistry and Raw Materials", *Magnetochemistry*, vol. 7, n° 11, p. 145, out. 2021, doi: 10.3390/magnetochemistry7110145.
- [26] N. Saraux, D. Imeri, L. Quirós-Guerrero, S. Karimou, P. Christen, e M. Cuendet, "Phytochemical Investigation of the Roots of *Ipomoea asarifolia* and Antiproliferative Activity of the Isolated Compounds against Multiple Myeloma Cells", *J Nat Prod*, vol. 85, n° 1, p. 56–62, jan. 2022, doi: 10.1021/acs.jnatprod.1c00649.

- [27] M. C. J. de S. Lima *et al.*, “Ipomoea asarifolia neutralizes inflammation induced by Tityus serrulatus scorpion venom”, *J Ethnopharmacol*, vol. 153, nº 3, p. 890–895, maio 2014, doi: 10.1016/j.jep.2014.03.060.
- [28] A. A. Furtado *et al.*, “Aqueous extract from Ipomoea asarifolia (Convolvulaceae) leaves and its phenolic compounds have anti-inflammatory activity in murine models of edema, peritonitis and air-pouch inflammation”, *J Ethnopharmacol*, vol. 192, p. 225–235, nov. 2016, doi: 10.1016/j.jep.2016.07.048.
- [29] V. Da Silva *et al.*, “Intestinal Anti-Inflammatory Activity of the Aqueous Extract from Ipomoea asarifolia in DNBS-Induced Colitis in Rats”, *Int J Mol Sci*, vol. 19, nº 12, p. 4016, dez. 2018, doi: 10.3390/ijms19124016.
- [30] J. Incer-Valverde, A. Korayem, G. Tsatsaronis, e T. Morosuk, “‘Colors’ of hydrogen: Definitions and carbon intensity”, *Energy Convers Manag*, vol. 291, p. 117294, set. 2023, doi: 10.1016/j.enconman.2023.117294.
- [31] M. Bento *et al.*, “Ministério de Minas e Energia Participantes do Trabalho Ministério de Minas e Energia Ministério do Desenvolvimento Regional”.
- [32] N. Pereira, R. Maria Marinho Sales, e S. Patricio da Silva, “HIDROGÊNIO (VERDE) E A ENERGIA RENOVÁVEL NO BRASIL”.
- [33] M. A. Khan *et al.*, “Recent Progresses in Electrocatalysts for Water Electrolysis”, *Electrochemical Energy Reviews*, vol. 1, nº 4, p. 483–530, dez. 2018, doi: 10.1007/s41918-018-0014-z.
- [34] 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.
- [35] B. You e Y. Sun, “Innovative Strategies for Electrocatalytic Water Splitting”, *Acc Chem Res*, vol. 51, nº 7, p. 1571–1580, jul. 2018, doi: 10.1021/acs.accounts.8b00002.
- [36] Vinícius Dias Silva, “Desenvolvimento de nanofibras eletrocatalíticas por Solution Blow Spinning para reação de evolução do oxigênio”, 2019.
- [37] X. Li, X. Hao, A. Abudula, e G. Guan, “Nanostructured catalysts for electrochemical water splitting: current state and prospects”, *J Mater Chem A Mater*, vol. 4, nº 31, p. 11973–12000, 2016, doi: 10.1039/C6TA02334G.
- [38] Q. Zhao, Z. Yan, C. Chen, e J. Chen, “Spinels: Controlled Preparation, Oxygen Reduction/Evolution Reaction Application, and Beyond”, *Chem Rev*, vol. 117, nº 15, p. 10121–10211, ago. 2017, doi: 10.1021/acs.chemrev.7b00051.
- [39] N.-T. Suen, S.-F. Hung, Q. Quan, N. Zhang, Y.-J. Xu, e H. M. Chen, “Electrocatalysis for the oxygen evolution reaction: recent development and future perspectives”, *Chem Soc Rev*, vol. 46, nº 2, p. 337–365, 2017, doi: 10.1039/C6CS00328A.
- [40] 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.

- [41] Y. Lee, J. Suntivich, K. J. May, E. E. Perry, e Y. Shao-Horn, "Synthesis and Activities of Rutile IrO₂ and RuO₂ Nanoparticles for Oxygen Evolution in Acid and Alkaline Solutions", *J Phys Chem Lett*, vol. 3, n° 3, p. 399–404, fev. 2012, doi: 10.1021/jz2016507.
- [42] W.-F. Chen, J. T. Muckerman, e E. Fujita, "Recent developments in transition metal carbides and nitrides as hydrogen evolution electrocatalysts", *Chemical Communications*, vol. 49, n° 79, p. 8896, 2013, doi: 10.1039/c3cc44076a.
- [43] A. J. Esswein, M. J. McMurdo, P. N. Ross, A. T. Bell, e T. D. Tilley, "Size-Dependent Activity of Co₃O₄ Nanoparticle Anodes for Alkaline Water Electrolysis", *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 113, n° 33, p. 15068–15072, ago. 2009, doi: 10.1021/jp904022e.
- [44] 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.
- [45] S. A. Makhoulouf, Z. H. Bakr, K. I. Aly, e M. S. Moustafa, "Structural, electrical and optical properties of Co₃O₄ nanoparticles", *Superlattices Microstruct*, vol. 64, p. 107–117, dez. 2013, doi: 10.1016/j.spmi.2013.09.023.
- [46] X.-L. Xu, Z.-H. Chen, Y. Li, W.-K. Chen, e J.-Q. Li, "Bulk and surface properties of spinel Co₃O₄ by density functional calculations", *Surf Sci*, vol. 603, n° 4, p. 653–658, fev. 2009, doi: 10.1016/j.susc.2008.12.036.
- [47] X. Wang, A. Hu, C. Meng, C. Wu, S. Yang, e X. Hong, "Recent Advance in Co₃O₄ and Co₃O₄-Containing Electrode Materials for High-Performance Supercapacitors", *Molecules*, vol. 25, n° 2, p. 269, jan. 2020, doi: 10.3390/molecules25020269.
- [48] 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.
- [49] Annaíres de Almeida Lourenço, "ZEOLITIC IMIDAZOLATE FRAMEWORKS 67 (ZIF-67) COMO MOLDE PARA O DESENVOLVIMENTO DE NOVOS ELETROCATALISADORES NA REAÇÃO DE EVOLUÇÃO DE OXIGÊNIO", 2020.
- [50] X. Chen *et al.*, "Recent advances in earth-abundant first-row transition metal (Fe, Co and Ni)-based electrocatalysts for the oxygen evolution reaction", *Energy Materials*, vol. 2, n° 4, p. 28, 2022, doi: 10.20517/energymater.2022.30.
- [51] R. Yuvakkumar, J. Suresh, A. J. Nathanael, M. Sundrarajan, e S. I. Hong, "Rambutan (*Nephelium lappaceum* L.) peel extract assisted biomimetic synthesis of nickel oxide nanocrystals", *Mater Lett*, vol. 128, p. 170–174, ago. 2014, doi: 10.1016/j.matlet.2014.04.112.
- [52] M. Sivagami e I. V. Asharani, "Phyto-mediated Ni/NiO NPs and their catalytic applications-a short review", *Inorg Chem Commun*, vol. 145, p. 110054, nov. 2022, doi: 10.1016/j.inoche.2022.110054.
- [53] S. Sagadevan, I. Fatimah, J. Anita Lett, M. Z. Rahman, E. Leonard, e W.-C. Oh, "Eco-friendly green approach of nickel oxide nanoparticles for biomedical applications", *Open Chem*, vol. 21, n° 1, out. 2023, doi: 10.1515/chem-2023-0141.

- [54] V. Selvanathan *et al.*, "Phytochemical-Assisted Green Synthesis of Nickel Oxide Nanoparticles for Application as Electrocatalysts in Oxygen Evolution Reaction", *Catalysts*, vol. 11, n° 12, p. 1523, dez. 2021, doi: 10.3390/catal11121523.
- [55] T. Zahra *et al.*, "Electrochemical trapping of meta-stable NiO consolidated ZnO/PdO by biomimetic provenance for the employment of clean energy generation", *Mater Sci Semicond Process*, vol. 150, p. 106867, nov. 2022, doi: 10.1016/j.mssp.2022.106867.
- [56] S. Azhar, K. S. Ahmad, I. Abrahams, T. Ingsel, R. K. Gupta, e A. El-marghany, "Synthesis and characterization studies of facile CuO:La₂O₃ nanomaterial and its role as electrode for overall energy storage and energy generation applications", *Chemical Papers*, vol. 78, n° 3, p. 1647–1658, fev. 2024, doi: 10.1007/s11696-023-03192-6.
- [57] D. K. Sarkar *et al.*, "Phytochemicals assisted green synthesis of copper oxide/cobalt oxide as efficient electrocatalyst for oxygen evolution reaction", *Int J Hydrogen Energy*, vol. 51, p. 700–712, jan. 2024, doi: 10.1016/j.ijhydene.2023.07.042.
- [58] T. Zahra *et al.*, "Preparation of Organo-Stabilized Mn₃O₄ Nanostructures as an Electro-Catalyst for Clean Energy Generation", *J Electron Mater*, vol. 50, n° 9, p. 5150–5160, set. 2021, doi: 10.1007/s11664-021-09054-9.
- [59] T. Zahra *et al.*, "Electrocatalytic water splitting studies on zirconium oxide nanoparticles synthesized by biomimetic synthesis route", *Ionics (Kiel)*, vol. 29, n° 12, p. 5339–5352, dez. 2023, doi: 10.1007/s11581-023-05215-4.
- [60] S. Azhar *et al.*, "Bioinspired Bi₂O₃-ZrO₂ nanocomposite heterojunction as energy storage material and high-performance electrocatalyst for water oxidation", *Ionics (Kiel)*, vol. 30, n° 3, p. 1543–1558, mar. 2024, doi: 10.1007/s11581-024-05372-0.
- [61] T. Zahra, K. S. Ahmad, A. G. Thomas, C. Zequine, M. A. Malik, e R. K. Gupta, "Organic template-based ZnO embedded Mn₃O₄ nanoparticles: synthesis and evaluation of their electrochemical properties towards clean energy generation", *RSC Adv*, vol. 10, n° 17, p. 9854–9867, 2020, doi: 10.1039/C9RA10472K.
- [62] S. Azhar *et al.*, "Phyto-inspired Cu/Bi oxide-based nanocomposites: synthesis, characterization, and energy relevant investigation", *RSC Adv*, vol. 11, n° 49, p. 30510–30519, 2021, doi: 10.1039/D1RA05066D.
- [63] S. Azhar, K. S. Ahmad, I. Abrahams, W. Lin, R. K. Gupta, e A. El-marghany, "Synthesis of phyto-mediated CuO–ZrO₂ nanocomposite and investigation of their role as electrode material for supercapacitor and water splitting studies", *J Mater Res*, vol. 38, n° 22, p. 4937–4950, nov. 2023, doi: 10.1557/s43578-023-01204-5.
- [64] M. F. Alajmi *et al.*, "Green synthesis of Fe₃O₄ nanoparticles using aqueous extracts of Pandanus odoratissimus leaves for efficient bifunctional electro-catalytic activity", *Appl Nanosci*, vol. 8, n° 6, p. 1427–1435, ago. 2018, doi: 10.1007/s13204-018-0795-8.
- [65] V. V. Makarov *et al.*, "'Green' Nanotechnologies: Synthesis of Metal Nanoparticles Using Plants", *Acta Naturae*, vol. 6, n° 1, p. 35–44, mar. 2014, doi: 10.32607/20758251-2014-6-1-35-44.
- [66] N. Venkatalakshmi, H. Jyothi Kini, e H. S. Bhojya Naik, "Green-synthesized Nickel oxide nanoparticles: Magnetic and biomedical applications", *Inorg Chem Commun*, vol. 151, p. 110490, maio 2023, doi: 10.1016/j.inoche.2023.110490.

- [67] 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, n° 9, p. 5871–5879, set. 2017, doi: 10.1021/acscatal.7b01831.
- [68] 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, n° 4, p. 744–771, 2018, doi: 10.1039/C7EE03457A.
- [69] 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.
- [70] 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, n° 5, p. 775, maio 2019, doi: 10.3390/nano9050775.
- [71] C. M. A. . Brett e A. M. Oliveira. Brett, *Electrochemistry : principles, methods, and applications*. Oxford University Press, 1993.
- [72] 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, n° 4, p. 796–804, jul. 2006, doi: 10.1590/S0100-40422006000400029.
- [73] C. Noleto-Dias, M. A. Farag, A. Porzel, J. F. Tavares, e L. A. Wessjohann, "A multiplex approach of MS, 1D-, and 2D-NMR metabolomics in plant ontogeny: A case study on <scp> *Clusia minor* </scp> L. organs (leaf, flower, fruit, and seed)", *Phytochemical Analysis*, vol. 35, n° 3, p. 445–468, abr. 2024, doi: 10.1002/pca.3300.
- [74] H. Ma *et al.*, "Cosmetic applications of glucitol-core containing gallotannins from a proprietary phenolic-enriched red maple (*Acer rubrum*) leaves extract: inhibition of melanogenesis via down-regulation of tyrosinase and melanogenic gene expression in B16F10 melanoma cells", *Arch Dermatol Res*, vol. 309, n° 4, p. 265–274, maio 2017, doi: 10.1007/s00403-017-1728-1.
- [75] J. L. Willems *et al.*, "Analysis of a series of chlorogenic acid isomers using differential ion mobility and tandem mass spectrometry", *Anal Chim Acta*, vol. 933, p. 164–174, ago. 2016, doi: 10.1016/j.aca.2016.05.041.
- [76] Y. Li *et al.*, "Simultaneous determination of esculin and its metabolite esculetin in rat plasma by LC–ESI-MS/MS and its application in pharmacokinetic study", *Journal of Chromatography B*, vol. 907, p. 27–33, out. 2012, doi: 10.1016/j.jchromb.2012.08.027.
- [77] H. Wang, B. Xiao, Z. Hao, e Z. Sun, "Simultaneous determination of fraxin and its metabolite, fraxetin, in rat plasma by liquid chromatography-tandem mass spectrometry and its application in a pharmacokinetic study", *Journal of Chromatography B*, vol. 1017–1018, p. 70–74, abr. 2016, doi: 10.1016/j.jchromb.2016.02.030.
- [78] D. TAN *et al.*, "Comparative analysis of the secondary metabolites of *Dendrobium officinale* from different growing origins by UPLC-Q/TOF-MS", *Food Science and Technology*, vol. 43, 2023, doi: 10.1590/fst.131922.
- [79] S. Sun, M. Liu, J. He, K. Li, X. Zhang, e G. Yin, "Identification and Determination of Seven Phenolic Acids in Brazilian Green Propolis by UPLC-ESI-QTOF-MS and HPLC", *Molecules*, vol. 24, n° 9, p. 1791, maio 2019, doi: 10.3390/molecules24091791.

- [80] S. I. Pedro *et al.*, “First Chemical Profile Analysis of Acacia Pods”, *Plants*, vol. 12, n° 19, p. 3486, out. 2023, doi: 10.3390/plants12193486.
- [81] L. A. Tiberti, J. H. Yariwake, K. Ndjoko, e K. Hostettmann, “On-line LC/UV/MS analysis of flavonols in the three apple varieties most widely cultivated in Brazil”, *J Braz Chem Soc*, vol. 18, n° 1, p. 100–105, 2007, doi: 10.1590/S0103-50532007000100011.
- [82] N. Mori, A. Syahmina, H. Mizuno-Nakamura, L. Teboul, M. Yoneuchi, e T. Usuki, “Extraction of caffeoylquinic acids (CQAs) from sweet potato leaves and stems”, *European Food Research and Technology*, vol. 250, n° 12, p. 3005–3010, dez. 2024, doi: 10.1007/s00217-024-04606-9.
- [83] A. G. Bezerra, G. Negri, J. M. Duarte-Almeida, S. S. Smaili, e E. A. Carlini, “PHYTOCHEMICAL ANALYSIS OF HYDROETHANOLIC EXTRACTS FROM POWDERED ROOTS OF *Panax ginseng* C. A. Meyer AND *Heteropterys tomentosa* A. Juss AND EVALUATION OF THEIR EFFECTS ON ASTROCYTE CELL DEATH”, *Quim Nova*, 2016, doi: 10.5935/0100-4042.20160069.
- [84] T. Jiang *et al.*, “Identification and quantification of flavonoids in edible dock based on UPLC-qTOF MS/MS and molecular networking”, *Journal of Food Composition and Analysis*, vol. 133, p. 106399, set. 2024, doi: 10.1016/j.jfca.2024.106399.
- [85] L. Apel *et al.*, “Phytochemical characterization of different yarrow species (*Achillea* sp.) and investigations into their antimicrobial activity”, *Zeitschrift für Naturforschung C*, vol. 76, n° 1–2, p. 55–65, jan. 2021, doi: 10.1515/znc-2020-0149.
- [86] Y. Voynikov *et al.*, “Hydroxycinnamic acid amide profile of *Solanum schimperianum* Hochst by UPLC-HRMS”, *Int J Mass Spectrom*, vol. 408, p. 42–50, set. 2016, doi: 10.1016/j.ijms.2016.08.008.
- [87] N. Saraux, D. Imeri, L. Quirós-Guerrero, S. Karimou, P. Christen, e M. Cuendet, “Phytochemical Investigation of the Roots of *Ipomoea asarifolia* and Antiproliferative Activity of the Isolated Compounds against Multiple Myeloma Cells”, *J Nat Prod*, vol. 85, n° 1, p. 56–62, jan. 2022, doi: 10.1021/acs.jnatprod.1c00649.
- [88] M. C. J. de S. Lima *et al.*, “*Ipomoea asarifolia* neutralizes inflammation induced by *Tityus serrulatus* scorpion venom”, *J Ethnopharmacol*, vol. 153, n° 3, p. 890–895, maio 2014, doi: 10.1016/j.jep.2014.03.060.
- [89] A. A. Furtado *et al.*, “Aqueous extract from *Ipomoea asarifolia* (Convolvulaceae) leaves and its phenolic compounds have anti-inflammatory activity in murine models of edema, peritonitis and air-pouch inflammation”, *J Ethnopharmacol*, vol. 192, p. 225–235, nov. 2016, doi: 10.1016/j.jep.2016.07.048.
- [90] V. Da Silva *et al.*, “Intestinal Anti-Inflammatory Activity of the Aqueous Extract from *Ipomoea asarifolia* in DNBS-Induced Colitis in Rats”, *Int J Mol Sci*, vol. 19, n° 12, p. 4016, dez. 2018, doi: 10.3390/ijms19124016.
- [91] U. Lawal, H. Ibrahim, A. Agunu, e Y. Abdulahi, “Anti-inflammatory and analgesic activity of water extract from *Ipomoea asarifolia* Desr (Convolvulaceae)”, *Afr J Biotechnol*, vol. 9, n° 51, p. 8877–8880, 2010, doi: 10.5897/AJB10.649.
- [92] S. Drummer, T. Madzimbamuto, e M. Chowdhury, “Green Synthesis of Transition-Metal Nanoparticles and Their Oxides: A Review”, *Materials*, vol. 14, n° 11, p. 2700, maio 2021, doi: 10.3390/ma14112700.

- [93] S. E. L. Medeiros *et al.*, "Influence of particle size on the electrocatalytic activity and optical properties of NiO nanoparticles", *Materials Science and Engineering: B*, vol. 289, p. 116266, mar. 2023, doi: 10.1016/j.mseb.2023.116266.
- [94] S. H. S. Pai, A. Mondal, R. Barathy T, B. Ajitha, J. J. Samuel E, e Y. A. K. Reddy, "Effect of calcination temperature on NiO for hydrogen gas sensor performance", *Int J Hydrogen Energy*, vol. 50, p. 928–941, jan. 2024, doi: 10.1016/j.ijhydene.2023.07.345.
- [95] Y. Wang, J. Zhu, X. Yang, L. Lu, e X. Wang, "Preparation of NiO nanoparticles and their catalytic activity in the thermal decomposition of ammonium perchlorate", *Thermochim Acta*, vol. 437, n° 1–2, p. 106–109, out. 2005, doi: 10.1016/j.tca.2005.06.027.
- [96] V. Biju e M. Abdul Khadar, "Fourier transform infrared spectroscopy study of nanostructured nickel oxide", *Spectrochim Acta A Mol Biomol Spectrosc*, vol. 59, n° 1, p. 121–134, jan. 2003, doi: 10.1016/S1386-1425(02)00120-8.
- [97] N. Mironova-Ulmane, A. Kuzmin, I. Sildos, e M. Pärs, "Polarisation dependent Raman study of single-crystal nickel oxide", *Open Physics*, vol. 9, n° 4, p. 1096–1099, ago. 2011, doi: 10.2478/s11534-010-0130-9.
- [98] D. Caso *et al.*, "Microwave Field Induced Changes in Raman Modes and Magnetic Force Images of Antiferromagnetic NiO Films", 3 de outubro de 2023. doi: 10.20944/preprints202310.0112.v1.
- [99] N. Mironova-Ulmane, A. Kuzmin, I. Steins, J. Grabis, I. Sildos, e M. Pärs, "Raman scattering in nanosized nickel oxide NiO", *J Phys Conf Ser*, vol. 93, p. 012039, dez. 2007, doi: 10.1088/1742-6596/93/1/012039.
- [100] W. J. Duan, S. H. Lu, Z. L. Wu, e Y. S. Wang, "Size Effects on Properties of NiO Nanoparticles Grown in Alkaline salts", *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 116, n° 49, p. 26043–26051, dez. 2012, doi: 10.1021/jp308073c.
- [101] D. Wang, S. Xu, L. Wu, Z. Li, P. Zhu, e D. Wang, "Spin–phonon coupling in NiO nanoparticle", *J Appl Phys*, vol. 128, n° 13, out. 2020, doi: 10.1063/5.0022668.
- [102] J. Al Boukhari, M. Noun, e R. Awad, "Raman spectroscopic investigations of pure, (Mg, Cu), and (Mg, Ru) codoped NiO nanoparticles", *Chem Phys Lett*, vol. 836, p. 141038, fev. 2024, doi: 10.1016/j.cplett.2023.141038.
- [103] A. Freitag *et al.*, "Electronic surface state of NiO (100)", *Chem Phys Lett*, vol. 210, n° 1–3, p. 10–14, jul. 1993, doi: 10.1016/0009-2614(93)89091-U.
- [104] A. Gorschlüter e H. Merz, "Localized $d-d$ excitations in NiO(100) and CoO(100)", *Phys Rev B*, vol. 49, n° 24, p. 17293–17302, jun. 1994, doi: 10.1103/PhysRevB.49.17293.
- [105] E. E. Platero, D. Scarano, A. Zecchina, G. Meneghini, e R. De Franceschi, "Highly sintered nickel oxide: surface morphology and FTIR investigation of CO adsorbed at low temperature", *Surf Sci*, vol. 350, n° 1–3, p. 113–122, abr. 1996, doi: 10.1016/0039-6028(95)01076-9.
- [106] J. Tauc, R. Grigorovici, e A. Vancu, "Optical Properties and Electronic Structure of Amorphous Germanium", *physica status solidi (b)*, vol. 15, n° 2, p. 627–637, jan. 1966, doi: 10.1002/pssb.19660150224.

- [107] L. D'Amario, J. Föhlner, G. Boschloo, e L. Hammarström, "Unveiling hole trapping and surface dynamics of NiO nanoparticles", *Chem Sci*, vol. 9, n° 1, p. 223–230, 2018, doi: 10.1039/C7SC03442C.
- [108] H. Ullah, L. Mushtaq, Z. Ullah, M. A. Bangesh, e M. Nawaz, "Cost effective green synthesis of NiO nanostructures as highly efficient photocatalysts for degradation of organic dyes", *Micro Nano Lett*, vol. 14, n° 1, p. 103–106, jan. 2019, doi: 10.1049/mnl.2018.5106.
- [109] M. Karthick *et al.*, "Synthesis and characterization of Araucaria columnaris leaf-mediated NiO nanoparticles for removal of pharmaceutical pollutants in municipal water bodies", *Applied Physics A*, vol. 129, n° 9, p. 608, set. 2023, doi: 10.1007/s00339-023-06876-8.
- [110] K. Matheka e N. C. Hintsho-Mbita, "Synthesis of C. Benghanlensis NiO NPs for the degradation of malachite green and the removal of bacteria", *Chemical Physics Impact*, vol. 7, p. 100277, dez. 2023, doi: 10.1016/j.chphi.2023.100277.
- [111] K. Lingaraju, H. Raja Naika, H. Nagabhushana, K. Jayanna, S. Devaraja, e G. Nagaraju, "Biosynthesis of Nickel oxide Nanoparticles from Euphorbia heterophylla (L.) and their biological application", *Arabian Journal of Chemistry*, vol. 13, n° 3, p. 4712–4719, mar. 2020, doi: 10.1016/j.arabjc.2019.11.003.
- [112] H. A. Ariyanta, T. A. Ivandini, e Y. Yulizar, "Novel NiO nanoparticles via phytosynthesis method: Structural, morphological and optical properties", *J Mol Struct*, vol. 1227, p. 129543, mar. 2021, doi: 10.1016/j.molstruc.2020.129543.
- [113] R. Prabhu, N. Jayarambabu, N. Anitha, P. Jitesh, B. Hitesh, e T. Venkatappa Rao, "Size dependent electrochemical properties of green synthesized NiO nanoparticles as a supercapacitor electrode", *Inorg Chem Commun*, vol. 160, p. 111836, fev. 2024, doi: 10.1016/j.inoche.2023.111836.
- [114] V. Manjunath *et al.*, "Porous nanorods by stacked NiO nanoparticulate exhibiting corn-like structure for sustainable environmental and energy applications", *RSC Adv*, vol. 13, n° 32, p. 21962–21970, 2023, doi: 10.1039/D3RA03209D.
- [115] C. Schoeberl, M. Manolova, e R. Freudenberger, "Sol-gel-deposited cobalt and nickel oxide as an oxygen evolution catalyst in alkaline media", *Int J Hydrogen Energy*, vol. 40, n° 35, p. 11773–11778, set. 2015, doi: 10.1016/j.ijhydene.2015.05.046.
- [116] Z. Wu *et al.*, "Morphology effects on electrocatalysis of anodic water splitting on nickel (II) oxide", *Microporous and Mesoporous Materials*, vol. 333, p. 111734, mar. 2022, doi: 10.1016/j.micromeso.2022.111734.
- [117] 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, n° 1, p. 13801, set. 2015, doi: 10.1038/srep13801.
- [118] E. Fabbri, A. Habereeder, K. Waltar, R. Kötz, e T. J. Schmidt, "Developments and perspectives of oxide-based catalysts for the oxygen evolution reaction", *Catal. Sci. Technol.*, vol. 4, n° 11, p. 3800–3821, 2014, doi: 10.1039/C4CY00669K.
- [119] 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.

- [120] S. Jung, C. C. L. McCrory, I. M. Ferrer, J. C. Peters, e T. F. Jaramillo, "Benchmarking nanoparticulate metal oxide electrocatalysts for the alkaline water oxidation reaction", *J Mater Chem A Mater*, vol. 4, n° 8, p. 3068–3076, 2016, doi: 10.1039/C5TA07586F.
- [121] N. Hales, T. J. Schmidt, e E. Fabbri, "Reversible and irreversible transformations of Ni-based electrocatalysts during the oxygen evolution reaction", *Curr Opin Electrochem*, vol. 38, p. 101231, abr. 2023, doi: 10.1016/j.coelec.2023.101231.
- [122] Y. Liu *et al.*, "Nickel/Nickel Oxide-Nitrogen Self-Doped Carbon Nanosheets for Electrocatalytic Oxygen and Hydrogen Evolution Reactions", *ACS Appl Nano Mater*, vol. 5, n° 2, p. 2953–2961, fev. 2022, doi: 10.1021/acsanm.2c00222.
- [123] F. F. Alharbi *et al.*, "Hydrothermal synthesis of Er₂O₃–NiO material for oxidation of water in alkaline media", *Ceram Int*, vol. 50, n° 6, p. 8997–9006, mar. 2024, doi: 10.1016/j.ceramint.2023.12.213.
- [124] I. Elizabeth, A. K. Nair, B. P. Singh, e S. Gopukumar, "Multifunctional Ni–NiO–CNT Composite as High Performing Free Standing Anode for Li Ion Batteries and Advanced Electro Catalyst for Oxygen Evolution Reaction", *Electrochim Acta*, vol. 230, p. 98–105, mar. 2017, doi: 10.1016/j.electacta.2017.01.189.
- [125] C. Shao *et al.*, "Carbon dots bridge NiO and Mn₂O₃ as highly efficient bifunctional oxygen electrocatalysts for rechargeable zinc-air batteries", *Appl Surf Sci*, vol. 596, p. 153642, set. 2022, doi: 10.1016/j.apsusc.2022.153642.
- [126] H. Wang *et al.*, "Confinement amorphous cobalt-nickel oxide polyhedral yolk-shell structures for enhanced oxygen evolution performance", *Appl Surf Sci*, vol. 613, p. 156088, mar. 2023, doi: 10.1016/j.apsusc.2022.156088.
- [127] Z. Qiu, Y. Ma, K. Edström, G. A. Niklasson, e T. Edvinsson, "Controlled crystal growth orientation and surface charge effects in self-assembled nickel oxide nanoflakes and their activity for the oxygen evolution reaction", *Int J Hydrogen Energy*, vol. 42, n° 47, p. 28397–28407, nov. 2017, doi: 10.1016/j.ijhydene.2017.09.117.
- [128] M. Zhu e C. Zhang, "Laser-synthesized ultrafine NiO nanoparticles with abundant oxygen vacancies for highly efficient oxygen evolution", *Mater Lett*, vol. 321, p. 132409, ago. 2022, doi: 10.1016/j.matlet.2022.132409.
- [129] A. Bashir *et al.*, "Dual-functional fullerene supported NiO-based nanocomposite: Efficient electrocatalyst for OER and photocatalyst for MB dye degradation", *Mater Chem Phys*, vol. 293, p. 126886, jan. 2023, doi: 10.1016/j.matchemphys.2022.126886.
- [130] D. Nam e J. Kim, "Development of NiO/Co₃O₄ nanohybrids catalyst with oxygen vacancy for oxygen evolution reaction enhancement in alkaline solution", *Int J Hydrogen Energy*, vol. 47, n° 38, p. 16900–16907, maio 2022, doi: 10.1016/j.ijhydene.2022.03.177.
- [131] J. Zhang, B.-J. Su, K.-H. Wu, Q. Xia, R. Knibbe, e I. Gentle, "Low-coordinated surface nickel oxide as electrocatalyst for efficient water oxidation", *J Catal*, vol. 429, p. 115278, jan. 2024, doi: 10.1016/j.jcat.2023.115278.
- [132] R. K. Mishra *et al.*, "Hexagonal NiO nanosheets on Ni-foam as an electrocatalyst for high-performance water splitting application", *Mater Lett*, vol. 324, p. 132740, out. 2022, doi: 10.1016/j.matlet.2022.132740.

- [133] Y. Chao *et al.*, “Constructing LaNiO₃/NiO heterostructure via selective dissolution of A-site cations from La_{1-x}Sr_xNiO₃ for promoting oxygen evolution reaction”, *J Alloys Compd*, vol. 941, p. 168908, abr. 2023, doi: 10.1016/j.jallcom.2023.168908.
- [134] 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.
- [135] S. Aman *et al.*, “Understanding the spatial configurations of Sm₂O₃ in NiO interfaces Embedded-Loaded for Electrocatalytic OER process”, *Surfaces and Interfaces*, vol. 38, p. 102857, jun. 2023, doi: 10.1016/j.surfin.2023.102857.
- [136] Z. Xiao *et al.*, “Tuned d-band states over lanthanum doped nickel oxide for efficient oxygen evolution reaction”, *Nano Materials Science*, vol. 5, n° 2, p. 228–236, jun. 2023, doi: 10.1016/j.nanoms.2022.07.002.
- [137] L. Bruno, M. Scuderi, F. Priolo, e S. Mirabella, “Enhanced electrocatalytic activity of low-cost NiO microflowers on graphene paper for the oxygen evolution reaction”, *Sustain Energy Fuels*, vol. 6, n° 19, p. 4498–4505, 2022, doi: 10.1039/D2SE00829G.
- [138] L. Yao *et al.*, “Constructing nanoporous crystalline/amorphous NiFe₂O₄/NiO electrocatalyst for high efficiency OER/UOR”, *J Alloys Compd*, vol. 936, p. 168206, mar. 2023, doi: 10.1016/j.jallcom.2022.168206.
- [139] Y.-C. Zhang, C. Han, J. Gao, J. Wu, X.-D. Zhu, e J.-J. Zou, “Co₃-O₄/NiO with abundant Ni³⁺ active sites for boosting oxygen evolution reaction”, *Chemical Engineering Journal*, vol. 446, p. 137036, out. 2022, doi: 10.1016/j.cej.2022.137036.
- [140] K. Bhunia, S. Khilari, M. Chandra, D. Pradhan, e S.-J. Kim, “Carbon nitride anchored NiO nanoparticles as robust catalyst for electrochemical oxygen evolution reaction”, *J Alloys Compd*, vol. 935, p. 167842, fev. 2023, doi: 10.1016/j.jallcom.2022.167842.
- [141] V. Manjunath *et al.*, “Experimental investigations on morphology controlled bifunctional NiO nano-electrocatalysts for oxygen and hydrogen evolution”, *Int J Hydrogen Energy*, vol. 47, n° 92, p. 39018–39029, nov. 2022, doi: 10.1016/j.ijhydene.2022.09.054.
- [142] V. Iacono, S. Mirabella, e F. Ruffino, “Efficient Oxygen Evolution Reaction Catalyzed by Ni/NiO Nanoparticles Produced by Pulsed Laser Ablation in Liquid Environment”, *physica status solidi (b)*, vol. 260, n° 10, out. 2023, doi: 10.1002/pssb.202200590.
- [143] S. Upadhyay *et al.*, “Hydrothermal synthesis of nickel oxide nanoflowers as a blend of 1D and 2D morphologies for its improved OER activity and supercapacitance”, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, vol. 34, n° 15, p. 1253, maio 2023, doi: 10.1007/s10854-023-10662-w.
- [144] Z. Dong, J. Wu, e X. Guo, “Defect-Rich NiO Nanosheet for Promoting Electrocatalytic OER and Oxidation of Chiral 2-Butanol”, *Electrocatalysis*, vol. 13, n° 6, p. 818–829, nov. 2022, doi: 10.1007/s12678-022-00759-x.
- [145] W. Liu *et al.*, “Heterointerface Engineering of Hierarchical CoO@NiO Nanoarrays: Low-Cost and Highly Efficient Electrocatalysts for Oxygen Evolution”, *J Electron Mater*, vol. 52, n° 1, p. 31–40, jan. 2023, doi: 10.1007/s11664-022-10025-x.

- [146] D. K. Sarkar *et al.*, “Phytochemical-assisted green synthesis of CuFeO_x nano-rose electrocatalysts for oxygen evolution reaction in alkaline media”, *RSC Adv*, vol. 13, n° 28, p. 19130–19139, 2023, doi: 10.1039/D3RA02512H.
- [147] K. B. Patel *et al.*, “Nickel oxide doped ceria nanoparticles (NiO@CeO_2) for boosting oxygen evolution reaction and enhancing stability”, *Appl Surf Sci*, vol. 649, p. 159212, mar. 2024, doi: 10.1016/j.apsusc.2023.159212.
- [148] R. A. Raimundo *et al.*, “Multifunctional solution blow spun $\text{NiFe-NiFe}_2\text{O}_4$ 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.
- [149] A. Diallo, A. C. Beye, T. B. Doyle, E. Park, e M. Maaza, “Green synthesis of Co_3O_4 nanoparticles via *Aspalathus linearis* : Physical properties”, *Green Chem Lett Rev*, vol. 8, n° 3–4, p. 30–36, out. 2015, doi: 10.1080/17518253.2015.1082646.
- [150] S. W. Oh, H. J. Bang, Y. C. Bae, e Y.-K. Sun, “Effect of calcination temperature on morphology, crystallinity and electrochemical properties of nano-crystalline metal oxides (Co_3O_4 , CuO , and NiO) prepared via ultrasonic spray pyrolysis”, *J Power Sources*, vol. 173, n° 1, p. 502–509, nov. 2007, doi: 10.1016/j.jpowsour.2007.04.087.
- [151] S. Haq *et al.*, “Green synthesis of cobalt oxide nanoparticles and the effect of annealing temperature on their physiochemical and biological properties”, *Mater Res Express*, vol. 8, n° 7, p. 075009, jul. 2021, doi: 10.1088/2053-1591/ac1187.
- [152] J. Jiang e L. Li, “Synthesis of sphere-like Co_3O_4 nanocrystals via a simple polyol route”, *Mater Lett*, vol. 61, n° 27, p. 4894–4896, nov. 2007, doi: 10.1016/j.matlet.2007.03.067.
- [153] S. Z. Mohammadi, B. Lashkari, e A. Khosravan, “Green synthesis of Co_3O_4 nanoparticles by using walnut green skin extract as a reducing agent by using response surface methodology”, *Surfaces and Interfaces*, vol. 23, p. 100970, abr. 2021, doi: 10.1016/j.surfin.2021.100970.
- [154] N. O. Mulya Dewi, Y. Yulizar, e D. O. Bagus Apriandanu, “Green synthesis of Co_3O_4 nanoparticles using *Euphorbia heterophylla* L. leaves extract: characterization and photocatalytic activity”, *IOP Conf Ser Mater Sci Eng*, vol. 509, p. 012105, maio 2019, doi: 10.1088/1757-899X/509/1/012105.
- [155] V. G. Hadjiev, M. N. Iliev, e I. V. Vergilov, “The Raman spectra of Co_3O_4 ”, *Journal of Physics C: Solid State Physics*, vol. 21, n° 7, p. L199–L201, mar. 1988, doi: 10.1088/0022-3719/21/7/007.
- [156] G. Gouadec e P. Colomban, “Raman Spectroscopy of nanomaterials: How spectra relate to disorder, particle size and mechanical properties”, *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials*, vol. 53, n° 1, p. 1–56, mar. 2007, doi: 10.1016/j.pcrysgrow.2007.01.001.
- [157] J. Zuo, C. Xu, Y. Liu, e Y. Qian, “Crystallite size effects on the Raman spectra of Mn_3O_4 ”, *Nanostructured Materials*, vol. 10, n° 8, p. 1331–1335, dez. 1998, doi: 10.1016/S0965-9773(99)00002-1.
- [158] Y. Wang, X. Wei, X. Hu, W. Zhou, e Y. Zhao, “Effect of Formic Acid Treatment on the Structure and Catalytic Activity of Co_3O_4 for N_2O Decomposition”, *Catal Letters*, vol. 149, n° 4, p. 1026–1036, abr. 2019, doi: 10.1007/s10562-019-02681-2.

- [159] X. Zhu *et al.*, “Tetracycline degradation by the Co₃O₄/peroxymonosulfate system: Effect of calcination temperature”, *Chemical Physics Impact*, vol. 8, p. 100505, jun. 2024, doi: 10.1016/j.chphi.2024.100505.
- [160] S. Mo *et al.*, “Integrated Cobalt Oxide Based Nanoarray Catalysts with Hierarchical Architectures: In Situ Raman Spectroscopy Investigation on the Carbon Monoxide Reaction Mechanism”, *ChemCatChem*, vol. 10, n° 14, p. 3012–3026, jul. 2018, doi: 10.1002/cctc.201800363.
- [161] G. Amato, F. Beccaria, E. Landini, e E. Vittone, “Raman analysis of strained graphene grown on dewetted cobalt”, *Journal of Raman Spectroscopy*, vol. 50, n° 4, p. 499–508, abr. 2019, doi: 10.1002/jrs.5552.
- [162] N. Orlovskaya, D. Steinmetz, S. Yarmolenko, D. Pai, J. Sankar, e J. Goodenough, “Detection of temperature- and stress-induced modifications of LaCoO₃ by micro-Raman spectroscopy”, *Phys Rev B Condens Matter Mater Phys*, vol. 72, n° 1, 2005, doi: 10.1103/PhysRevB.72.014122.
- [163] N. M. Hosny, “Single crystalline Co₃O₄: Synthesis and optical properties”, *Mater Chem Phys*, vol. 144, n° 3, p. 247–251, abr. 2014, doi: 10.1016/j.matchemphys.2013.12.022.
- [164] N. A. M. Barakat, M. S. Khil, F. A. Sheikh, e H. Y. Kim, “Synthesis and Optical Properties of Two Cobalt Oxides (CoO and Co₃O₄) Nanofibers Produced by Electrospinning Process”, *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 112, n° 32, p. 12225–12233, ago. 2008, doi: 10.1021/jp8027353.
- [165] R. Kumar, K. Kumar, e N. Thakur, “Phyto-fabrication of CuO–Co₃O₄ nanocomposites for antibacterial, photocatalytic and antioxidant evaluations: An in-vitro investigation”, *Hybrid Advances*, vol. 5, p. 100129, abr. 2024, doi: 10.1016/j.hybadv.2023.100129.
- [166] A. B. Vennela, D. Mangalaraj, N. Muthukumarasamy, S. Agilan, e K. V. Hemalatha, “Structural and Optical Properties of Co₃O₄ Nanoparticles Prepared by Sol-gel Technique for Photocatalytic Application”, *Int J Electrochem Sci*, vol. 14, n° 4, p. 3535–3552, abr. 2019, doi: 10.20964/2019.04.40.
- [167] Y. A. M. Esa e N. Sapawe, “A short review on biosynthesis of cobalt metal nanoparticles”, *Mater Today Proc*, vol. 31, p. 378–385, 2020, doi: 10.1016/j.matpr.2020.07.183.

APÊNCIDE: PRODUÇÕES DA DISSERTAÇÃO

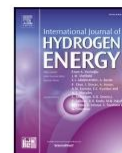
International Journal of Hydrogen Energy 80 (2024) 308–321



Contents lists available at ScienceDirect

International Journal of Hydrogen Energy

journal homepage: www.elsevier.com/locate/he



Phyto-assisted green synthesis of NiO nanoparticles for OER electrocatalysis

Giovani Luiz da Silva^a, Johnnys da Silva Hortêncio^a, João Pedro Gonçalves de Souza Soares^b, Annaíres de Almeida Lourenço^a, Rafael A. Raimundo^c, Rubens Teixeira De Queiroz^d, Daniel Araújo Macedo^{e,*}, Fauston Fred da Silva^{a,**}

^a Departamento de Química, Universidade Federal da Paraíba (UFPB), 58.051-900, João Pessoa, PB, Brasil

^b Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal da Paraíba (UFPB), 58.051-900, João Pessoa, PB, Brasil

^c Departamento de Física Teórica e Experimental, Universidade Federal Do Rio Grande Do Norte (UFRN), 59075-000, Natal, RN, Brasil

^d Departamento de Sistemática e Ecologia, Universidade Federal da Paraíba (UFPB), 58.051-900, João Pessoa, PB, Brasil

^e Programa de Pós-Graduação Em Ciência e Engenharia de Materiais - PPCEM, Universidade Federal da Paraíba (UFPB), 58.051-900, João Pessoa, PB, Brasil

ARTICLE INFO

Handling Editor: Dr F Gallucci

Keywords:

NiO
Ipomoea asarifolia
Green synthesis
OER
Electrocatalysis

ABSTRACT

Ecological demands at a global level reinforce the need to use clean and renewable energy sources, such as hydrogen (H₂), which is a promising energy source obtained mainly through water electrolysis. Although this process is environmentally friendly, it requires high energy value and electrocatalysts are needed to become viable. Thus, efforts have been made to develop electrocatalysts based on Earth-abundant transition metals such as nickel, cobalt, and iron, with high performance. In this way, this work reports a green synthetic route using aqueous (H) and ethanolic (E) extract of the wild sage plant (*Ipomoea asarifolia*) as a stabilizing agent to obtain nickel oxide (NiO) nanoparticles at different calcination temperatures (300 °C, 500 °C and 700 °C). The materials were characterized by X-ray diffraction (XRD), vibrational spectroscopy (FTIR and Raman), solid-state UV-VIS spectroscopy, and scanning electron microscopy (SEM-EDS). The techniques confirmed the NiO cubic structure, with residual organic groups on the surface of the materials. Raman spectroscopy signals also confirmed the presence of roughness and structural defects, which contribute positively to the electrocatalytic process. Synthesis using aqueous extracts led to the formation of materials with sphere-like morphology and uniform size, while ethanolic extracts resulted in nonuniform polyhedral particles. The electrocatalytic performances in alkaline solution (KOH, 1.0 mol/L) were investigated. The experimental overpotentials at $J = 10 \text{ A cm}^{-2}$ were 307 mV, 321 mV, and 312 mV and the Tafel slope was 60.35 mVdec⁻¹, 50.29 mVdec⁻¹ and 53.36 mVdec⁻¹ for the NiO300H, NiO500H, and NiO700H samples, respectively; and 316 mV, 324 mV, and 318 mV and Tafel slope of 50.44 mVdec⁻¹, 51.58 mVdec⁻¹ and 45.65 mVdec⁻¹ for the NiO300E, NiO500E and NiO700E samples, respectively. Experiments in acidic and neutral media showed moderate catalytic activities compared to the literature. Therefore, this green synthesis route proves to be economically viable, producing high-performance NiO electrocatalysts, compared to similar results in the literature.

1. Introduction

The excessive use of coal, natural gas, and oil derivatives is largely evident, increasing the planet's average temperature [1]. In 2015, the United Nations General Assembly adopted the Sustainable Development Goals (SDGs), seeking to create an international cooperation network to achieve several goals, including the planet's environment protection and sustainable energy [1]. Thus, the transition to a new clean, and sustainable energy matrix involves the establishment of a new energy

vector and the development of new nanomaterials with high performance in energy conversion and storage.

In this context, hydrogen (H₂) is known as the main future energy vector, however, obtaining this gas through the electrolysis of water is still a challenge, especially the anodic half-reaction named Oxygen Evolution Reaction (OER, alkaline solution: $4\text{OH}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 + 4\text{e}^-$) [2–7]. In this case, the four electron-transfer steps result in a high overpotential, and, therefore, electrocatalysts are needed to reduce this energy barrier [3]. Although RuO₂ and IrO₂ are considered benchmark

* Corresponding author.

** Corresponding author.

E-mail addresses: damacedo@gmail.com (D.A. Macedo), fauston@quimica.ufpb.br (F.F. da Silva).

<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2024.07.160>

Received 9 May 2024; Received in revised form 26 June 2024; Accepted 11 July 2024

Available online 16 July 2024

0360-3199/© 2024 Hydrogen Energy Publications LLC. Published by Elsevier Ltd. All rights are reserved, including those for text and data mining, AI training, and similar technologies.



10/10/2024

870240087176

16:13



29409162323566799

Pedido nacional de Invenção, Modelo de Utilidade, Certificado de Adição de Invenção e entrada na fase nacional do PCT

Número do Processo: BR 10 2024 021106 5