



UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
INSTITUTO DE QUÍMICA
Programa de Pós-graduação em Química

PEDRO HENRIQUE DE SOUZA BORGES

APLICAÇÕES ESTRATÉGICAS DE NANOCOMPÓSITOS MULTIFUNCIONAIS
DE ÓXIDO DE GRAFENO REDUZIDO E HEXACIANOFERRATOS
BIMETÁLICOS: DA CONSTRUÇÃO DE SENSORES ELETROQUÍMICOS À
CONVERSÃO E ARMAZENAMENTO DE ENERGIA

Uberlândia – MG

2024

PEDRO HENRIQUE DE SOUZA BORGES

APLICAÇÕES ESTRATÉGICAS DE NANOCOMPÓSITOS MULTIFUNCIONAIS
DE ÓXIDO DE GRAFENO REDUZIDO E HEXACIANOFERRATOS
BIMETÁLICOS: DA CONSTRUÇÃO DE SENSORES ELETROQUÍMICOS À
CONVERSÃO E ARMAZENAMENTO DE ENERGIA

Tese de doutorado apresentada ao
Instituto de Química da Universidade
Federal de Uberlândia como requisito
parcial para obtenção do título de doutor
em Química

Áreas de concentração: Ciência dos
Materiais – Química do Estado Sólido e
Eletroquímica Aplicada

Orientador: Prof. Dr. Edson Nossol

Uberlândia – MG

2024



ATA

Programa de Pós-Graduação em:	Química				
Defesa de:	Tese de Doutorado Acadêmico, 158, PPGQUI				
Data:	Dez de maio de dois mil e vinte e quatro	Hora de início:	13h30min	Hora de encerramento:	18:48min
Matrícula do Discente:	12013QMI004				
Nome do Discente:	Pedro Henrique de Souza Borges				
Título do Trabalho:	"APLICAÇÕES ESTRATÉGICAS DE NANOCOMPÓSITOS MULTIFUNCIONAIS DE ÓXIDO DE GRAFENO REDUZIDO E HEXACIANO FERRATOS BIMETÁLICOS: DA CONSTRUÇÃO DE SENSORES ELETROQUÍMICOS À CONVERSÃO E ARMAZENAMENTO DE ENERGIA"				
Área de concentração:	Química				
Linha de pesquisa:	Ciência dos Materiais: Química do Estado Sólido e Eletroquímica Aplicada				
Projeto de Pesquisa de vinculação:	"Nanocompósitos Multifuncionais: Aplicação De Estruturas Carbonáceas E Azul Da Prússia Na Preparação De Baterias, Supercapacitores E Sensores"				
ODS 7	Energia limpa e acessível: garantir acesso à energia barata, confiável, sustentável e renovável para todos.				

Reuniu-se, por webconferência, a Banca Examinadora, designada pelo Colegiado do Programa de Pós-graduação em Química, assim composta: Professores Doutores: **André Luiz dos Santos** e **Antonio Otavio de Toledo Patrocínio**, da Universidade Federal de Uberlândia; **Priscilla Mengarda**, do Instituto de Tecnologia para o Desenvolvimento - Lactec; **Josué Gonçalves**, MackGraph; e **Edson Nossol**, orientador do candidato.

Iniciando os trabalhos o presidente da mesa, **Dr. Edson Nossol**, apresentou a Comissão Examinadora e o candidato, agradeceu a presença do público, e concedeu ao Discente a palavra para a exposição do seu trabalho. A duração da apresentação do Discente e o tempo de arguição e resposta foram conforme as normas do Programa.

A seguir o senhor(a) presidente concedeu a palavra, pela ordem sucessivamente, aos(às) examinadores(as), que passaram a arguir o(a) candidato(a). Ultimada a

arguição, que se desenvolveu dentro dos termos regimentais, a Banca, em sessão secreta, atribuiu o resultado final, considerando o(a) candidato(a):

Aprovado.

Esta defesa faz parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Doutor.

O competente diploma será expedido após cumprimento dos demais requisitos, conforme as normas do Programa, a legislação pertinente e a regulamentação interna da UFU.



Documento assinado eletronicamente por **Andre Luiz dos Santos, Professor(a) do Magistério Superior**, em 10/05/2024, às 18:54, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Antonio Otavio de Toledo Patrocínio, Professor(a) do Magistério Superior**, em 10/05/2024, às 18:54, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Edson Nossol, Professor(a) do Magistério Superior**, em 10/05/2024, às 18:54, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Josué Martins Gonçalves, Usuário Externo**, em 10/05/2024, às 18:59, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Priscilla Mengarda, Usuário Externo**, em 10/05/2024, às 19:01, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site https://www.sei.ufu.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0, informando o código verificador **5399562** e o código CRC **F8FECBC0**.

FICHA CATALOGRÁFICA

B732 2024	<p>Borges, Pedro Henrique de Souza, 1990- APLICAÇÕES ESTRATÉGICAS DE NANOCOMPÓSITOS MULTIFUNCIONAIS DE ÓXIDO DE GRAFENO REDUZIDO E HEXACIANOFERRATOS BIMETÁLICOS: DA CONSTRUÇÃO DE SENSORES ELETROQUÍMICOS À CONVERSÃO E ARMAZENAMENTO DE ENERGIA [recurso eletrônico] / Pedro Henrique de Souza Borges. 2024.</p> <p>Orientador: Edson Nossol. Tese (Doutorado) - Universidade Federal de Uberlândia, Pós- graduação em Química. Modo de acesso: Internet. Disponível em: http://doi.org/10.14393/ufu.te.2024.323 Inclui bibliografia.</p> <p>1. Química. I. Nossol, Edson, 1981-, (Orient.). II. Universidade Federal de Uberlândia. Pós-graduação em Química. III. Título.</p> <p style="text-align: right;">CDU: 54</p>
--------------	---

Bibliotecários responsáveis pela estrutura de acordo com o AACR2:

Gizele Cristine Nunes do Couto - CRB6/2091
Nelson Marcos Ferreira - CRB6/3074

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus, à minha esposa Bruna, ao meu orientador Prof. Dr. Edson Nossol, aos meus familiares, aos meus amigos e companheiros do Grupo de Química de Materiais Inorgânicos Nanoestruturados, à Prof. Dra. Carmel Breslin e aos meus amigos e companheiros da Maynooth University, aos laboratórios parceiros, ao Programa de Pós-graduação em Química da Universidade Federal de Uberlândia, à própria universidade e seu Instituto de Química e às agências de fomento à educação, ciência e tecnologia.

A presente tese foi desenvolvida graças ao apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001.

PRODUÇÃO CIENTÍFICA

Artigos completos publicados em periódicos

1. **BORGES, PEDRO H. S.**; BRESLIN, CARMEL B.; NOSSOL, EDSON. Electrochemical determination of fenuron herbicide in environmental water samples by electro-reduced graphene oxide sensor. JOURNAL OF APPLIED ELECTROCHEMISTRY, 2024.
2. PEIXOTO, DIEGO A.; SILVA, SAMUEL C.; **BORGES, PEDRO H. S.**; LIMA, RENATA C.; NOSSOL, EDSON. Hydrothermal synthesis as a versatile tool for the preparation of metal hexacyanoferrates: a review. JOURNAL OF MATERIALS SCIENCE, v. 58, p. 2993, 2023.
3. **BORGES, PEDRO H.S.**; NARCISO, LAIZ C.D.; MIGUEL, GUILHERME FERNANDES DE SOUZA; DE OLIVEIRA, GUEDE MILLER SOUZA; JUNIOR, MOACYR COMAR; MACHADO, ANTONIO EDUARDO DA HORA; MUÑOZ, RODRIGO A.A.; NOSSOL, EDSON. An experimental and theoretical approach to electrochemical sensing of hydrazine at silver and copper hexacyanoferrates electrodes. ELECTROCHIMICA ACTA, v. 445, p. 142018, 2023.
4. PEREIRA, JIAN F.S.; MELO, LARISSA M.A.; ARANTES, LUCIANO C.; **BORGES, PEDRO H.S.**; FARIA, LUCAS V.; DA CUNHA, KELLY F.; SOUZA, KARLA A.O.; SOTÉ, WILLIAM O.; COSTA, JOSE LUIZ; NOSSOL, EDSON; GELAMO, ROGÉRIO V.; RICHTER, EDUARDO M.; COMAR, MOACYR; DOS SANTOS, WALLANS T.P.; LOPES, OSMANDO F.; MUÑOZ, RODRIGO A.A. Oxygen plasma-treated graphite sheet electrodes: a sensitive and disposable sensor for methamphetamines. ELECTROCHIMICA ACTA, v. 467, p. 143089, 2023.
5. PEREIRA, JIAN F. S.; DI-OLIVEIRA, MARINA; FARIA, LUCAS V. ; **BORGES, PEDRO H. S.**; NOSSOL, EDSON; GELAMO, ROGÉRIO V.; RICHTER, EDUARDO M.; LOPES, OSMANDO F.; MUÑOZ, RODRIGO A. A. CO₂-plasma surface treatment of graphite sheet electrodes for detection of chloramphenicol, ciprofloxacin and sulphanimide. MIKROCHIMICA ACTA, v. 190, p. 379, 2023.
6. DO NASCIMENTO, SUÉLLEN F. L.; DE FARIA, LUCAS V.; DA S. CABRAL, TAÍSS; P. LISBOA, THALLES; **DE S. BORGES, PEDRO H.**; NOSSOL, EDSON; S. SEMAAN, FELIPE; DORNELLAS, RAFAEL M.; PACHECO, WAGNER F. Carbon black/acrylonitrile/butadiene/styrene composite material incorporated with silver

nanoparticles: A new sensitive and cost-effective electrochemical platform for trace lead detection in seawater samples. *ELECTROANALYSIS*, v. 36, p. e202300183, 2023.

7. CABRAL, TAÍSSA; DO NASCIMENTO, SUÉLLEN; DE FARIA, LUCAS; LISBOA, THALLES; **BORGES, PEDRO**; NOSSOL, EDSON; SEMAAN, FELIPE; DORNELLAS, RAFAEL; PACHECO, WAGNER. Epoxy/Graphite Composite Electrode Modified with Recycled Silver Nanoparticles: An Eco-Friendly Strategy to Improve Lead Detection. *JOURNAL OF THE BRAZILIAN CHEMICAL SOCIETY (ONLINE)*, v. 34, p. 1788-1795, 2023.
8. DE SÁ, IGOR C.; OLIVEIRA SILVA, P.M.; NOSSOL, E.; **BORGES, P.H.S.**; LEPRI, FÁBIO G.; SEMAAN, F.S.; DORNELLAS, R.M.; PACHECO, W.F. Modified dry bean pod waste (*Phaseolus vulgaris*) as a biosorbent for fluorescein removal from aqueous media: Batch and fixed bed studies. *JOURNAL OF HAZARDOUS MATERIALS*, v. 424, p. 127723, 2022.
9. PEREIRA, JIAN F.S.; ROCHA, RAQUEL G.; CASTRO, SILVIA V.F.; JOÃO, AFONSO F.; **BORGES, PEDRO H.S.**; ROCHA, DIEGO P.; DE SIERVO, ABNER; RICHTER, EDUARDO M.; NOSSOL, EDSON; GELAMO, ROGÉRIO G.; MUÑOZ, RODRIGO A.A. Reactive oxygen plasma treatment of 3D-printed carbon electrodes towards high-performance electrochemical sensors. *SENSORS AND ACTUATORS B-CHEMICAL*, v. 347, p. 130651, 2021.
10. **BORGES, PEDRO**; NOSSOL, EDSON. Reduced Graphene Oxide/Ruthenium Oxide Hexacyanoferrate Nanocomposite for Electrochemical Determination of Ethanol in Commercial Samples. *JOURNAL OF THE BRAZILIAN CHEMICAL SOCIETY*, v. 32, p. 1259-1269, 2021.
11. **BORGES, PEDRO H.S.**; CATTO, ARIADNE C.; LONGO, ELSON; NOSSOL, EDSON. Electrochemical synthesis of reduced graphene oxide/ruthenium oxide hexacyanoferrate nanocomposite film and its application for ranitidine detection. *JOURNAL OF ELECTROANALYTICAL CHEMISTRY*, v. 878, p. 114558, 2020.
12. PEREIRA, JIAN F.S.; **BORGES, PEDRO H.S.**; MOURA, GABRIEL M. ; GELAMO, ROGÉRIO V. ; NOSSOL, EDSON ; CANOBRE, SHEILA C. ; RICHTER, EDUARDO M. ; MUNOZ, RODRIGO A.A. Improved electrochemical performance of pyrolytic graphite paper: Electrochemical versus reactive cold-plasma activation. *ELECTROCHEMISTRY COMMUNICATIONS*, v. 105, p. 106497, 2019.

Capítulos de livro publicados

1. OLIVEIRA, M. V. S.; NASCIMENTO, L. L.; SILVA, S. C.; REZENDE, T. K. L.; **BORGES, P.H.S.**; KIKUTI, E. Prosa Científica: O uso de plataformas digitais como ferramentas entre estudantes e o mercado de atuação. In: Elaine Kikuti. (Org.). OPEN SCIENCE RESEARCH XII. 1ed.São Paulo: Editora Científica Digital, 2023, v. 12, p. 1014-1024.
2. NOSSOL, EDSON; MUNOZ, RODRIGO A.A.; RICHTER, EDUARDO M.; **BORGES, PEDRO H. S.**; SILVA, SAMUEL C.; ROCHA, DIEGO P. Sensing Materials: Graphene. In: Thiago R L C Paixão. (Org.). Encyclopedia of Sensors and Biosensors. 1ed.Amsterdan: Elsevier, 2023, v. 2, p. 367-388.

Participação em eventos e congressos

1. 74th Irish Universities Chemistry Research Colloquium. Electrochemical determination of fenuron herbicide in environmental water samples by electro-reduced graphene oxide sensor. 2023. (Congresso). **Apresentação de pôster.**
2. XXXV Encontro Regional da Sociedade Brasileira de Química. Reduced graphene oxide/CoNi-hexacyanoferrate-derived electrocatalyst for an efficient oxygen evolution reaction (Poster). 2023. (Encontro). **Apresentação oral em sessão coordenada.**
3. I SEMINÁRIO DE PESQUISA DA UFU.Membro da Comissão Científica. 2021. (Seminário).
4. BORGES, P. H. S.. Avaliador ad hoc de projetos de Iniciação Científica do Edital DIRPE Nº 10/2021/FAPEMIG/UFU. 2021.

Prêmios e títulos

1. **2023** Best Poster Presentation - 74th Irish Universities Chemistry Research Colloquium, Institute of Chemistry of Ireland.

Estágio de doutorado no exterior

1. Estágio de doutorado sanduíche no grupo de pesquisa da Prof. Dra. Carmel Breslin na Maynooth University em Maynooth – Irlanda, no período de outubro de 2022 a junho de 2023.

RESUMO

Esta tese abordou a síntese de nanomateriais à base de óxido de grafeno reduzido (rGO) e hexacianoferratos bimetálicos (bMHCF) por via eletroquímica. A influência de parâmetros variados foi analisada estatisticamente visando diferentes aplicações. As sínteses foram realizadas em duas etapas por voltametria cíclica: na primeira, avaliou-se a proporção de precursores metálicos, na segunda, o pH da solução de ferricianeto para formar os hexacianoferratos. Para o primeiro material proposto, foi realizada a preparação de um nanocompósito inédito de óxido de grafeno reduzido com hexacianoferrato de cobre e prata (rGO/AgCuHCF), sendo usado como sensor eletroquímico para a determinação de nicotina. O método utilizando o material apresentou comportamento linear em duas regiões: 5,0 – 100,0 e 100,0 – 2000,0 $\mu\text{mol L}^{-1}$, e valores de limites de detecção (LOD) e quantificação (LOQ) de 1,5 e 4,9 $\mu\text{mol L}^{-1}$, respectivamente. O sensor também apresentou repetibilidade ($n = 10$) e reprodutibilidade ($n = 4$) com desvios padrões relativos de 1,33% e 7,50%, respectivamente. Dois tipos de amostras comerciais de tabaco de cigarros industrial e de palha foram analisados, revelando um valor de t -calculado de 0,26, inferior ao t -crítico de 2,78 na análise de duas caudas (95%), o que atestou a confiabilidade do método. Também foi preparado um nanocompósito de rGO/CoNiHCF que atuou como precursor de catalisador para a reação de evolução de oxigênio (OER). Verificou-se que, em meio alcalino e por 10 h, o rGO/CoNiFeOOH apresentou estabilidade superior (aumento de apenas 4,23% do potencial inicial sob densidade de corrente constante) a um dos materiais considerados estado-da-arte pela comunidade científica para essa finalidade, o RuO₂ (aumento de 26,59% do potencial inicial). Além disso, verificou-se maior estabilidade do nanocompósito devido a presença do rGO como suporte dos agentes catalíticos, uma vez que em sua ausência houve um aumento de 19,20% do potencial inicial requerido. Por fim, demonstrou-se uma via de síntese de um nanocompósito inédito de rGO/CoAgHCF para emprego em componentes de supercapacitores. O material apresentou predominância da corrente difusional, incorrendo em menor contribuição de corrente derivada de processos superficiais. Testes de carga/descarga revelaram uma capacitância específica de 182,6 F g⁻¹ sob uma densidade de corrente de 0,1 A g⁻¹ para o rGO/CoAgHCF entre 0,4 e 0,9 V. Os compósitos sintetizados nesse trabalho se apresentaram como materiais multifuncionais aplicados em áreas estratégicas, como sensoriamento, conversão e armazenamento de energia.

Palavras-chave: nanomateriais; grafeno; azul da Prússia; sensor; catalisador; energia.

ABSTRACT

This thesis addressed the synthesis of nanomaterials based on reduced graphene oxide (rGO) and bimetallic hexacyanoferrates (bMHCF) via electrochemical route. The influence of the varied parameters was statistically analyzed aiming at different applications. The syntheses were performed in two steps by cyclic voltammetry: in the first step, the proportion of metallic precursors was evaluated, and in the second step, the pH of the ferricyanide solution was evaluated to form the hexacyanoferrates. For the first proposed material, a novel nanocomposite of reduced graphene oxide with copper and silver hexacyanoferrate (rGO/AgCuHCF) was prepared and used as an electrochemical sensor for nicotine determination. The method using the material exhibited linear behavior in two regions: 5.0 – 100.0 and 100.0 – 2000.0 $\mu\text{mol L}^{-1}$, with detection (LOD) and quantification limits (LOQ) of 1.5 and 4.9 $\mu\text{mol L}^{-1}$, respectively. The sensor also showed repeatability ($n = 10$) and reproducibility ($n = 4$) values with relative standard deviations of 1.33% and 7.50%, respectively. Two types of commercial tobacco samples, cigarette and straw, were analyzed, revealing a calculated t-value of 0.26, lower than the critical t-value of 2.78 in the two-tailed analysis, confirming the reliability of the method. Additionally, an rGO/CoNiHCF nanocomposite was prepared, acting as a precursor catalyst for the oxygen evolution reaction (OER). It was found that, in alkaline medium and after 10 hours, rGO/CoNiFeOOH exhibited superior stability (an increase of only 4.23% from the initial potential) compared to one of the materials considered state-of-the-art by the scientific community for this purpose, RuO_2 (an increase of 26.59% from the initial potential). Furthermore, it was observed that the presence of rGO supporting the catalytic agents in CoNiFeOOH is essential to preserve its stability, as its absence leads to an increase of 19.20% in the required initial potential. Finally, a synthesis route for a novel rGO/CoAgHCF nanocomposite was demonstrated for use in supercapacitor components. It exhibited predominant diffusional current showing lower contribution from surface-controlled processes. Charge/discharge tests revealed a specific capacitance of 182.6 F g^{-1} at a current density of 0.1 A g^{-1} for rGO/CoAgHCF between 0.4 and 0.9 V. The compounds synthesized in this work proved to be multifunctional materials applied in strategic areas such as sensing, conversion, and energy storage.

Keywords: nanomaterials; graphene; Prussian blue; sensor; catalyst; energy.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Pepita de ouro (a). Suspensões de nanopartículas de ouro de 30 a 100 nm de diâmetro (b). Algumas classificações dos nanomateriais (c).	2
Figura 2 – Rotas de obtenção do grafeno e seus derivados (a). Esquema simplificado da preparação do rGO a partir do grafite (b). Vias de única e duas etapas da redução eletroquímica do GO.	5
Figura 3 – Estruturas do PB “insolúvel” ($\text{Fe}^{\text{III}}_4[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, $x = 14 - 16$) e “insolúvel” ($\text{AFe}^{\text{III}}[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6] \cdot x\text{H}_2\text{O}$, $x = 1 - 5$).	8
Figura 4 – Esquema básico do fundamento da microscopia eletrônica de varredura (a). Micrografias eletrônicas de varredura do grafite (b) e GO (c) utilizados neste trabalho.....	12
Figura 5 – Esquema básico do fundamento da espectroscopia de raios X por dispersão em energia (a). Espectros de raios X por dispersão em energia do grafite (b) e do GO (c) utilizados neste trabalho.	14
Figura 6 – Esquema básico do fundamento da espectroscopia Raman (a). Espectros Raman do grafite e GO utilizados neste trabalho.	15
Figura 7 – Esquema básico do fundamento da espectroscopia de absorção na região do infravermelho (a). Espectros de absorção na região do infravermelho por transformada de Fourier do grafite e GO utilizados neste trabalho (b).	18
Figura 8 – Esquema simplificado dos processos de geração dos dois tipos de corrente elétrica derivados da voltametria cíclica.	20
Figura 9 – Programação e respostas da técnica eletroquímica estática de amperometria... ..	21
Figura 10 – Programação e respostas da técnica eletroquímica dinâmica de voltametria cíclica.....	22
Figura 11 – Representação genérica de um diagrama de Nyquist de um processo interfacial com transferência de carga e seu respectivo circuito equivalente.....	24

Figura 12 – Esquema simplificado do funcionamento de um sensor eletroquímico onde a corrente elétrica gerada da reação é proporcional a concentração dos reagentes (R)...	27
Figura 13 – Esquema simplificado do funcionamento de um eletrolisador de água.....	29
Figura 14 – Representação do CV e do GCD (perfeito por POT) dos três tipos de dispositivos discutidos (a) . Diagrama de Ragone simplificado (b)	32
Figura 15 – Fluxograma de preparação do GO a partir do grafite.	39
Figura 16 – Esquema detalhado das etapas de produção dos nanocompósitos.....	42
Figura 17 – Estrutura molecular da nicotina.	46
Figura 18 – Ilustração da célula BIA utilizada neste trabalho (a) . Princípio simplificado da aquisição de sinal por AMP auxiliado por uma célula BIA.....	50
Figura 19 – Curvas analíticas para a determinação de NIC (200,0 – 2000,0 $\mu\text{mol L}^{-1}$) em 0,5 mol L^{-1} KNO_3 por CV pelos rGO/AgCuHCF produzidos a partir dos experimentos definidos no planejamento fatorial 2^2 (a) . CV em 0,5 mol L^{-1} KNO_3 do experimento 4 frente às crescentes concentrações de NIC (b) . Representação geométrica dos efeitos (c) e gráfico de Pareto (d) obtidos do planejamento fatorial 2^2	52
Figura 20 – CV da redução concomitante de GO, Ag^+ e Cu^{2+} para formação de rGO/AgCu (etapa 1) (a) . CV da derivatização do rGO/AgCu em rGO/AgCuHCF em solução de ferricianeto de potássio (pH = 7,0) : ciclos 1 a 3 (b) , ciclos 4 a 22 (c) (etapa 2).....	54
Figura 21 – CV à 50 mV s^{-1} por 100 ciclos em 0,5 mol L^{-1} KNO_3 (pH = 7,0) do rGO/AgCuHCF (a) , AgCuHCF (b) , rGO/AgHCF (c) e rGO/CuHCF (d) . Curva de tendência das correntes de pico dos materiais no decorrer dos 100 ciclos (e)	55
Figura 22 – Imagens de MEV do rGO (a) , AgCuHCF (b) , rGO/AgCuHCF (c) , rGO/AgHCF (d) e rGO/CuHCF (e)	57
Figura 23 – Espectros de EDS do rGO (a) , AgCuHCF (b) , rGO/AgCuHCF (c) , rGO/AgHCF (d) e rGO/CuHCF (e)	58

Figura 24 – Espectros de FTIR do rGO (marrom), AgCuHCF (azul), rGO/AgCuHCF (verde), rGO/AgHCF (laranja) e rGO/CuHCF (vermelho).	60
Figura 25 – Espectros Raman do rGO (marrom), AgCuHCF (azul), rGO/AgCuHCF (verde), rGO/AgHCF (laranja) e rGO/CuHCF (vermelho) (a) . Espectro na região da vibração do grupo C≡N (b)	63
Figura 26 – CV da oxidação eletroquímica de 1500,0 $\mu\text{mol L}^{-1}$ NIC em 0,5 mol L^{-1} KNO_3 com diversos valores de pH promovida pelo eletrodo de rGO/AgCuHCF (a) . Comportamento do potencial (b) e corrente (c) de picos frente aos valores de pH do meio testados.	67
Figura 27 – CV da oxidação eletroquímica de 1500,0 $\mu\text{mol L}^{-1}$ NIC em 0,5 mol L^{-1} KNO_3 com diversos valores de pH promovida pelo eletrodo de rGO/AgCuHCF (a) . Comportamento do potencial (b) e corrente (c) de picos frente aos valores de pH do meio testados.	68
Figura 28 – Extrapolação da curva na região de Tafel para rGO (a) , AgCuHCF (b) , rGO/AgCuHCF (c) , rGO/AgHCF (d) e rGO/CuHCF (e) . <i>Insets</i> : CV à 10 mV s^{-1} dos materiais na presença de NIC com a devida região de evolução demarcada. Gráfico dos coeficientes de transferência eletrônica obtidos para os materiais (f)	69
Figura 29 – CV dos materiais em 0,5 mol L^{-1} KNO_3 (pH = 7,0) na presença de 1500,0 $\mu\text{mol L}^{-1}$ NIC em várias velocidades de varredura (5, 10, 20, 35, 50, 70, 100 e 150 mV s^{-1}) e seus respectivos gráficos de $\log i_p$ vs. $\log v$: rGO (a, b) , AgCuHCF (c, d) , rGO/AgCuHCF (e, f) , rGO/AgHCF (g, h) e rGO/CuHCF (i, j)	71
Figura 30 – Gráfico da resposta de i_p vs. v na presença de 1500 $\mu\text{mol L}^{-1}$ NIC dos eletrodos modificados de rGO e rGO/AgCuHCF (a) . Valores das constantes de transferência eletrônica heterogênea de todos os materiais (b)	73
Figura 31 – AMP dos materiais frente a crescentes concentrações de NIC (200, 400, 700, 1000 e 1500 $\mu\text{mol L}^{-1}$) em 0,5 mol L^{-1} KNO_3 (pH = 7,0): rGO (a) , AgCuHCF (b) , rGO/AgCuHCF (c) , rGO/AgHCF (d) e rGO/CuHCF (e) . Coeficientes de difusão obtidos para todos os materiais testados (f)	74

Figura 32 – Gráfico da resposta de i_c/i_L vs. $t^{1/2}$ na presença de 1500 $\mu\text{mol L}^{-1}$ NIC de todos os materiais testados (a). Gráficos de barra dos k_{cat} adquiridos de cada material.....	75
Figura 33 – Mecanismo proposto para a oxidação eletroquímica de NIC pelo nanocompósito rGO/AgCuHCF.	76
Figura 34 – Otimização dos parâmetros da célula BIA para oxidação eletroquímica de NIC por AMP: E_{ap} – 0,50 a 1,10 V, em intervalos de 0,05 V, fixados $Vel_{inj} = 370,0 \mu\text{L s}^{-1}$ e $Vol_{inj} = 100,0 \mu\text{L}$ (a); $Vel_{inj} = 78,1, 164,0, 213,0, 277,0$ e $370,0 \mu\text{L s}^{-1}$, fixados $E_{ap} = 0,9$ V e $Vol_{inj} = 100,0 \mu\text{L s}^{-1}$ (b); $Vol_{inj} = 20,0, 40,0, 60,0, 80,0$ e $100,0 \mu\text{L}$, fixados $E_{ap} = 0,9$ V e $Vel_{inj} = 370,0 \mu\text{L s}^{-1}$ (c).....	77
Figura 35 – BIA/AMP das injeções de alíquotas de concentrações crescentes e decrescentes de NIC sobre a superfície do eletrodo modificado com rGO/AgCuHCF em 0,5 mol L^{-1} KNO_3 (pH = 7,0) (a). Curvas analíticas obtidas das injeções ascendentes (b) e descendentes (c).....	78
Figura 36 – BIA/AMP das injeções de alíquotas de concentrações crescentes e decrescentes de NIC sobre a superfície do eletrodo modificado com rGO em 0,5 mol L^{-1} KNO_3 (pH = 7,0) (a). Curvas analíticas obtidas das injeções ascendentes (b) e descendentes (c).....	81
Figura 37 – Testes de repetibilidade (a), reprodutibilidade (b), seletividade (c) e estabilidade (d) do eletrodo modificado com rGO/AgCuHCF frente a oxidação eletroquímica de NIC por BIA/AMP em 0,5 mol L^{-1} KNO_3 (pH = 7,0).	82
Figura 38 – Determinação de NIC em amostras de tabaco de cigarro industrial (IND) e artesanal (ART) pelo método eletroquímico proposto (a) e pelo método de espectroscopia de UV-Vis (b).	84
Figura 39 – LSV em 1,0 mol L^{-1} KOH à 5 mV s^{-1} dos compósitos derivados de rGO/CoNiHCF produzidos a partir dos experimentos definidos no planejamento fatorial 2^2 (a). Gráfico da inclinação Tafel dos materiais obtidos a partir de (a) (b). Representação geométrica dos efeitos (c) e gráfico de Pareto (d) obtidos do planejamento fatorial 2^2 ..	95

Figura 40 – CV da redução concomitante de GO, Co^{2+} e Ni^{2+} para formação de rGO/CoNi (etapa 1) (a) . CV da derivatização do rGO/CoNi em rGO/CoNiHCF em solução de ferricianeto de potássio (pH = 1,0) (b) . CV do processo de oxidação eletroquímica do rGO/CoNiHCF em rGO/CoNiFeOOH em $1,0 \text{ mol L}^{-1} \text{ KOH}$ (c)	97
Figura 41 – Mecanismo catalítico da OER promovida por óxidos/hidróxidos metálicos... ..	98
Figura 42 – LSV em $1,0 \text{ mol L}^{-1} \text{ KOH}$ à 5 mV s^{-1} dos materiais preparados com diferentes composições de metais e na ausência e presença do componente grafitico (a) . Gráfico da inclinação Tafel dos materiais obtidos a partir de (a) (b) . Gráfico de $Tafel_{inc}$ vs. $\eta@10 \text{ mA cm}^{-2}$ (c) . EIS obtidas para os materiais abordados sob $\eta = 347 \text{ mV}$ (d)	100
Figura 43 – CV dos materiais em $1,0 \text{ mol L}^{-1} \text{ KOH}$ sob diversas velocidades de varredura (15, 20, 30, 40, 50, 65, 80 e 100 mV s^{-1}): rGO (a) , CoNiFeOOH (b) , rGO/CoNiFeOOH (c) , rGO/CoFeOOH (d) , rGO/NiFeOOH (e) e rGO/CoNiOOH (f) . Estimativa das C_{dl} dos materiais e respectivos ECSA calculados (g)	101
Figura 44 – Imagens de MEV do rGO (a) , CoNiFeOOH (b) , rGO/CoNiHCF (c) e rGO/CoNiFeOOH (d)	103
Figura 45 – Espectros de EDS do rGO (a) , CoNiFeOOH (b) , rGO/CoNiHCF (c) e rGO/CoNiFeOOH (d)	105
Figura 46 – Espectros de FTIR do rGO, rGO/CoNiHCF, rGO/CoNiFeOOH e CoNiFeOOH.....	106
Figura 47 – Espectros Raman do CoNiFeOOH, rGO/CoNiFeOOH, rGO/CoNiHCF e rGO (a) . Espectro na região da vibração do grupo $\text{C}\equiv\text{N}$ (b)	108
Figura 48 – LSV em $1,0 \text{ mol L}^{-1} \text{ KOH}$ à 5 mV s^{-1} do rGO, CoNiFeOOH, rGO/CoNiFeOOH e RuO_2 (a) . Gráfico da inclinação Tafel dos materiais obtidos a partir de (a) (b) . Teste de estabilidade por POT sob $j = 10 \text{ mA cm}^{-2}$ em $1,0 \text{ mol L}^{-1} \text{ KOH}$ (c) . Avaliação da atividade eletrocatalítica e da capacidade de transferência de carga (<i>inset</i>) antes e depois do teste de estabilidade (d)	112

Figura 49 – Áreas de CV extraídas dos picos catódicos do CoNiFeOOH e rGO/CoNiFeOOH em 1,0 mol L ⁻¹ KOH à 5 mV s ⁻¹ (a). Atividades intrínsecas (TOF) do CoNiFeOOH e rGO/CoNiFeOOH em 1,0 mol L ⁻¹ KOH à 5 mV s ⁻¹ sob $\eta = 290, 310, 330, 350, 370, 390$ e 410 mV (b).....	113
Figura 50 – Curvas de descarga em 1,0 mol L ⁻¹ KNO ₃ sob $j = 0,1$ mA cm ⁻² dos compósitos de rGO/CoAgHCF produzidos a partir dos experimentos definidos no planejamento fatorial 2 ² (a). Representação geométrica dos efeitos (b) e gráfico de Pareto (c) obtidos do planejamento fatorial 2 ²	124
Figura 51 – CV da redução concomitante de GO, Co ²⁺ e Ag ⁺ para formação de rGO/CoAg (etapa 1) (a). CV da derivatização do rGO/CoAg em rGO/CoAgHCF em solução de ferricianeto de potássio (pH = 4,0) : ciclos 1 a 3 (b), ciclos 4 a 31 (c) (etapa 2).....	126
Figura 52 – CV à 50 mV s ⁻¹ dos 1º e 100º ciclos em 1,0 mol L ⁻¹ KNO ₃ do rGO/CoAgHCF em pH = 4,0 (a), pH = 5,0 (b), pH = 5,5 (c), pH = 6,0 (d) e pH = 7,0 (e). Gráfico de queda de capacitância específica areal após 100 ciclos (f).	127
Figura 53 – Imagens de MEV do rGO (a), CoAgHCF (b), rGO/CoAgHCF (c), rGO/CoHCF (d) e rGO/AgHCF (e).	129
Figura 54 – Espectros de EDS do rGO (a), CoAgHCF (b), rGO/CoAgHCF (c), rGO/CoHCF (d) e rGO/AgHCF (e).	130
Figura 55 – Espectros de FTIR do rGO (marrom), CoAgHCF (azul), rGO/CoAgHCF (verde), rGO/CoHCF (laranja) e rGO/AgHCF (vermelho).....	132
Figura 56 – Espectros Raman do rGO (marrom), CoAgHCF (azul), rGO/CoAgHCF (verde), rGO/CoHCF (laranja) e rGO/AgHCF (vermelho) (a). Espectro na região da vibração do grupo C≡N (b).	134
Figura 57 – CV em 1,0 mol L ⁻¹ KNO ₃ (pH = 5,5) em diversas velocidades de varredura dos materiais preparados e suas respectivas contribuições à corrente total gerada a cada velocidade: rGO (a) e (b); CoAgHCF (c) e (d); rGO/CoAgHCF (e) e (f); rGO/CoHCF (g) e (h); e rGO/AgHCF (i) e (j).	137

Figura 58 – CV à 50 mV s^{-1} dos 1º e 100º ciclos em $1,0 \text{ mol L}^{-1} \text{ KNO}_3$ do rGO (a), CoAgHCF (b), rGO/CoAgHCF (c), rGO/CoHCF (d) e rGO/AgHCF (e).	139
Figura 59 – Curvas de descarga dos materiais sob $j = 0,1 \text{ mA cm}^{-2}$ em $1,0 \text{ mol L}^{-1} \text{ KNO}_3$ (pH = 5,5).	141
Figura 60 – Curvas de descarga do rGO/CoAgHCF sob $j = 0,1 \text{ mA cm}^{-2}$ em $1,0 \text{ mol L}^{-1} \text{ KNO}_3$ (pH = 5,5) em diferentes faixas de potenciais anódico (a) e catódico (b).	142
Figura 61 – Curvas de descarga do rGO/CoAgHCF sob $j = 5, 2, 1, 0,75, 0,5, 0,2$ e $0,1 \text{ A g}^{-1}$ em $1,0 \text{ mol L}^{-1} \text{ KNO}_3$ (pH = 5,5) (a). Comportamento das C_5 gravimétrica (eixo y esquerdo – verde) e areal (eixo y direito – azul) frente as diferentes j (b). Gráfico de Ragone para o sistema de três eletrodos resultante das C_5 gravimétrica (c) e areal (d). Capacidade de retenção por 1000 ciclos de GCD (e).	143
Figura 62 – CV do rGO/CoAgHCF em célula simétrica de dois eletrodos em $1,0 \text{ mol L}^{-1} \text{ KNO}_3$ (pH = 5,5) – inset: CV dos rGO/CoAgHCF no sistema de três eletrodos preparados para o teste em célula simétrica (a). Curvas de descarga da célula simétrica de rGO/CoAgHCF em $1,0 \text{ mol L}^{-1} \text{ KNO}_3$ (pH = 5,5) sob diferentes j (b). Gráfico de j versus C_5 obtidas de (b) (c). Capacidade de retenção de carga da célula simétrica por 1000 ciclos de GCD (d). Gráficos de Ragone para a célula simétrica de rGO/CoAgHCF em função da massa (e) e da área (f).	145

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Lista de reagentes utilizados neste trabalho	36
Tabela 2 – Representação geral de um planejamento fatorial 2^2 com triplicata no ponto central exemplificado com os fatores empregados neste trabalho.	40
Tabela 3 – Planejamento fatorial 2^2 com triplicata no ponto central para síntese do rGO/AgCuHCF.....	48
Tabela 4 – Dados e parâmetros extraídos dos espectros Raman dos materiais que possuem componente grafítico na estrutura (rGO/AgCuHCF – Capítulo 2).	65
Tabela 5 – Faixas lineares, coeficientes de correlação linear, valores de sensibilidade e limites de detecção e quantificação do método de determinação por BIA/AMP pelo eletrodo modificado com rGO/AgCuHCF em $0,5 \text{ mol L}^{-1} \text{ KNO}_3$ (pH = 7,0).....	79
Tabela 6 – Parâmetros eletroanalíticos obtidos para determinação eletroquímica de NIC por diferentes materiais baseados em Cu ou Ag dispostos na literatura.....	80
Tabela 7 – Faixas lineares, coeficientes de correlação linear, valores de sensibilidade e limites de detecção e quantificação do método de determinação por BIA/AMP pelo eletrodo modificado com rGO em $0,5 \text{ mol L}^{-1} \text{ KNO}_3$ (pH = 7,0).	81
Tabela 8 – Concentrações de NIC em amostras de tabaco obtidas por UV-Vis e BIA/AMP utilizando o nanocompósito de rGO/AgCuHCF como sensor eletroquímico.....	84
Tabela 9 – Planejamento fatorial 2^2 com triplicata no ponto central para síntese do rGO/CoNiHCF.....	92
Tabela 10 – Dados e parâmetros extraídos dos espectros Raman dos materiais que possuem componente grafítico na estrutura (rGO/CoNiHCF – Capítulo 3).	110
Tabela 11 – Parâmetros eletrocatalíticos obtidos para OER em meio alcalino por diversos compósitos de níquel, cobalto e/ou ferro sobre estruturas de carbono publicados na literatura.....	114

Tabela 12 – Planejamento fatorial 2^2 com triplicata no ponto central para síntese do rGO/CoAgHCF.	121
Tabela 13 – Dados e parâmetros extraídos dos espectros Raman dos materiais que possuem componente grafítico na estrutura (rGO/CoAgHCF – Capítulo 4).	136
Tabela 14 – Tempo de descarga (t_d), capacitância específica (C_S), densidade de energia (E_S) e densidade de potência (P_S) obtidos para diferentes j pelo rGO/CoAgHCF em $1,0 \text{ mol L}^{-1} \text{ KNO}_3$ (pH = 5,5) numa célula de três eletrodos.	144
Tabela 15 – Densidades de energia e potência de diferentes materiais baseados em Ag e Co na literatura para aplicação como componente de supercapacitores simétricos.	147

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AMP	Amperometria
ATR	Reflectância total atenuada
bMHCF	Hexacianoferrato bimetálico – “M” representa os símbolos dos elementos metálicos
CE	Eficiência coulômbica
CNT	Nanotubos de carbono
CPE	Elemento de fase constante
CR	Capacidade de retenção
CV	Voltametria cíclica
ECSA	Área superficial eletroativa
EDS	Espectroscopia de raios X por dispersão em energia
EIS	Espectroscopia de impedância eletroquímica
FTIR	Espectroscopia de absorção na região do infravermelho por transformada de Fourier
FTO	Óxido de estanho dopado com flúor
GC	Carbono vítreo
GCD	Carga e descarga galvanostática
GO	Óxido de grafeno
HER	Reação de evolução de oxigênio
IUPAC	União Internacional de Química Pura e Aplicada
LAFOT	Laboratório de Fotoquímica e Ciência dos Materiais
LOD	Limite de detecção
LOQ	Limite de quantificação
LSV	Voltametria de varredura linear
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
MHCF	Hexacianoferrato metálico – “M” representa o símbolo do elemento metálico
NIC	Nicotina
OER	Reação de evolução de oxigênio
ONU	Organização das Nações Unidas
PB	Azul da Prússia

PBA	Análogo de azul da Prússia
POT	Potenciometria
RELAM	Rede de Laboratórios Multiusuários (UFU)
rGO	Óxido de grafeno reduzido
RHE	Eletrodo padrão de hidrogênio
TOF	Frequência de <i>turn-over</i>
UFU	Universidade Federal de Uberlândia

SUMÁRIO

RESUMO.....	I
ABSTRACT.....	II
LISTA DE FIGURAS.....	III
LISTA DE TABELAS.....	X
LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS.....	XII
Capítulo 1	1
<i>Introdução dos conceitos, precedentes, métodos e propósitos</i>	
1 NANOTECNOLOGIA.....	2
2 NANOMATERIAIS	3
2.1 O grafeno e seus derivados	4
2.2 O azul da Prússia e seus análogos.....	7
2.3 Compósitos de óxido de grafeno reduzido e análogos de azul da Prússia.....	9
3 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO	11
3.1 Microscopia eletrônica de varredura	11
3.2 Espectroscopia de raios X por dispersão em energia.....	13
3.3 Espectroscopia Raman.....	14
3.4 Espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier ...	17
4 DISPOSITIVOS ELETROQUÍMICOS	19
4.1 Técnicas eletroquímicas.....	19
4.1.1 Amperometria/potenciometria.....	21
4.1.2 Voltametrias linear e cíclica	22
4.1.3 Espectroscopia de impedância eletroquímica.....	23
4.2 Sensores eletroquímicos.....	24
4.3 Eletrolisadores de água.....	28
4.4 Armazenadores de energia	31
5 OBJETIVOS	35
5.1 Gerais	35
5.2 Específicos.....	35
6 PARTE EXPERIMENTAL.....	36
6.1 Reagentes e soluções.....	36
6.2 Instrumentação.....	37
6.2.1 Microscopia eletrônica de varredura	37
6.2.2 Espectroscopia de raios X por dispersão em energia	37
6.2.3 Espectroscopia Raman	37
6.2.4 Espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier.....	37
6.3 Produção do óxido de grafite	38
6.4 Planejamento fatorial.....	39
6.5 Preparação dos materiais	40

Capítulo 2 43
Estudo eletrocinético da oxidação eletroquímica de nicotina promovida por um nanocompósito de óxido de grafeno reduzido e hexacianoferrato misto de prata e cobre e sua avaliação como sensor em amostras de tabaco

1 FATOR MOTIVADOR	46
2 PARTE EXPERIMENTAL ESPECÍFICA.....	48
2.1 Preparação dos materiais	48
2.2 Análise de nicotina	49
3 RESULTADOS E DISCUSSÃO	51
3.1 Preparação dos materiais	51
3.1.1 Planejamento fatorial.....	51
3.1.2 Avaliação da estabilidade eletroquímica.....	54
3.2 Caracterização.....	56
3.2.1 Microscopia eletrônica de varredura	56
3.2.2 Espectroscopia de raios X por dispersão em energia	58
3.2.3 Espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier.....	59
3.2.4 Espectroscopia Raman	62
3.3 Estudo eletroquímico da oxidação de NIC.....	66
3.3.1 Teste do valor de pH do meio.....	66
3.3.2 Análise comparativa	67
3.3.3 Análise do coeficiente de transferência eletrônica.....	68
3.3.4 Teste de velocidade de varredura.....	70
3.3.5 Determinação do coeficiente de difusão	73
3.3.6 Determinação da constante de taxa catalítica	74
3.3.7 Mecanismo eletroquímico de reação.....	75
3.4 Estudo eletroanalítico da determinação de NIC	76
3.4.1 Otimização dos parâmetros da célula BIA.....	76
3.4.2 Construção da curva analítica	77
3.4.3 Testes de viabilidade do eletrodo modificado.....	82
3.4.4 Análise de NIC em amostras comerciais	83
4 CONCLUSÕES PARCIAIS	84

Capítulo 3 86
Síntese estratégica de um nanocompósito de óxido de grafeno reduzido com hexacianoferrato de cobalto e níquel como precursor para catalisador eletroquímico para reação de evolução de oxigênio em meio alcalino

1 FATOR MOTIVADOR	89
2 PARTE EXPERIMENTAL ESPECÍFICA.....	91
2.1 Preparação dos materiais	91
2.2 Avaliação dos materiais frente a OER.....	93
3 RESULTADOS E DISCUSSÃO	94
3.1 Preparação dos materiais	94
3.1.1 Planejamento fatorial.....	94
3.1.2 Análise da composição metálica.....	98
3.1.2.1 Influência sobre a atividade catalítica	98
3.1.2.2 Influência sobre a área superficial eletroativa.....	100
3.2 Caracterização.....	102
3.2.1 Microscopia eletrônica de varredura	102

3.2.2	<i>Espectroscopia de raios X por dispersão em energia</i>	104
3.2.3	<i>Espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier...</i>	105
3.2.4	<i>Espectroscopia Raman</i>	107
3.3	<i>Análise da eficiência eletrocatalítica para OER</i>	111
4	CONCLUSÕES PARCIAIS	114

Capítulo 4 116
Preparação de um nanocompósito de óxido de grafeno reduzido e hexacianoferrato de cobalto e prata e avaliação de seu comportamento eletroquímico para aplicação como componente de supercapacitores

1	FATOR MOTIVADOR	119
2	PARTE EXPERIMENTAL ESPECÍFICA	121
2.1	Preparação dos materiais	121
2.2	Teste de dois eletrodos	122
3	RESULTADOS E DISCUSSÃO	123
3.1	Preparação dos materiais	123
3.1.1	<i>Planejamento fatorial</i>	123
3.1.2	<i>Avaliação da estabilidade em diferentes valores de pH</i>	126
3.2	Caracterização	128
3.2.1	<i>Microscopia eletrônica de varredura</i>	128
3.2.2	<i>Espectroscopia de raios X por dispersão em energia</i>	130
3.2.3	<i>Espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier...</i>	131
3.2.4	<i>Espectroscopia Raman</i>	133
3.3	Análise comparativa	137
3.3.1	<i>Cinética de armazenamento de carga</i>	137
3.3.2	<i>Estabilidade eletroquímica</i>	139
3.3.3	<i>Capacitância específica de descarga</i>	140
3.4	Avaliação eletroquímica operacional	141
3.4.1	<i>Estudo da faixa de potencial</i>	141
3.4.2	<i>Comportamento sob diferentes densidades de corrente</i>	142
3.4.3	<i>Célula de dois eletrodos</i>	144
4	CONCLUSÕES PARCIAIS	147

Capítulo 5 149
Conclusões finais, perspectivas futuras e referências bibliográficas

1	CONCLUSÕES GERAIS	150
2	PERSPECTIVAS FUTURAS	152
3	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	153

Capítulo 1

Introdução dos conceitos, precedentes, métodos e propósitos

PLANEJAMENTO
ESTRATÉGICO DE SÍNTESE



ÓXIDO DE ANÁLOGOS DE
GRAFENO AZUL DA PRÚSSIA
REDUZIDO BIMETÁLICOS

SENSORES
ELETROQUÍMICOS

ELETROLISADORES
DE ÁGUA

ARMAZENAMENTO
DE ENERGIA

1 NANOTECNOLOGIA

A nanotecnologia compreende a produção, caracterização, manipulação e empregabilidade de materiais os quais ao menos uma de suas dimensões esteja contida entre 1 e 100 nm. A especificidade deste campo do conhecimento se dá pelas distintas propriedades que os materiais apresentam em escala nanométrica quando comparados aos mesmos em escalas micro e macrométrica. Esses efeitos estão fortemente associados à excepcional razão área superficial/volume dos nanomateriais e aos efeitos quânticos, que são mais pronunciados numa escala próxima ao nível molecular.[1,2]

As diferenciadas propriedades podem ser claramente observadas num exemplo de fenômeno ótico: sabe-se que o ouro em escala macrométrica apresenta cor amarelada metálica, como observado na Fig. 1a, porém, esse material apresenta diferentes cores quando atinge diâmetros entre 30 e 100 nm (Fig. 1b). Esse fenômeno decorre da variável densidade de carga numa superfície decorrente de oscilações conjuntas de elétrons livres que, no caso do ouro, retorna em uma absorção de luz na região do visível sensível a suas dimensões.[3]

Figura 1 – Pepita de ouro (a). Suspensões de nanopartículas de ouro de 30 a 100 nm de diâmetro (b). Algumas classificações dos nanomateriais (c).



Fonte: Website do Geological Survey Ireland, disponível em <<https://www.gsi.ie/en-ie/geoscience-topics/geology/Pages/Minerals-Precious-Metals-and-Gems.aspx>> (a).[6] Website da Nanopartz, disponível em <https://www.nanopartz.com/bare_gold_nanocubes.asp> (b)[7] acessos em jan. 2024. Elaborado pelo autor, 2024 (c).

Não apenas às diferenciadas propriedades óticas a nanoescala está associada. Vários trabalhos na literatura exibem nanomateriais com notáveis propriedades eletrônicas, elétricas, magnéticas, mecânicas, térmicas, biológicas, catalíticas e adsorptivas.[1,4] Com isso, a engenharia de nanomateriais tem atraído bastante atenção, pois suas implicações e aplicações englobam os mais variados campos da indústria, que, por consequência, afeta diretamente a esfera socioeconômica mundial. A fim de exemplificar esse impacto, menciona-se que a aplicabilidade de nanomateriais atinge uma ampla gama de setores estratégicos, como o de energia, militar, construção civil, aeroespacial, medicinal, química e farmacêutica. Uma projeção feita para o período entre 2020 e 2027 estima que o mercado global de nanomateriais tende a crescer a uma taxa de 13,1% ao ano, considerando-se uma forte e equilibrada colaboração conjunta entre pesquisa, indústria e sociedade civil.[5]

2 NANOMATERIAIS

Os nanomateriais geralmente são classificados de acordo com vários de seus aspectos, os principais são: dimensionalidade, morfologia e composição. As subclasses da dimensionalidade condizem ao número de dimensões que estão além de 100 nm. Com as três dimensões abaixo de 100 nm, considera-se os materiais 0D, como os pontos quânticos e os fulerenos. Quando uma dimensão ultrapassa esse limite, formam-se os materiais 1D, exemplificados por nanofios, nanotubos ou nanobastões. Ao atingir duas dimensões maiores que 100 nm, constituem-se os materiais bidimensionais (2D), como as nanofolhas, as nanoplacas e materiais lamelares. As três dimensões fora do limite caracterizam os nanomateriais 3D, que têm como exemplo esponjas, fibras, aglomerados, cristais, entre outros.

A outra classe de nanomateriais agrupa mesmas espécies por aspectos morfológicos e topográficos similares. As subclasses, geralmente, são definidas pelos aspectos geométricos das partículas e elas podem tomar incontáveis formas, como cubos, octaedros, prismas, esferas, bastões, e até mesmo como carambolas, flores e ouriços-do-mar. Além disso, ainda existe a possibilidade de “lapidar” essas partículas, podendo regulá-las em formas mais complexas como dodecaedros, “*core-shell*”, partículas ocas, etc.

A composição é o terceiro item de classificação dos nanomateriais. De forma mais ampla, ela é subdividida em quatro grupos: carbonáceos, inorgânicos, orgânicos e compósitos. Enquanto os três primeiros são autoexplicativos, o último é um tipo de

material que une dois ou mais materiais que, em conjunto, amplificam sinergicamente uma propriedade que era inferior em seus componentes isolados.[4,5] A Fig. 1c exibe um esquema ilustrativo resumido das classificações dos nanomateriais. Como este trabalho abordará a preparação de nanocompósitos constituídos de, basicamente, nanofolhas carbonáceas 2D e de nanopartículas inorgânicas 0D ou 3D, os tópicos seguintes discorrerão sobre os mesmos: o grafeno e seus derivados e os análogos de azul da Prússia, respectivamente.

2.1 O grafeno e seus derivados

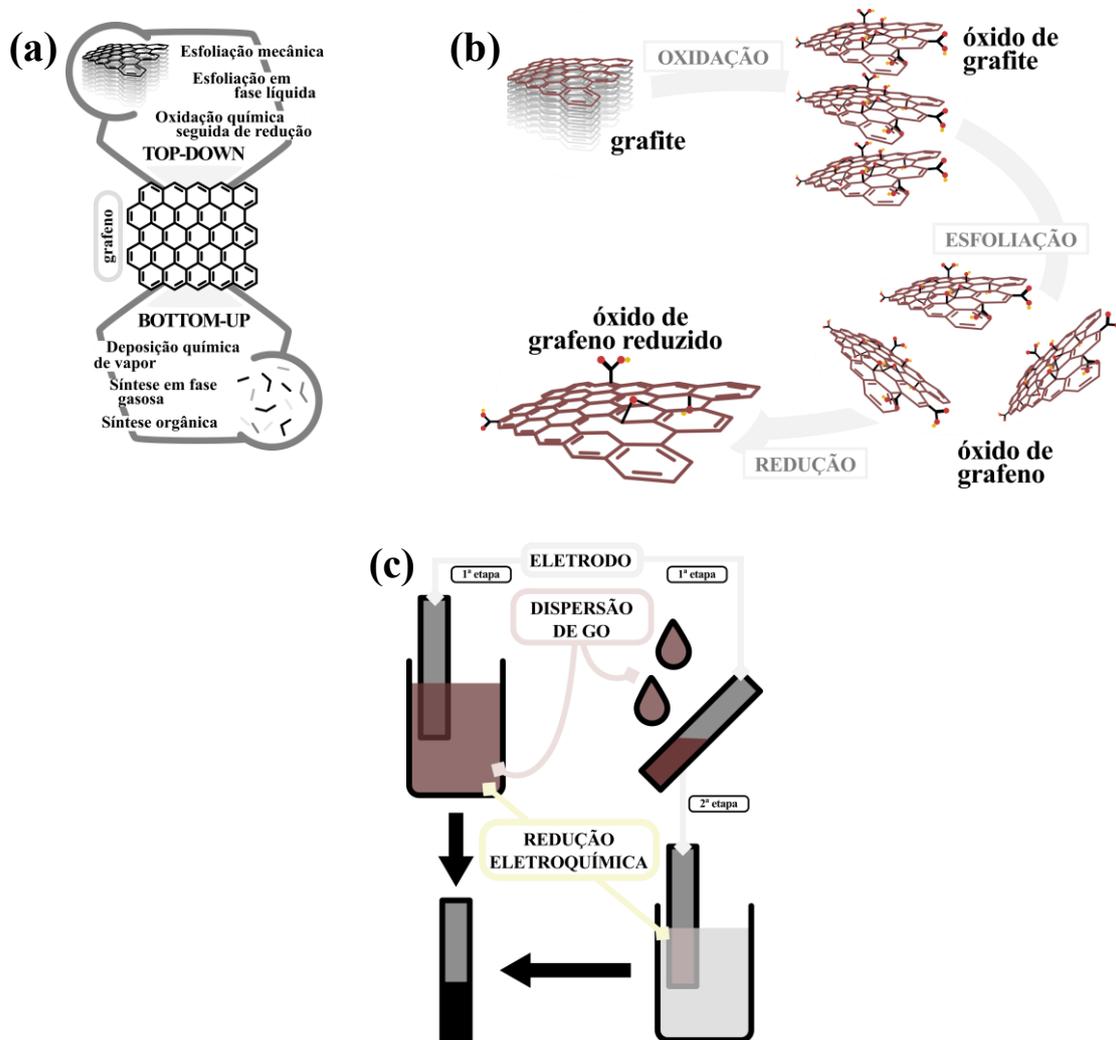
O grafeno é um alótropo de carbono no qual átomos com hibridização sp^2 se dispõem ao longo de um plano bidimensional de espessura monoatômica. Essas características compreendem a ele propriedades superiores aos materiais-referência nesses quesitos. Alguns exemplos são a alta mobilidade eletrônica ($200000 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$), ampla área superficial ($2630 \text{ cm}^2 \text{ g}^{-1}$), alta transparência (97,7%) e alta condutividade térmica ($5000 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$). O grafeno de monocamada, pioneiramente isolado em 2004, até os dias desta publicação, continua sendo um material bastante atrativo cientificamente, mostrando um crescimento notável de publicações ao longo desse período. Isso ocorre pois a controlabilidade composicional e estrutural de derivados de grafeno ampliam significativamente a empregabilidade desses materiais. O grafeno e seus derivados podem ser encontrados em todos os setores aos quais nos nanomateriais são aplicados, provando a versatilidade desses materiais frente a diversas utilidades.[8–10]

As características que originam as propriedades do grafeno e seus derivados estão diretamente associadas à via de preparação. A produção desses materiais, assim como a de grande parte dos nanomateriais, é classificada em duas rotas: “*top-down*” e “*bottom-up*”, nomes os quais estão associados ao agente precursor da síntese. A rota “*bottom-up*” consiste em estruturar o grafeno a partir de espécies menores, como pequenas moléculas e íons. Alguns exemplos dessa rota de síntese são a deposição química de vapor,[11] síntese orgânica[12] e síntese em fase gasosa livre de substrato.[13] Apesar desses métodos produzirem materiais de altas pureza e qualidade, eles possuem maior custo que os “*top-down*”, e há uma dificuldade em ampliar suas produções em larga escala, complicando as perspectivas de fabricação a nível industrial.[9]

Diferentemente, na síntese “*top-down*” obtém-se o grafeno a partir da esfoliação ou fragmentação do grafite, que é composto por milhares camadas de grafeno empilhadas. Dentre os métodos conhecidos por essa rota estão a oxidação química seguida de

redução,[14] a esfoliação em fase líquida[15] e a esfoliação mecânica.[16] Esses métodos se contrapõem aos “*bottom-up*” uma vez que o produto é impuro e defeituoso, porém o rendimento do processo é digno de produção em larga escala. Além disso, nem sempre a presença de defeitos é um empecilho. A presença de grupos funcionais oxigenados na composição do óxido de grafeno (GO), por exemplo, permite seu emprego em adsorção e catálise, uma vez que os átomos de oxigênio aumentam a área superficial, a hidrofilicidade e o número de sítios reativos.[8,17] Um resumo dos métodos destacados pode ser observado na Fig. 2a.

Figura 2 – Rotas de obtenção do grafeno e seus derivados (a). Esquema simplificado da preparação do rGO a partir do grafite (b). Vias de única e duas etapas da redução eletroquímica do GO.



Fonte: elaborado pelo autor, 2024.

Antes mesmo de o grafeno ter sido isolado, no ano de 1859 Brodie já havia produzido o que se chamava “*graphitic acid*”, produto da reação do grafite com ácido nítrico e perclorato de potássio. O conceito do método para a produção de GO mais utilizada nos últimos anos não se difere muito disso. O método de Hummers resume-se na oxidação do grafite com ácido sulfúrico e permanganato de potássio. O óxido de grafite, nome como o qual é citado ultimamente, se assemelha a estrutura do grafeno, porém com grupos funcionais oxigenados espalhados pelo plano basal e bordas. A repulsão eletrostática causada pela funcionalização mantém as monocamadas independentes entre si, porém, para uma eficiente separação e efetiva obtenção do GO, recomenda-se a esfoliação da espécie em meio adequado. Apesar de o teor de oxidação ser controlável, ele está diretamente associado ao grau de esfoliação, fator que pode comprometer a adequada separação entre as camadas.[18] Sendo assim, geralmente adota-se um pós-tratamento redutor no intuito de restaurar aspectos do grafeno após as monocamadas de GO terem sido devidamente separadas.

A redução do GO pode ser realizada por várias rotas, mas todas com um só objetivo: restaurar parcialmente a integridade do plano contínuo de átomos carbono- sp^2 , responsável pelas notáveis propriedades do grafeno. A preparação do óxido de grafeno reduzido (rGO) é comumente realizada pelas vias química, térmica ou eletroquímica, e a visão geral de sua produção desde o grafite pode ser visualizada na Fig. 2b. Esta se destaca das anteriores por ser mais rápida, ser operada à temperatura ambiente, dispensar reagentes potencialmente tóxicos e oferecer controle das características do produto gerado. O método eletroquímico de redução do GO consiste na redução de seus grupos funcionais com efetiva imobilização na superfície de um eletrodo. Esse processo pode ser realizado controlando-se, estática ou dinamicamente, a carga, corrente ou potencial aplicados. Dois tipos de preparações dividem o método eletroquímico: etapa única (direta) e duas etapas (indireta), resumidas na Fig. 2c. O primeiro envolve a aplicação dos parâmetros elétricos em um eletrodo diretamente imerso numa dispersão coloidal de GO com eletrólito de suporte. A segunda consiste no gotejamento da dispersão na superfície de um eletrodo, que, após seco, é imerso em eletrólito de suporte e submetido aos impulsos elétricos.[19]

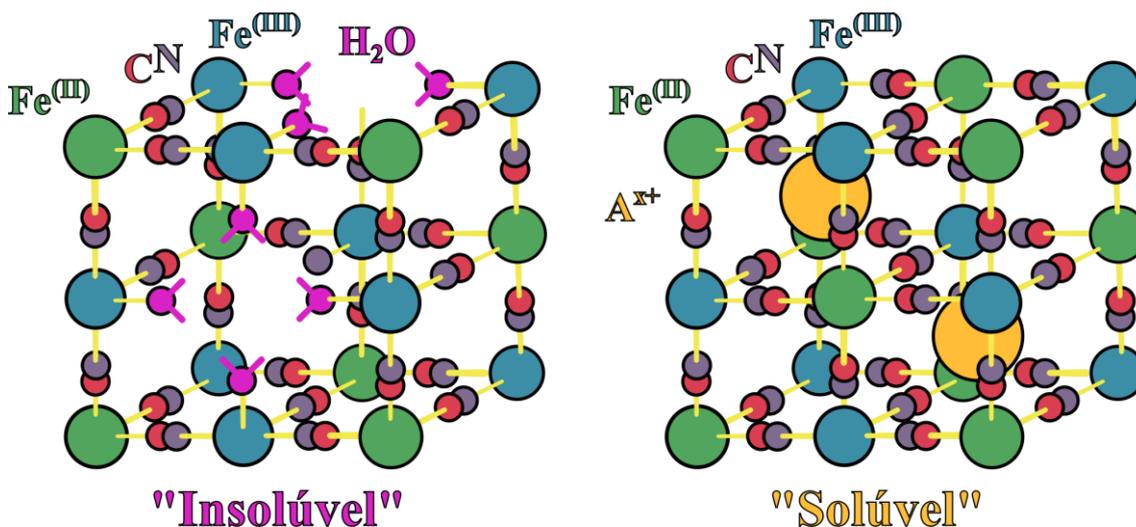
O trabalho desenvolvido por Gao e colaboradores[20] descreve quais regiões de potencial elétrico (*vs.* Ag/AgCl) são suficientes para remover grupos funcionais específicos, demonstrando a controlabilidade do método sobre a composição do material carbonáceo produzido. As regiões de potenciais negativos são características não só da

redução do GO, mas também é a faixa de redução de espécies metálicas. Isso permite a co-deposição de materiais compósitos em um único processo, contemplando um aprimoramento de uma ou mais propriedades de seus componentes.[21] Além disso, a morfologia bidimensional de ampla área superficial do rGO é apropriada para atuar como suporte de outras espécies, fornecendo incontáveis sítios de nucleação e promovendo contato indireto entre as partículas.[14] A formação de análogos de azul da Prússia (PBA) a partir da derivação de partículas metálicas sustentadas em rGO mostra-se bastante atrativa, uma vez que essa estratégia produz nanocompósitos mais estáveis e com maior atividade catalítica.[22] Entretanto, antes de entrar a fundo nas propriedades e aplicações desses nanocompósitos, deve-se compreender aspectos que tornam os PBA tão promissores em diversas áreas.

2.2 O azul da Prússia e seus análogos

Hexacianoferrato(II, III) de ferro(II, III) é o nome oficializado pela IUPAC do azul da Prússia (PB) considerado “original”. Ele foi produzido primeiramente no início do século XVIII e foi amplamente empregado em obras artísticas devido a seu tom azul intenso, porém revelando-se composição e estrutura apenas décadas depois. O hexacianoferrato de ferro (FeHCF) constitui-se de sítios de ferro II e III alternadamente coordenados octaedricamente por ligantes ciano, gerando uma estrutura cúbica de face centrada. Entretanto, são categorizados dois tipos de PB: “insolúvel” e “solúvel”. As aspas servem para indicar uma mera nomenclatura, uma vez que ambos possuem constante do produto de solubilidade aquosa na ordem de 10^{-41} . O primeiro possui fórmula química $\text{Fe}^{\text{III}}_4[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ($x = 14 - 16$) e o segundo $\text{AFe}^{\text{III}}[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6] \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ($x = 1 - 5$), onde A = cátions geralmente monovalentes. Apesar de ambas as estruturas serem praticamente insolúveis, o nome, por fim, designa a capacidade do PB “solúvel” de formar suspensões coloidais com mais facilidade e estabilidade.[23] As estruturas dos dois tipos de PB estão ilustradas na Fig. 3.

Figura 3 – Estruturas do PB “insolúvel” ($\text{Fe}^{\text{III}}_4[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, $x = 14 - 16$) e “solúvel” ($\text{AFe}^{\text{III}}[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6] \cdot x\text{H}_2\text{O}$, $x = 1 - 5$).



Fonte: elaborado pelo autor, 2024.

O arranjo estrutural do PB permite que os sítios de ferro sejam substituídos por outros metais de transição, produzindo espécies similares em estrutura, porém distintas em composição. Os chamados análogos de azul da Prússia (PBA), também mencionados como hexacianometalatos metálicos, oferecem propriedades controláveis a partir da composição e estrutura, que, além de assumir arranjos cúbicos, podem também apresentar estruturas romboédrica e monoclinica.[24] Apesar da gama de possíveis composições, a substituição do sítio de Fe^{II} para a formação de hexacianoferratos metálicos (MHCF) já é suficiente para aproveitar-se da variabilidade de propriedades decorrentes de seus diferentes aspectos composicionais e estruturais. Além disso, o uso do precursor de ferricianeto permite a fabricação de materiais mais economicamente viáveis, uma vez que precursores que substituem o Fe^{III} por outros metais, como cobalto ou rutênio, possuem maior custo.[25–27]

A composição e disposição atômica dos MHCF decorrem diretamente dos métodos de preparação empregados. Geralmente, o produto é obtido através da simples reação entre um sal de ferri/ferrocianeto e um sal do metal precursor em meio aquoso, que, por sua característica insolúvel, precipita rapidamente. Entretanto, diversos métodos são utilizados para controle de formação e crescimento de partículas dessas espécies para, conseqüentemente, dispor de diferentes aspectos e propriedades. As vias de preparação mais frequentemente encontradas são coprecipitação,[28] microemulsão,[29] sonoquímica,[30] hidrotérmica[31] e eletroquímica. Esta última se destaca pela capacidade de modulação dos parâmetros de síntese, direta acomodação do material sobre

um substrato e descarta procedimentos como purificação ou separação.[22,32] A diversidade de análogos que podem ser preparados pelo método eletroquímico é vasta e alguns exemplos encontrados na literatura são os hexacianoferratos de Fe,[33] Bi,[34] Ru,[35] Ag, Cu,[36] Ni,[37] Co,[38] Y,[39] Mn[40] e até de metais de terras raras.[41–43]

As principais propriedades dos MHCF derivam de seu arranjo e composição, uma vez que a substituição de um centro metálico modifica ligeiramente sua estrutura e insere características intrínsecas do novo elemento. Assim como a capacidade dos sítios metálicos de realizar transições eletrônicas sem afetar a integridade da estrutura, os diferentes detalhes da rede gerada, como distâncias e ângulos de ligações, tamanhos e formas dos interstícios, defeitos estruturais, presença de água coordenada e características do cátion intersticial, interferem nas propriedades gerais dos PBA e as tornam únicas para cada tipo originado.[44] Sendo assim, encontra-se na literatura funcionalidades desses materiais em catálise,[45] adsorção de metais pesados,[46] dispositivos eletrocromáticos,[47] dispositivos conversores[48] e armazenadores[49] de energia, sensores,[50] e em aplicações medicinais,[51,52] apresentando-se como promissores materiais operacionais em campos economicamente estratégicos.

Apesar da rica aplicabilidade dos PBA, eles apresentam algumas limitações, como baixa condutividade e instabilidade em meios neutro e alcalino. Este último se deve à precipitação de hidróxido de ferro induzida pela presença de íons hidroxila. Tanto este problema quanto o outro podem ser superados através da combinação dos MHCF com materiais-suporte que os conferirão características capazes de contornar esses obstáculos. A formação de compósitos constituídos dessas espécies com nanomateriais grafíticos têm se mostrado uma satisfatória combinação,[53–56] uma vez que suas largas áreas superficiais e notável condutividade elétrica proporcionam sítios de sustentação para as partículas de MHCF, que se formam regularmente e homoganeamente, promovem o contato indireto entre suas unidades, aprimorando suas condutividades, e permitem a transferência de elétrons com maior facilidade, descomplicando o mecanismo cinético reacional.

2.3 Compósitos de óxido de grafeno reduzido e análogos de azul da Prússia

A literatura científica abrange e descreve diversos modos de se preparar compósitos contendo rGO e MHCF com diferentes propriedades e consequentes aplicações que mostram a importância da presença do material grafítico na composição

do material. Alguns trabalhos, como o de Luo e colaboradores[57] e Borges e colaboradores[35] demonstraram um aumento significativo na resposta de sensores eletroquímicos preparados eletroquimicamente em que os MHCF mediam a reação electrocatalítica de substâncias de interesse analítico. Além disso, este último mostrou que o rGO melhora consideravelmente a estabilidade do hexacianoferrato de óxido de rutênio (RuOHCF) em diferentes valores de pH do meio. Os autores descrevem uma melhor regularidade das partículas de MHCF e que elas se distribuem de forma mais homogênea, se comparado à preparação dos materiais na ausência do suporte carbonáceo. O trabalho de Qiu *et al*[29] confirma o mesmo comportamento e descreve essa capacidade do rGO como responsável pela melhor desempenho de seu compósito com NiCoHCF preparado por microemulsão reversa como componente de dispositivo armazenador de energia. A publicação de Ghasemi[58] também associa um melhor desempenho de seu rGO/NiFeHCF como componente de bateria à presença do material grafitico, pois, de acordo com os autores, o rGO promove o aumento da condutividade e do contato interfacial entre ele e as partículas de PBA, gerando uma combinação sinérgica entre seus componentes. Nesses últimos trabalhos citados, os autores não estudaram as proporções entre os dois metais precursores frente à eficiência dos PBA.

O trabalho de Deng e colaboradores[59] envolve a preparação um nanocompósito de GO/CNT/NiCoHCF utilizando vias química e eletroquímica. Apesar de, neste caso, o GO não estar reduzido, os autores indicam que sua presença é fundamental na função de agente transferidor de elétrons. Ademais, os autores, que demonstraram a utilização de seu material como sensor de hidroxilamina, uma vez que apresenta significativa eficiência electrocatalítica frente a sua oxidação. Eles testaram cinco diferentes proporções de Ni e Co na preparação do material, que apresentou melhor sinal em concentrações equimolares do bMHCF. A sugestão feita pelos autores é que seu método produz uma nova forma de complexo envolvendo os metais utilizados e não simplesmente uma mistura entre CoHCF e NiHCF. Entretanto, os autores não aprofundaram em técnicas de caracterização que corroboram com essa afirmação.

Apesar de haver na literatura diversas publicações propondo aplicações para compósitos de rGO e diversos MHCF, como de Ni,[60] Co,[61] Ru,[35] Fe,[62] Cu,[63] Zn,[64] Mn[65] e Ag,[66] por exemplo, são poucos os registros envolvendo rGO com bMHCF, tendo sido alguns deles apresentados neste tópico. Os nanocompósitos de rGO/MHCF são amplamente encontrados empregados como sensores,[67] dessalinizadores,[68] removedores de metais pesados,[69] catalisadores[70] e

componentes de baterias[71] e supercapacitores[72]. Sendo assim, é importante que se enfoque na imensa gama de possibilidades de composição dos MHCF de forma a combinar propriedades intrínsecas dos metais constituintes em prol do desenvolvimento de materiais altamente eficientes. Dessa forma, este trabalho introduz uma via de preparação de nanocompósitos de rGO/bMHCF ainda não abordada pela literatura. Além disso, o auxílio de uma metodologia estatística para auxiliar o desenvolvimento do material também incorre em algo inédito na literatura para esses materiais. Se pretenderá, também, por meio deste trabalho, discorrer sobre as características dos materiais obtidos, suas propriedades e a influência de seus aspectos frente as aplicações propostas.

3 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

Os diferentes sinais-resposta obtidos da interação de estímulos promovidos por distintas fontes com a matéria revelam características específicas de sua composição, forma e estrutura. As técnicas de caracterização, portanto, atuam de forma a esclarecer aspectos únicos de cada material, promovendo o entendimento de como seus atributos contribuem sobre suas propriedades. A ciência moderna oferece uma ampla gama de técnicas que, em conjunto, definem com alta precisão características dos materiais do nível macro ao nível atômico. O desenvolvimento desse projeto contou, basicamente, com cinco técnicas de caracterização com diferentes fontes de estímulo, que serão descritos nos tópicos conseguintes e detalhados diante das características gerais dos componentes dos nanocompósitos propostos.

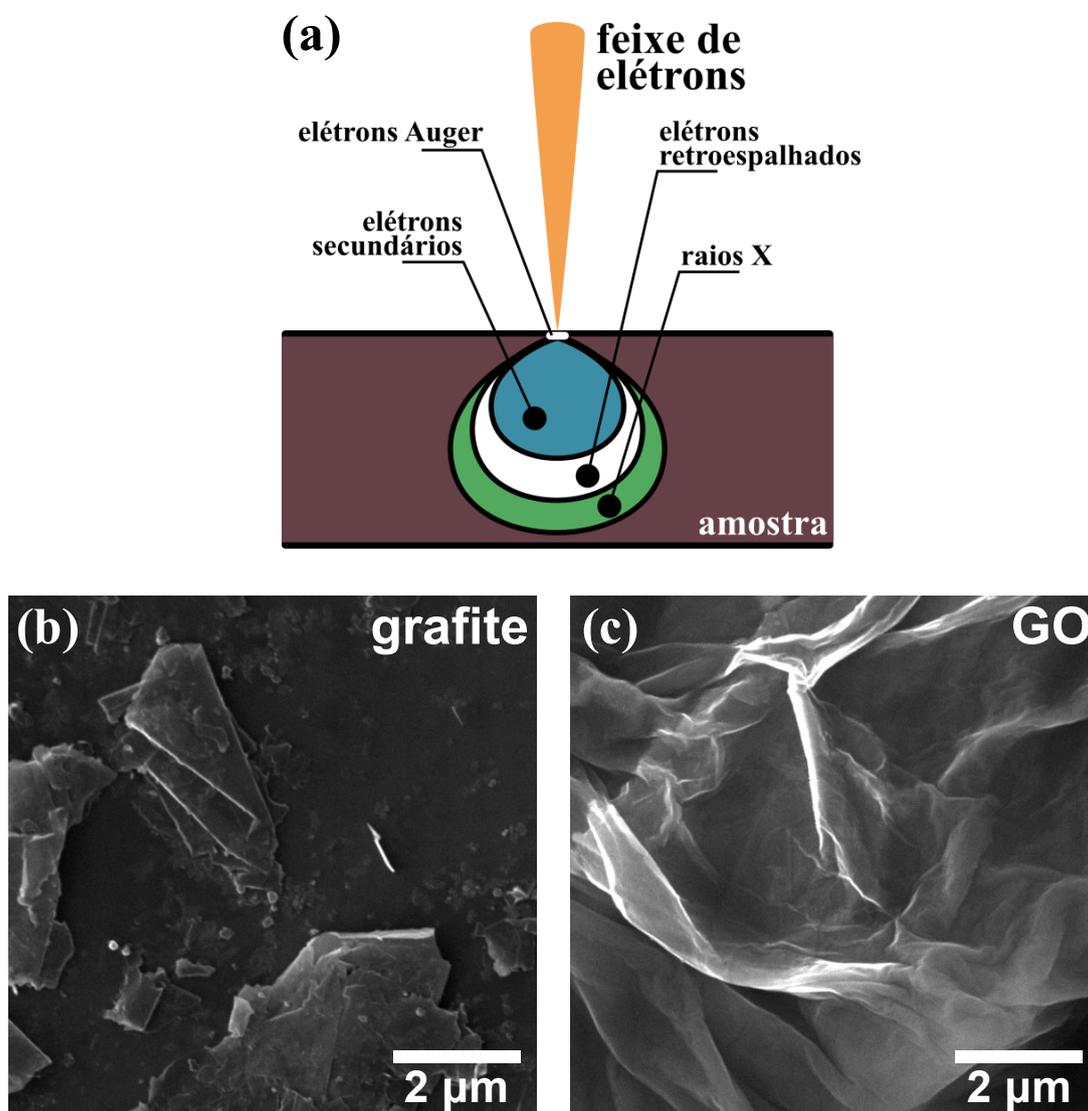
3.1 Microscopia eletrônica de varredura

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) é uma técnica que revela características visuais da amostra a partir da obtenção de imagens em alta magnificação das mesmas. As imagens podem ser formadas, por exemplo, a partir da detecção de elétrons secundários advindos da amostra após ser incidida por um feixe de elétrons de alta voltagem em uma câmara sob vácuo. Apesar desse estímulo ejetar diversas subpartículas (Fig. 4a) a depender do grau de penetração, como raios X, elétrons Auger, retroespalhados e secundários, apenas este último, que são mais “superficiais”, é suficiente para produção de imagens pela técnica de MEV. Sua função é expor aspectos visuais do material, como topologias, formatos, tamanhos, distribuição, composições, entre outros.[73]

Imagens de MEV do grafite precursor e de seu produto da oxidação química (GO) utilizados neste trabalho servem de exemplo para uma análise morfológica dos

materiais e estão ilustradas na Fig. 4b. Claramente, o grafite exibe características de placas opacas, compactas, bem definidas e fragmentada em lascas. Em contraponto, o GO aparenta-se mais translúcido e na forma de folhas devido aos curvilíneos traços da superfície do material, em analogia a lençóis amassados. Essas características, que decorrem da presença e da interação dos grupos funcionais, claramente atestam um aumento da área superficial em relação ao precursor. Além disso, a translucidez indica o efetivo distanciamento entre as monocamadas.

Figura 4 – Esquema básico do fundamento da microscopia eletrônica de varredura (a). Micrografias eletrônicas de varredura do grafite (b) e GO (c) utilizados neste trabalho.



Fonte: elaborado pelo autor, 2024.

Diferentemente dos materiais gráfiticos, que são identificados por aspectos bidimensionais, os MHCF geralmente se constituem em partículas tridimensionais bem

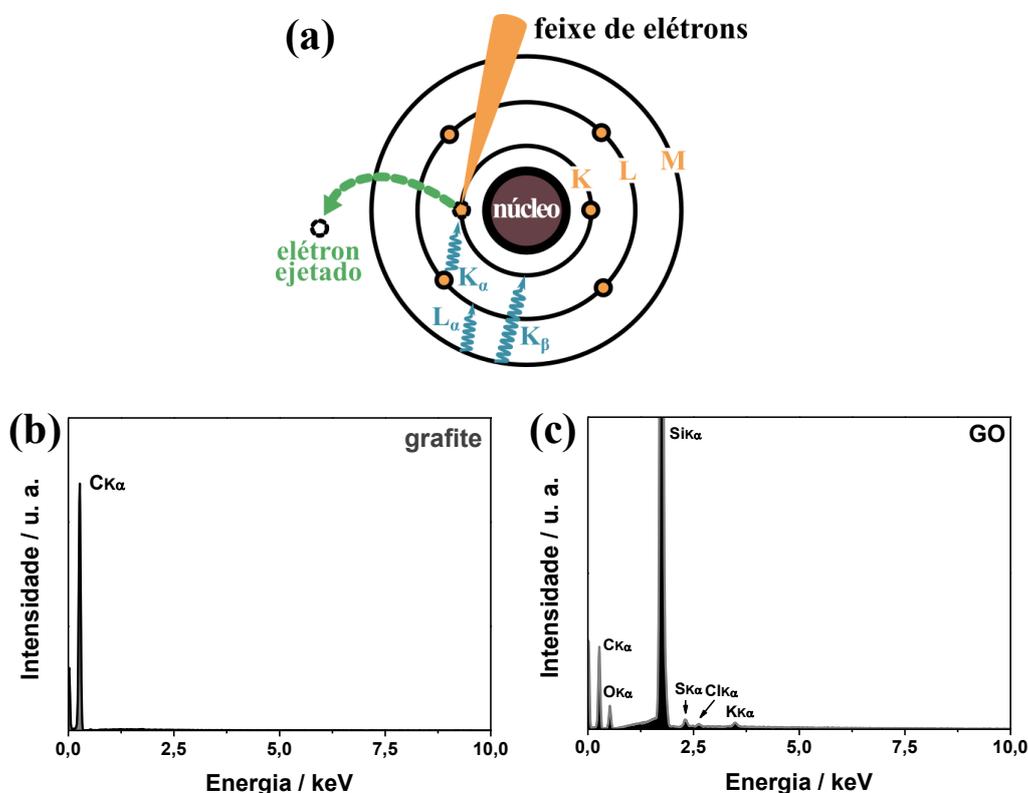
definidas, com linhas de contorno facilmente observáveis. Entretanto, é importante frisar que a regularidade das partículas, definição de suas formas e homogeneidade de suas distribuições advém das condições e método de preparo do PBA. Dessa forma, através da técnica de MEV consegue-se visualmente distinguir as características morfológicas dos materiais desenvolvidos neste trabalho.

3.2 Espectroscopia de raios X por dispersão em energia

A espectroscopia de raios X por dispersão em energia (EDS) é uma técnica de caracterização composicional que utiliza a mesma fonte de estímulo empregada no MEV. Entretanto as espécies de interesse detectadas são os raios X gerados pelo decaimento de elétrons de camadas mais externas que ocupam buracos os quais elétrons foram ejetados (Fig. 5a). Devido às particularidades de cada elemento químico, espectros de EDS de cada um deles possuem um conjunto típico de picos, característicos de suas naturezas. Dessa forma, a técnica é capaz de revelar, a partir de um ponto selecionado no MEV, cada elemento que constitui a amostra estudada.[74]

Exemplos de espectros de EDS do grafite e do GO utilizados neste trabalho podem ser observados na Fig. 5b. O resultado revela a presença de picos referentes ao silício, substrato em que os materiais foram depositados para esta análise. Além disso, é possível observar a presença do pico de carbono, elemento majoritário na composição de ambos os materiais. Percebe-se, também, que a proporção carbono/silício para a amostra de grafite é bem mais significativa que para a de GO. Assim, demonstra-se as características multicamada do grafite e de poucas camadas do GO, uma vez que as intensidades estão diretamente associadas à população de átomos existentes, atestando a eficiência da separação das camadas no processo de oxidação devido à inserção de grupos funcionais oxigenados, também representados pelo pico referente ao oxigênio. Os picos adicionais exibidos no espectro do GO, como o de potássio, enxofre e cloro, são resquícios dos produtos químicos utilizados na oxidação.

Figura 5 – Esquema básico do fundamento da espectroscopia de raios X por dispersão em energia (a). Espectros de raios X por dispersão em energia do grafite (b) e do GO (c) utilizados neste trabalho.



Fonte: elaborado pelo autor, 2024.

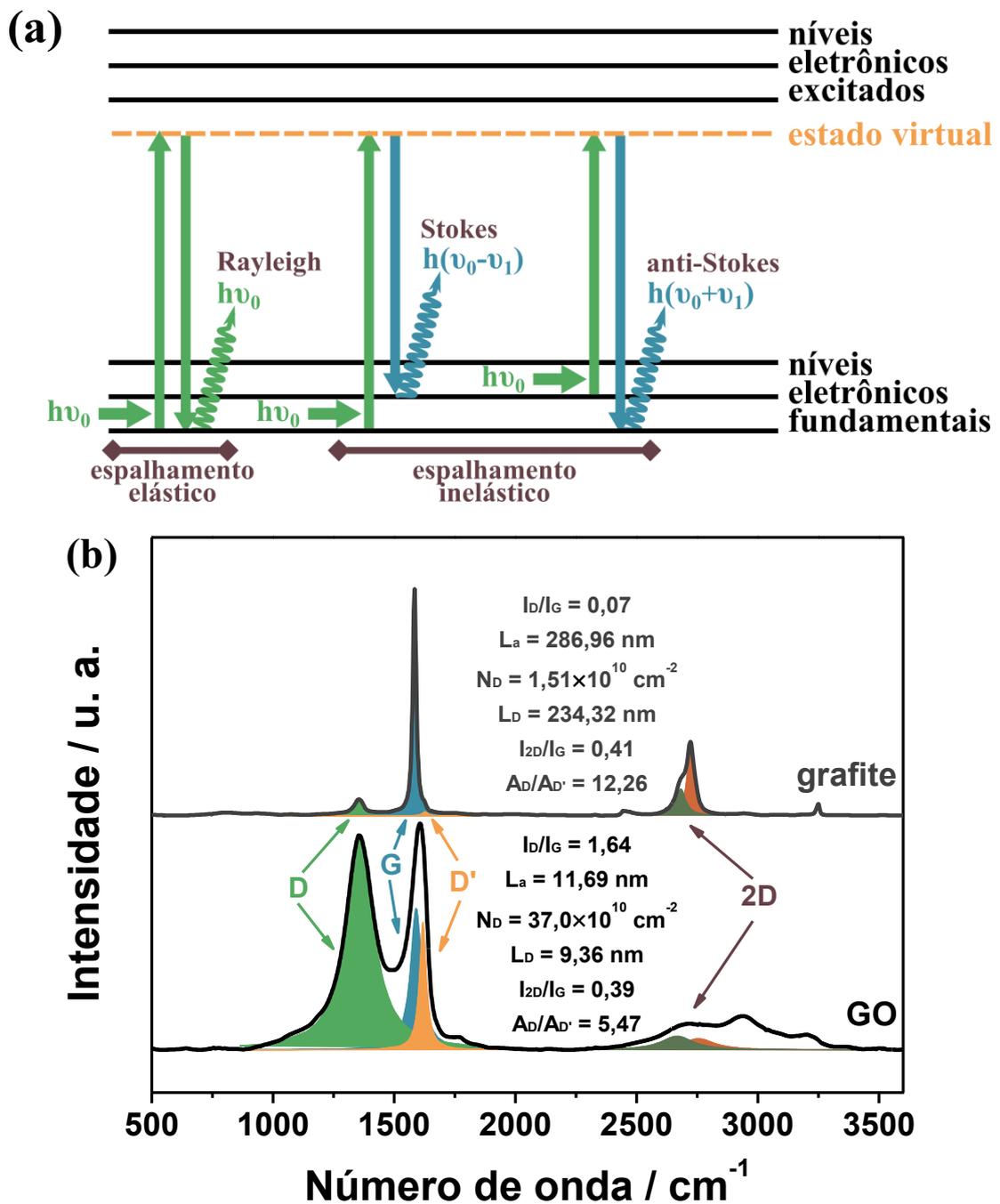
Apesar de sob certo protocolo o EDS poder ser empregado como um método semiquantitativo, neste trabalho, a técnica será apenas abordada de modo qualitativo. Sendo assim, espera-se que os espectros observados para os MHCF bimetalicos exibam, em geral, picos associados ao carbono, nitrogênio, potássio e ferro. Especificamente, espera-se que os picos referentes aos elementos estudados em cada capítulo apareçam juntamente com os anteriormente previstos, como cobalto, níquel, prata e cobre. Sendo assim, para uma análise mais minuciosa, seus espectros e as devidas discussões serão demonstradas em seus respectivos capítulos.

3.3 Espectroscopia Raman

Espectros Raman são adquiridos a partir da luz espalhada com diferente energia daquela incidente (Stokes e anti-Stokes). Esse efeito de espalhamento é denominado inelástico, enquanto o elástico condiz ao espalhamento de mesma energia que a luz incidente (Rayleigh) – utilizando um laser de comprimento de onda definido (Fig. 6a). As frequências com as quais o espalhamento inelástico ocorre estão diretamente

associadas a modos vibracionais presentes na estrutura da amostra que retornam em forma de bandas e são capazes de explicar informações essenciais sobre o material.[75] Em especial, a espectroscopia Raman é uma ferramenta fundamental para o estudo de materiais gráfiticos, uma vez que permite estudar detalhes estruturais que incorrem em suas principais propriedades.[76]

Figura 6 – Esquema básico do fundamento da espectroscopia Raman (a). Espectros Raman do grafite e GO utilizados neste trabalho.



Fonte: elaborado pelo autor, 2024.

O espectro do grafite (Fig. 6b) apresenta um sinal predominante na região de $1570 - 1590 \text{ cm}^{-1}$ e está associada a vibrações no plano de átomos de carbono sp^2 . Esse sinal é conhecido como banda G e, independentemente do comprimento de onda do laser incidente, ela é aparente. Sua forma e posições são sensíveis a dopantes e é essencial na estimativa do grau de defeitos, número de camadas, dentre outras informações. Diferentemente da banda G, que está presente em todos os espectros de materiais grafiticos, as bandas D e D' (em torno de 1350 e 1620 cm^{-1} , respectivamente) só são ativas na presença de defeitos que quebram a continuidade da rede de átomos de carbono sp^2 . Como a banda D apresenta efeito dispersivo, ou seja, sendo gerada pelo acúmulo de diversas bandas de menores intensidades, sua intensidade e forma são altamente sensíveis a quantidade e tipos de defeitos presentes. Outra banda de essencial entendimento é a 2D, que aparece na região de $2600 - 2700 \text{ cm}^{-1}$. Assim como a banda D, a banda 2D tem características dispersivas e seu formato está diretamente associado à quantidade de camadas e espessura da amostra.[76,77]

Relações entre as magnitudes dessas bandas descritas fornecem informações valiosas para o entendimento das características e propriedades dos materiais grafiticos. A razão entre as intensidades das bandas D e a G (I_D/I_G), por exemplo, indicam o grau de defeitos e permite estimar comprimentos de cristalitos (L_a), densidade de defeitos (N_D) e a distância entre eles (L_D).[78,79] A Fig. 6b mostra os espectros Raman do grafite e do GO utilizados neste trabalho com as típicas bandas assinaladas. É perceptível a drástica diferença dos sinais de ambos os materiais apresentados, resultando em razões I_D/I_G discrepantes. A razão para o grafite é 0,07 e retorna $L_a = 286,96 \text{ nm}$, $N_D = 1,51 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ e $L_D = 234,32 \text{ nm}$. O GO derivado desse grafite exibiu um parâmetro $I_D/I_G = 1,64$ com comprimento de cristalito $L_a = 11,69 \text{ nm}$, indicando alta fragmentação dos planos basais de átomos de carbono sp^2 . Além disso, a densidade de defeitos aumenta em quase 25 vezes com $N_D = 37,0 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ e apresenta uma distância entre defeitos mais frequente (9,36 nm).

A relação entre as áreas das bandas ressonantes D e D' é capaz de revelar detalhes sobre os tipos de defeitos do material. Uma razão $A_D/A_{D'}$ resultante em torno de 3,0 indica a presença apenas de defeitos de borda. O aumento desse valor até aproximadamente 7,5 sugere a presença de defeitos no plano basal como vacâncias e dopantes, além dos defeitos de borda. Acima desse valor até um limite de 13,0 demonstra, além dos defeitos mencionados, a presença de átomos de carbono sp^3 . [80] Os valores obtidos para o grafite

e para o GO foram 12,26 e 5,47, respectivamente, o que indica defeitos do tipo sp^3 para o precursor e defeitos de borda e plano no derivado do grafite.[81]

Ademais, a razão entre os valores de intensidade das bandas 2D e G revelam importantes informações sobre a quantidade de monocamadas empilhadas na composição do material. Hwangbo e colaboradores demonstraram a queda exponencial da razão I_{2D}/I_G em função do número de camadas. O grafeno de monocamada atinge um valor em torno de 3,0 decaindo a 1,2 para o grafeno bicamada, a 0,9 para o de três camadas e assim exponencialmente. Acima de quatro camadas, a diferença é pequena e é complexo estimar precisamente a quantidade de camadas, considerando a partir dali grafeno de poucas camadas até grafeno multicamadas quanto essa a razão I_{2D}/I_G se aproxima de zero.[82] O grafite e GO utilizados neste trabalho apresentaram razões I_{2D}/I_G de 0,41 e 0,39, respectivamente, sugerindo que ambos os materiais se caracterizam como multicamadas.

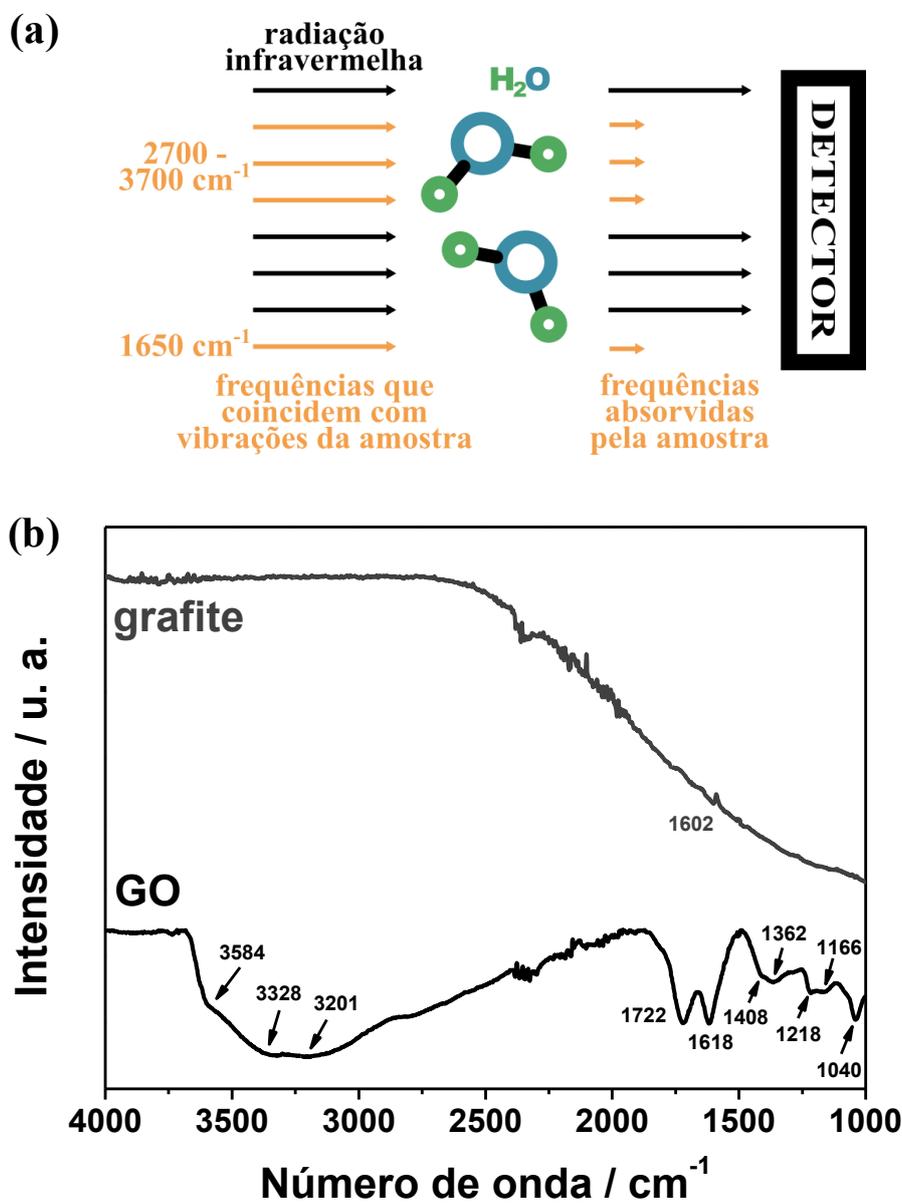
Os espectros Raman do PB e seus análogos, assim como os do grafeno e seus derivados, também apresentam bandas típicas de modos vibracionais das ligações atômicas na estrutura e são sensíveis, principalmente, ao estado de oxidação do centro metálico. Na região de até 600 cm^{-1} observa-se bandas características de deformações nas ligações entre o metal e o ligante, para este caso, o grupo ciano. Entretanto, este trabalho não discutirá efeitos nessas bandas, pois bandas interferentes associadas a ligações presentes no substrato (óxido de estanho dopado com flúor – FTO) limitam esse estudo. Entretanto, bandas na região de $2000 - 2250\text{ cm}^{-1}$ são facilmente visualizáveis e serão analiticamente estudadas neste trabalho. Os números de onda aproximados para essas bandas são $2050, 2100$ e 2150 cm^{-1} e são associadas a estiramentos na ligação tripla do grupo ciano, altamente sensíveis ao estado de oxidação do íon metálico ao qual está ligado.[83,84] A análise minuciosa dessas bandas é de extrema importância para justificar as propriedades do material, especialmente em bMHCF, os quais possuem no mínimo três centros metálicos de naturezas diferentes. Os espectros Raman dos nanocompósitos deste trabalho, suas análises e discussões serão realizadas em seus devidos capítulos, a fim de correlacionar suas características com suas aplicações propostas.

3.4 Espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier

A espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) indica informações que são obtidas através da interação da matéria com radiação dessa faixa do espectro eletromagnético. Ao serem incididas por uma varredura de radiações sob diferentes frequências, as ligações entre os átomos da amostra condizentes com

aquelas frequências ressonam, movimentando modos vibracionais que são próprios dessas ligações. Diferentemente da espectroscopia Raman, na espectroscopia na região do infravermelho, a diferença no momento de dipolo da ligação é o fator necessário para que a amostra apresente sinal. Cada tipo de ligação pode se deformar linear ou angularmente, de forma simétrica ou assimétrica, e suas intensidades dependem do ambiente químico daquela ligação, além da quantidade de espécies ressonantes.[85] A demonstração do fundamento está explicitada na Fig. 7a.

Figura 7 – Esquema básico do fundamento da espectroscopia de absorção na região do infravermelho (a). Espectros de absorção na região do infravermelho por transformada de Fourier do grafite e GO utilizados neste trabalho (b).



Fonte: elaborado pelo autor, 2024.

Como mencionado, a diferença na polaridade das extremidades da ligação é fundamental para que o sinal seja originado. Como exemplo, é possível verificar que a banda referente a vibrações da ligação C=C no grafite utilizado neste trabalho possui uma intensidade quase nula (Fig. 7b). Isso decorre da inexistência da diferença no momento de dipolo nas vibrações da ligação. Esta banda é identificada, ainda que de forma ínfima, é que o grafite possui limites de borda que naturalmente possuem defeitos estruturais, fazendo com que o ambiente químico gere discretamente o sinal da ligação. O GO preparado do grafite para este trabalho apresenta sinais mais proeminentes no espectro, indicando a presença de diferentes vibrações de ligações com distintas características. Para a oxidação do grafite, o GO produzido apresenta vibrações dos seguintes grupos funcionais: epóxi (1040 cm^{-1}), éter (1166 e 1408 cm^{-1}), hidroxila (1218 , 1362 e 1618 cm^{-1}) e carbonila/carboxila (1722 cm^{-1}). As bandas largas acima de 3000 cm^{-1} representam vibrações das ligações de moléculas de água de hidratação e intralamelares.[86,87]

Assim como no espectro Raman, os PBA apresentam diferentes bandas características em várias frequências de resposta. Na região $< 800\text{ cm}^{-1}$ da radiação infravermelha distante, algumas bandas de ligações metal-metal estão associadas às ligações dos átomos constituintes do grupo ciano com os centros metálicos da rede. Porém, as bandas acomodadas na região do infravermelho médio ($\approx 2000\text{ cm}^{-1}$), referente à vibração da ligação $\text{C}\equiv\text{N}$, concede maiores informações sobre a composição, pois, assim como no espectro Raman, suas intensidades e posições são sensíveis ao estado de oxidação do íon metálico ao qual o grupo ciano está coordenado. Pela literatura, geralmente três bandas estão presentes e estão relacionadas com $\text{M}^{\text{II}}-\text{CN}-\text{M}^{\text{II}}$ ($\approx 2080\text{ cm}^{-1}$), $\text{M}^{\text{II}}-\text{CN}-\text{M}^{\text{III}}$ ($\approx 2110\text{ cm}^{-1}$) e $\text{M}^{\text{III}}-\text{CN}-\text{M}^{\text{II}}$ ($\approx 2160\text{ cm}^{-1}$). Além delas, bandas associadas a moléculas de água intersticiais também são passíveis de análise pela técnica.[88] Todas essas bandas normalmente coexistem nos MHCF, entretanto, uma discussão mais completa e direcionada aos materiais desenvolvidos neste trabalho será promovida em seus respectivos capítulos.

4 DISPOSITIVOS ELETROQUÍMICOS

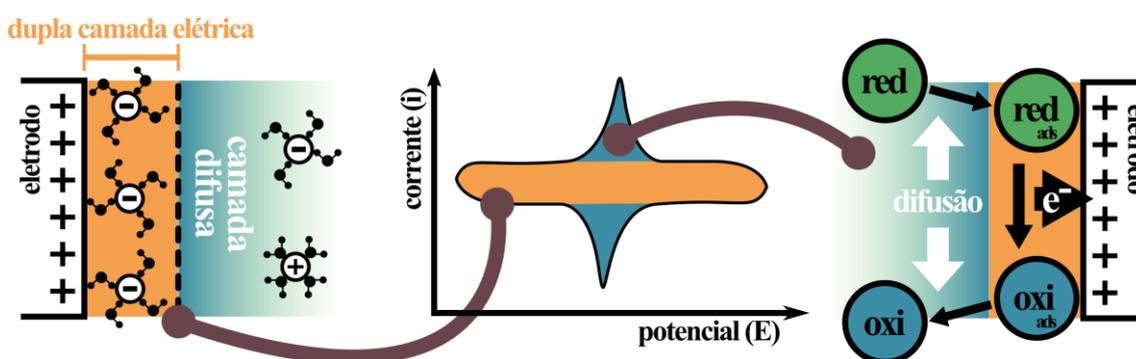
4.1 Técnicas eletroquímicas

A ciência eletroquímica se constitui do estudo das relações existentes entre as energias química e elétrica. Grande parte dos estudos eletroquímicos são realizados em uma solução aquosa eletrolítica utilizando-se de três eletrodos: os eletrodos de trabalho,

auxiliar e referência. Enquanto a corrente elétrica flui entre os dois primeiros, a diferença de potencial elétrico do eletrodo de trabalho é regulada pelo eletrodo de referência, que deve se manter com o potencial fixo durante os experimentos. Os processos químicos que ocorrem nesse sistema são estimulados a partir de equipamentos conhecidos como potenciostatos, que têm como função controlar o potencial, ou galvanostatos, que atua regendo a corrente elétrica. A modulação desses parâmetros pode ser feita de formas estática ou dinâmica, que basicamente diferem dois modos de programação das técnicas eletroquímicas.[89]

O sinal de corrente elétrica observada a partir do estímulo do potencial elétrico sobre uma célula eletrolítica a origina e decorre em dois processos: a migração e a difusão. A primeira descreve o processo de transferência de massa gerado pela diferença de potencial entre o eletrodo e a interface formada, enquanto a segunda descreve processos de transferência de massa advindos do gradiente de concentração de espécies reativas na interface eletrodo-solução (Fig. 8). O eletrodo polarizado atrai espécies de carga oposta, formando uma dupla camada elétrica controlada por processos de superfície no material que remete ao capacitor física e, por isso, gera uma corrente denominada capacitiva. A corrente faradaica descreve processos que dependem de um gradiente de concentração. Em outras palavras, a diferença de concentração da espécie eletroativa entre a interface eletrodo-solução e o meio da solução. O consumo/formação de espécies eletroativas devido à transferência eletrônica promove a difusão a partir da escassez contínua do “reagente”, criando respostas na forma de pico em uma voltametria cíclica, assim como também observado na Fig. 8.

Figura 8 – Esquema simplificado dos processos de geração dos dois tipos de corrente elétrica derivados da voltametria cíclica.



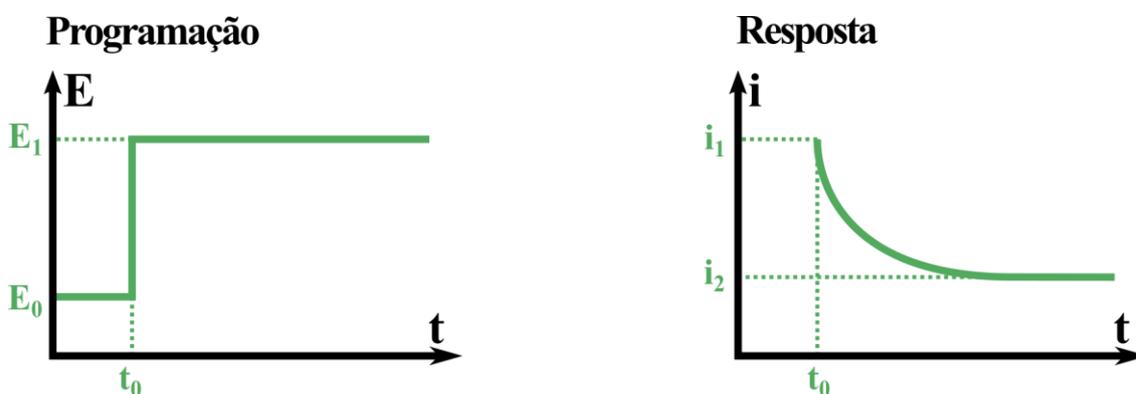
Fonte: elaborado pelo autor, 2024.

As técnicas eletroquímicas permitem medidas analíticas qualitativas e quantitativas com alta precisão e confiabilidade. Também pode utilizar-se delas para produção de materiais com propriedades bem definidas, orientadas a aplicações específicas. Dessa forma, pretende-se apresentar as principais técnicas eletroquímicas utilizadas neste trabalho, uma vez que ele se baseia completamente nelas desde a preparação dos nanocompósitos até suas devidas aplicações.

4.1.1 Amperometria/potenciometria

A amperometria (AMP) é uma técnica potenciostática e a potenciometria (POT), galvanostática. Isso quer dizer que as fontes de impulso, o potencial para a primeira e a corrente para a segunda, são constantes ao longo do tempo. O sinal-resposta da amperometria consiste na corrente elétrica gerada a partir de um potencial fixo (Fig. 9), assim como a potenciometria tem como resposta a diferença de potencial causada pela aplicação de corrente elétrica. Vale ressaltar que ainda há a coulometria, que se refere à leitura da carga elétrica gerada a partir de um estímulo potenciostático ou galvanostático. As técnicas estáticas são amplamente empregadas na fabricação de materiais carbonáceos, poliméricos e metálicos, além de serem bastante úteis na determinação quantitativa de espécies eletroquimicamente ativas. Essas técnicas também são empregadas em análises de estabilidade e integridade de materiais, testes de carga e descarga de dispositivos armazenadores de energia e estudos cinéticos de reações eletroquímicas, se mostrando bastante versáteis e essenciais para estudos de processos eletroquímicos.[89]

Figura 9 – Programação e respostas da técnica eletroquímica estática de amperometria.

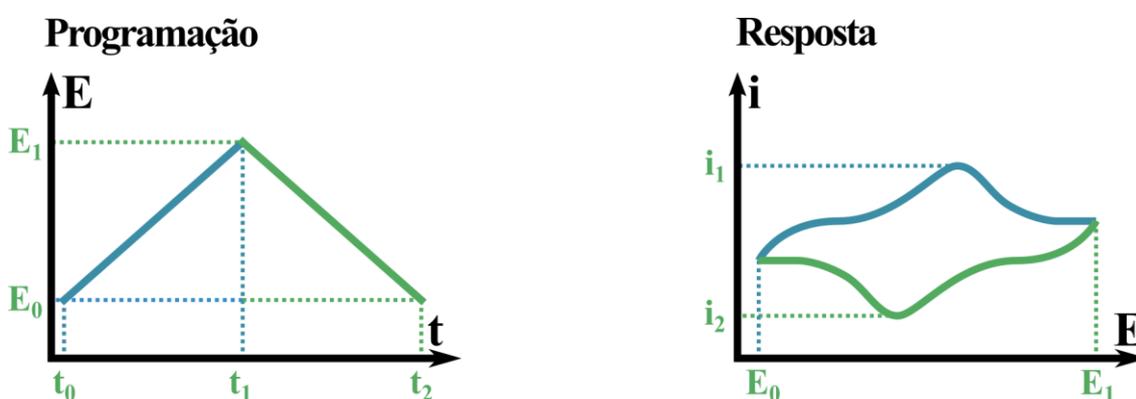


Fonte: elaborado pelo autor, 2024.

4.1.2 Voltametrias linear e cíclica

A voltametria, diferentemente das técnicas anteriores, se baseia na obtenção de corrente elétrica através da variação de magnitudes de potencial ao longo do tempo, dessa forma sendo considerada uma técnica dinâmica. Enquanto a variação de um valor de potencial inicial até um final descreve a programação da voltametria de varredura linear (LSV), esse trajeto seguido da varredura no sentido inverso descreve a da voltametria cíclica (CV) conforme ilustrado na Fig. 10. A taxa com a qual o potencial é variado com o tempo é conhecida como velocidade de varredura, e permite o estudo cinético de reações eletroquímicas, proporcionando parâmetros essenciais para revelar aspectos mecanísticos dessas reações. Diferentemente das técnicas estáticas, que possuem uma maior significância em análises quantitativas, as voltametrias se mostram mais interessantes quanto a aspectos qualitativos. A resposta mostra correntes nas formas capacitiva e faradaica que revelam as características eletroquímicas tanto do material do eletrodo, quanto da composição de espécies eletroativas em solução, e permitem análises minuciosas sobre processos heterogêneos que ocorrem na interface eletrodo-solução.[89]

Figura 10 – Programação e respostas da técnica eletroquímica dinâmica de voltametria cíclica.



Fonte: elaborado pelo autor, 2024.

Apesar da característica qualitativa da resposta das voltametrias, ela também pode ser utilizada como um método quantitativo. Devido a presença da corrente capacitiva, as contribuições da corrente derivada de reações, a faradaica, pode ser suprimida, o que pode interferir na leitura dessa corrente resultante. Algumas diferentes programações são capazes de minimizar a corrente capacitiva. Alguns exemplos são as voltametrias de pulso diferencial e de onda quadrada, que atingem maior sensibilidade

quando comparadas àquelas obtidas pela LSV ou CV. Essas técnicas também são de grande relevância em testes analíticos quantitativos preliminares. Além desses dois aspectos e sua utilidade em estudos eletrocinéticos, as voltametrias ainda podem ser empregadas na preparação de materiais e testes de ciclabilidade (estabilidade/integridade). As voltametrias, assim como as técnicas estáticas, geram resultados que englobam importantes informações sobre materiais e seus comportamentos eletroquímicos, mostrando que essas técnicas se apresentam como versáteis e essenciais ferramentas no desenvolvimento de novos materiais e tecnologias.

4.1.3 Espectroscopia de impedância eletroquímica

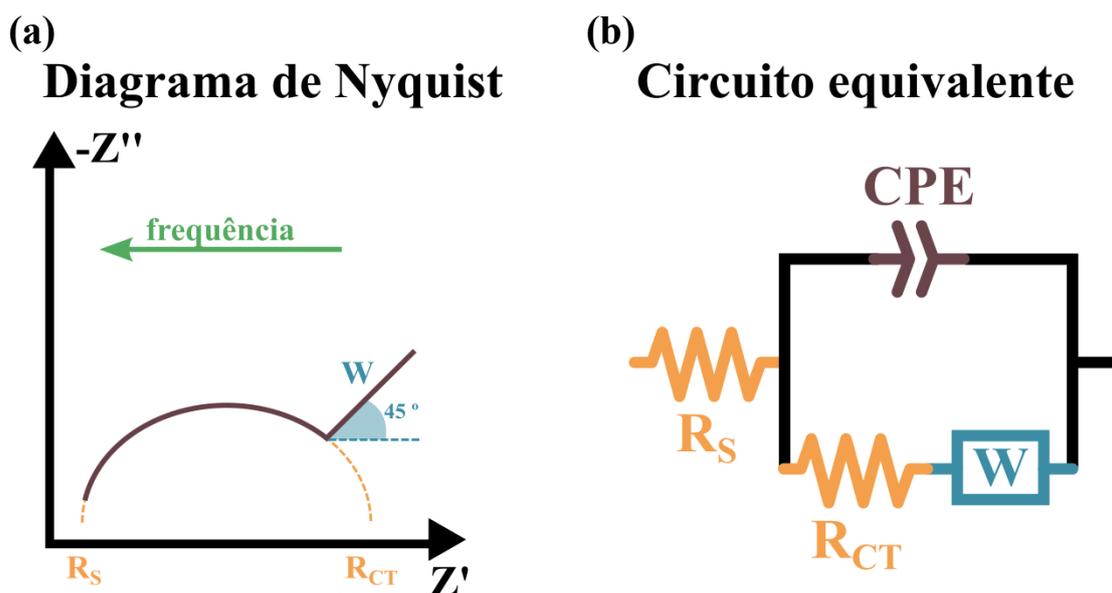
A espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) é uma técnica em que se adquire sinais advindos das proporcionalidades entre potencial aplicado e corrente gerada (ou vice-versa) que são convertidos em representações matemáticas complexas que os associam a diferentes componentes de um circuito elétrico. Diferentemente das técnicas eletroquímicas previamente abordadas, uma resposta da EIS é obtido através do estímulo de um sinal alternado (corrente ou potencial). Nessa condição, a impedância deriva da capacidade de um sistema ao fluxo de corrente, algo análogo à função clássica de um resistor elétrico. Os sinais da impedância total são obtidos através da aplicação de um sinal alternado em uma faixa de frequências de alta a baixa magnitudes. Dessa forma, as respostas observadas dos sinais gerados por diferentes frequências na EIS podem ser associadas a componentes constituintes de circuitos elétricos. Quando aplicado à eletroquímica, outros elementos são incluídos para abranger a análise de processos na interface eletrodo/solução, proporcionando informações valiosas sobre os fenômenos que ocorrem naquele limiar.

Grande parte da literatura científica que utiliza essa técnica como ferramenta demonstra os resultados na forma do diagrama de Nyquist. Neste diagrama, diferentes regiões de frequência sugerem a influência de algum componente do sistema. O adequado ajuste do circuito frente a esses diagramas é capaz até de quantificar essa influência desses componentes. A representação genérica de um diagrama de Nyquist de um processo interfacial com contribuição faradaica destacada pode ser observada na Fig. 11. O eixo horizontal está associado à impedância real (Z') associada ao componente resistivo, enquanto o vertical representa a impedância imaginária ($-Z''$), que está relacionada ao componente capacitivo. O semicírculo presente no diagrama revela uma interface e sua extrapolação no sentido de altas frequências indica o valor da resistência da solução (R_s)

enquanto para a direção de mais baixas frequências apresenta o valor da resistência à transferência de carga (R_{CT}).

O elemento de fase constante (CPE) representa a analogia ao componente capacitivo, sendo descrito com base em um capacitor de duas placas. Porém, imperfeições e defeitos na superfície do material participante do processo desviam seu comportamento de um capacitor físico ideal. Esse componente aqui demonstrado está associado à capacitância derivada da formação da dupla camada elétrica, um fenômeno eletrostático que simula o comportamento de um capacitor clássico, porém com ajustes que o desviam da idealidade. Por fim, apresenta-se o componente da impedância de Warburg (W), que está relacionado ao processo difusional. A Fig. 11 também apresenta o circuito equivalente que se adequaria ao diagrama Nyquist representado.[90]

Figura 11 – Representação genérica de um diagrama de Nyquist de um processo interfacial com transferência de carga e seu respectivo circuito equivalente.



Fonte: elaborado pelo autor, 2024.

4.2 Sensores eletroquímicos

Um eletrodo de trabalho num sistema eletroquímico pode atuar como detector para a aquisição analítica de um sinal que é gerado a partir da sua atuação como mediador de uma reação química estimulada eletricamente. Geralmente, o aumento ou supressão da intensidade de corrente gerada pela reação é o indicador avaliado para a eficácia de um sensor eletroquímico. Além disso, considerando um processo faradaico, a aquisição de um pico (em uma CV, por exemplo) com o menor potencial possível para promover a

reação que o origina é um fator a ser considerado, uma vez que se dispõe de menos energia para adquirir um sinal. Essa capacidade de mediar a reação de modo catalítico favorece também a detecção seletiva de um sinal frente a sinais de espécies adicionais presentes no meio eletrolítico. Apesar da atividade catalítica ser essencial, não é o único fator a contribuir com a análise das reações eletroquímicas que envolvem a espécie de interesse, ou seja, outros fatores associados à essas reações são importantes quando se deseja adquirir um maior sinal em função de uma menor quantidade de espécies de interesse (analitos).[91]

O sistema eletroquímico mais utilizado para sensoriamento de moléculas eletroativas compõe-se de três eletrodos e um eletrólito de concentração pelo menos 100 vezes maior que a concentração do analito. Isso amplia do gradiente de concentração que contribui para o processo difusional e minimiza a contribuição da corrente capacitiva. A busca pelo potencial responsável pela reação eletroquímica do analito pode ser executada por alguma técnica dinâmica, como LSV ou CV. Esse potencial se relaciona com a concentração da espécie através da equação de Nernst demonstrada na Eq. 1 para processos reversíveis, onde E , E^0 , R , T , n , F e Q são, respectivamente, o potencial de reação, o potencial de reação em condições padrão (1,0 atm para gases e 1,0 mol L⁻¹ para soluções), constante dos gases (8,314 J K⁻¹ mol⁻¹), temperatura (298 K, neste trabalho), quantidade de elétrons envolvidos, constante de Faraday (96485 C) e quociente de reação. Denota-se, também, que o comportamento do potencial pode ser afetado por fatores cinéticos. Dessa forma, esses processos se classificam em três tipos de acordo com a capacidade de transferência de carga e massa.

$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln Q \quad \text{Equação 1}$$

Um processo é reversível quando as taxas de transferência eletrônica das espécies oxidadas e reduzidas possuem mesma magnitudes e atingem, numa CV, uma diferença entre seus potenciais de pico (ΔE_p) de 57 mV. Um comportamento *quasi*-reversível condiz a um processo em que $\Delta E_p > 57$ mV, uma vez que as taxas de oxirredução não são as mesmas devido às cinéticas de reação. A característica irreversível, por fim, advém de um processo unilateral onde a espécie apenas oxida ou reduz. As caracterizações desses processos podem ser adquiridas através de CV sob diferentes taxas de varredura (v). As equações de Randles-Ševčík, derivadas da lei da difusão de Fick, demonstram o comportamento diretamente proporcional da corrente de pico (i_p) em

função da raiz quadrada da velocidade de varredura ($v^{1/2}$) para os processos reversível (Eq. 2) e irreversível (Eq. 3):[92]

$$i_p = (2,69 \times 10^5) n^{\frac{3}{2}} A D^{\frac{1}{2}} v^{\frac{1}{2}} C \quad \text{Equação 2}$$

$$i_p = (2,99 \times 10^5) n[(1 - \alpha)n']^{\frac{1}{2}} A D^{\frac{1}{2}} v^{\frac{1}{2}} C \quad \text{Equação 3}$$

Os outros termos envolvidos nas equações são a área superficial (A), o coeficiente de difusão (D), a concentração da espécie eletroativa (C), o coeficiente de transferência de carga (α), o número de elétrons envolvidos (n) e o número de elétrons transferidos previamente a etapa determinante da reação (n'). Para uma reação energeticamente favorável, o coeficiente de transferência de carga é 0,5 e o desvio dessa idealidade decorre de distúrbios cinéticos das reações. O valor de α é estimado através da relação de E versus o logaritmo de i_p na região onde o pico da reação começa a evoluir corrente elétrica (região de sobrepotencial - η) e pode ser obtido através da operação da Eq. 4. O comportamento não é descrito para os processos *quasi*-reversíveis pois a corrente gerada desses processos não segue um perfil linear frente à variação $v^{1/2}$, o que será discutido mais detalhadamente adiante.[93] A eficácia cinética da reação eletroquímica pode ser estimada através da constante de transferência eletrônica heterogênea (k^0) a partir dos métodos de Nicholson e Lavagnini para processos reversíveis (Eq. 5) e de Gileadi (Eq. 6) para *quasi*-reversíveis e irreversíveis,[92] onde v_c representa a velocidade de varredura crítica onde o E_p deixa de ser linear versus $v^{1/2}$ e passa a ser linear versus v . Esse valor é facilmente visualizado a partir do gráfico de $\log v$ vs. E_p .

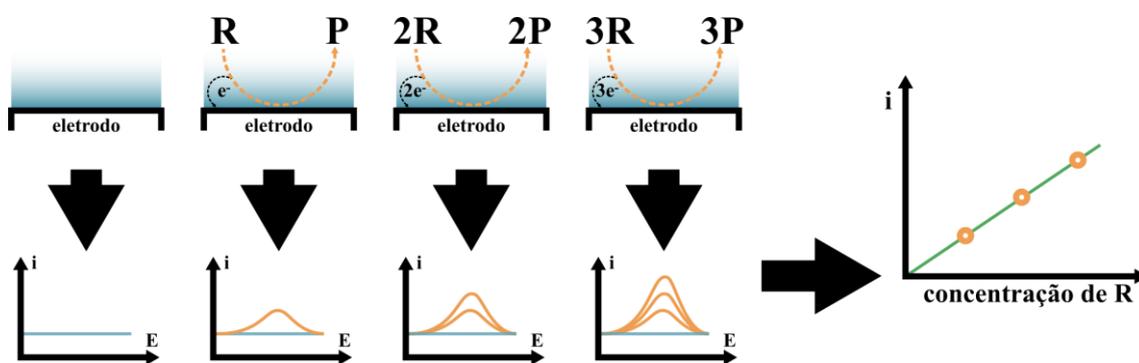
$$\eta = \frac{2,303 R T}{\alpha F} \log i_p \quad \text{Equação 4}$$

$$k^0 = \Psi \sqrt{\frac{\pi D n v F}{R T}}, \text{ sendo } \Psi = \frac{-0,6288 + 0,0021(n \Delta E_p)}{1 - 0,017(n \Delta E_p)} \quad \text{Equação 5}$$

$$\log k^0 = -0,48\alpha + 0,52 + \log \sqrt{\frac{n F \alpha v_c D}{2,303 R T}} \quad \text{Equação 6}$$

Percebe-se que, de acordo com as equações de Randles-Ševčík, a i_p é também diretamente proporcional à C da espécie eletroativa. Assim, controlando-se os outros parâmetros, pode-se avaliar a eficácia do material em converter aquela quantidade de analito em sinal elétrico (Fig. 12). Mesmo tornando constantes alguns parâmetros, como A , v , e naturalmente n , observa-se que D e α são fatores que podem claramente influenciar na sensibilidade da detecção. Esses fatores podem variar pois não estão intrinsecamente relacionados ao analito, mas sim também à natureza do material detector que influencia no processo difusional.[36] Entretanto, a difusão não é o único tipo de processo que afeta o valor de corrente. Um processo de adsorção na superfície do eletrodo também agrega intensidade de corrente gerada, apesar de esse comportamento poder contaminar o detector, levando a uma queda de eficácia. Esse comportamento é detectado a partir da linear relação entre o i_p e a v e observa-se, pela equação de Laviron (Eq. 7), que essa corrente aumenta conforme aumenta-se o número de espécies imobilizadas na superfície (Γ).[94]

Figura 12 – Esquema simplificado do funcionamento de um sensor eletroquímico onde a corrente elétrica gerada da reação é proporcional à concentração dos reagentes (R).



Fonte: elaborado pelo autor, 2024.

$$i_p = \left(\frac{n^2 F^2}{4 R T} \right) v A \Gamma \quad \text{Equação 7}$$

A corrente resultantes das contribuições de processos difusionais e adsorptivos são importantes para o entendimento da reação eletroquímica. Para isso, traça-se a relação da corrente *versus* a velocidade de varredura operadas por logaritmos. Um coeficiente linear resultante próximo a 0,5 indica um comportamento puramente difusional enquanto próximo a 1,0 sugere um comportamento puramente superficial. Valores intermediários

podem indicar a predominância de um processo sobre o outro. Mostra-se, então, a potencialidade da técnica de CV na elucidação dos processos eletroquímicos interfaciais.

A técnica de AMP permite a extração de informações adicionais para o entendimento das reações. A variação linear da corrente gerada em função do inverso da raiz quadrada do tempo por diferentes concentrações do analito proporciona a estimativa do coeficiente de difusão daquela espécie em determinada condição e é descrita pela equação de Cottrell (Eq. 8). Além de parâmetros cinéticos, a AMP permite a avaliação da capacidade catalítica do mediador da reação para determinados analitos. Esse fator (k_{cat}) pode ser extraído da equação de Galus a partir da aquisição da corrente na ausência (i_L) e na presença (i_C) da espécie eletroativa, conforme Eq. 9.

$$i = n F A D^{\frac{1}{2}} C \pi^{-\frac{1}{2}} t^{-\frac{1}{2}} \quad \text{Equação 8}$$

$$\frac{i_C}{i_L} = k_{cat} C \pi^{\frac{1}{2}} t^{\frac{1}{2}} \quad \text{Equação 9}$$

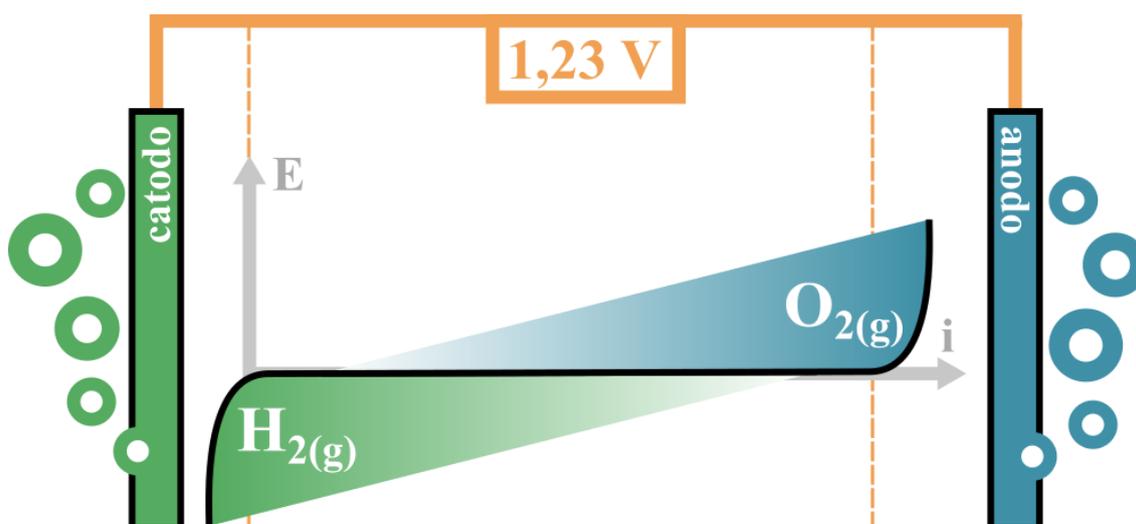
Além de todos esses parâmetros serem essenciais de se compreender e avaliar a eficácia de um sensor eletroquímico, os parâmetros analíticos são os quesitos decisores de seu desempenho. Além das já mencionadas sensibilidade e seletividade, outros fatores são necessários ao viabilizar um sensor analítico, como faixa linear, limite de detecção (LOD) e limite de quantificação (LOQ). A capacidade de se detectar repetitivamente o analito de mesma concentração com o mesmo sinal (repetibilidade), a capacidade de diferentes eletrodos reproduzirem o mesmo sinal para a mesma concentração (reprodutibilidade) e a capacidade de reter o mesmo sinal para a mesma concentração utilizando o mesmo eletrodo em dias seguidos (estabilidade) são fundamentais na avaliação da robustez do material detector. Além disso, a determinação do analito em amostras comerciais utilizando o método proposto e sua comparação com outra técnica analítica é uma forma de atestar a confiabilidade do método. Esses parâmetros garantem a validação do método proposto e são fundamentais para o desenvolvimento de sensores eletroquímicos.[95,96] O monitoramento de diversas moléculas é fundamental para o controle sanitário, sendo necessário em diversos setores sociais.

4.3 Eletrolisadores de água

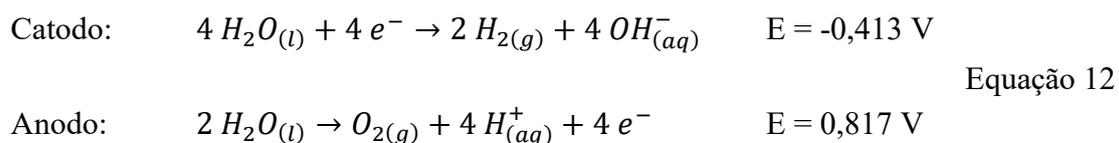
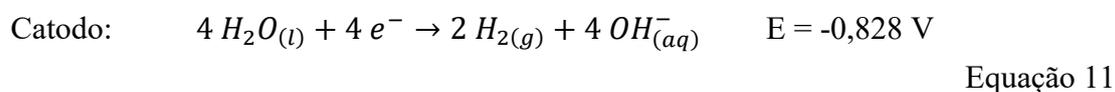
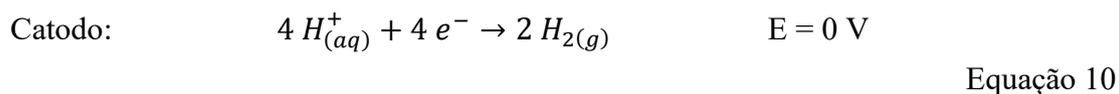
A eletrólise da água ocorre a partir da aplicação de uma diferença de potencial entre dois eletrodos que seja suficiente para estimular a quebra das moléculas de água em

gás hidrogênio e gás oxigênio. Essa reação é de alto interesse socioeconômico, uma vez que o gás H_2 vem se mostrando cada vez mais apropriado como candidato a uma fonte de energia limpa num período de transição energética de escala global. A diferença de potencial requerida para evoluir $H_{2(g)}$ no catodo e $O_{2(g)}$ no anodo é equivalente a 1,23 V (*versus* eletrodo padrão de hidrogênio – RHE) num sistema eletroquímico (Fig. 13), e as equações químicas em meios ácido, alcalino e neutro são demonstradas nas Eq. 10, 11 e 12, respectivamente.[97]

Figura 13 – Esquema simplificado do ideal funcionamento de um eletrolisador de água.



Fonte: elaborado pelo autor, 2024.



Eletrolisadores de água disponíveis no mercado utilizam de 1,8 a 2,0 V para promover a reação de OER. Dessa forma, percebe-se que a escalada sobre a barreira de 1,23 V é mais alta do que parece. Esse potencial adicional à magnitude de 1,23 V que se deve ultrapassar decorre de limitações cinéticas dos promotores da reação e é conhecido como sobrepotencial (η), e sua magnitude normalmente é convencionada a um certo valor de corrente. Este é o mesmo parâmetro abordado na equação de Tafel (Eq. 4) do tópico anterior, e quanto mais próximo esse valor é de 0 V, menos energia se gasta para estimular as reações de eletrólise da água. Outro parâmetro para avaliar a eficiência das reações é justamente o valor da inclinação da reta derivada da relação linear entre η e o logaritmo da corrente gerada em razão de sua área – a densidade de corrente (j). Esse coeficiente angular fornece informações sobre a taxa de evolução da reação e permite a sugestão do mecanismo eletroquímico percorrido. A aquisição dos parâmetros abordados pode ser facilmente obtida de uma curva de polarização dinâmica, como a LSV e podem ter resultados complementares extraídas de EIS.

A eficiência catalítica é um fator intrínseco às características do material e a literatura dispõe de um modo para estimar a área superficial eletroativa (ECSA) para verificar a influência desse fator sobre a capacidade de estimular as reações de eletrólise da água. Esse parâmetro é calculado a partir da variação da diferença entre as densidades de corrente capacitiva anódica (j_a) e catódica (j_c) em função da v , onde obtém-se a capacitância do material (C_{dl}), que então é dividido pela capacitância de uma superfície lisa (C_s). Tanto o cálculo de C_{dl} quanto o de ECSA foram realizados a partir das Eq. 13 e 14, respectivamente. A frequência de *turn-over* (TOF) também se apresenta como um parâmetro a se avaliar e descreve a velocidade da reação ocorre sob certo potencial. Esse parâmetro é calculado pela Eq. 15, onde N_a são o número de Avogadro ($6,02 \times 10^{23}$), i a corrente em determinado potencial, n o número de elétrons envolvidos, F a constante de Faraday (96485 C) e Γ a quantidade de sítios eletroativos, que é estimado a partir da área do pico do eletrocatalisador, conforme Eq. 16.[97,98]

$$C_{dl} = \frac{(j_a - j_c)}{2} \quad \text{Equação 13}$$

$$ECSA = \frac{C_{dl}}{C_s} \quad \text{Equação 14}$$

$$TOF = \frac{N_a i}{n F \Gamma} \quad \text{Equação 15}$$

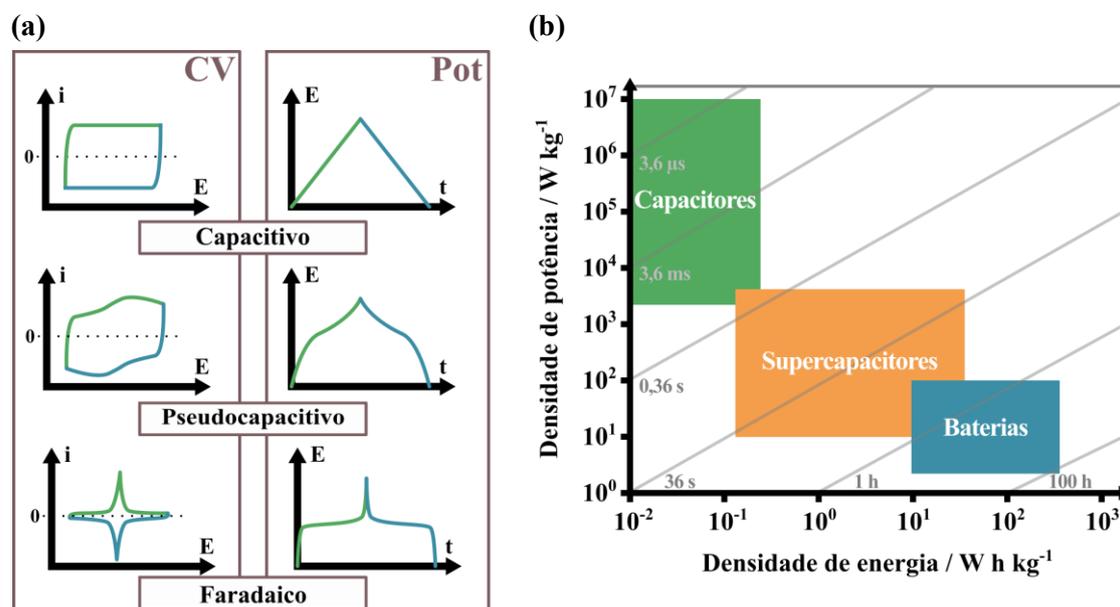
$$\Gamma = \frac{\int i dV}{(1,602 \times 10^{-19}) v} \quad \text{Equação 16}$$

Entretanto, não somente de eficiência um eletrocatalisador deve se basear. Para atingir uma satisfatória eficácia, o material deve ser capaz de promover a quebra das moléculas de água à uma taxa fixa durante um período considerável. Dessa forma, é essencial que se exerça o estudo da reação no material por técnicas eletroquímicas estáticas ou dinâmicas a fim de avaliar sua estabilidade. Além deste parâmetro, juntamente com a eficácia, o custo envolvido em uma reação de eletrólise da água deve ser considerado, uma vez que os materiais do estado-da-arte para tal função são geralmente dispendiosos. Porém, materiais que atingem certo equilíbrio entre esses três fatores devem ser propostos a fim de disponibilizar novas tecnologias a um setor socioeconômico estratégico mundial.[97] Uma discussão mais detalhada sobre a controversa indústria energética será introduzida em capítulo próprio acompanhado da proposição de um novo material componente de conversores de energia.

4.4 Armazenadores de energia

Dispositivos eletroquímicos podem acumular e liberar carga elétrica de duas formas: através da transferência efetiva de elétrons e através da formação da dupla camada elétrica na interface do eletrodo/eletrólito. Entretanto, esses dois processos geram corrente elétrica estimulados por diferentes fenômenos de transferência de massa. A corrente capacitiva é derivada do acúmulo de íons de carga oposta a um eletrodo polarizado e é resultado do processo de migração. Diferentemente, a corrente faradaica advém de processos de transferência eletrônica, como um processo de oxirredução na interface dependente da difusão das espécies, por exemplo. Essas duas formas de armazenar carga é o que difere os dois principais tipos de dispositivos: baterias e capacitores. É importante frisar a existência de um terceiro tipo, que intermedia as outras duas classes, pois envolve a mistura dos processos tanto faradaico, quanto capacitivo.[99] Esse tipo é conhecido como pseudocapacitor e agrega também a classe dos supercapacitores. Um exemplo do que se observa desses tipos de dispositivos tanto na CV quanto na POT estão apresentadas na Fig. 14a.

Figura 14 – Representação do CV e do GCD (perfeito por POT) dos três tipos de dispositivos discutidos (a). Diagrama de Ragone simplificado (b).



Fonte: adaptados de Gogotsi e Penner, 2018 (a)[100] e de Schoetz *et al*, 2022 (b).[101]

Além do tipo de processo ser uma das principais diferenças entre os dispositivos, eles também se diferem nas distintas densidades de energia e potência. Enquanto as baterias apresentam alta densidade de energia, os capacitores apresentam alta densidade de potência, que condiz com a capacidade de descarregar dentro de um curtíssimo período. Por consequência, os supercapacitores são aqueles que possuem densidades de energia e potência intermediárias. Essas classificações se inserem no diagrama de Ragone, que organiza os dispositivos de acordo com suas energias e potências e um exemplo simplificado pode ser observado na Fig. 14b.[100] Para encontrar os valores de densidade de energia e potência, antes de tudo, deve-se estimar as capacidades específicas dos materiais, ou seja, a quantidade de carga que o material é capaz de descarregar em função de sua massa. Testes de carga e descarga galvanostáticas (GCD) são a melhor forma de se avaliar a capacidade específica de baterias, pseudocapacitores e capacitores, que no caso dos dois últimos, é denominado capacitância específica. As Eq. 17 e 18 calculam a capacidade (C'_s em mA h g⁻¹) e capacitância (C_s em F g⁻¹) específicas, respectivamente, sendo i a corrente aplicada, t o tempo de descarga, m a massa ativa do material e ΔV a faixa de potencial de trabalho.[101]

$$C'_s = \frac{i t}{m} \quad \text{Equação 17}$$

$$C_s = \frac{i t}{m \Delta V} \quad \text{Equação 18}$$

A capacitância específica pode também ser estimada através da CV a partir da integração da área do voltamograma (Eq. 19),[102] algo que se mostra interessante como teste preliminar, uma vez que não se conhece o perfil eletroquímico da interface. Uma forma de avaliar as contribuições capacitivas e faradaicas num perfil de CV é verificar a linearidade da corrente resultante frente a v ou $v^{1/2}$ em vários valores de potencial. Como abordado no tópico introdutório de sensores, processos faradaicos variam linearmente frente a $v^{1/2}$ e capacitivos frente a v . Dessa forma, o método de Dunn remete a um meio de verificar a contribuição desses processos ao longo de uma faixa de potencial. Coleta-se, então, a corrente resultante em cada valor de potencial e calculam-se as contribuições a partir da Eq. 20.[101] Dessa forma, traça-se um gráfico de $i/v^{1/2}$ versus $v^{1/2}$, encontrando-se os coeficientes angular (q_1) e linear (q_2) que remetem às magnitudes de intensidade de corrente gerada por processos (pseudo)capacitivos e faradaicos, respectivamente.

$$C_s = \frac{1}{2 m v \Delta V} \int_{V_0}^{V_1} i(V) dV \quad \text{Equação 19}$$

$$i = q_1 v + q_2 v^{1/2} \quad \text{Equação 20}$$

A EIS também é uma ferramenta essencial no estudo desses dispositivos. A técnica é capaz de projetar um comportamento eletroquímico interfacial em um circuito elétrico equivalente, que proporciona informações valiosas sobre as funcionalidades dos componentes que o compõem.[101] Além disso, a avaliação de C_s e C'_s devem ser realizadas sob diferentes valores de densidade de corrente a fim de quantificar o comportamento da descarga para diferentes magnitudes de carregamento. Deve-se, também, considerar examinar a habilidade dos componentes dos dispositivos de suportar sucessivos ciclos de carga e descarga, a fim de verificar suas estabilidade e integridade. Analisa-se, por esse teste, a capacidade de retenção (CR), que verifica a capacidade de

um processo de descarga em função de um anterior, e a eficiência coulômbica (CE), que quantifica a perda de capacidade da descarga ($C_{s(d\ n)}$) em função da capacidade de sua própria carga ($C_{s(c\ n)}$).[103] As equações para a obtenção de CR e CE estão explicitadas pelas Eq. 21 e 22.

$$CR = \frac{C_{s(d\ n+1)}}{C_{s(d\ n)}} \quad \text{Equação 21}$$

$$CE = \frac{C_{s(d\ n)}}{C_{s(c\ n)}} \quad \text{Equação 22}$$

Por fim, dedicando-se a adequar novos materiais nas classes dos dispositivos armazenadores de energia do diagrama de Ragone, deve-se avaliar suas densidades de energia (E) e potência (P) a partir das Eq. 23 e 24, respectivamente. Esses parâmetros podem ser extraídos por testes de três e dois eletrodos, a fim de verificar as magnitudes de E e P dos componentes separadamente e como uma dispositivos funcionais, respectivamente.[104] Os quesitos para avaliação de eficiência e integridade de componentes de dispositivos armazenadores de energia está posto e cabe à comunidade científica continuar a agregar esforços para desenvolver sistemas que sejam menos danosos ao ser humano e ao meio ambiente, retendo ainda altas capacidades de prover de energia de baixo custo-benefício. A problemática dos dispositivos atuais e perspectivas serão abordadas em capítulo próprio, juntamente com a proposição de um novo material.

$$E = \frac{0,5 C_s V^2}{3,6} \quad \text{Equação 23}$$

$$P = \frac{E 3600}{t} \quad \text{Equação 24}$$

5 OBJETIVOS

5.1 Gerais

Desenvolver eletroquimicamente nanocompósitos baseados em bMHCF e rGO, fundamentados por avaliações físico-químicas e analítico-estatísticas, e propor suas aplicações nos campos de sensoriamento, catálise e armazenamento de energia.

5.2 Específicos

- Apresentar uma via de produção exclusivamente eletroquímica de nanocompósitos rGO/bMHCF formados de cobalto-níquel, cobre-prata e prata-cobalto através de duas etapas por CV;
- Demonstrar a importância do uso de um planejamento fatorial 2^2 na obtenção otimizada dos materiais considerando as suas respectivas aplicações propostas, utilizando parâmetros específicos como respostas e esclarecer a influência das variáveis estudadas sobre elas;
- Identificar a composição e estrutura dos materiais nanocompósitos, bem como dos análogos contendo apenas um dos metais, e dos componentes nanocompósitos bimetálicos – rGO e bMHCF – separadamente. Evidenciar por meio de técnicas físico-químicas como espectroscopia de raios X por dispersão em energia (EDS), espectroscopia Raman e espectroscopia de absorção na região do infravermelho por transformada de Fourier (FTIR). Utilizar a microscopia eletrônica de varredura (MEV) para constatar características morfológicas dos materiais de interesse como formas, regularidade e distribuição dos componentes na matriz da composição.
- Propor aplicações no campo da eletroquímica para três nanocompósitos constituídos de diferentes combinações de metais. São elas:
 - i. rGO/AgCuHCF: sensor eletroquímico de nicotina;
 - ii. rGO/CoNiHCF: precursor de catalisador para reação da evolução de oxigênio;
 - iii. rGO/CoAgHCF: componente de dispositivos para supercapacitores.Além disso, objetiva-se correlacionar os resultados obtidos das caracterizações com as respostas adquiridas em suas aplicações, a fim de compreender mais a fundo a atuação dos componentes dos nanocompósitos frente aos comportamentos observados.

6 PARTE EXPERIMENTAL

6.1 Reagentes e soluções

As soluções e dispersões empregadas neste trabalho foram preparadas com água deionizada ($R \geq 18 \text{ M}\Omega \text{ cm}$) na presença de oxigênio e à temperatura ambiente. A Tabela 1 apresenta os reagentes que foram utilizadas sem processo de purificação, além de suas fórmulas, teores de pureza e origens.

Tabela 1 – Lista de reagentes utilizados neste trabalho.

Reagente	Fórmula	Pureza	Origem (País)
Grafite (+200 mesh)	C_n	$\geq 99\%$	Sigma-Aldrich (EUA)
Nitrato de sódio	$NaNO_3$	$\geq 99,5\%$	Merck (Alemanha)
Nitrato de potássio	KNO_3	$\geq 99\%$	Química Moderna (Brasil)
Sulfato de sódio	Na_2SO_4	$\geq 99\%$	Biotec (Brasil)
Ferricianeto de potássio	$K_3[Fe(CN)_6]$	$\geq 98,5\%$	Êxodo Científica (Brasil)
Hidróxido de potássio	KOH	$\geq 85\%$	Synth (Brasil)
Permanganato de potássio	$KMnO_4$	$\geq 99,7\%$	Quimis (Brasil)
Ácido clorídrico	HCl	$\geq 37\%$	Neon (Brasil)
Ácido sulfúrico	H_2SO_4	$\geq 95\%$	Hexis Científica (Brasil)
Ácido nítrico	HNO_3	65%	Synth (Brasil)
Peróxido de hidrogênio	H_2O_2	$\geq 29\%$	Synth (Brasil)
Etanol	CH_3CH_2OH	$\geq 99,5\%$	Êxodo Científica (Brasil)
Metanol	CH_3OH	$\geq 99,5\%$	Vetec (Brasil)
Nitrato de prata	$AgNO_3$	$\geq 99\%$	Sigma-Aldrich (EUA)
Nitrato de cobre(II)	$Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$	$\geq 99\%$	Sigma-Aldrich (EUA)
Nitrato de cobalto(II)	$Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	$\geq 98\%$	Synth (Brasil)
Nitrato de níquel(II)	$Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	$\geq 97\%$	Sigma-Aldrich (EUA)
Nitrato de alumínio	$Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$	$\geq 99,9\%$	Synth (Brasil)
Nitrato de cádmio	$Cd(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$	$\geq 99\%$	Sigma-Aldrich (EUA)
Nitrato de amônio	NH_4NO_3	$\geq 99,5\%$	Química Moderna (Brasil)
Glicose	$C_6H_{12}O_6$	$\geq 99,7\%$	Synth (Brasil)
Nicotina	$C_{10}H_{14}N_2$	$\geq 99\%$	Alfa Aesar (EUA)

Fonte: elaborado pelo autor, 2024.

6.2 Instrumentação

6.2.1 Microscopia eletrônica de varredura

As imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) foram obtidas por um microscópio Vega 3 da Tescan (República Tcheca) sob tensão de 20 kV utilizando um detector de elétrons secundários. O equipamento situa-se no Laboratório de Caracterização de Materiais do Instituto de Química, pertencente à Rede de Laboratórios Multiusuários (RELAM) da Universidade Federal de Uberlândia. As análises e melhoramentos das imagens foram realizadas utilizando ferramentas do *software* ImageJ.

6.2.2 Espectroscopia de raios X por dispersão em energia

Os espectros de raios X por dispersão em energia (EDS) foram adquiridos a partir das imagens extraídas do MEV utilizando o detector de raios X INCA X-Act (Oxford Instruments).

6.2.3 Espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman foi realizada no equipamento LabRAM HR Evolution da HORIBA (Japão) e os espectros foram obtidos a partir da incidência de um laser de íons Ar com potência de 5% e comprimento de onda de 532 nm. O aparelho se localiza no Laboratório de Novos Materiais Isolantes e Semicondutores (LNMIS) do Instituto de Física pertencente a Rede de Laboratórios Multiusuários (RELAM) da Universidade Federal de Uberlândia. Os parâmetros das bandas foram extraídos a partir da deconvolução de cinco bandas na região das bandas D e G: D*, D, D**, G e D', e cinco na região da banda 2D: G', 2D₁, 2D₂, D+D' e D+G. Os parâmetros da banda 2D contou com a soma de 2D₁ e 2D₂ e todas as bandas mencionadas foram adequadas à função Lorentziana.

6.2.4 Espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier

Os espectros de absorção na região do infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) foram adquiridos juntamente com um acessório de reflectância total atenuada (ATR). O espectrofotômetro modelo Frontier MIR/FIR da PerkinElmer (EUA) contendo o acessório ATR da Pike Technologies (EUA) se encontra no Laboratório de Fotoquímica e Ciência dos Materiais (LAFOT) do Instituto de Química da Universidade Federal de Uberlândia.

6.2.5 Medidas eletroquímicas

As preparações dos materiais e os testes eletroquímicos foram executados utilizando um fio de platina, um eletrodo preparado no laboratório de $\text{Ag}_{(s)}/\text{AgCl}_{(s)}/\text{Cl}^-_{(\text{sat.})}$ [105] e um eletrodo de carbono vítreo (GC) de área de $0,0707 \text{ cm}^2$ como eletrodos auxiliar, referência e de trabalho, respectivamente. Os materiais que foram caracterizados pelas técnicas espectroscópicas e microscópica foram preparados sobre um filme condutor de óxido de estanho dopado com flúor (FTO) aderido em vidro, atuando como eletrodo de trabalho.

Os experimentos relativos à redução eletroquímica de espécies de prata foram executados utilizando um eletrodo de pseudo-referência preparado no laboratório de $\text{Ag}_{(s)}/\text{AgCl}_{(s)}/\text{NO}_3^-_{(\text{sat.})}$ para evitar precipitação de AgCl . Esse eletrodo foi calibrado por CV em relação ao $\text{Ag}_{(s)}/\text{AgCl}_{(s)}/\text{Cl}^-_{(\text{sat.})}$ a partir do ponto médio do par redox $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ em uma solução contendo $1,0 \text{ mmol L}^{-1} \text{ K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ e $0,1 \text{ mol L}^{-1} \text{ KNO}_3$ a 50 mV s^{-1} , resultando em uma diferença de $-0,11 \text{ V}$ do eletrodo que contém NO_3^- em relação ao $\text{Ag}_{(s)}/\text{AgCl}_{(s)}/\text{Cl}^-_{(\text{sat.})}$. [106] Todos os resultados eletroquímicos foram ajustados em função de $\text{Ag}_{(s)}/\text{AgCl}_{(s)}/\text{Cl}^-_{(\text{sat.})}$ e foram omitidos do texto corrido até que previamente alertada a mudança.

Os materiais produzidos e testes eletroquímicos foram realizados utilizando diferentes potenciostatos/galvanostatos. Os resultados exibidos no Capítulo 1 dessa tese foram obtidos no potenciostato $\mu\text{Stat 300}$ da DropSens (Espanha) operado pelo *software* DropView 8400 da mesma empresa, enquanto que os resultados dos capítulos subsequentes foram adquiridos no potenciostato/galvanostato Squidstat Solo (Admiral Instruments, EUA) controlado pelo *software* Squidstat User Interface, disponibilizado pela mesma empresa. Análises de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) foram executadas no potenciostato/galvanostato PGSTAT204 da Metrohm (Suíça) com módulo de impedância acoplado operados pelo *software* NOVA 2.1.6 adquirido da mesma companhia.

6.3 Produção do óxido de grafite

O óxido de grafite utilizado neste trabalho foi preparado pelo método de Hummers modificado.[107] Foram adicionados em um béquer $1,0 \text{ g}$ de grafite, $1,0 \text{ g}$ de NaNO_3 e $46,0 \text{ mL}$ de H_2SO_4 concentrado que foram mantidos sob agitação magnética e em banho de gelo por $4,0 \text{ h}$. Em seguida, foram adicionados lentamente $6,0 \text{ g}$ de KMnO_4 e, após misturado, o sistema foi retirado do banho de gelo e novamente mantido sob

agitação por 2,0 h. Após esse período, adicionou-se 92,0 mL de água deionizada gota-a-gota e então o sistema foi submetido a um banho-maria de 95,0 °C por 15,0 min. Após, então, foram adicionados 200,0 mL de água morna (40,0 °C) seguido de 20,0 mL de H₂O₂ (≥ 29%). A suspensão formada foi centrifugada e o precipitado lavado 5 vezes com 100 mL de HCl (10%) e água deionizada em abundância (aproximadamente 1 L). Por fim, o precipitado foi seco em estufa à 50 °C por 36 horas e o sólido gerado foi finamente macerado em almofariz e pistilo. Um fluxograma do procedimento pode ser visualizado na Fig. 15.

Figura 15 – Fluxograma de preparação do GO a partir do grafite.



Fonte: elaborado pelo autor, 2024.

6.4 Planejamento fatorial

O planejamento fatorial utilizado para otimizar a preparação dos materiais buscando suas particulares aplicações foi feito da forma 2², o que quer dizer que foram estudadas duas variáveis em dois níveis discrepantes. Além disso, o erro foi estimado a partir de triplicatas do ponto central, ou seja, em um ponto onde as médias dos níveis dos fatores se encontram. Isso permite uma redução do número de experimentos para sete, uma vez que triplicatas em todos os pontos acarretariam 12 experimentos. Essa estratégia promove uma redução de custos e ainda provê satisfatória confiabilidade do método.

Para todos os experimentos foram estudadas as frações molares dos metais na primeira etapa e o valor de pH da solução de ferricianeto de potássio na segunda. Detalhes sobre as metodologias destas etapas são demonstradas no tópico seguinte. Os níveis das frações molares analisados foram 0,25 (-) e 0,75 (+), retornando 0,5 (0) como seu ponto central. A análise fatorial coloca apenas um dos metais como função e será representada por X_M , onde M representa um dos metais abordados. Já os níveis do valor de pH da solução de ferricianeto de potássio (representada por pH_{HCF}) variou entre 1,0 (-) e 7,0 (+), tendo como ponto central $pH = 4,0$ (0). O esquema experimental geral pode ser observado na Tabela 2.

Os resultados analíticos foram examinados pela representação geométrica dos efeitos, gráfico de Pareto e da equação de ajuste do método, que são suficientes para compreender os efeitos exercidos pelos fatores sobre o resultado adquirido.[108] Essas análises serão feitas de forma separada para cada capítulo deste trabalho, uma vez que cada material obtido fora empregado em distinta aplicação.

Tabela 2 – Representação geral de um planejamento fatorial 2^2 com triplicata no ponto central exemplificado com os fatores empregados neste trabalho.

Fatores	(-1)	(0)	(+1)
X_M	0,25	0,5	0,75
pH_{HCF}	1,0	4,0	7,0

Experimento	X_M	pH_{HCF}	Resposta / u. a.
1	(-1)	(-1)	R1
2	(+1)	(-1)	R2
3	(-1)	(+1)	R3
4	(+1)	(+1)	R4
5	(0)	(0)	R5
6	(0)	(0)	R6
7	(0)	(0)	R7

Fonte: elaborado pelo autor, 2024.

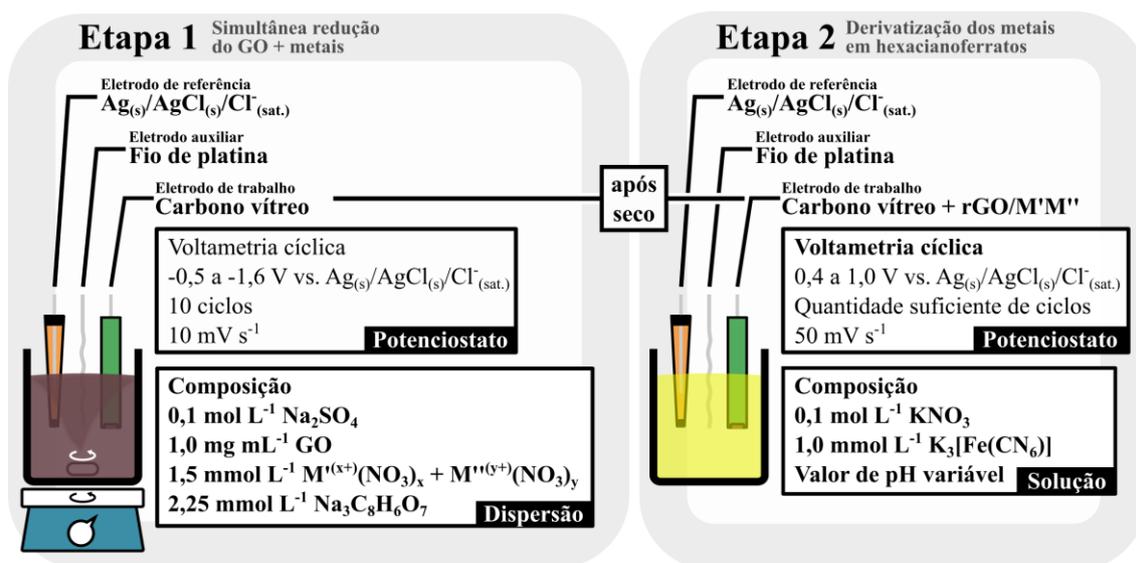
6.5 Preparação dos materiais

Previamente à obtenção dos materiais, o óxido de grafite foi esfoliado em GO numa solução aquosa de $0,1 \text{ mol L}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_4$ sob ultrassom por 30,0 min. Os materiais desenvolvidos neste trabalho foram preparados por CV em duas etapas. A primeira delas

consiste na redução eletroquímica conjunta de GO e íons metálicos das duas espécies estudadas (M' e M''), formando o que se pode denominar de rGO/M_1M_2 . Esse processo ocorre aplicando-se, no sistema de três eletrodos, 10 ciclos a uma velocidade de varredura de 10 mV s^{-1} entre uma faixa de potencial de $-0,5$ a $-1,6 \text{ V vs. Ag}_{(s)}/\text{AgCl}_{(s)}/\text{Cl}^-_{(\text{sat.})}$. A dispersão a qual foi submetida a CV é constituída de $0,1 \text{ mol L}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_4$ como eletrólito-suporte, $1,0 \text{ mg mL}^{-1}$ de GO, $1,5 \text{ mmol L}^{-1}$ de sais de nitrato de $M' + M''$ e $2,25 \text{ mmol L}^{-1}$ de citrato de sódio como agente quelante. É importante detalhar que a soma das concentrações dos sais de nitrato metálico foi limitada a $1,5 \text{ mmol L}^{-1}$, porém suas frações foram estipuladas pelos planejamentos fatoriais. Considera-se o exemplo de um planejamento onde $X_{M'} = 0,75$. Isso quer dizer que $[M'] = 1,125 \text{ mmol L}^{-1}$ e $[M''] = 0,375$, que se invertem numa situação onde $X_{M'} = 0,25$ e são equimolares quando $X_{M'} = 0,5$: $0,75 \text{ mmol L}^{-1} M' + 0,75 \text{ mmol L}^{-1} M''$.

A segunda etapa da produção dos nanocompósitos foi feita após o precursor $rGO/M'M''$ sobre o eletrodo de trabalho ter sido lavado com água destilada e completamente seco à $50,0 \text{ }^\circ\text{C}$ sob uma estufa em ambiente atmosférico. Esses eletrodos modificados são submetidos à CV entre $0,4$ e $1,0 \text{ V vs. Ag}_{(s)}/\text{AgCl}_{(s)}/\text{Cl}^-_{(\text{sat.})}$ à 50 mV s^{-1} . A quantidade de ciclos utilizados foi a suficiente para que a formação do material fosse completa, ou seja, assim que o aumento que indica essa formação se estabilizasse. O número de ciclos necessários para cada material serão explicitados em seus capítulos. A CV foi aplicada em uma solução contendo $0,1 \text{ mol L}^{-1} \text{ KNO}_3$ como eletrólito-suporte e $1,0 \text{ mmol L}^{-1} \text{ K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ em valor de pH o qual foi ajustado utilizando-se soluções de HNO_3 e KOH de acordo com o que foi pré-definido pelo planejamento fatorial: $1,0$, $4,0$ ou $7,0$. Esses foram os procedimentos básicos de preparação dos nanocompósitos proposto por este trabalho. Como os materiais se compõem de metais de diferentes naturezas e são aplicados em diferentes funções, algumas particularidades podem ser empregadas para eles. Entretanto, esses detalhes serão destacados nas partes experimentais específicas de cada capítulo, sempre lembrando os parâmetros, condições e processos aos quais se sujeitaram os experimentos. O esquema geral das duas etapas de produção dos nanocompósitos deste trabalho pode ser checado na Fig. 16.

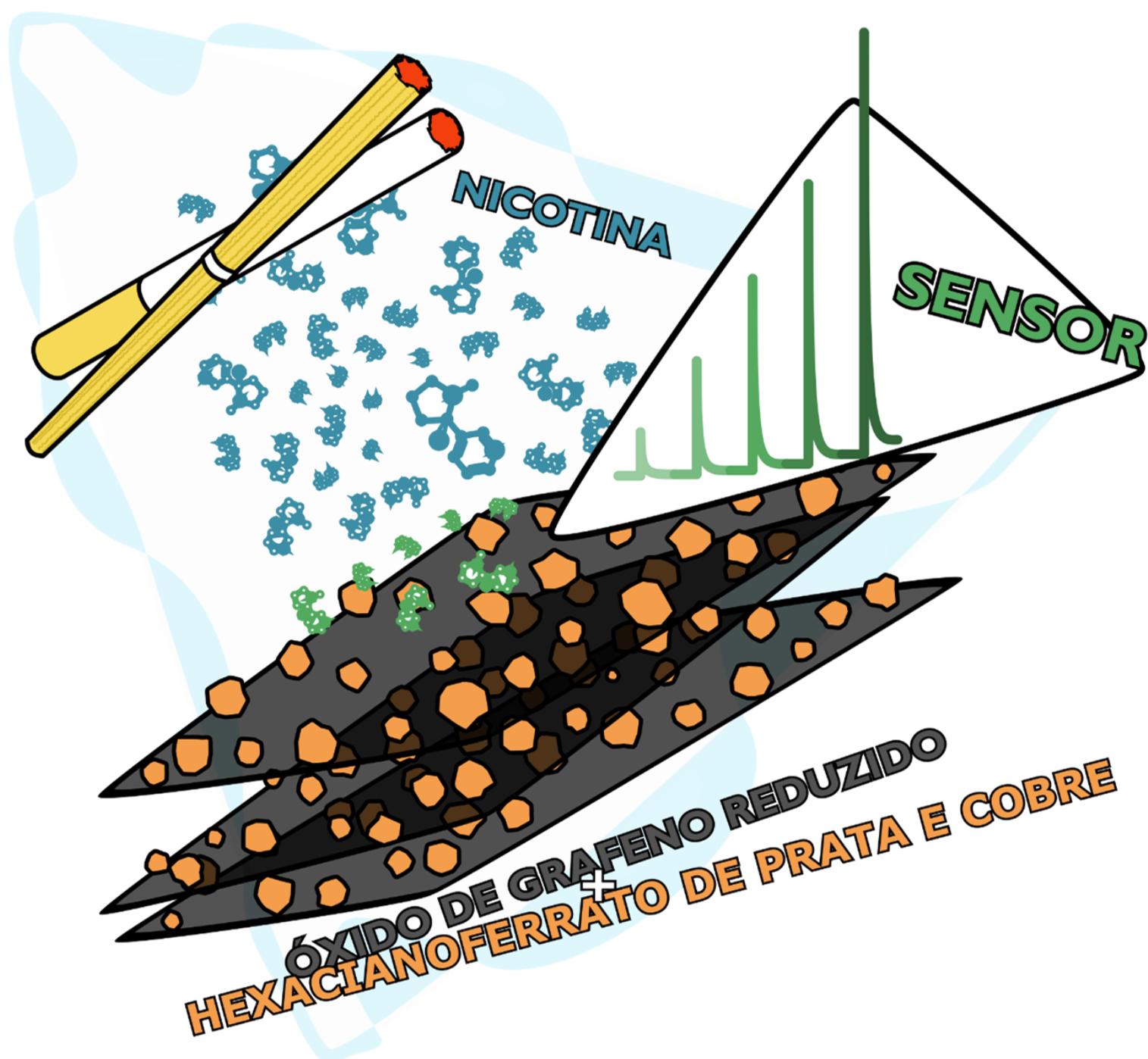
Figura 16 – Esquema detalhado das etapas de produção dos nanocompósitos.



Fonte: elaborado pelo autor, 2024.

Capítulo 2

Estudo eletrocinético da oxidação eletroquímica de nicotina promovida por um nanocompósito de óxido de grafeno reduzido e hexacianoferrato misto de prata e cobre e sua avaliação como sensor em amostras de tabaco



RESUMO

A diversidade da forma como o tabaco é encontrado comercialmente no Brasil é enorme. O cigarro de palha é uma delas e vem ganhando espaço como alternativa para usuários de tabaco. Produtos à base dessa planta possuem teores nocivos de nicotina (NIC), uma substância altamente viciosa e que provoca diversos tipos de doenças. A regulamentação dessa forma de produto à base de tabaco deve acompanhar procedimentos de controle de qualidade, visto que eles são uns dos maiores inimigos dos gestores globais de saúde. Este trabalho propõe a preparação de um nanocompósito inédito de óxido de grafeno reduzido com hexacianoferrato de cobre e prata (rGO/AgCuHCF) para monitorar concentrações de NIC nesses tipos de amostra através da determinação eletroquímica da substância.

A preparação do material foi realizada em duas etapas por voltametrias cíclicas, onde foram otimizados parâmetros de síntese para se obter uma maior sensibilidade (S) na oxidação eletroquímica de NIC. Encontrou-se condições ótimas de $[Ag^+] = 1,125 \text{ mmol L}^{-1}$ e $[Cu^{2+}] = 0,375 \text{ mmol L}^{-1}$ para a primeira etapa e $pH = 7,0$ para a solução de ferricianeto de potássio na segunda etapa, retornando $S = 13,0 \text{ nA L } \mu\text{mol}^{-1}$. O planejamento fatorial utilizado na otimização mostrou que tanto os fatores quanto suas interações afetam significativamente a resposta analisada. A presença do cobre e do suporte de carbono se mostraram fundamentais na conservação da estabilidade eletroquímica do compósito por 100 ciclos voltamétricos em $0,5 \text{ mol L}^{-1} \text{ KNO}_3$ ($pH = 7,0$).

O nanocompósito rGO/AgCuHCF apresentou folhas de rGO com partículas maiores, mais homogêneas e mais bem distribuídas que os materiais preparados na ausência de um dos componentes. Além disso, todos os elementos esperados na composição do rGO/AgCuHCF foram confirmados e se inferiu que a presença da prata na rede induz a formação de maior quantidade de frações de ferro (III), fenômeno que foi confirmado por duas técnicas espectroscópicas. Verificou-se que, na redução simultânea dos metais com o material carbonáceo, as partículas interagem com defeitos no plano basal, que serviram de sítios para suas nucleações, induzindo a maior parte da reestruturação da rede de átomos de carbono sp^2 nas bordas do GO. A coexistência dos dois materiais – rGO e AgCuHCF – em uma só composição foi confirmada comparativamente aos materiais-controle por todas as técnicas de caracterização empregadas.

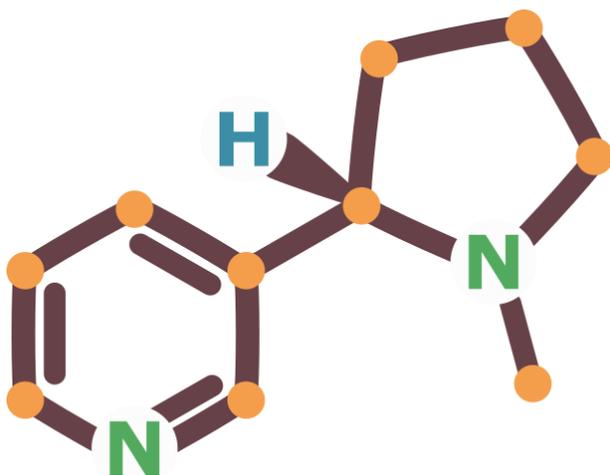
Foi possível propor o mecanismo de oxidação eletroquímica irreversível da NIC mediada pelos sítios de Fe^{III} do rGO/AgCuHCF que envolve a retirada de um elétron do nitrogênio pirrolidínico acompanhada de um próton. O nanocompósito de interesse mostrou menor atividade catalítica para a reação em comparação com os materiais-controle. Dessa forma, se supôs, então, que a resposta mais sensível gerada pelo nanocompósito advém de contribuições sinérgicas entre todos seus componentes, apresentando uma cinética de transferência eletrônica mais rápida e permitindo inserção de mais moléculas de NIC em seu interior. Esses fatores provocam maior contato entre os reagentes, retornando em um maior sinal eletroquímico de oxidação.

A avaliação eletroanalítica da determinação de NIC foi realizada por amperometria auxiliada por uma célula de análise por injeção em batelada (BIA/AMP), onde parâmetros de análise específicos foram pré-otimizados univariavelmente. Injeções de concentrações crescentes apresentaram sinais linearmente correlacionados ($R^2 > 0,992$) em duas faixas: de 5,0 a 100,0 $\mu\text{mol L}^{-1}$ e de 100,0 a 2000,0 $\mu\text{mol L}^{-1}$. A curva mais sensível exibiu $S = 32,9 \text{ nA L } \mu\text{mol}^{-1}$ e limites de detecção e quantificação de 0,86 e 2,88 $\mu\text{mol L}^{-1}$, respectivamente. Testes de repetibilidade, reprodutibilidade, seletividade e em amostras comerciais atestaram a viabilidade do uso do sensor em amostras de tabaco de cigarro industrial e artesanal. Entretanto, o teste de estabilidade revelou que o material rGO/AgCuHCF deve ser utilizado como sensor descartável, servindo como uma alternativa de simples preparação para determinação de NIC em amostras de tabaco artesanal ainda não devidamente regulamentados.

1 FATOR MOTIVADOR

O consumo de tabaco é uma das maiores ameaças dos gestores de saúde ao redor do mundo. Cerca de 8 milhões de pessoas falecem todo ano devido às consequências do contato com o tabaco, sendo ativamente ou passivamente. No Brasil, a contagem é próxima de 150 mil mortes ao ano pelo consumo do produto.[109] O tabaco é geralmente consumido por sua combustão e inalação de sua fumaça, que libera em sua composição, além de outras substâncias, a nicotina (3-[(2S)-1-metilpirrolidin-2-il]piridina, NIC) – um alcalóide altamente prejudicial à saúde, a qual estrutura química é apresentada na Fig. 17. Essa substância é absorvida pelos pulmões e age no sistema nervoso provocando sensação de relaxamento e revitalização. Em compensação à essas sensações, a NIC é altamente viciante e provoca o consumo descontrolado de tabaco, induzindo a patologias como diversos tipos de câncer e complicações cardiovasculares.[110,111]

Figura 17 – Estrutura molecular da nicotina.



Fonte: elaborado pelo autor, 2024.

O tabaco pode ser consumido em forma de diversos produtos, como cigarros, cigarrilhas, charutos, narguilés e até para mascar. A necessidade de se monitorar a quantidade de NIC nesses tipos de produtos é essencial para o controle de qualidade, que atua para fortalecer o controle e prevenção de distúrbios sociais relacionados ao consumo de tabaco.[112] A cultura sertaneja brasileira possui a peculiaridade de se consumir um tipo de cigarro que se constitui de um fumo artesanal enrolado em palha de milho. Apesar de parecer rústico, a venda e consumo em massa de cigarros de palha, como são popularmente conhecidos, tem se tornado comum no território brasileiro sem devida regulamentação, visto que seu consumo é tão ou até mais nocivo que cigarros industriais regulamentados.[113] Além de estar presente em produtos à base de tabaco, a NIC

também é comercializada em outras formas, como essências para vaporizadores ou adesivos antitabagismo.[111,114]

Além dos tipos de amostras citados, é possível detectar a NIC em fumaça[115] e até fluidos biológicos, como saliva[116] e suor.[117] A literatura dispõe de vários métodos para determinação de NIC: eletroquímico,[110] quimiossorção,[118] luminescência,[119] microgravimetria,[120] espectroscopia Raman[121] e espectrometria de massas.[122] Dentre eles, o método eletroquímico se destaca na fácil operação, no uso de pouca quantidade de reagentes e na dispensa do uso de produtos tóxicos, possui baixo custo e produz resultados satisfatórios e confiáveis. A bibliografia científica descreve diversos materiais capazes de mediar a reação eletroquímica da NIC de maneira sensível e seletiva. Observa-se o uso frequente de materiais de carbono na composição de relativa parte dos compósitos empregados como sensor da substância. Essa usualidade pode ser explicada por Jerome e Sundramoorthy[123] e reforçada por Kamalasekaran e colaboradores,[124] que sugerem uma alta interação entre o anel piridínico e a superfície rica em densidade eletrônica dos materiais grafíticos, promovendo um empilhamento π - π energeticamente favorável.

Os trabalhos de Lee e Woi[125] e Yang e colaboradores[126] foram os únicos encontrados na literatura abordando o uso de compósitos com PBA para determinação eletroquímica de NIC. A primeira publicação incorre no desenvolvimento de um compósito de rGO com polipirrol e CuHCF. O rGO foi previamente reduzido eletroquimicamente e, em uma segunda etapa, os autores sintetizaram simultaneamente o polipirrol com CuHCF por CV. O número de ciclos desta etapa foi avaliado em função da capacidade de transferência de carga e à performance para determinação de NIC. Eles justificaram a melhor sensibilidade da síntese com 10 ciclos justamente por essa condição ter apresentado transferência de carga mais rápida. No segundo trabalho, de Yang e colaboradores desenvolveram eletroquimicamente um compósito de rGO/PdHCF. Entretanto, os autores não realizam nenhum estudo de otimização e nem comparativo, tendo apenas aspectos expositivos sobre a performance do material.

Este capítulo apresenta a proposição de produção de um nanocompósito constituído de rGO com MHCF de Ag e Cu, uma vez que estes metais estão bem estabelecidos na literatura como agentes mediadores de reações eletroquímicas envolvendo grupos funcionais nitrogenados.[36,127,128] Sua preparação seguirá um procedimento de duas etapas eletroquímicas otimizadas por um planejamento fatorial 2^2 de modo a encontrar a condição com melhor sensibilidade para a oxidação eletroquímica

de NIC. Estão demonstradas todas as discussões sobre os processos de síntese, a caracterização do material e seus componentes e a avaliação do material escolhido como um sensor eletroquímico. Um estudo detalhado da cinética eletroquímica é feito em paralelo com as características observadas pelos resultados das caracterizações. Por fim, pretende-se apresentar não só um sensor de composição inédita, mas também discutir causas e consequências de fenômenos eletroquímicos interfaciais específicos no intuito de contribuir para o conhecimento científico.

2 PARTE EXPERIMENTAL ESPECÍFICA

2.1 Preparação dos materiais

Os materiais foram preparados por CV em duas etapas com base num planejamento fatorial 2^2 onde foram estudadas a fração molar de Ag (X_{Ag}) em função da quantidade de cobre na primeira etapa, e o valor de pH da solução de ferricianeto de potássio no processo de derivatização na segunda etapa (pH_{HCF}). Os níveis foram padronizados para toda essa tese e podem ser verificados juntamente com os fatores e os experimentos gerados na Tabela 3.

Tabela 3 – Planejamento fatorial 2^2 com triplicata no ponto central para síntese do rGO/AgCuHCF.

Fatores	(-1)	(0)	(+1)
X_{Ag}	0,25	0,5	0,75
pH_{HCF}	1,0	4,0	7,0

Experimento	X_{Ag}	pH_{HCF}
1	(-1)	(-1)
2	(+1)	(-1)
3	(-1)	(+1)
4	(+1)	(+1)
5	(0)	(0)
6	(0)	(0)
7	(0)	(0)

Fonte: elaborado pelo autor, 2024.

Relembra-se que a soma das concentrações dos dois metais na primeira etapa é sempre $1,5 \text{ mmol L}^{-1}$. Por exemplo, para $X_{Ag} = 0,75$, $[Ag^+] = 1,125 \text{ mmol L}^{-1}$ e $[Cu^{2+}] =$

0,375 mmol L⁻¹. Dadas as particularidades desta síntese, procedeu-se com o método demonstrado no **Tópico 6.4 – Preparação dos Materiais** do **Capítulo 1**. Os materiais de controle, como rGO, AgCuHCF, rGO/AgHCF e rGO/CuHCF foram preparados exatamente da mesma forma que o nanocompósito proposto, porém na ausência do precursor que falta na composição.

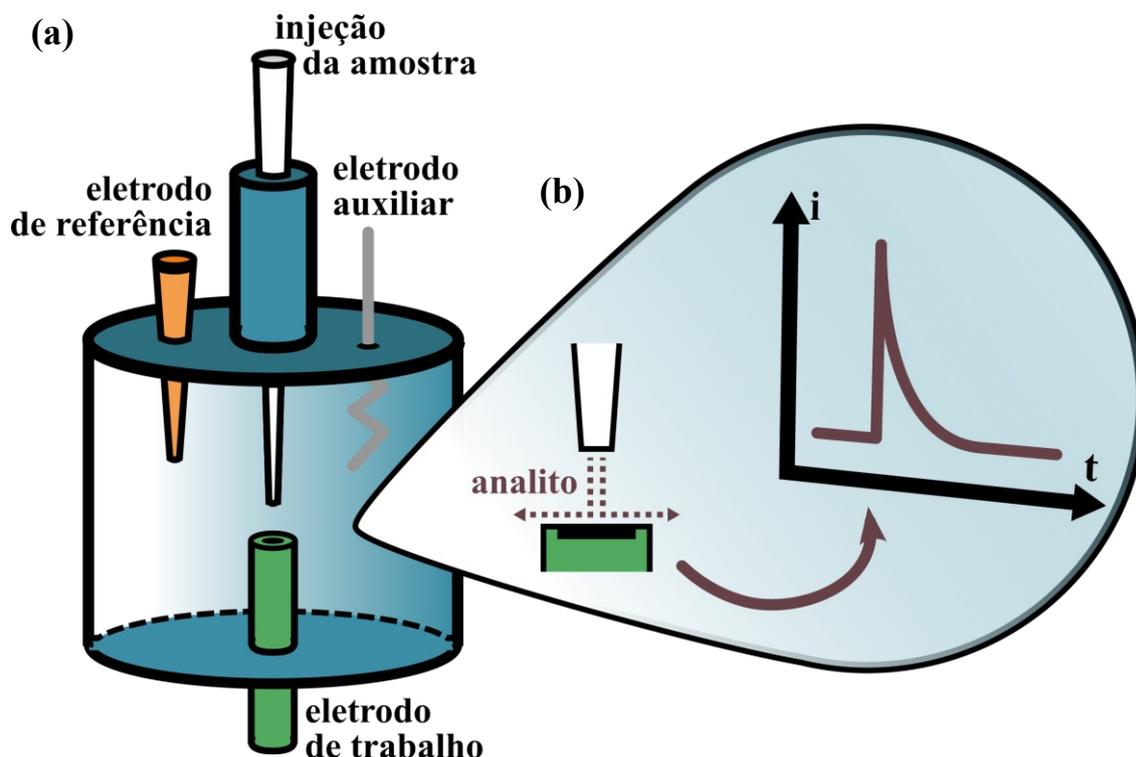
A avaliação das respostas do planejamento fatorial foi realizada por CV na ausência e presença de concentrações crescentes de solução estoque de padrão de NIC injetadas sucessivamente. Os experimentos foram realizados em eletrólito-suporte de 0,5 mol L⁻¹ KNO₃ em seu pH natural e na presença de oxigênio dissolvido. Foi selecionado o experimento que apresentou maior sensibilidade, ou seja, que mostrou maior aumento de sinal para a oxidação eletroquímica de nicotina em nA L μmol⁻¹.

2.2 Análise de nicotina

Após a otimização da composição do sensor, do pH do meio e feito o estudo cinético eletroquímico da reação de oxidação eletroquímica da NIC nos diferentes materiais, o desempenho eletroanalítico do nanocompósito de rGO/AgCuHCF otimizado foi avaliado por amperometria. Os experimentos foram realizados em 0,5 mol L⁻¹ KNO₃ (pH = 7,0) com o acessório de análise por injeção em batelada (BIA). A célula BIA foi disponibilizada pelo Núcleo de Pesquisas em Eletroanalítica – NUPE/UFU e foi construída por impressão 3D com polímero de acrilonitrila butadieno estireno (ABS) no formato cilíndrico, com capacidade para 100,0 mL e adaptada para eletrodos de GC. Uma ilustração que remete à célula utilizada no trabalho pode ser conferida na Fig. 18a.

O uso da célula BIA permite a injeção de volumes de soluções na ordem de microlitros a uma distância muito próxima da superfície do eletrodo que está submerso em grande volume de eletrólito suporte. Além da portabilidade, o sinal gerado pelo auxílio desse acessório tem um ganho de sensibilidade, aprimorando os parâmetros eletroanalíticos de um sensor operado em uma técnica mais comum como CV ou AMP clássica. A resposta eletroquímica geralmente é registrada por AMP a partir da aplicação constante do potencial de oxirredução da molécula-alvo. Isso gera um sinal transiente que é proporcional à concentração do analito injetado, conforme demonstrado na Fig. 18b.[129]

Figura 18 – Ilustração da célula BIA utilizada neste trabalho (a). Princípio simplificado da aquisição de sinal por AMP auxiliado por uma célula BIA.



Fonte: elaborado pelo autor, 2024.

Os testes na célula BIA contaram com a injeção de alíquotas de soluções de NIC utilizando uma micropipeta automática Multipette® E3 da Eppendorf (Alemanha). Previamente à construção da curva analítica, o potencial aplicado (E_{ap}), a velocidade (Vel_{inj}) e volume (Vol_{inj}) foram otimizados de forma unifatorial. O E_{ap} foi estudado de 0,5 a 1,0 V a cada 0,05 V, mantendo-se $Vel_{inj} = 370,0 \mu\text{L s}^{-1}$ e $Vol_{inj} = 100,0 \mu\text{L}$. As Vel_{inj} pré-definidas da micropipeta que foram analisadas foram 78,1, 164,0, 213,0, 277,0 e 370,0 $\mu\text{L s}^{-1}$ onde foram fixados $E_{ap} = 0,9 \text{ V vs. Ag}_{(s)}/\text{AgCl}_{(s)}/\text{Cl}^{-}_{(sat.)}$ e $Vol_{inj} = 100,0 \mu\text{L}$. Este último parâmetro foi estudado sob $E_{ap} = 0,9 \text{ V vs. Ag}_{(s)}/\text{AgCl}_{(s)}/\text{Cl}^{-}_{(sat.)}$ e $Vel_{inj} = 370,0 \mu\text{L s}^{-1}$ sob magnitudes de 20,0, 40,0, 60,0, 80,0 e 100,0 μL . Os valores selecionados de cada parâmetro serão explicitados na seção de resultados.

Amostras de tabaco foram secas à 40,0 °C durante 1,0 h em estufa e então maceradas finamente em pó utilizando almofariz e pistilo. Foram pesadas 10,0 mg da amostra que foi misturada à 10,0 mL de água destilada sob banho de ultrassom por 3,0 h. Alíquotas dessas amostras foram solubilizadas em eletrólito-suporte a fim de adequar a concentração de NIC à curva de calibração. A curva analítica foi construída por injeção de alíquotas de crescentes concentrações de solução estoque de padrão de NIC tendo sua

sensibilidade (S) extraída da inclinação da reta extrapolada. Os LOD e LOQ foram adquiridos pelas Eq. 25 e 26, onde σ representa o desvio padrão de 10 injeções do branco, ou seja, do eletrólito-suporte. Para a avaliação da seletividade, foram preparadas soluções de padrões de potenciais interferentes em eletrólito-suporte com concentrações 2,5 vezes (para Al^{3+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} e Ni^{2+}) e 10,0 vezes (para Cl^- , glicose – GLI, metanol – Met, Na^+ e NH_4^+) mais concentradas que a solução padrão de NIC testada.

$$LOD = \frac{3 \sigma}{S} \quad \text{Equação 25}$$

$$LOQ = \frac{10 \sigma}{S} \quad \text{Equação 26}$$

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

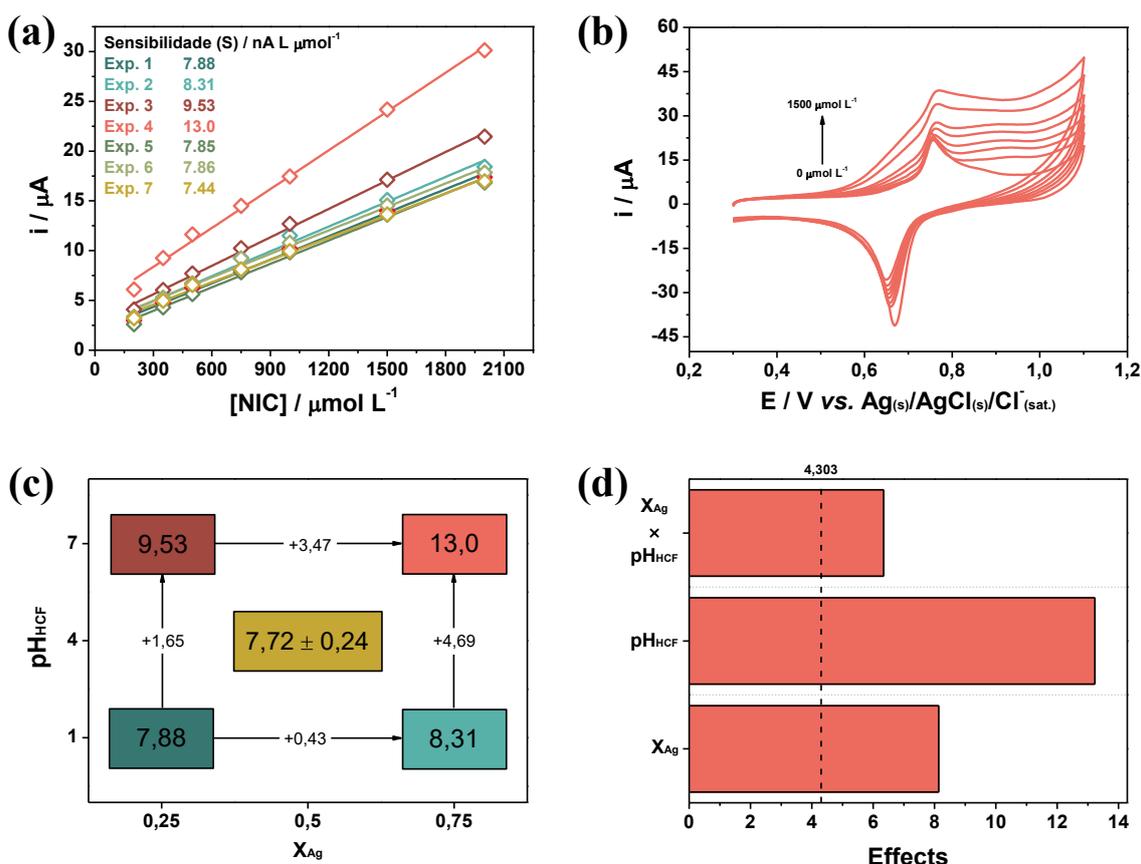
3.1 Preparação dos materiais

3.1.1 *Planejamento fatorial*

As curvas analíticas de 200,0 a 2000,0 $\mu\text{mol L}^{-1}$ NIC em 0,5 mol L^{-1} KNO_3 para os sete experimentos do planejamento fatorial proposto podem ser verificados na Fig. 19a. Como exemplo, demonstra-se, na Fig. 20b, as CV dos experimento 4 com as crescentes concentrações de NIC, revelando um aumento do pico de oxidação na região de 0,9 V vs. $\text{Ag(s)/AgCl(s)/Cl}^-_{(\text{sat.})}$ conforme a concentração aumenta. Os materiais resultantes dos outros experimentos apresentaram perfil semelhante e o método de cálculo dos valores de intensidade de pico foram os mesmos. A Fig. 19c revela a representação geométrica dos efeitos frente à resposta. É possível observar incrementos nos valores de S quando ambos os fatores são aplicados em seus níveis superiores. As duas variáveis, X_{Ag} e pH_{HCF} , bem como a interação entre elas, contribuíram de forma estatisticamente significativa para a aquisição da resposta, conforme exibido pelo gráfico de Pareto (Fig. 19d). O pH_{HCF} se mostrou o mais significativo, seguido de X_{Ag} e então da interação $X_{\text{Ag}} \times \text{pH}_{\text{HCF}}$. A equação de ajuste do modelo (Eq. 27) resultou em um satisfatório coeficiente de correlação de 0,985 e revelou que maiores valores de pH_{HCF} e da interação promovem o aumento de S da detecção de NIC. Entretanto, percebe-se que a contribuição para um maior valor de S exige menor X_{Ag} , que de certa forma entra em conflito com a quota da interação. De qualquer forma, selecionou-se as condições de preparação do

nanocompósito do experimento 4, visto que o critério de seleção indicou o melhor resultado.

Figura 19 – Curvas analíticas para a determinação de NIC (200,0 – 2000,0 $\mu\text{mol L}^{-1}$) em 0,5 mol L^{-1} KNO_3 por CV pelos rGO/AgCuHCF produzidos a partir dos experimentos definidos no planejamento fatorial 2^2 (a). CV em 0,5 mol L^{-1} KNO_3 do experimento 4 frente às crescentes concentrações de NIC (b). Representação geométrica dos efeitos (c) e gráfico de Pareto (d) obtidos do planejamento fatorial 2^2 .



Fonte: elaborado pelo autor, 2024.

$$S = 7,64 - 0,153 X_{\text{Ag}} + 0,02 pH_{\text{HCF}} + 1,01 (X_{\text{Ag}} \times pH_{\text{HCF}}) + 1,96 Pt Ct$$

Equação 27

$$R^2 = 0,985$$

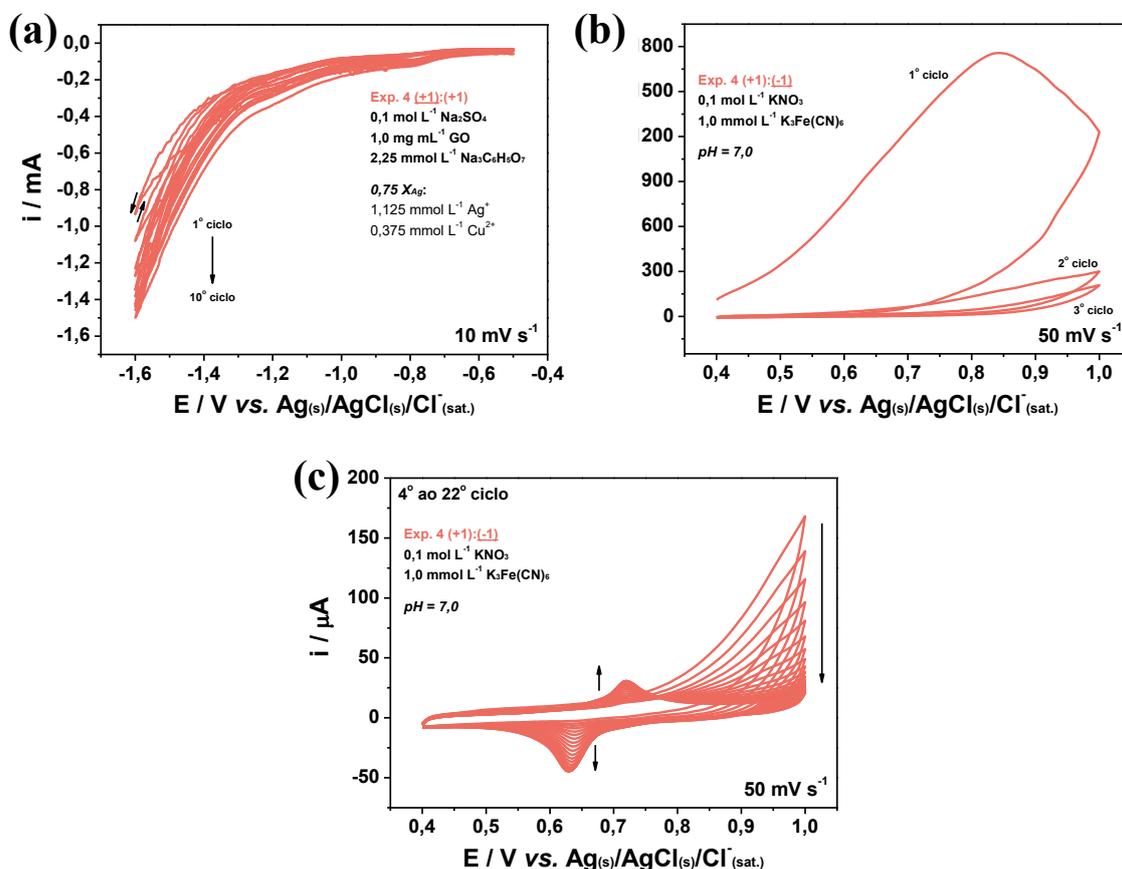
As CV da primeira e segunda etapas de produção do nanocompósito selecionado (Exp. 4) estão exibidas na Fig. 20. A redução eletroquímica concomitante de GO , Ag^+ ($1,125 \text{ mmol L}^{-1}$) e Cu^{2+} ($0,375 \text{ mmol L}^{-1}$) ocorreu sobre o GC num sistema de três

eletrodos imersos em dispersão aquosa sob agitação contendo os três precursores juntamente com o agente quelante e o eletrólito-suporte. O processo se inicia em $-0,5 \text{ V vs. Ag(s)/AgCl(s)/Cl}^-_{(\text{sat.})}$, o que impede a visualização dos picos referentes à redução de Ag^+ em Ag^0 e Cu^{2+} até Cu^0 , que ocorrem em potenciais mais positivos (Fig. 20a).[130–132] A redução eletroquímica se limita a esse potencial para evitar qualquer redissolução dos metais. O emprego do agente quelante de citrato de sódio atua controlando a nucleação das partículas. É constatado, também, que seu uso estimula o aumento do sobrepotencial na reação de evolução de $\text{H}_{2(\text{g})}$ que ocorre concorrentemente à deposição dos materiais.[131]

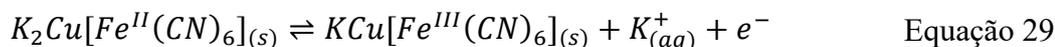
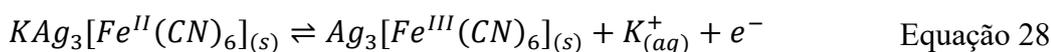
O processo foi executado até $-1,6 \text{ V vs. Ag(s)/AgCl(s)/Cl}^-_{(\text{sat.})}$ a fim de se restaurar o maior número de hibridizações sp^2 na rede de átomos de carbono possível da estrutura do GO. A CV indicou picos em torno de $-0,8$ e $-1,2 \text{ V vs. Ag(s)/AgCl(s)/Cl}^-_{(\text{sat.})}$ que podem ser associados à redução de agrupamentos constituintes de ligações C–O e C=O, respectivamente.[21] Esse método não reduz o GO por completo, deixando grupos funcionais residuais no rGO. Apesar disso, verificou-se que houve um aumento da condutividade com o número de ciclos, visto que se percebeu um aumento gradativo da intensidade de corrente gerada pela deposição continuada de material condutor.[35] Ainda que esse processo não revele a eficiência da deposição dos metais, ele é apenas um processo preliminar para a formação dos HCF, um segundo passo que comprova a presença das partículas metálicas.

Após seco, o eletrodo de GC modificado com rGO/AgCu foi submetido à CV em solução de ferricianeto de potássio ($\text{pH} = 7,0$) para derivatizar as espécies metálicas em MHCF. Observou-se nos primeiros ciclos um aparecimento de um largo pico de oxidação que corresponde à redissolução dos metais na interface (Fig. 20b). Esse processo ocorre pela oxidação eletroquímica dos metais depositados em Ag^+ e Cu^{2+} que decai continuamente ao longo dos ciclos.[133] Verificou-se o aumento constante até o 22º ciclo (Fig. 20c) de um par redox com $E_{\text{pa}} = 0,72 \text{ V}$ e $E_{\text{pc}} = 0,63 \text{ V}$ característicos da transição eletrônica $\text{Fe}^{\text{II/III}}$ na estrutura do AgHCF acompanhada da intercalação de íons K^+ , resultado da reação entre os íons prata e o ferricianeto em solução na presença de rGO. O par redox da mesma transição, porém na estrutura do CuHCF, aparece próximo dessa região e, por conta da menor concentração de Cu^{2+} , seu sinal pode ter sido suprimido. As equações químicas de ambas as transições eletrônicas podem ser verificadas nas Eq. 28 e 29.

Figura 20 – CV da redução concomitante de GO, Ag⁺ e Cu²⁺ para formação de rGO/AgCu (etapa 1) (a). CV da derivatização do rGO/AgCu em rGO/AgCuHCF em solução de ferricianeto de potássio (pH = 7,0) : ciclos 1 a 3 (b), ciclos 4 a 22 (c) (etapa 2).



Fonte: elaborado pelo autor, 2024.

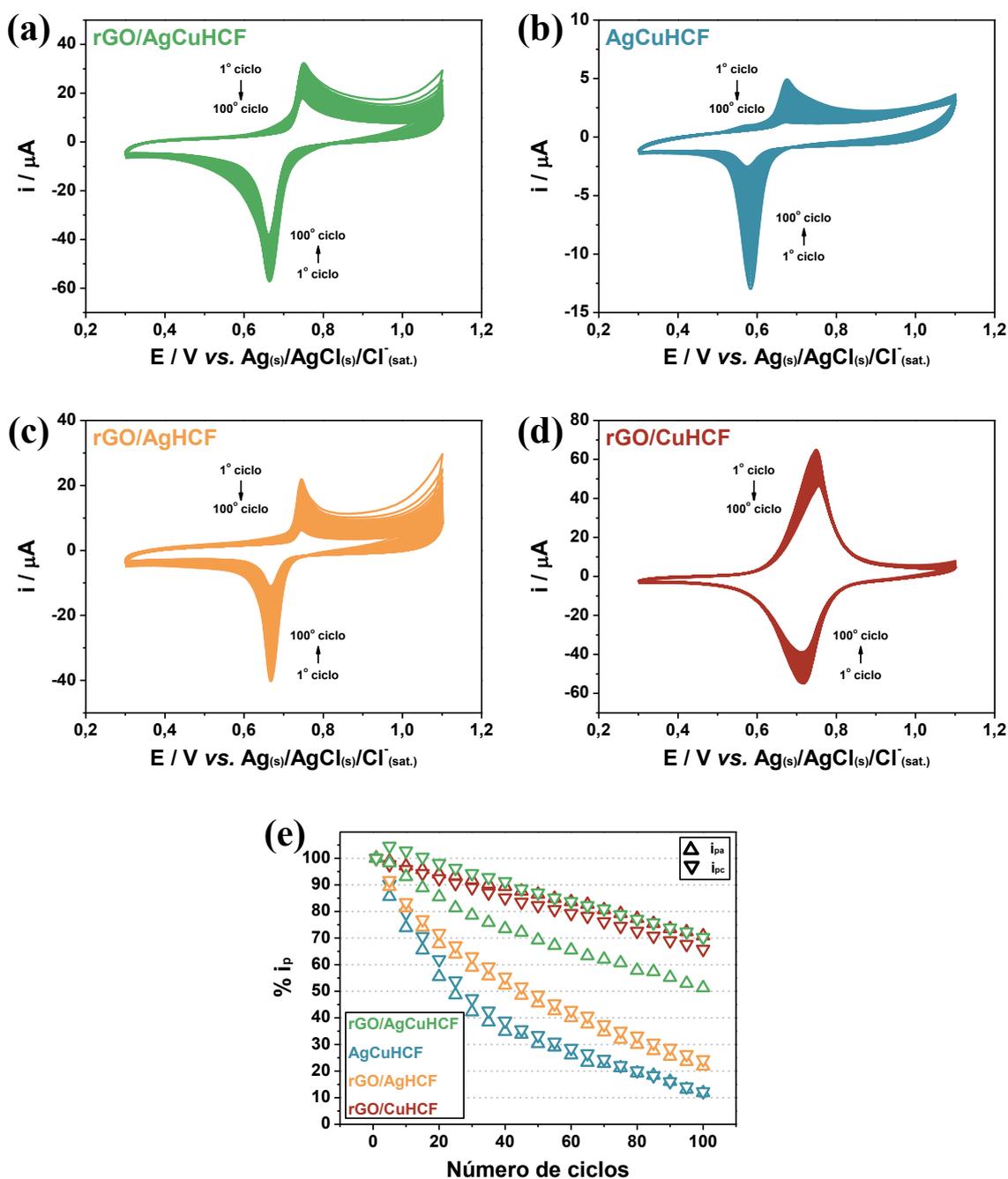


3.1.2 Avaliação da estabilidade eletroquímica

O material selecionado e os materiais-controle contendo o PBA, que foram preparados por condições análogas ao primeiro, foram submetidos à CV em 0,5 mol L⁻¹ KNO₃ (pH = 7,0) a fim de verificar a estabilidade eletroquímica de suas estruturas por 100 ciclos, à 50 mV s⁻¹, entre 0,3 e 1,1 V. As CV correspondentes podem ser visualizadas nas Fig. 21a–d e a curva de tendência de queda das correntes de pico anódica e catódica características dos materiais está revelada na Fig. 21e. É importante perceber como a

combinação do rGO/CuHCF – material que apresentou menor queda de corrente – na estrutura do AgHCF é essencial para a melhoria da integridade do rGO/AgCuHCF. O material sem rGO apresentou a pior estabilidade, seguido do rGO/AgHCF. Isso mostra que são necessários não só o rGO, mas também o CuHCF para melhorar o sinal, efeito que indica interação sinérgica entre os três materiais.

Figura 21 – CV à 50 mV s^{-1} por 100 ciclos em $0,5 \text{ mol L}^{-1} \text{ KNO}_3$ ($\text{pH} = 7,0$) do rGO/AgCuHCF (a), AgCuHCF (b), rGO/AgHCF (c) e rGO/CuHCF (d). Curva de tendência das correntes de pico dos materiais no decorrer dos 100 ciclos (e).



Fonte: elaborado pelo autor, 2024.

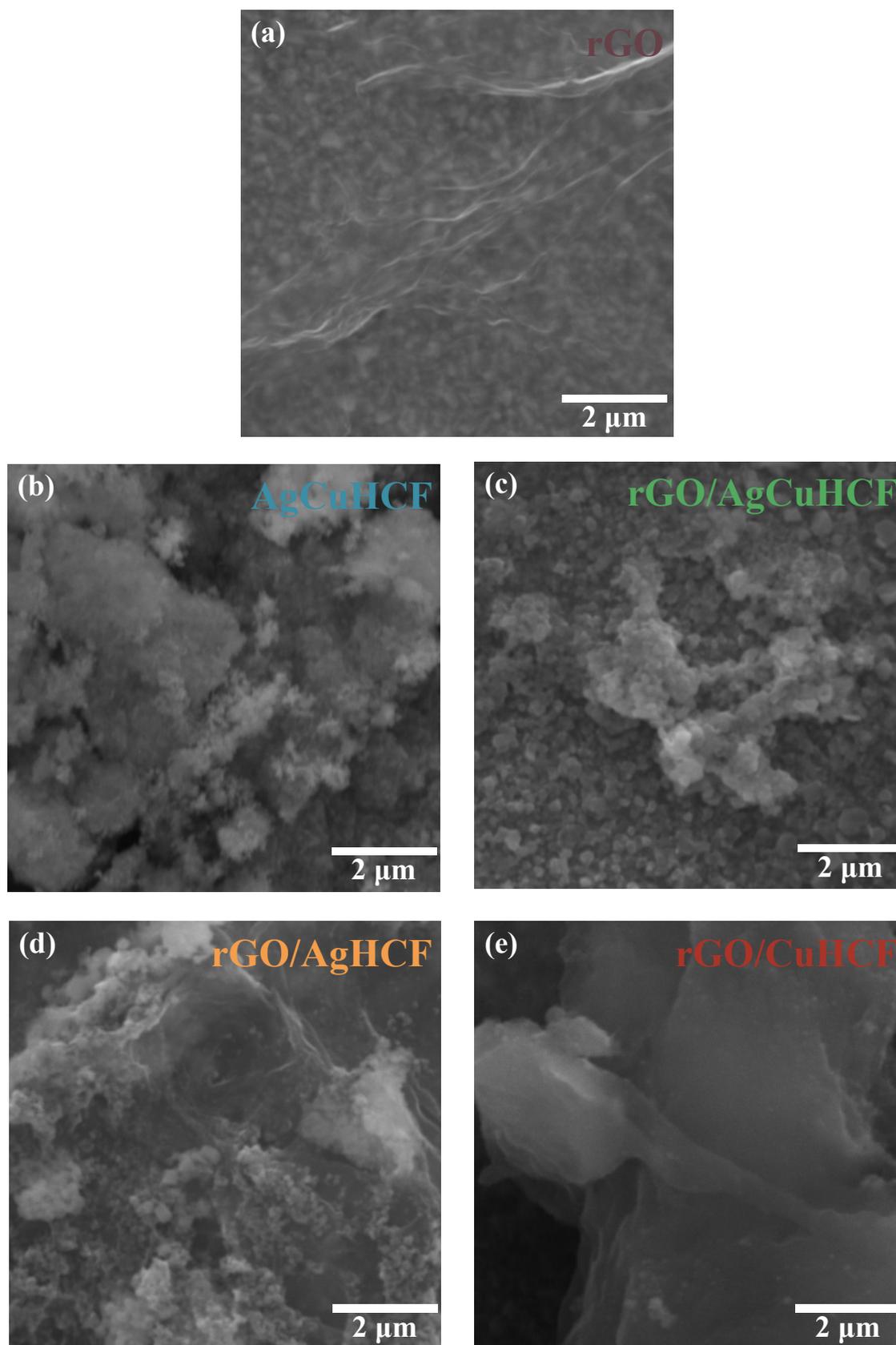
3.2 Caracterização

O nanocompósito de rGO/AgCuHCF preparado sob condições do experimento 4 foi depositado em FTO e submetido a diferentes técnicas de caracterização. Os materiais-controle foram preparados sob as mesmas condições do material principal, porém com a ausência de um dos componentes. Foram preparados com intenções comparativas sobre FTO: rGO, AgCuHCF, rGO/AgHCF e rGO/CuHCF.

3.2.1 *Microscopia eletrônica de varredura*

As imagens de MEV do nanocompósito desenvolvido e dos materiais-controle podem ser visualizadas na Fig. 22. A morfologia do rGO sobre FTO (Fig. 22a) revela uma superfície rugosa derivada de interações de grupos funcionais remanescentes da redução e anéis de átomos de carbono sp^2 imperfeitos.[134] Percebe-se também os regulares cristais do óxido condutor do substrato abaixo do material carbonáceo, atestando sua característica bidimensional. O material de AgCuHCF preparado na ausência de rGO mostra uma grande quantidade de nanopartículas que tendem a se acumular em grandes aglomerados (Fig. 22b). O nanocompósito de rGO/AgCuHCF apresentou nanopartículas maiores que as do AgCuHCF que cobrem completamente a superfície enrugada de rGO (Fig. 22c), pois este atua disponibilizando sítios dispersos de nucleação para a formação do material particulado.[135] O material preparado na ausência de Cu^{2+} (rGO/AgHCF – Fig. 22d) mostrou partículas parcialmente distribuída ao longo de folhas de rGO com regiões mais concentradas e outras mais dispersas. As partículas também aparentam visualmente menores que no rGO/AgCuHCF, o que pode estar relacionado com a ausência de Cu^{2+} que comprovadamente induzem o aumento de tamanhos das partículas.[136] O material de rGO/CuHCF apresenta folhas rugosas de rGO decoradas por nanopartículas ainda menores que as do rGO/AgHCF e rGO/AgCuHCF. Entretanto, suas partículas se acomodaram mais dispersamente que as das outras duas estruturas, e pode estar relacionado com a baixa concentração de Cu^{2+} ($0,375 \text{ mmol L}^{-1}$) na preparação, em comparação com as concentrações dos precursores dos metais nas produções dos outros materiais.

Figura 22 – Imagens de MEV do rGO (a), AgCuHCF (b), rGO/AgCuHCF (c), rGO/AgHCF (d) e rGO/CuHCF (e).

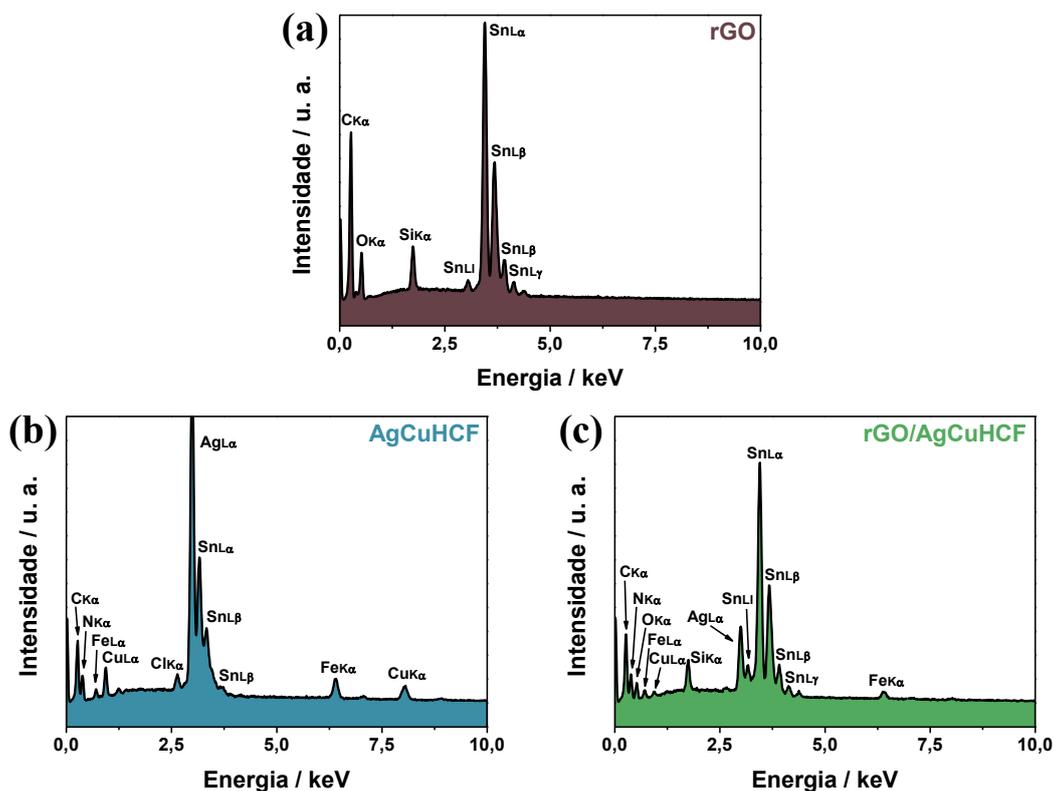


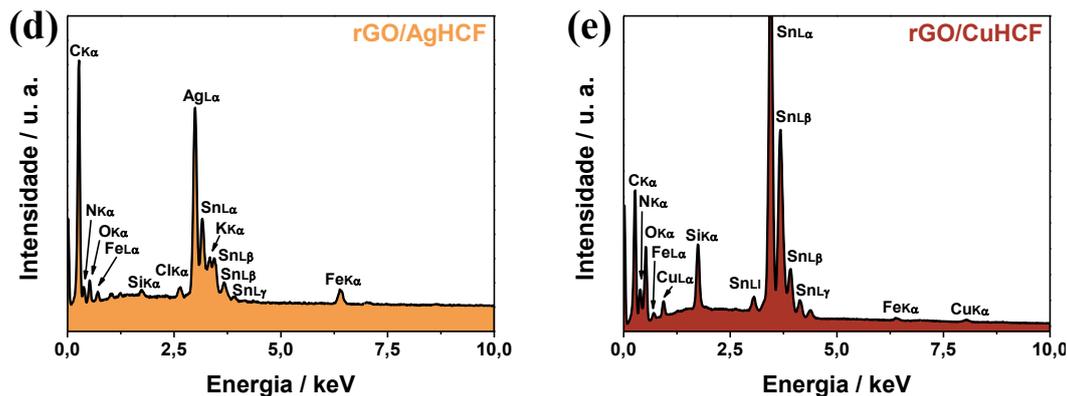
Fonte: elaborado pelo autor, 2024.

3.2.2 Espectroscopia de raios X por dispersão em energia

As análises elementares qualitativas dos materiais produzidos foram realizadas por EDS extraídos de pontos das amostras localizados por MEV e os espectros resultantes podem ser observados na Fig. 23. Todos os espectros revelaram a presença de Sn e Si, exceto para o AgCuHCF, que não mostrou o pico referente ao Si, provavelmente pelo alto teor de aglomeração das partículas, o que impediu o alcance do feixe de elétrons que ejeta os raios X da amostra. Além desses elementos, o rGO exibiu picos referentes a seus principais componentes: C e O (Fig. 23a). O espectro do AgCuHCF revelou todos os picos associados à composição de seu análogo de PB: C, N, Fe, Ag e Cu (Fig. 23b). O nanocompósito de rGO/AgCuHCF apresentou os mesmos picos do material preparado na ausência de rGO, porém com a adição de um pico de O. Não está claro que este sinal é proveniente da composição do rGO, uma vez que o FTO e seu suporte de vidro possuem oxigênio na composição. Entretanto, pode-se inferir sua presença, pois na MEV do material exibida no tópico anterior foi possível visualizar a coexistência de rGO e AgCuHCF na constituição do material. Os espectros do rGO/AgHCF e do rGO/CuHCF foram fidedignos às suas preparações, posto que eles apresentaram todos os picos de elementos pertinentes a suas composições.

Figura 23 – Espectros de EDS do rGO (a), AgCuHCF (b), rGO/AgCuHCF (c), rGO/AgHCF (d) e rGO/CuHCF (e).



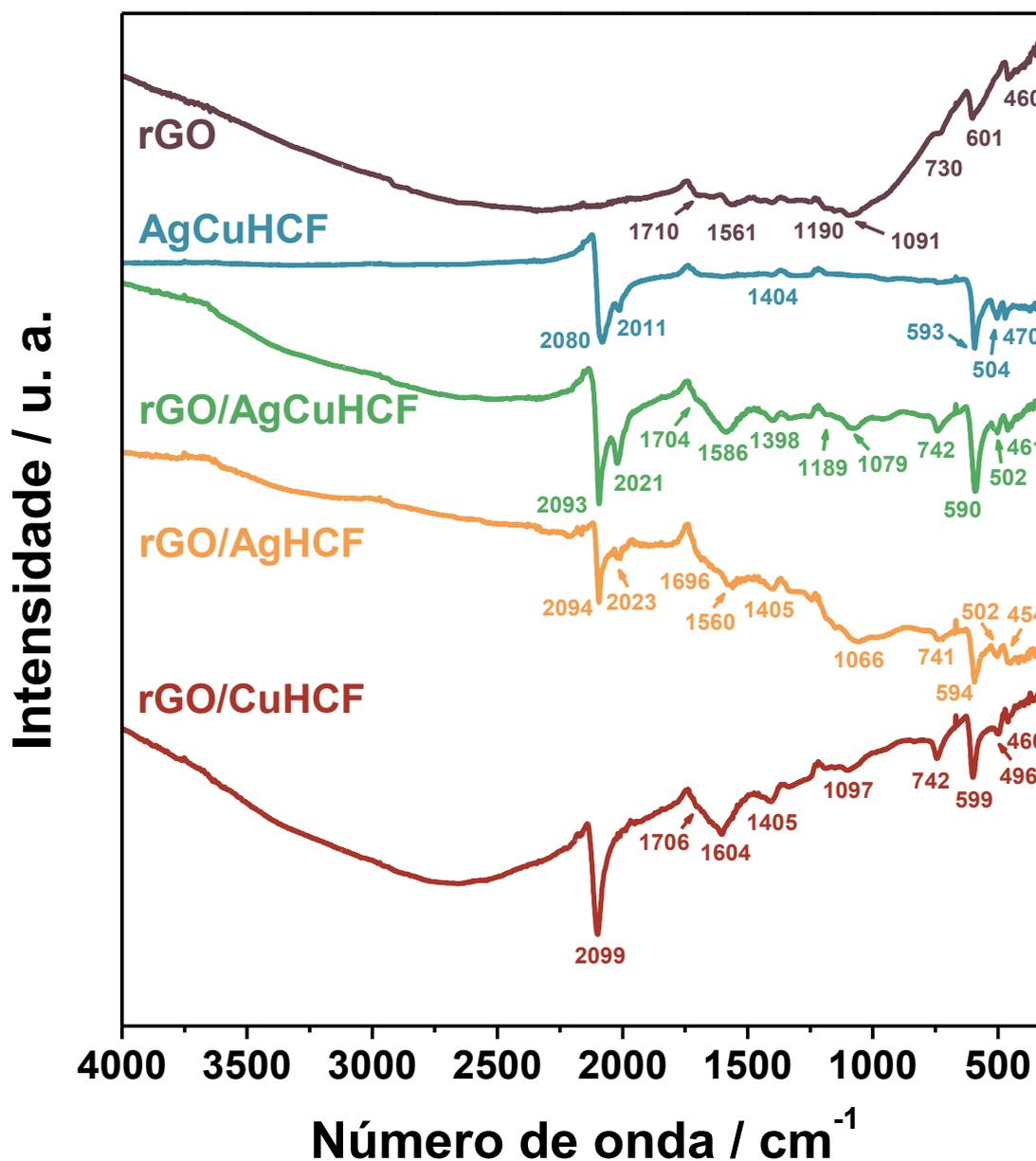


Fonte: elaborado pelo autor, 2024.

3.2.3 *Spectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier*

As ligações químicas presentes no material proposto e nos materiais-controle foram identificadas através de sinais de FTIR e estão demonstradas na Fig. 24. A presença de bandas em 460, 601 e 730 cm^{-1} no espectro do rGO estão associadas a estiramentos de ligações Sn–O do filme condutor de FTO do substrato. Todas elas também aparecem nos outros materiais com exceção da banda central (601 cm^{-1}), que é sobreposta por bandas características dos materiais depositados. A banda que se sobrepõe mais proeminentemente se encontra em torno de 595 cm^{-1} para todos os materiais compostos de PBA e ela está associada a um estiramento da ligação Fe–C. A banda próxima a 500 cm^{-1} , também presente em todas as estruturas com análogos de PB, é um sinal indicativo do estiramento da ligação M–N e complementarmente confirma a presença de MHCF nos materiais que o possuem.[137]

Figura 24 – Espectros de FTIR do rGO (marrom), AgCuHCF (azul), rGO/AgCuHCF (verde), rGO/AgHCF (laranja) e rGO/CuHCF (vermelho).



Fonte: elaborado pelo autor, 2024.

É possível, também, a partir da análise das bandas relativas ao estiramento da ligação $\text{C}\equiv\text{N}$ na região de 2100 cm^{-1} , sugerir os estados de oxidação dos metais presentes na estrutura. Todos os materiais que possuem PBA em sua composição apresentaram duas bandas nessa região, exceto o rGO/CuHCF. A banda em menor número de onda está associada ao estiramento do grupo ciano ligado ao ferro na forma reduzida, enquanto em maior está relacionado ao ciano ligado ao ferro em estado oxidado, representados por $\text{Fe}^{2+}\text{-CN-M}^{\text{X}+}$ e $\text{Fe}^{3+}\text{-CN-M}^{\text{X}+}$, respectivamente. Portanto, pôde-se inferir que as

estruturas que contém AgHCF possuem porções mistas de $\text{Fe}^{2+}\text{-CN-Ag}^+$ e $\text{Fe}^{3+}\text{-CN-Ag}^+$. [138,139] A banda única nessa região no espectro do rGO/CuHCF se adequa ao estiramento da ligação tripla do grupo ciano na porção de ferro na forma reduzida ($\text{Fe}^{2+}\text{-CN-Cu}^{2+}$), [140,141] indicando uma grande predominância dessas frações ao longo de toda a estrutura. A diferenciação dessa banda nos espectros contendo essa estrutura é inviabilizada pela sobreposição de bandas na mesma região.

A banda em 1561 cm^{-1} presente no espectro do rGO associa-se com deformações lineares da ligação C=C em anéis aromáticos, que constitui maior proporção do material grafitico e está presente também nos espectros de todos os compósitos. Observa-se o deslocamento dessa banda a maiores números de onda na presença de Cu^{2+} das estruturas que a contém. Esse fenômeno não está associado com um deslocamento em si, mas sim com o aparecimento de uma banda relativa a deformações angulares de moléculas de água coordenada na estrutura. O “deslocamento aparente” do número de onda foi mais significativo para o rGO/CuHCF (1601 cm^{-1}), o que está de acordo com a literatura. Registros associam o deslocamento dessa banda de 1560 a 1610 cm^{-1} ao aumento da presença de K^+ , pois mais fracamente a molécula de água está ligada ao centro metálico. Esse comportamento também indica a presença de menos porções contendo Fe^{III} , o que corrobora com a proposição da predominância de $\text{Fe}^{2+}\text{-CN-Cu}^{2+}$ na rede. [140,142] O valor de número de onda intermediário de 1586 cm^{-1} no rGO/AgCuHCF indica, portanto, maior força de ligação de moléculas de água coordenadas e maior quantidade de frações com ferro oxidado, o que valida observações para vibrações da ligação $\text{C}\equiv\text{N}$.

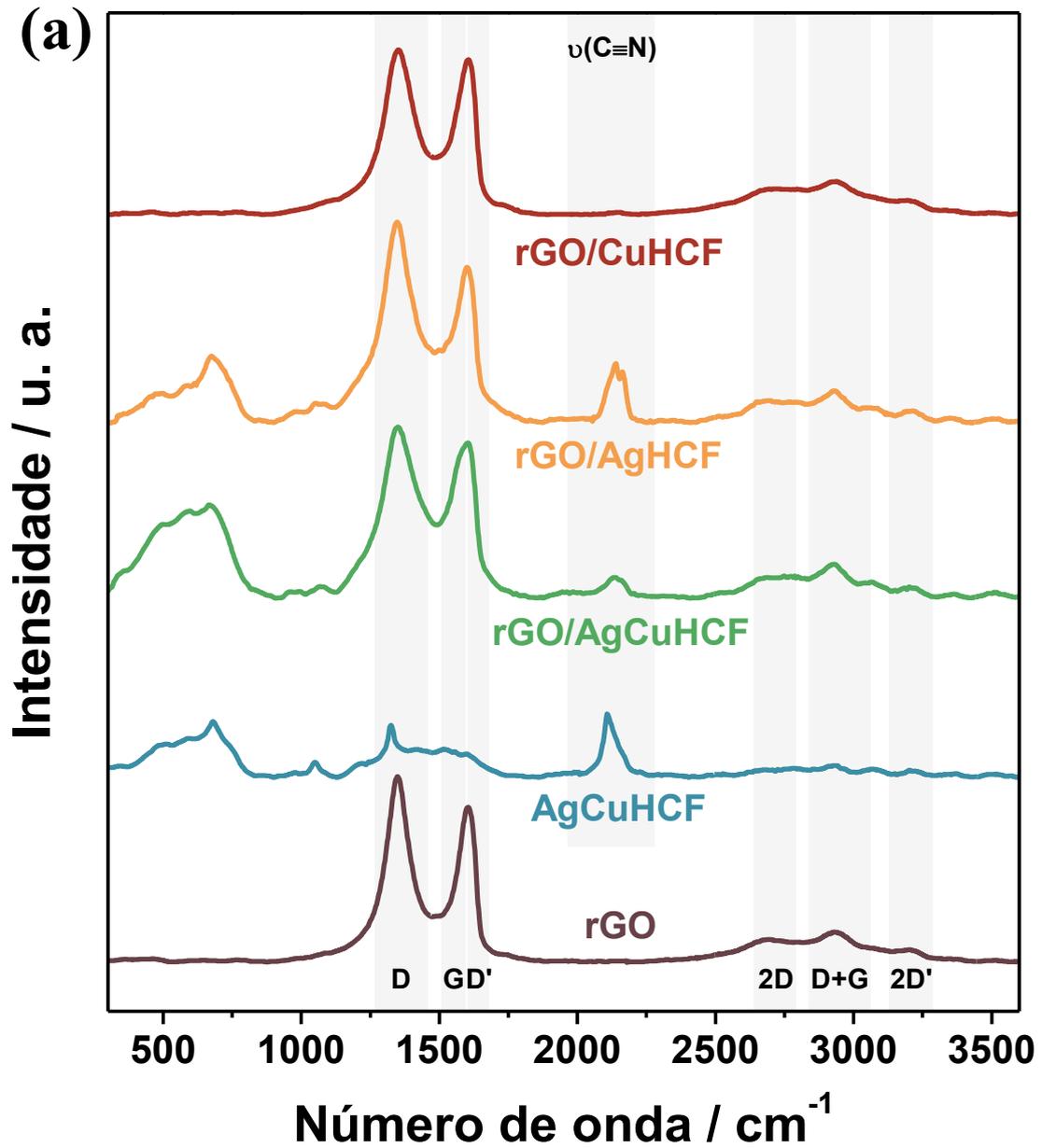
O espectro do rGO apresenta outras bandas que são associadas a grupos funcionais residuais que são incapazes de serem eliminados pelo método eletroquímico. Na região entre 1000 e 1200 cm^{-1} aparecem dois estiramentos de vibrações relacionadas com a ligação C-O e são derivadas de agrupamentos epóxis, hidroxilas e/ou carboxilas remanescentes. A banda em 1710 cm^{-1} do rGO, que aparece em forma de ombro nos espectros dos compósitos, se refere a estiramentos de ligações C=O de grupos carbonílicos e/ou carboxílicos. [143,144] A redução pela via eletroquímica foi significativa quando comparada à quantidade de grupos funcionais presentes no espectro FTIR do GO utilizado como precursor (ver *Fig. 8b, Tópico 3.5 – Espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier, Capítulo 1*). Apesar da inviabilidade de análise quantitativa a partir do FTIR deste trabalho, foi possível inferir a coexistência entre o rGO e os MHCF a partir da técnica. Além disso, através de análises

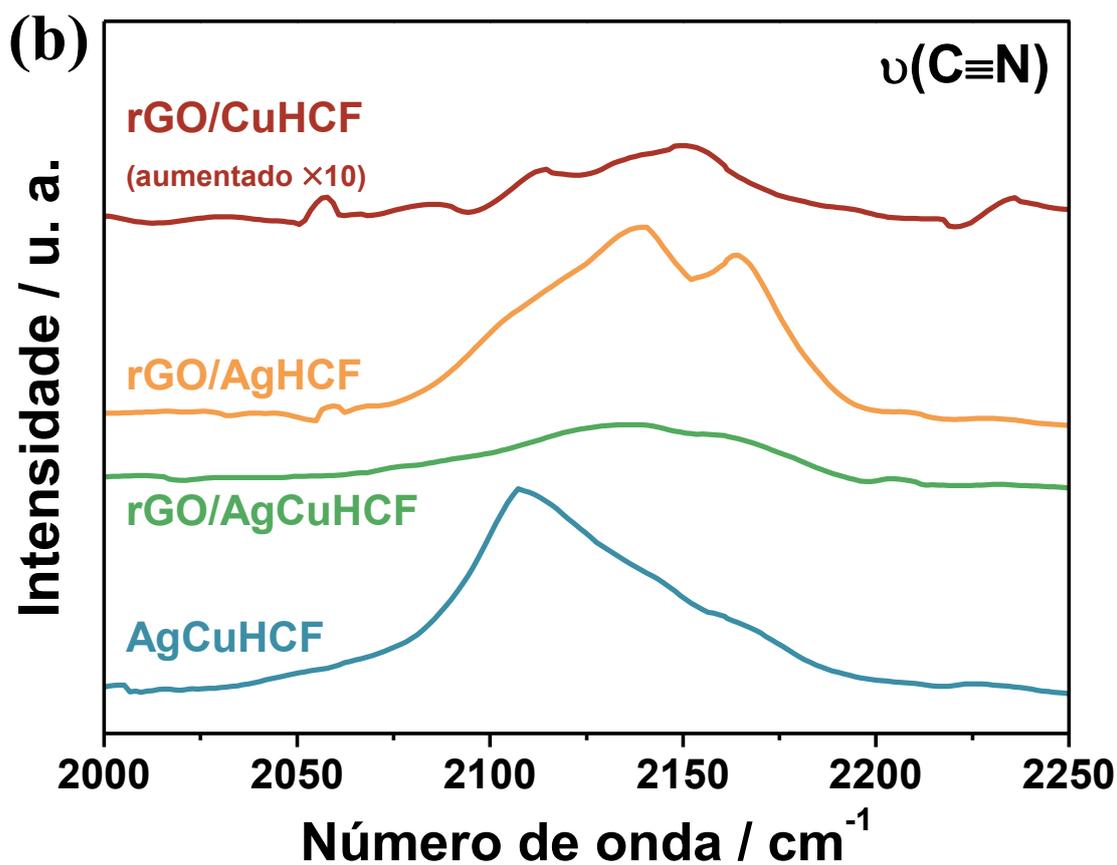
de bandas características e seus números de onda, permitiu-se sugerir os estados de oxidação dos metais presentes nas estruturas de PBA de forma corroborativa a fim de compreender a natureza do novo composto de rGO/AgCuHCF.

3.2.4 Espectroscopia Raman

Os espectros Raman do rGO/AgCuHCF e seus materiais-controle foram adquiridos sob laser de comprimento de onda de 532 nm e podem ser visualizados na Fig. 25a. Na região até 1200 cm^{-1} em todos os espectros dos materiais que contém Ag^+ e a banda em 1325 cm^{-1} no espectro do AgCuHCF estão associados a modos vibracionais de citrato residual da preparação deles e surgem de forma destacada devido ao efeito de espalhamento Raman intensificado por superfície (SERS) advindo de características plasmônicas das superfícies de materiais baseados em prata.[145,146] O resultados dos espectros que contém PBA na composição dos materiais na região de vibrações da ligação $\text{C}\equiv\text{N}$ (2000 a 2200 cm^{-1}) estão demonstrados na Fig. 25b. Uma análise minuciosa é dificultada pelo agregado de bandas naquela região, além da possibilidade de haver bandas interferentes. Entretanto, os espectros estão em concordância com a literatura[147,148] e com as conclusões extraídas dos espectros FTIR, onde o rGO/AgCuHCF apresenta uma mistura de frações do tipo $\text{Fe}^{2+}\text{-CN-Ag}^+$, $\text{Fe}^{3+}\text{-CN-Ag}^+$ e $\text{Fe}^{2+}\text{-CN-Cu}^{2+}$ na estrutura do PBA de sua constituição.

Figura 25 – Espectros Raman do rGO (marrom), AgCuHCF (azul), rGO/AgCuHCF (verde), rGO/AgHCF (laranja) e rGO/CuHCF (vermelho) **(a)**. Espectro na região da vibração do grupo C≡N **(b)**.





Fonte: elaborado pelo autor, 2024.

As bandas de vibrações da ligação ciano dos MHCf aparecem acompanhadas das bandas relativas aos materiais gráfiticos nos espectros dos compósitos. As principais delas estão destacadas na Fig. 25a e suas descrições e as informações das quais podem ser obtidas delas estão discorridas no *Tópico 3.4 – Espectroscopia Raman* do *Capítulo 1*. Um resumo das posições das bandas e dos parâmetros relacionados do GO e dos materiais produzidos neste capítulo estão compilados na Tabela 4. A redução eletroquímica do GO promoveu a eliminação de grande parte de defeitos em seu plano basal, visto que a razão $A_D/A_{D'}$ se deslocou de valores que sugerem vacâncias e dopagens (5,47) para valores indicativos de defeitos de borda (3,45). Esse efeito também ocorre para a redução com metais independentemente, mas com uma menor magnitude (4,42 e 4,56 para o rGO/AgHCF e rGO/CuHCF, respectivamente). Isso pode indicar que os sítios de formação das partículas metálicas na etapa 1 da preparação dos materiais são justamente os defeitos no plano basal de átomos de carbono sp^2 , que interagem com os metais e não sofrem redução por parte da aplicação de potencial. O mesmo efeito ocorre em maior proporção no rGO/AgCuHCF ($A_D/A_{D'} = 7,11$), sugerindo ocupação de maior

parte dos defeitos centrais por partículas de AgCu, uma forma de “dopagem” que também resulta em $A_D/A_{D'}$ próximo de 7.[149]

Tabela 4 – Dados e parâmetros extraídos dos espectros Raman dos materiais que possuem componente grafítico na estrutura.

Material Parâmetro	GO	rGO	rGO/AgCuHCF	rGO/AgHCF	rGO/CuHCF
D / cm^{-1}	1356,2	1349,2	1353,3	1346,9	1346,9
G / cm^{-1}	1580,8	1578,2	1574,7	1573,4	1576,9
D' / cm^{-1}	1614,4	1610,4	1613,1	1607,9	1611,8
$2D / \text{cm}^{-1}$	2760,9	2771,0	2765,5	2779,4	2783,4
I_D/I_G	1,64	2,58	1,71	3,16	2,05
I_{2D}/I_G	0,27	0,33	0,28	0,46	0,35
$A_D/A_{D'}$	5,47	3,45	7,11	4,42	4,56
L_a / nm	11,69	7,45	11,26	6,09	9,37
L_D / nm	9,36	7,48	9,19	6,76	8,38
$N_D / (\times 10^{11}) \text{cm}^{-2}$	3,70	5,80	3,84	7,09	4,61

Fonte: elaborado pelo autor, 2024.

O procedimento de redução eletroquímica gerou uma maior quantidade de defeitos para todos os materiais em comparação ao GO, uma vez que se notou o aumento da relação I_D/I_G . Esse efeito decorre da reestruturação de domínios de átomos de carbono sp^2 com menores dimensões que, por consequência, também reduz o comprimento dos cristalitos de rGO. As reduções desses tamanhos foram também atestadas, assim como a distância entre os defeitos presentes. Observou-se que L_D é maior que L_a para o rGO/AgCuHCF do que para o rGO preparado isoladamente, reafirmando a sugestão que as partículas ocupam as vacâncias provenientes de defeitos no rGO. O valor de L_a distante de L_D para o rGO/AgHCF e mais próximo para o rGO/CuHCF levanta a hipótese que a combinação entre ambos numa só estrutura é responsável por esse fenômeno, dado que um comportamento semelhante ocorre na análise dos tipos de defeitos. Dessa forma, pode-se afirmar que as partículas de Ag e Cu atuam de forma sinérgica no momento da redução, a fim induzir a restauração das bordas das folhas do rGO. Os cálculos resultam

em uma densidade de defeitos menor para o rGO/AgCuHCF, o que corrobora com a afirmação anterior.

As razões I_{2D}/I_G dos materiais se apresentam próximas de zero e maiores que a razão obtida para o GO. A redução eletroquímica na ausência dos metais resultou em um produto com menor quantidade de camadas, demonstrando que a deposição por ciclos promove um empilhamento camada-a-camada. A presença de Ag^+ no processo de redução concomitante ao GO para gerar o rGO/AgHCF apresentou uma maior proporção I_{2D}/I_G , indicando que a prata na forma reduzida induz o empilhamento de um menor número de monocamadas. Diferentemente, a razão resultante do rGO/CuHCF se apresentou próxima à do rGO, o que sugere que a presença do Cu^{2+} no processo de redução não afeta a quantidade de camadas sobrepostas na deposição. Notavelmente, é perceptível que um $I_{2D}/I_G = 0,28$ obtido para o nanocompósito de rGO/AgCuHCF indica que a interação de Ag^+ e Cu^{2+} na redução eletroquímica com o GO estimula o acúmulo de maiores quantidades de monocamadas de rGO, resultando em um produto com maior volume de material carbonáceo em sua estrutura. A espectroscopia Raman, acompanhada das outras técnicas, foi capaz de revelar importantes características do material proposto para esse capítulo e seus análogos e componentes, provendo informações que devem ser consideradas no entendimento de suas propriedades para a aplicação pretendida.

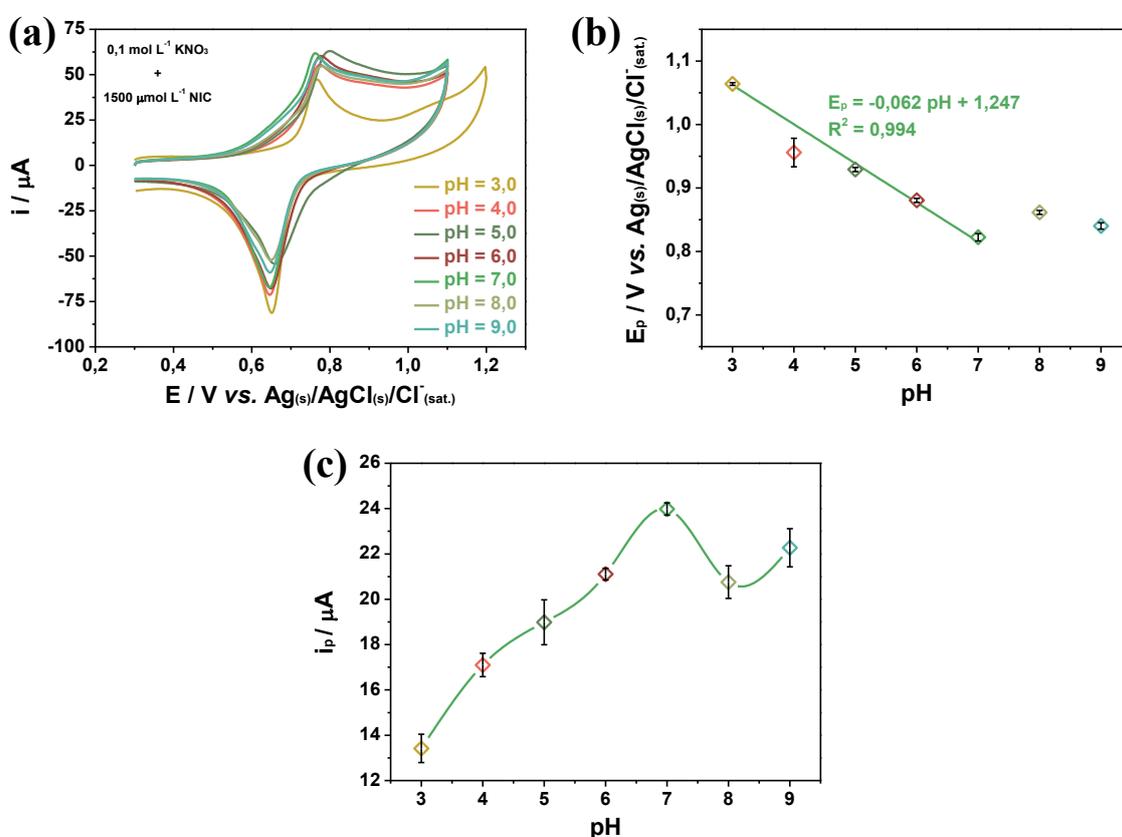
3.3 Estudo eletroquímico da oxidação de NIC

3.3.1 *Teste do valor de pH do meio*

As respostas de potencial (E_p) e corrente (i_p) de oxidação eletroquímicas de NIC pelo eletrodo de rGO/AgCuHCF em $0,5 \text{ mol L}^{-1} \text{ KNO}_3$ foram estudadas em soluções contendo diferentes valores de pH e as CV resultantes estão ilustradas na Fig. 26a. Observa-se, na Fig. 26b, que o valor de E_p variou linearmente de $\text{pH} = 3,0$ até $7,0$ e apresentou aparente constância em valores acima de $7,0$. O valor da inclinação da reta que representa aquela tendência indica que as quantidades de prótons e elétrons envolvidos no processo de oxidação eletroquímico são iguais, em acordo com a equação de Nernst (Eq. 1). A resposta para valores de $\text{pH} > 7,0$ indicam ausência de participação de prótons na reação de oxidação nesses meios. A NIC pode assumir três formas a depender do pH do meio, pois possui um sítio de protonação em cada um de seus átomos de nitrogênio: piridínico ($\text{pK}_a = 3,12$) e pirrolidínico ($\text{pK}_a = 8,02$). Esse comportamento também foi reportado por Švorc, Stanković e Kalcher.[111] A análise do valor de i_p

possui propósito eletroanalítico. Por isso selecionou-se o valor de pH = 7,0 como meio de trabalho, visto que em meio neutro o sinal foi mais intenso (Fig. 26c). Nesse valor de pH do eletrólito, a NIC se encontra nas formas mono e diprotonada. De qualquer forma, publicações precedentes sugerem que o processo de oxidação envolva o átomo de nitrogênio pirrolidínico terciário.[111,150]

Figura 26 – CV da oxidação eletroquímica de $1500,0 \mu\text{mol L}^{-1}$ NIC em $0,5 \text{ mol L}^{-1} \text{ KNO}_3$ com diversos valores de pH promovida pelo eletrodo de rGO/AgCuHCF (a). Comportamento do potencial (b) e corrente (c) de picos frente aos valores de pH do meio testados.



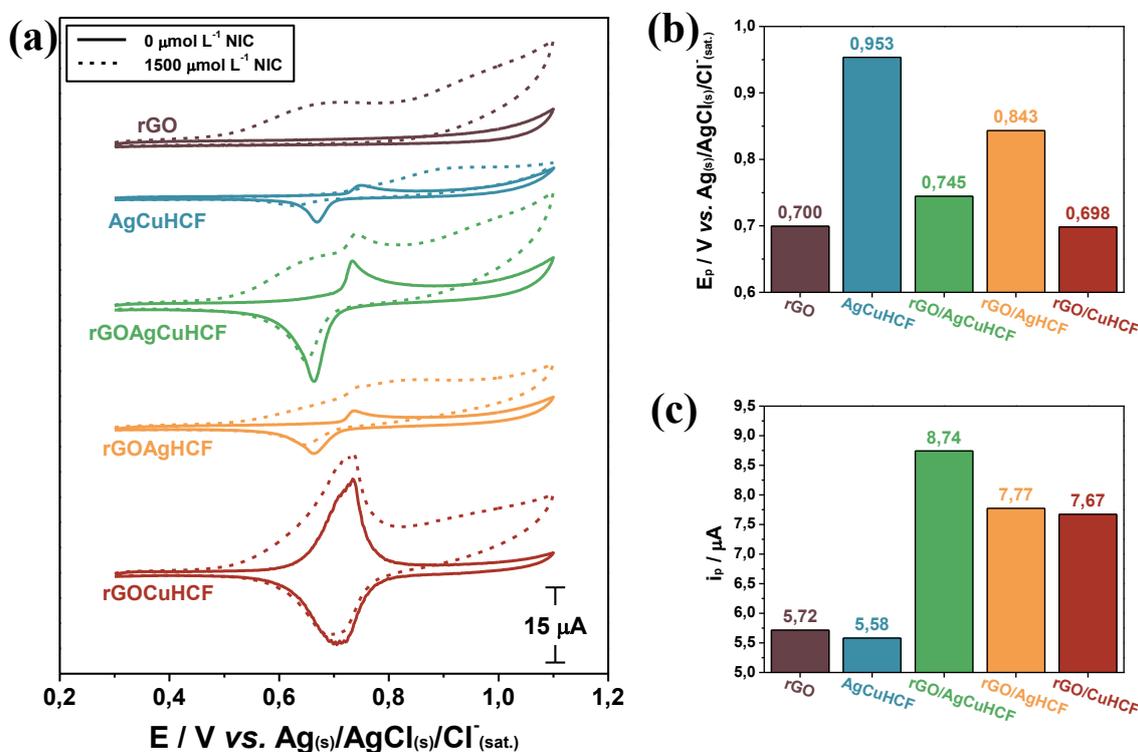
Fonte: elaborado pelo autor, 2024.

3.3.2 Análise comparativa

Os materiais-controle preparados analogamente ao rGO/AgCuHCF, assim como ele, foram submetidos a CV na ausência e presença de $1500,0 \mu\text{mol L}^{-1}$ NIC em $0,5 \text{ mol L}^{-1} \text{ KNO}_3$ à 50 mV s^{-1} , e as respostas podem ser observadas na Fig. 27a. Observou-se um aumento de corrente de pico anódico para todos os materiais, demonstrando que todos são capazes de mediar a oxidação eletroquímica de NIC. As Fig. 27b e 27c apresentam, respectivamente, os valores de E_p e i_p desses picos subtraídos da corrente na ausência do

analito. Os eletrodos de rGO e rGO/CuHCF apresentaram os menores potenciais, indicando a maior eficiência catalítica desses materiais, seguido do nanocompósito de interesse, e então os eletrodos preparados na ausência de rGO e de CuHCF. Contudo, verificou-se que a corrente produzida pela reação possui maior intensidade para o rGO/AgCuHCF, seguidos dos compósitos monometálicos, e então do AgCuHCF e do rGO. Visando uma melhor compreensão desses resultados foram executados testes eletroquímicos específicos, os quais serão discutidos adiante.

Figura 27 – CV da oxidação eletroquímica de $1500,0 \mu\text{mol L}^{-1}$ NIC em $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ KNO_3 com diversos valores de pH promovida pelo eletrodo de rGO/AgCuHCF (a). Comportamento do potencial (b) e corrente (c) de picos frente aos valores de pH do meio testados.



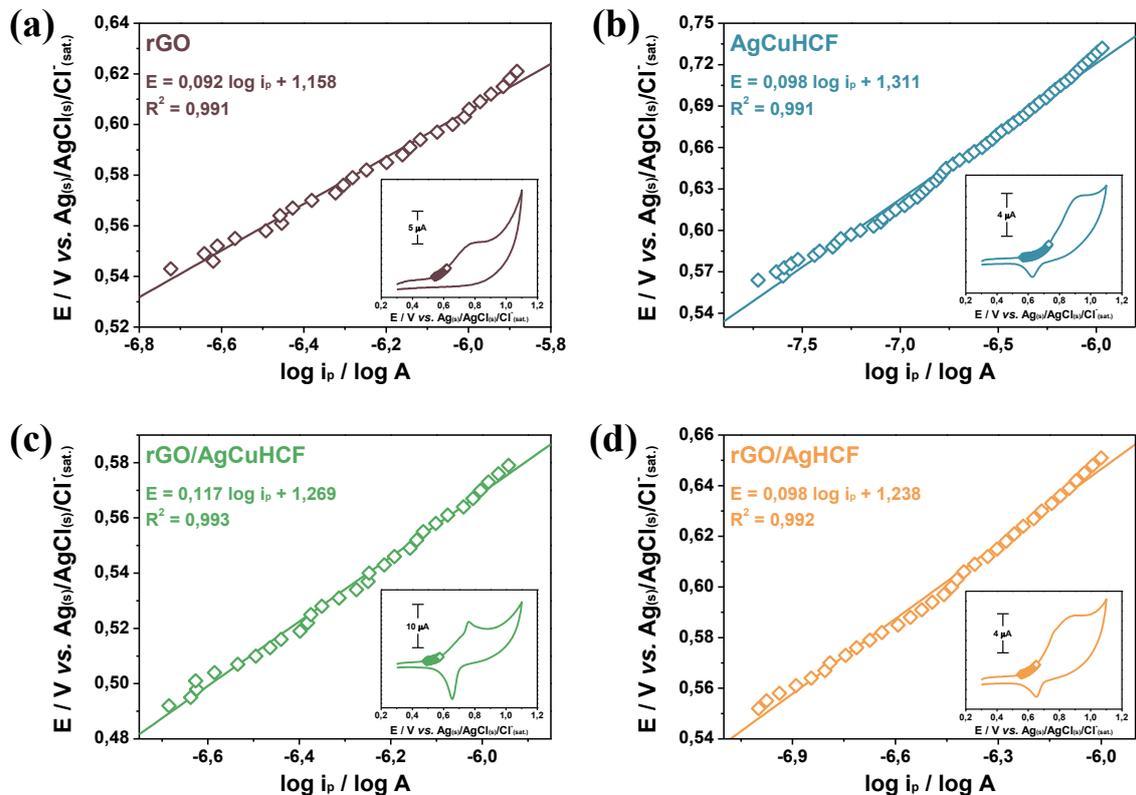
Fonte: elaborado pelo autor, 2024.

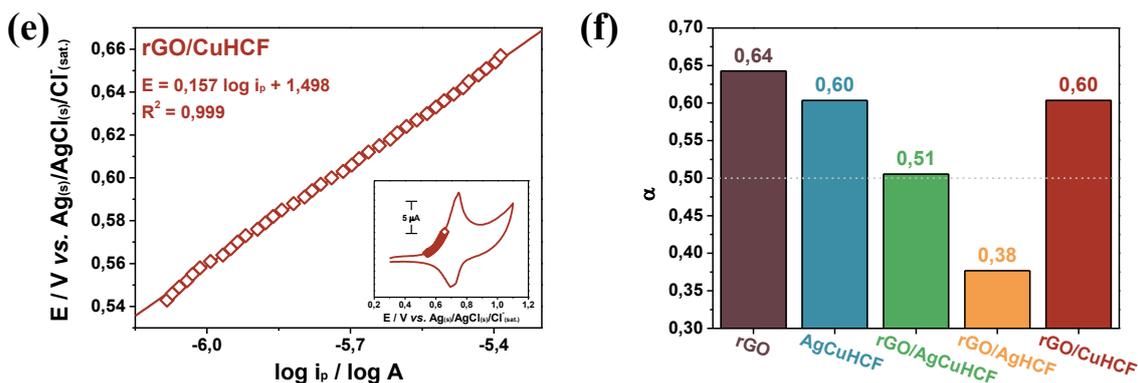
3.3.3 Análise do coeficiente de transferência eletrônica

O coeficiente de transferência eletrônica é um fator que quantifica o desvio da idealidade de uma reação provocado por fatores cinéticos. Esse parâmetro pode ser calculado a partir da inclinação da equação de Tafel (Eq. 4) e foi obtido a partir da CV na presença de $1500,0 \mu\text{mol L}^{-1}$ NIC à uma velocidade de 10 mV s^{-1} na região reacional (região Tafel). As regiões das CV operadas pela equação de Tafel, bem como as CV, podem ser visualizadas na Fig. 28a–e. Todos os materiais apresentaram inclinação Tafel

próximo de 120 mV dec^{-1} , que é um indício da participação de apenas um elétron na etapa determinante da cinética de reação: rGO – 92 mV dec^{-1} , AgCuHCF – 98 mV dec^{-1} , rGO/AgCuHCF – 117 mV dec^{-1} , rGO/AgHCF – 98 mV dec^{-1} e rGO/CuHCF – 157 mV dec^{-1} . O valor mais aproximado do ideal foi encontrado para o nanocompósito de rGO/AgCuHCF, e os valores resultantes do coeficiente de transferência eletrônica anódica podem ser conferidos na Fig. 28f. Um resultado próximo de $\alpha = 0,5$ sugere que a reação ocorre com maior fluidez, sem impedimentos de caráter cinético que estão associados a características intrínsecas do material mediador.[36] Todos os materiais-controlado apresentaram certa discrepância em função do valor ideal. Dessa forma, pode-se inferir que a estrutura otimizada do nanocompósito rGO/AgCuHCF promove a oxidação eletroquímica da NIC através de uma mecanismo cinético mais favorecido.

Figura 28 – Extrapolação da curva na região de Tafel para rGO (a), AgCuHCF (b), rGO/AgCuHCF (c), rGO/AgHCF (d) e rGO/CuHCF (e). *Insets*: CV à 10 mV s^{-1} dos materiais na presença de NIC com a devida região de evolução demarcada. Gráfico dos coeficientes de transferência eletrônica obtidos para os materiais (f).



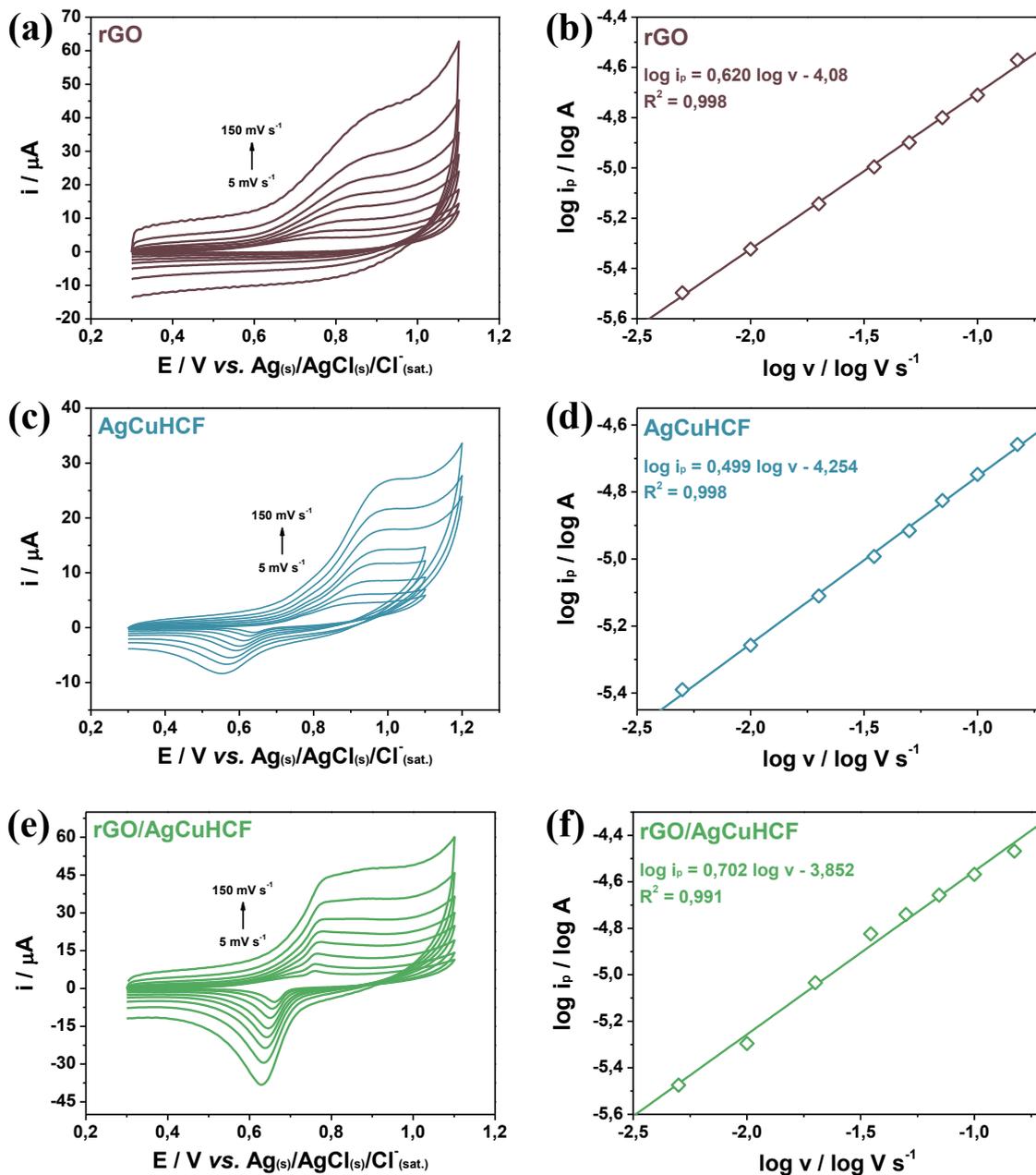


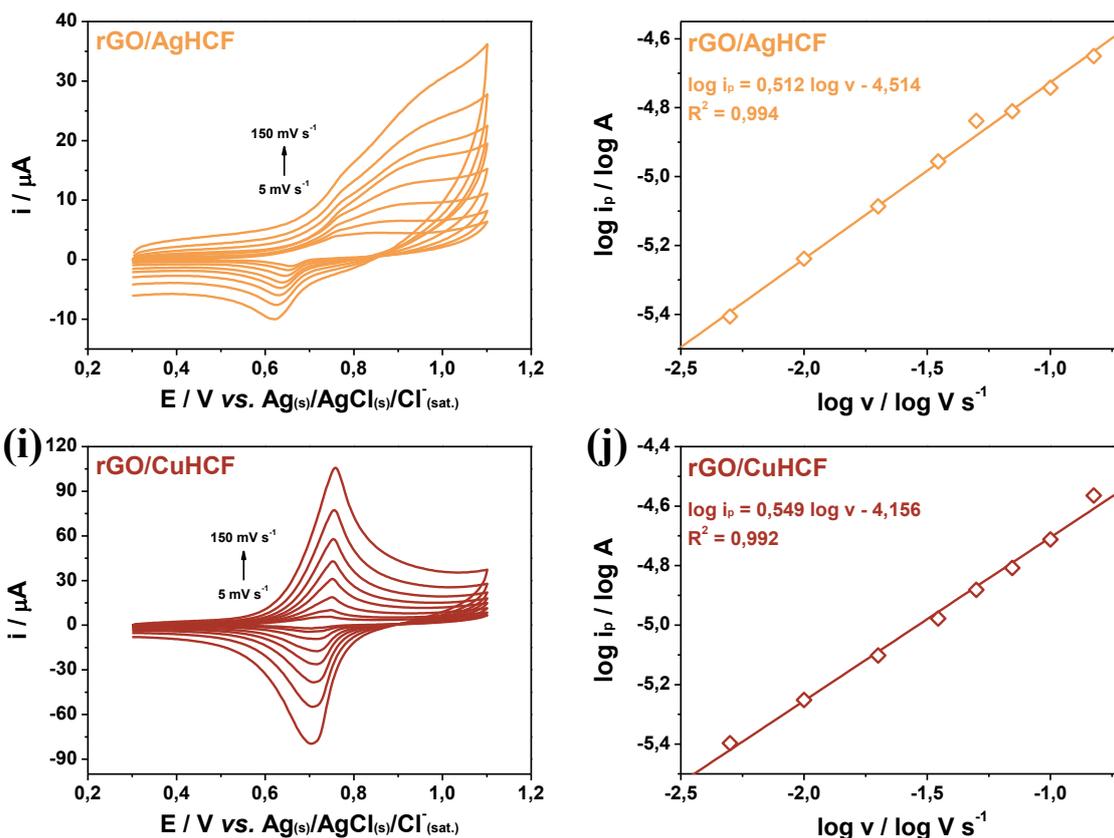
Fonte: elaborado pelo autor, 2024.

3.3.4 Teste de velocidade de varredura

A avaliação do comportamento da oxidação eletroquímica da NIC promovida pelos materiais desenvolvidos foi realizada submetendo-os a CV em diferentes velocidades de varredura (5, 10, 20, 35, 50, 70, 100 e 150 mV s^{-1}). Tanto as CV resultantes, quanto o comportamento da operação logarítmica da corrente frente às várias velocidades operadas por logaritmo, podem ser visualizadas na Fig. 29. É perceptível o deslocamento do valor de E_p de oxidação da NIC em direção a potenciais mais positivos para todos os materiais, o que é característico de um processo irreversível. A adequação da curva de $\log i_p$ vs. $\log v$ foi executada no intuito de revelar os tipos de processos os quais a eletro-oxidação da NIC se apoia para cada material. Todos eles resultaram em processos controlados total ou predominantemente pela difusão de NIC do seio da solução até o sítio mediador na interface (inclinação da reta mais próxima de 0,5). Contudo, os eletrodos modificados com rGO e rGO/AgCuHCF mostraram parcial contribuição de processos adsorptivos (avanço em direção à uma inclinação resultante de 1,0), o que indica que algumas moléculas de NIC estão confinadas na superfície e suas oxidações eletroquímicas acontecem independentemente da difusão. Esses processos superficiais são geralmente mais perceptíveis em velocidades mais altas, e o valor da velocidade de varredura crítica (v_c) foi estimado visualmente pelo gráfico de E_p vs. $\log v$.

Figura 29 – CV dos materiais em $0,5 \text{ mol L}^{-1} \text{ KNO}_3$ ($\text{pH} = 7,0$) na presença de $1500,0 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$ NIC em várias velocidades de varredura ($5, 10, 20, 35, 50, 70, 100$ e 150 mV s^{-1}) e seus respectivos gráficos de $\log i_p$ vs. $\log v$: rGO (**a, b**), AgCuHCF (**c, d**), rGO/AgCuHCF (**e, f**), rGO/AgHCF (**g, h**) e rGO/CuHCF (**i, j**).

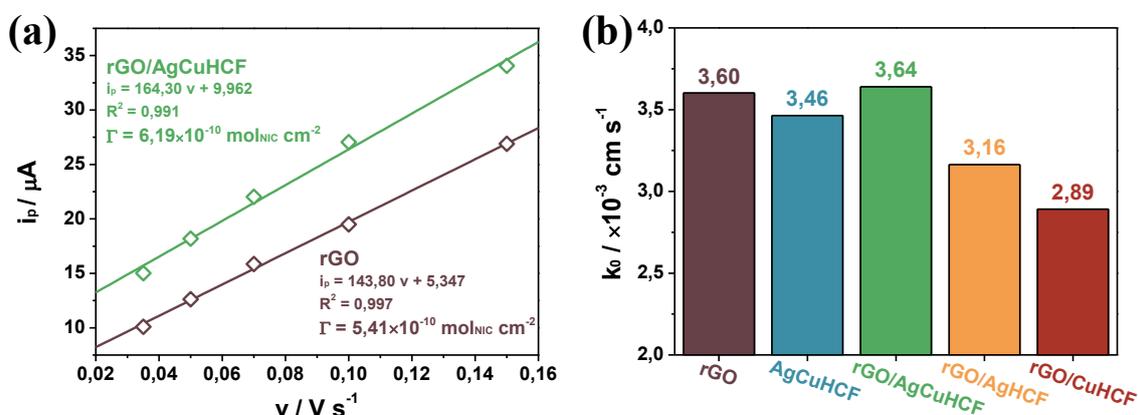




Fonte: elaborado pelo autor, 2024.

Sendo assim, estimou-se, a partir do comportamento linear da i_p frente a crescentes valores de v ($\geq 35 \text{ mV s}^{-1}$) e através da Eq. 7, a quantidade de NIC confinada nas superfícies (Γ) dos dois materiais (Fig. 30a). Os valores obtidos resultaram em $5,41 \times 10^{-10} \text{ mol cm}^{-2}$ e $6,19 \times 10^{-10} \text{ mol cm}^{-2}$ para o rGO e para o rGO/AgCuHCF, respectivamente, indicando um aumento aproximado de 14% de quantidade de espécies na superfície para o compósito. A combinação desse comportamento junto ao favorável coeficiente de transferência eletrônica pode ser um quesito no qual o eletrodo modificado com rGO/AgCuHCF resulta em maior intensidade de corrente na oxidação eletroquímica da molécula-alvo. Além disso, foi estimado, a partir da equação proposta por Gileadi (Eq. 6), a constante de transferência eletrônica heterogênea (k_0) dos materiais para promover a oxidação eletroquímica de NIC. Verificou-se os valores superiores do nanocompósito rGO/AgCuHCF e do rGO em relação aos demais materiais (Fig. 30b). Essa capacidade da interface de transferir elétrons de um sistema sólido/aquoso desses materiais citados pode estar relacionado com a capacidade dos mesmos de pré-concentrar moléculas de NIC através da difusão de espécies em filmes finos (processo adsorptivo) e contribui favoravelmente com a resposta da reação detectada.

Figura 30 – Gráfico da resposta de i_p vs. v na presença de $1500 \mu\text{mol L}^{-1}$ NIC dos eletrodos modificados de rGO e rGO/AgCuHCF (a). Valores das constantes de transferência eletrônica heterogênea de todos os materiais (b).

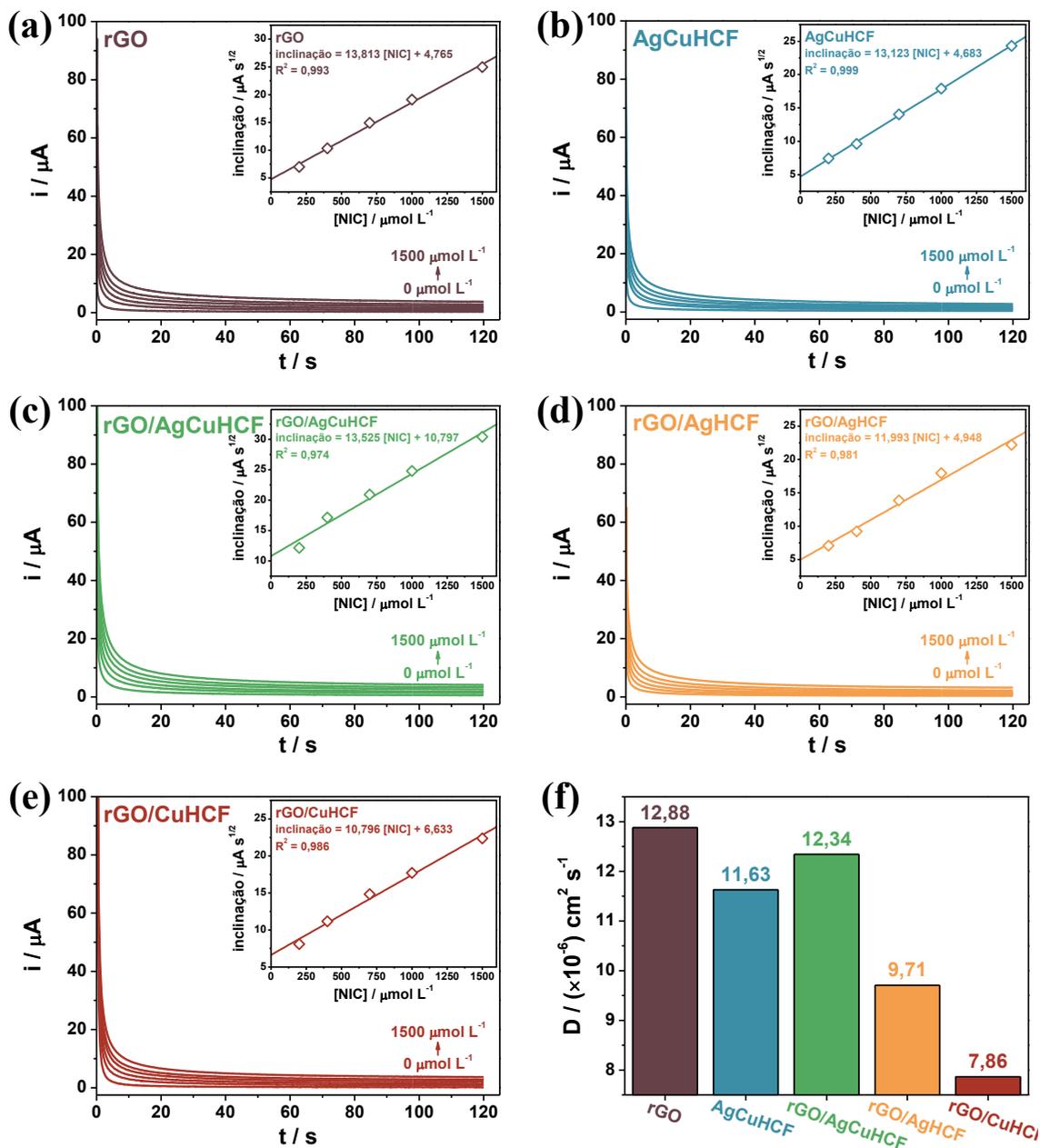


Fonte: elaborado pelo autor, 2024.

3.3.5 Determinação do coeficiente de difusão

Os coeficientes de difusão foram obtidos para todos os materiais através da técnica de AMP sob potencial constante de 0,9 V durante 120 s com concentrações crescentes de NIC ($200, 400, 700, 1000$ e $1500 \mu\text{mol L}^{-1}$) em $0,5 \text{ mol L}^{-1} \text{ KNO}_3$ ($\text{pH} = 7,0$) (Fig. 31a–e). Primeiramente foi extraído de um gráfico o valor de inclinação da corrente coletada em função do inverso da raiz quadrada do tempo percorrido. Essas inclinações foram colocadas em função das concentrações do analito (*insets* das Fig. 31a–e). Através, então, da equação de Cottrell (Eq. 8), foram estimados os coeficientes de difusão para a oxidação eletroquímica de NIC mediada por todos os materiais. A Fig. 31f resume todos os valores obtidos em forma de gráfico de barras. Foram revelados valores de D superiores para o rGO, rGO/AgCuHCF e AgCuHCF, em ordem decrescente. Esse é outro teste que revela o efeito sinérgico entre rGO, AgHCF e CuHCF na mesma estrutura, proporcionando propriedades estruturais favoráveis à difusão da molécula-alvo no interior da estrutura. Borges e colaboradores[36] demonstraram que o CuHCF possui uma estrutura cúbica mais adequada à difusão de moléculas de hidrazina em comparação ao AgHCF, que possui estrutura mais distorcida. Dessa forma, pode-se supor que o Cu^{2+} na estrutura do rGO/AgCuHCF possa “realinhar” a estrutura do bMHCF de forma a facilitar a intercalação de espécies na rede.

Figura 31 – AMP dos materiais frente a crescentes concentrações de NIC (200, 400, 700, 1000 e 1500 $\mu\text{mol L}^{-1}$) em 0,5 mol L^{-1} KNO_3 (pH = 7,0): rGO (a), AgCuHCF (b), rGO/AgCuHCF (c), rGO/AgHCF (d) e rGO/CuHCF (e). Coeficientes de difusão obtidos para todos os materiais testados (f).



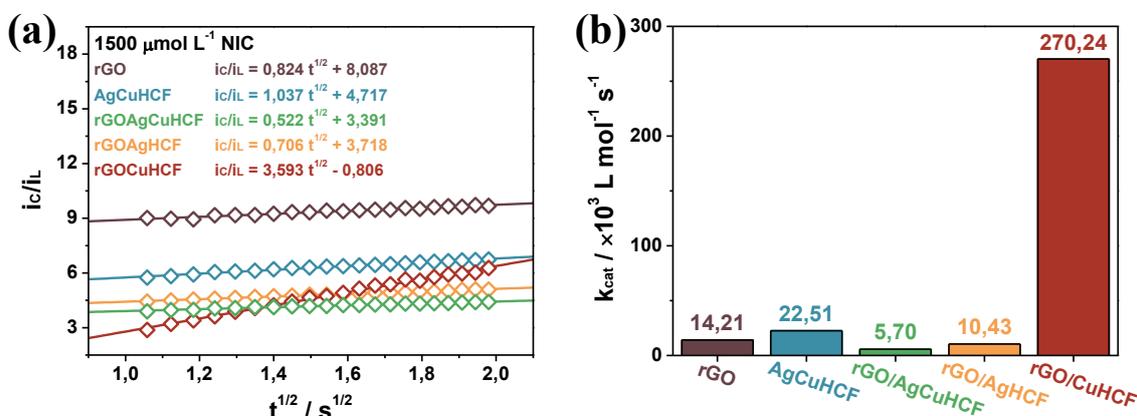
Fonte: elaborado pelo autor, 2024.

3.3.6 Determinação da constante de taxa catalítica

A constante de velocidade catalítica (k_{cat}) foi estimada a partir da equação proposta por Galus (Eq. 9) para todos os materiais testados para a oxidação eletroquímica de 1500,0 $\mu\text{mol L}^{-1}$ NIC em 0,5 mol L^{-1} KNO_3 (pH = 7,0) a partir de dados extraídos da

AMP e o gráfico de i_c/i_L vs. $t^{1/2}$ para essas condições pode ser observado na Fig. 32a. O resumo dos valores de k_{cat} obtidos para os materiais também pode ser verificado na Fig. 32b. Observou-se claramente uma alta discrepância entre o k_{cat} do rGO/CuHCF em comparação aos demais, demonstrando maior atividade catalítica para a reação, o que está em concordância com o valor de E_p obtido na Fig. 28b, e menor atividade para o rGO/AgCuHCF. Esse resultado sugere que o processo de oxidação eletroquímica no nanocompósito proposto não ocorre por via catalítica, mas sim de forma sinérgica. Seus componentes trabalham de forma independente em prol do aumento de sinal por uma via cinética mais simples de reação e pelo alcance de mais moléculas em sítios mediadores da reação, seja controlado pela difusão ou pelas espécies confinadas na superfície. O melhor desempenho no quesito intensidade de corrente verificado na Fig. 27c é promovido por diversas características interativas que são intrínsecas à composição e estrutura do material.

Figura 32 – Gráfico da resposta de i_c/i_L vs. $t^{1/2}$ na presença de $1500 \mu\text{mol L}^{-1}$ NIC de todos os materiais testados (a). Gráficos de barra dos k_{cat} adquiridos de cada material.



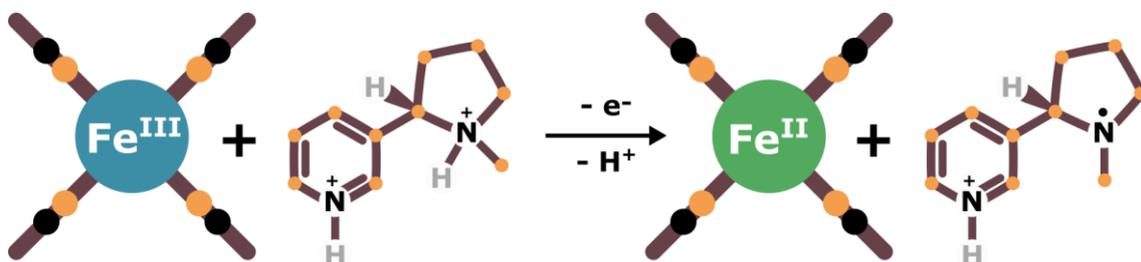
Fonte: elaborado pelo autor, 2024.

3.3.7 Mecanismo eletroquímico de reação

A partir dos dados e informações compilados até o momento juntamente com respostas dos testes de velocidade de varredura obtidos pela Eq. 3, foi possível estimar o número de elétrons totais envolvidos na reação. Para todos os materiais, encontrou-se $n \approx 1,0$, o que resulta na participação de um elétron e um próton (vide testes de pH) no mecanismo de oxidação eletroquímica de NIC mediados pelos materiais apresentados. Apesar de normalmente a reação ser promovida pela transferência de dois

elétrons,[110,151] resultados encontrados por Acar e Aton[152] validam o comportamento encontrado neste capítulo. O mecanismo de reação promovido pelo nanocompósito rGO/AgCuHCF foi proposto e pode ser verificado na Fig. 33.

Figura 33 – Mecanismo proposto para a oxidação eletroquímica de NIC pelo nanocompósito rGO/AgCuHCF.



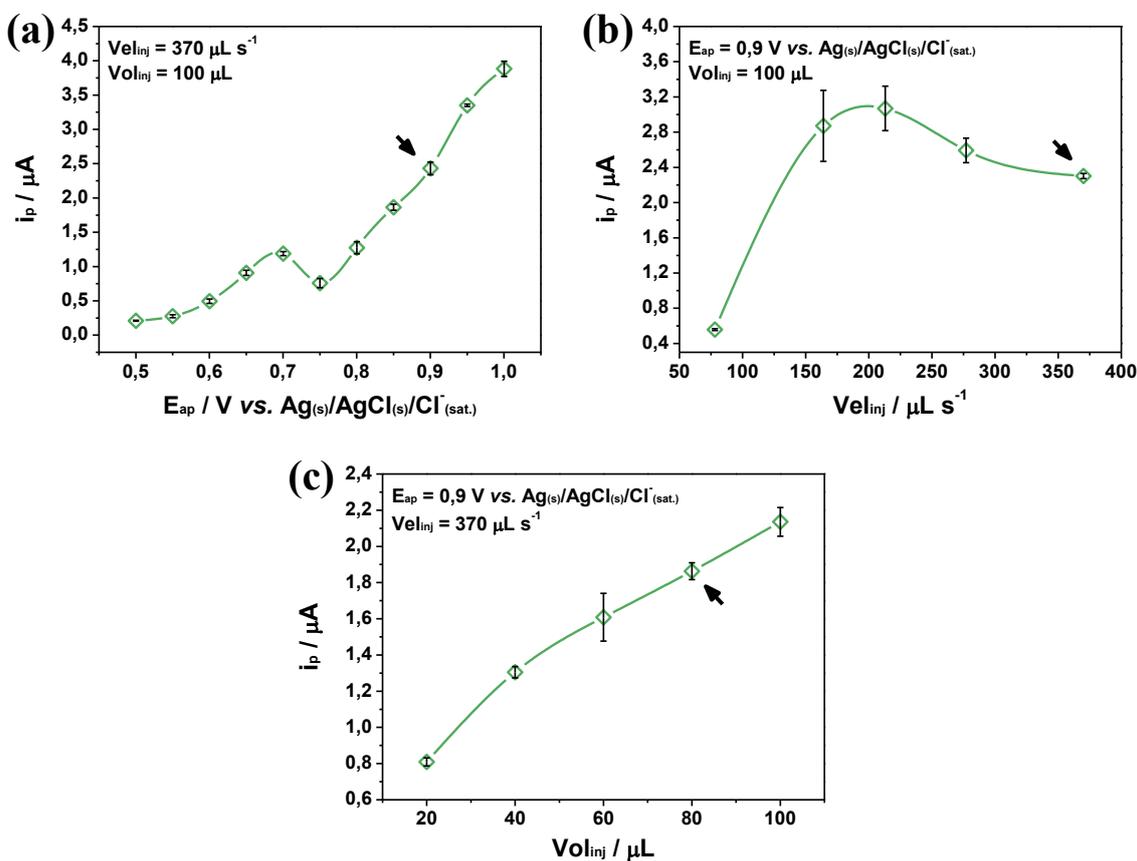
Fonte: elaborado pelo autor, 2024.

3.4 Estudo eletroanalítico da determinação de NIC

3.4.1 Otimização dos parâmetros da célula BIA

A validação eletroanalítica da oxidação de NIC pelo eletrodo modificado com rGO/AgCuHCF em $0,5 \text{ mol L}^{-1} \text{ KNO}_3$ (pH = 7,0) se iniciou pela seleção dos parâmetros que envolvem o uso do acessório de BIA, como E_{ap} , Vel_{inj} e Vol_{inj} em diferentes magnitudes e mantendo-se os outros dois parâmetros constantes. O resultado desse estudo pode ser verificado na Fig. 34. Apesar dos E_{ap} de 0,95 e 1,0 V apresentarem maior resposta de corrente, selecionou-se $E_{ap} = 0,9 \text{ V}$ (Fig. 34a) a fim de se evitar a oxidação de outras espécies, inclusive a do próprio solvente, que podem interferir na confiabilidade do método. O critério para a seleção de Vel_{inj} se baseou num valor o qual apresenta satisfatória intensidade de corrente acompanhada de um baixo desvio padrão das replicatas. Sendo assim, optou-se por trabalhar sob $Vel_{inj} = 370,0 \mu\text{L s}^{-1}$ (Fig. 34b). A seleção de Vol_{inj} seguiu os mesmos critérios do parâmetro anterior, sendo selecionado, então $Vol_{inj} = 80,0 \mu\text{L}$ (Fig. 34c). Resumidamente, os parâmetros selecionados foram $E_{ap} = 0,9 \text{ V}$, $Vel_{inj} = 370,0 \mu\text{L s}^{-1}$ e $Vol_{inj} = 80,0 \mu\text{L}$ dentre os vários testados e podem ser visualizados pelas setas indicativas em suas respectivas figuras.

Figura 34 – Otimização dos parâmetros da célula BIA para oxidação eletroquímica de NIC por AMP: E_{ap} – 0,50 a 1,10 V, em intervalos de 0,05 V, fixados $Vel_{inj} = 370,0 \mu\text{L s}^{-1}$ e $Vol_{inj} = 100,0 \mu\text{L}$ (a); $Vel_{inj} = 78,1, 164,0, 213,0, 277,0$ e $370,0 \mu\text{L s}^{-1}$, fixados $E_{ap} = 0,9$ V e $Vol_{inj} = 100,0 \mu\text{L s}^{-1}$ (b); $Vol_{inj} = 20,0, 40,0, 60,0, 80,0$ e $100,0 \mu\text{L}$, fixados $E_{ap} = 0,9$ V e $Vel_{inj} = 370,0 \mu\text{L s}^{-1}$ (c).



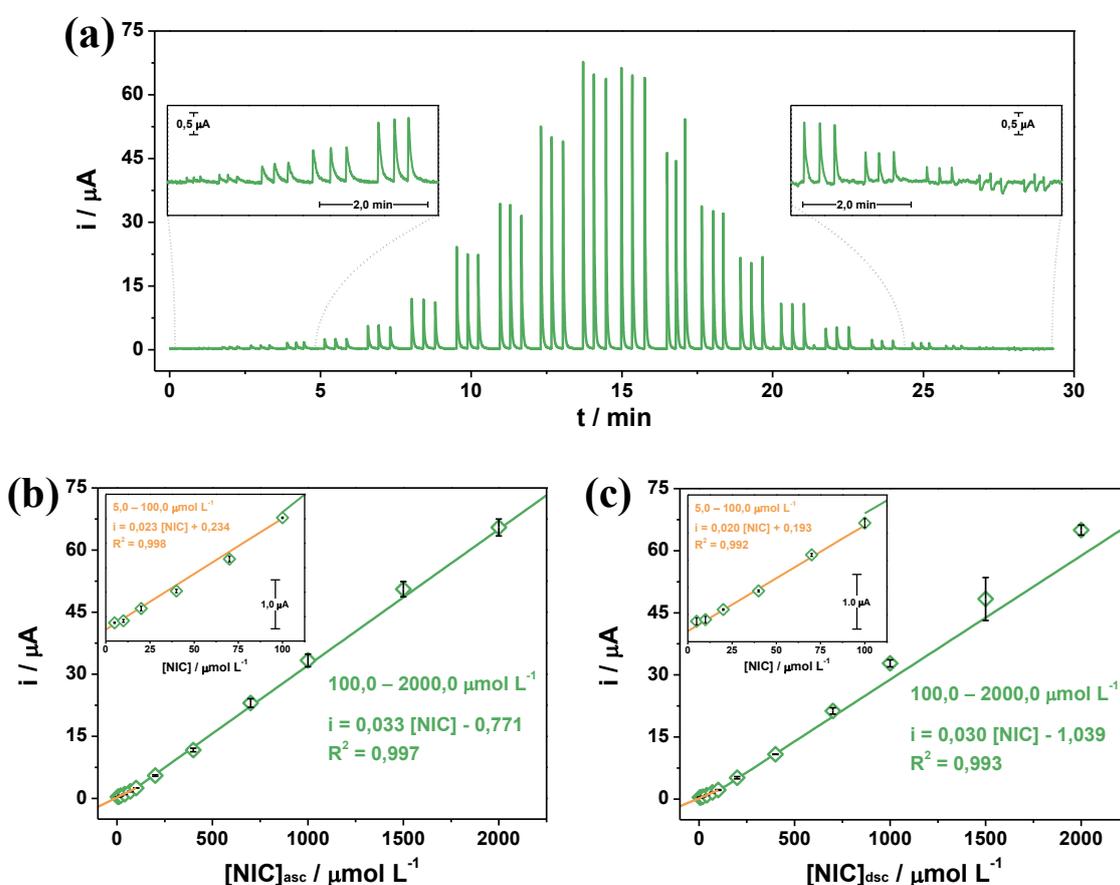
Fonte: elaborado pelo autor, 2024.

3.4.2 Construção da curva analítica

Para a construção da curva analítica, assim como todos os testes, foram empregadas injeções de alíquotas de solução de NIC padrão ($5,0$ a $2000,0 \mu\text{mol L}^{-1}$) preparadas a partir de uma solução estoque em $0,5 \text{ mol L}^{-1} \text{ KNO}_3$ ($\text{pH} = 7,0$) sobre a superfície do eletrodo modificado com rGO/AgCuHCF, empregando-se os parâmetros de célula BIA selecionados no tópico anterior. As injeções de alíquotas de concentrações ascendentes de NIC (NIC_{asc}) foram realizadas em triplicata para cada ponto no intuito de se estimar o erro em cada injeção. Após injeções até o limite superior de concentração, injetaram-se concentrações descendentes (NIC_{desc}) do analito para se investigar se o material compreende efeito de memória. Tanto essas injeções, quanto as curvas analíticas extraídas das mesmas, podem ser observadas na Fig. 35. Os resultados revelaram a

presença de duas regiões lineares com satisfatórios coeficientes de correlação ($R^2 \geq 0,99$), que se apresentam tanto nas injeções crescentes de concentração, quanto nas decrescentes. A primeira região se encontra de 5,0 a 100,0 $\mu\text{mol L}^{-1}$ e confere sensibilidades de 0,023 e 0,020 $\mu\text{A L } \mu\text{mol L}^{-1}$ para NIC_{asc} e NIC_{dsc} , respectivamente.

Figura 35 – BIA/AMP das injeções de alíquotas de concentrações crescentes e decrescentes de NIC sobre a superfície do eletrodo modificado com rGO/AgCuHCF em 0,5 mol L^{-1} KNO_3 (pH = 7,0) **(a)**. Curvas analíticas obtidas das injeções ascendentes **(b)** e decedentes **(c)**.



Fonte: elaborado pelo autor, 2024.

A partir de 100,0 até 2000,0 $\mu\text{mol L}^{-1}$, o comportamento evoluiu em novas faixas lineares para NIC_{asc} e NIC_{dsc} que resultaram, respectivamente, em sensibilidades de 0,033 e 0,030 $\mu\text{A L } \mu\text{mol L}^{-1}$, revelando maior sensibilidade sob maiores concentrações. A comparação entre os valores de sensibilidade extraídos das curvas correspondentes de NIC_{asc} e NIC_{dsc} mostrou uma queda de eficiência máxima de 15% entre as duas, revelando que, possivelmente, a contribuição do comportamento adsorptivo da oxidação eletroquímica da NIC nesse material, observada anteriormente, pode estar gerando

espécies que ocupam parcialmente sítios mediadores, levando a queda de sensibilidade na curva decrescente. O *LOD* e *LOQ* foram calculados para todas as curvas a partir das Eq. 25 e 26, respectivamente, sendo $\sigma = 9,46$ nA calculado a partir de 10 injeções do eletrólito-suporte, e um resumo dos resultados pode ser verificado na Tabela 5. Como método comparativo, apresentou-se, na Tabela 6, um compilado de parâmetros obtidos de materiais da literatura que empregam Cu ou Ag em suas composições como sensores de NIC. O material proposto neste capítulo apresentou uma maior faixa de concentrações de trabalho e uma boa sensibilidade em relação aos materiais apresentados.

Tabela 5 – Faixas lineares, coeficientes de correlação linear, valores de sensibilidade e limites de detecção e quantificação do método de determinação por BIA/AMP pelo eletrodo modificado com rGO/AgCuHCF em $0,5 \text{ mol L}^{-1} \text{ KNO}_3$ (pH = 7,0).

Curva	Faixa linear / $\mu\text{mol L}^{-1}$	R^2	Sensibilidade (S) / $\text{nA L } \mu\text{mol}^{-1}$	LOD / $\mu\text{mol L}^{-1}$	LOQ / $\mu\text{mol L}^{-1}$
NIC _{asc}	5,0 – 100,0	0,998	22,7	1,2	4,2
	100,0 – 2000,0	0,997	32,9	0,9	2,9
NIC _{dsc}	5,0 – 100,0	0,992	19,5	1,5	4,9
	100,0 – 2000,0	0,993	29,9	0,9	3,2

Fonte: elaborado pelo autor, 2024.

Tabela 6 – Parâmetros eletroanalíticos obtidos para determinação eletroquímica de NIC por diferentes materiais baseados em Cu ou Ag dispostos na literatura.

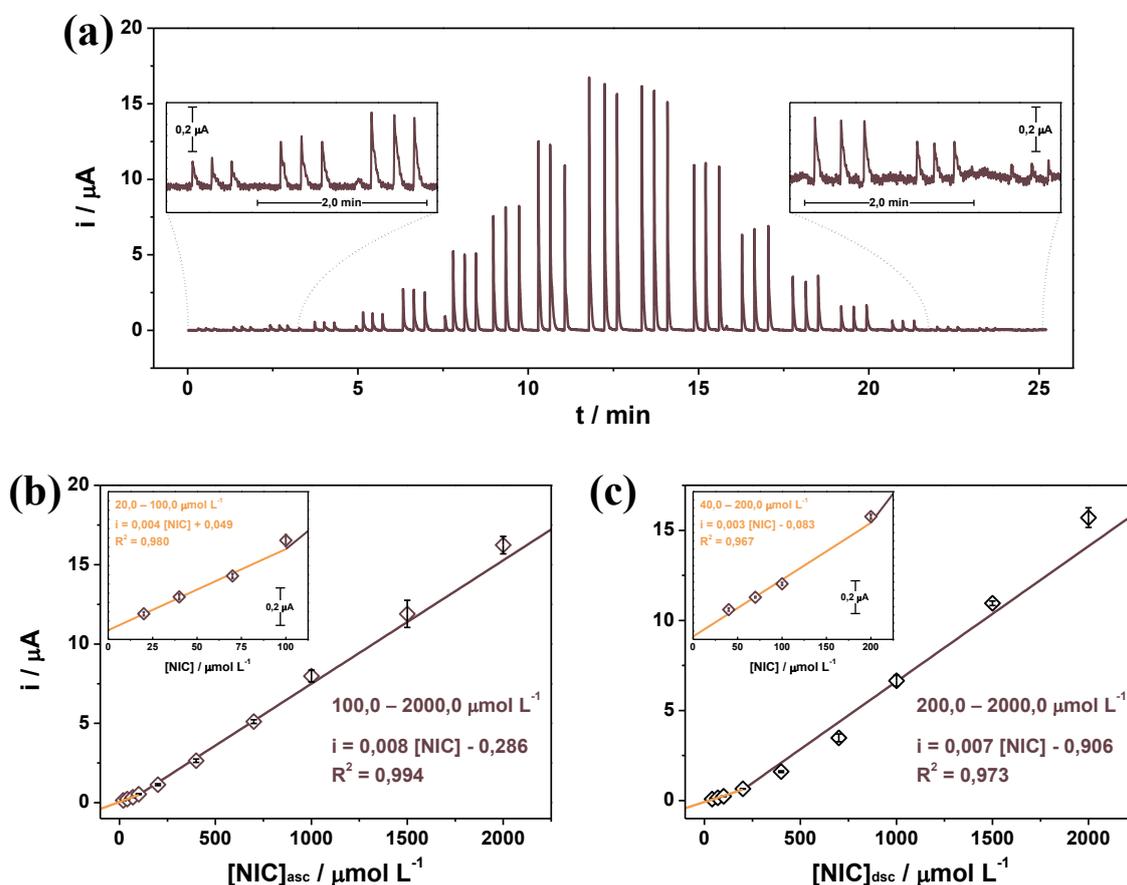
Material	Faixa de concentração / $\mu\text{mol L}^{-1}$	S / nA L μmol^{-1}	LOD / $\mu\text{mol L}^{-1}$	Ref.
CuWO₄/rGO/Nf	0,1 – 0,9	-	0,035	[110]
SNMCPE	0,8 – 80,0	82,60	0,002	[153]
MCMCPE	2,0 – 600,0	261,0	0,115	[154]
Ag-NPs	2,5 – 105,0	11,39	0,135	[155]
CuHCF-PPy/rGO	0,03 – 5,0	1,50	0,026	[125]
rGO/CoAgHCF	5,0 – 2000,0	32,9	0,9	Este trabalho

CuWO₄/rGO/Nf: tungstato de cobre sobre óxido de grafeno reduzido e nafion; **SNMCPE**: eletrodo de pasta de carbono modificado com nanopó de prata; **MCMCPE**: eletrodo de pasta de carbono modificado com manganês e cobre; **Ag-NPs**: nanopartículas de prata; **CuHCF-PPy/rGO**: Hexacianoferrato de cobre e polipirrol sobre óxido de grafeno reduzido.

Fonte: elaborado pelo autor, 2024.

Avaliou-se, também, o eletrodo modificado com rGO a fim de verificar seu desempenho em comparação ao nanocompósito de rGO/AgCuHCF (Fig. 36). As curvas analíticas da determinação de NIC revelaram duas faixas lineares, assim como o material de interesse. Entretanto, os sinais de soluções mais diluídas de NIC se mostraram menos intensos que as injeções da solução de eletrólito-suporte ($\sigma = 6,18 \text{ nA}$), comprimindo a amplitude de concentrações e elevando os *LOD* e *LOQ*. As curvas ascendentes de concentrações apresentaram melhores coeficientes de correlação linear (20,0 – 100,0 $\mu\text{mol L}^{-1}$: 0,980; 100,0 – 2000,0 $\mu\text{mol L}^{-1}$: 0,994) do que as curvas descendentes (40,0 – 200,0 $\mu\text{mol L}^{-1}$: 0,967; 200,0 – 2000,0 $\mu\text{mol L}^{-1}$: 0,973), indicando contaminação dos sítios mediadores da reação. Os resultados eletroanalíticos desse teste podem ser observados na Tabela 7 e revelam parâmetros bem inferiores se comparados ao nanocompósito de rGO/AgCuHCF (Tabela 5), demonstrando a importância da presença do PBA para promover uma oxidação eletroquímica de NIC por meio de interações sinérgicas dos componentes do material.

Figura 36 – BIA/AMP das injeções de alíquotas de concentrações crescentes e decrescentes de NIC sobre a superfície do eletrodo modificado com rGO em $0,5 \text{ mol L}^{-1} \text{ KNO}_3$ ($\text{pH} = 7,0$) (a). Curvas analíticas obtidas das injeções ascendentes (b) e descendentes (c).



Fonte: elaborado pelo autor, 2024.

Tabela 7 – Faixas lineares, coeficientes de correlação linear, valores de sensibilidade e limites de detecção e quantificação do método de determinação por BIA/AMP pelo eletrodo modificado com rGO em $0,5 \text{ mol L}^{-1} \text{ KNO}_3$ ($\text{pH} = 7,0$).

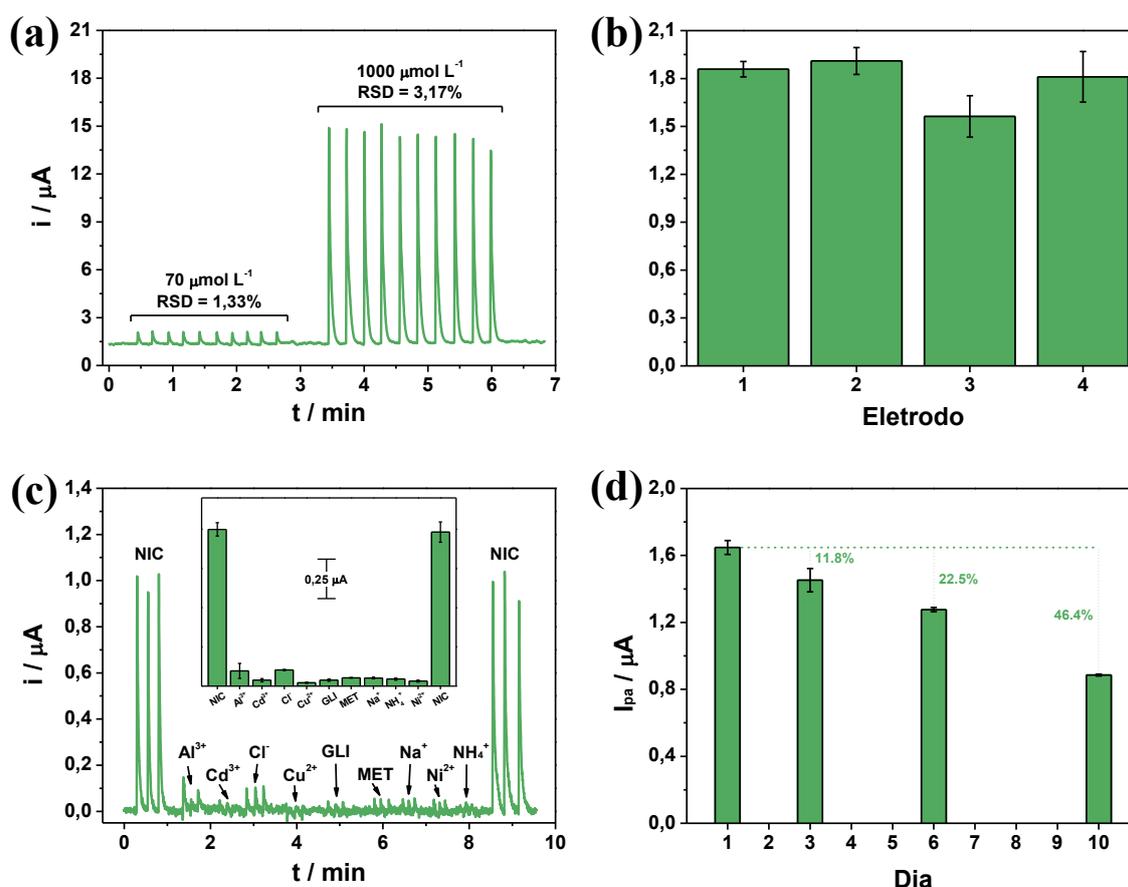
Curva	Faixa linear / $\mu\text{mol L}^{-1}$	R^2	Sensibilidade (S) / $\text{nA L } \mu\text{mol}^{-1}$	LOD	LOQ
NIC _{asc}	20,0 – 100,0	0,980	4,4	4,21	14,05
	100,0 – 2000,0	0,994	7,8	2,38	7,94
NIC _{dsc}	40,0 – 200,0	0,967	3,8	4,89	16,31
	200,0 – 2000,0	0,973	8,5	2,18	7,27

Fonte: elaborado pelo autor, 2024.

3.4.3 Testes de viabilidade do eletrodo modificado

A viabilidade do eletrodo modificado com rGO/AgCuHCF foi estudada a partir de testes de repetibilidade, reprodutibilidade, seletividade e estabilidade por BIA/AMP em $0,5 \text{ mol L}^{-1} \text{ KNO}_3$ ($\text{pH} = 7,0$) e os resultados estão expostos na Fig. 37. A capacidade de responder com o mesmo sinal repetidas quantidades foi avaliada em valores de concentração que se encontram tanto na primeira, quanto na segunda faixas lineares observadas no tópico anterior. Foram realizadas 10 injeções de cada valor de concentração ($70,0$ e $1000,0 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$) que apresentaram os baixos desvios padrão relativos de 1,33% e 3,17%, respectivamente, como mostra a Fig. 37a. O teste que avalia a resposta de eletrodos reproduzidos pelo método proposto revelou que quatro materiais preparados em diferentes momentos retornaram 7,50% de desvio padrão relativo, o que atesta uma boa reprodutibilidade na resposta do nanocompósito (Fig. 37b).

Figura 37 – Testes de repetibilidade (a), reprodutibilidade (b), seletividade (c) e estabilidade (d) do eletrodo modificado com rGO/AgCuHCF frente a oxidação eletroquímica de NIC por BIA/AMP em $0,5 \text{ mol L}^{-1} \text{ KNO}_3$ ($\text{pH} = 7,0$).



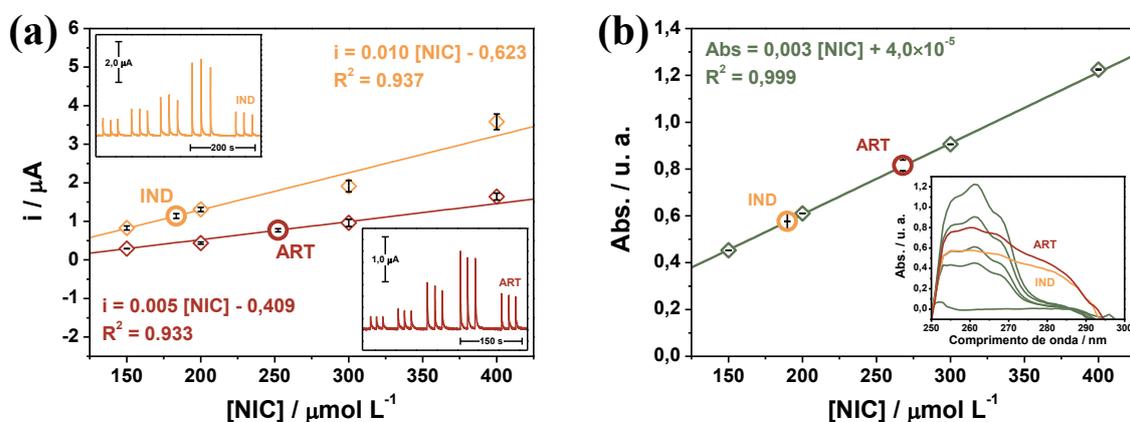
Fonte: elaborado pelo autor, 2024.

A seletividade para moléculas de NIC do eletrodo de rGO/AgCuHCF foi avaliada frente a injeção de nove possíveis interferentes: Al^{3+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Cl^- , GLI, Met, Na^+ e NH_4^+ . Enquanto os quatro primeiros foram preparados em concentrações 2,5 vezes maiores que a de NIC, os cinco restantes foram preparados 10 vezes. O Cl^- e o Al^{3+} se apresentaram como interferentes mais significantes, apresentando sinais de magnitudes de 10,3% e 9,7% em função do sinal de NIC (Fig. 37c). As outras moléculas apresentaram sinais menores que 5,3%, demonstrando aceitável seletividade frente aos interferentes testados em concentrações excedentes. O material proposto apresentou baixa estabilidade frente às respostas da oxidação eletroquímica de NIC em dias seguintes, mostrando que, apenas após dois dias, a intensidade do sinal decaiu em mais que 10%, atingindo queda de quase 50% em dez dias (Fig. 37d).

3.4.4 *Análise de NIC em amostras comerciais*

A extração de NIC das amostras de tabaco e suas preparações em eletrólito-suporte foram descritas em detalhes no **Tópico 2.2 – Análise de nicotina** deste capítulo. As mesmas amostras utilizadas para a análise eletroquímica (Fig. 38a) também foram submetidas à espectroscopia de absorção na região do UV-visível (UV-Vis) a fim de se validar a confiabilidade do método proposto (Fig. 38b). Os espectros obtidos na faixa de 250 – 300 nm apresentaram aumento linear do sinal frente a amostras de NIC padrão de concentrações crescentes (150,0 – 400,0 $\mu\text{mol L}^{-1}$). Os espectros UV-Vis das amostras de tabaco de cigarro industrial (IND) e artesanal (ART) estão exibidos no *inset* da Fig. 38b acompanhados dos espectros de NIC padrão, e apresentaram concentrações de 189,84 e 267,91 $\mu\text{mol L}^{-1}$, respectivamente. As injeções das alíquotas das amostras de tabaco pelo método BIA/AMP sobre o eletrodo de rGO/AgCuHCF (Fig. 38a) exibiram concentrações de 183,48 e 252,27 $\mu\text{mol L}^{-1}$ para as amostras IND e ART, respectivamente. O teste t de médias pareadas das duas técnicas em intervalo de confiança de 95% foi efetuado e revelou um valor de t-calculado de 0,26, inferior ao t-crítico de 2,78 na análise de duas caudas, o que atesta a confiabilidade do método proposto para análise de NIC em tabaco nos dois tipos de amostras analisadas. A Tabela 8 apresenta um resumo das concentrações obtidas pelos dois métodos.

Figura 38 – Determinação de NIC em amostras de tabaco de cigarro industrial (IND) e artesanal (ART) pelo método eletroquímico proposto (a) e pelo método de espectroscopia de UV-Vis (b).



Fonte: elaborado pelo autor, 2024.

Tabela 8 – Concentrações de NIC em amostras de tabaco obtidas por UV-Vis e BIA/AMP utilizando o nanocompósito de rGO/AgCuHCF como sensor eletroquímico.

Amostra	UV-Vis / $\mu\text{mol L}^{-1}$	BIA/AMP / $\mu\text{mol L}^{-1}$
IND	$189,84 \pm 0,19$	$183,48 \pm 10,28$
ART	$267,91 \pm 7,58$	$252,27 \pm 12,65$

Fonte: elaborado pelo autor, 2024.

4 CONCLUSÕES PARCIAIS

Foi possível, a partir de um planejamento fatorial 2^2 , analisar parâmetros influentes nas condições de síntese de um nanocompósito de rGO/AgCuHCF frente a sua capacidade de mediar a oxidação eletroquímica de NIC e selecionar, a partir de seus resultados, o experimento com melhor desempenho. Esse material foi caracterizado por técnicas microscópica e espectroscópicas em comparação com seus componentes preparados isoladamente. O material revelou uma superfície rugosa completamente recoberta por partículas de AgCuHCF regularmente distribuídas. Além disso, observou-se um maior número de defeitos provocados pelas interações das partículas de AgCu com esses sítios no plano basal de rGO. O processo de derivatização dessas partículas incorre na formação de um PBA misto de Ag e Cu, onde boa parte do Fe presente se encontra na forma reduzida.

O material de rGO/AgCuHCF apresentou maior sinal de intensidade de corrente em comparação aos outros materiais comparados para mediar a oxidação eletroquímica

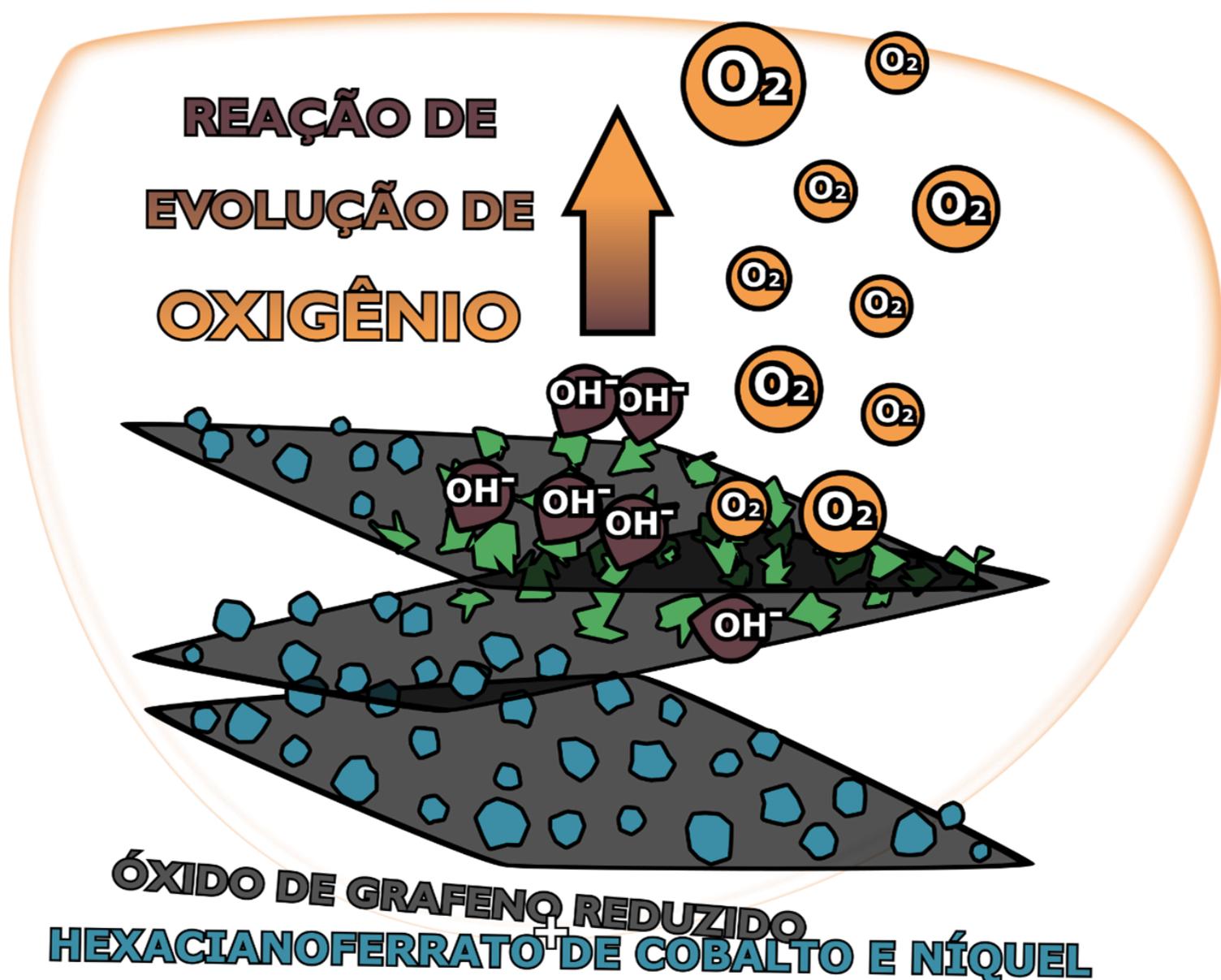
de NIC. Esse fenômeno pode estar relacionado com diversos fatores que foram analisados eletroquimicamente. O material proposto apresentou atividade cinética mais favorável para a reação de interesse, além de uma superior capacidade de transferir elétrons em condição heterogênea. Enquanto o primeiro parâmetro advém de uma interação sinérgica entre os componentes, o segundo pode ser associado com a presença de íons Cu^{2+} na rede do AgHCF da estrutura do rGO/AgCuHCF. Apesar de tanto o rGO quanto o rGO/AgCuHCF gerarem sinais da oxidação eletroquímica de NIC confinada nas estruturas, a maior quantidade confinada no segundo pode estar associada com a melhor resposta. Verificou-se, também, que a presença do material carbonáceo na composição do rGO/AgCuHCF contribui com a capacidade do material em intercalar mais espécies de NIC na sua estrutura. Pode-se, então, inferir que o melhor desempenho do material proposto é originado a partir de diversas interações sinérgicas presentes entre os componentes de sua composição.

O desempenho eletroanalítico do nanocompósito rGO/AgCuHCF para a determinação de NIC foi avaliada por BIA/AMP em condições previamente otimizadas. O material apresentou amplo comportamento linear que é dividido em duas regiões: 5,0 – 100,0 e 100,0 – 2000,0 $\mu\text{mol L}^{-1}$ com coeficientes de correlação linear satisfatórios. A sensibilidade do método também atingiu valores aceitáveis, retornando os maiores para LOD e LOQ de 1,46 e 4,86 $\mu\text{mol L}^{-1}$, respectivamente. O eletrodo modificado com rGO/AgCuHCF apresentou boa repetibilidade e demonstrou confiabilidade no método, visto que os sinais de diferentes preparações foram semelhantes. O material também se mostrou seletivo na presença de nove interferentes com concentrações em excesso. Contudo, o teste de estabilidade revelou que o material deve ser preparado previamente ao uso, podendo ser reutilizado em dias seguintes, porém com sinal de resposta reduzido.

Testes em amostras comerciais de cigarros industrial e artesanal de palha pelo método e material proposto apresentou resultados confiáveis, comparados com o método de UV-Vis, apresentando uma indiferença estatisticamente significativa entre eles, atestado pelo teste t de médias pareadas de duas caudas. Por fim, pode-se afirmar que a estratégia de preparação do material no sentido de uma resposta específica se mostrou simples e eficiente, sendo altamente recomendado para se desenvolver materiais com desempenho superior, principalmente, em sensores eletroquímicos, como demonstrado neste capítulo.

Capítulo 3

Síntese estratégica de um nanocompósito de óxido de grafeno reduzido com hexacianoferrato de cobalto e níquel como precursor para catalisador eletroquímico para reação de evolução de oxigênio em meio alcalino



RESUMO

As alarmantes constatações da crise climática requerem o desenvolvimento de alternativas viáveis ao uso de combustíveis fósseis como principal fonte energética. O gás hidrogênio se mostra um candidato bastante forte, uma vez que sua queima produz alta densidade energética de forma limpa. A produção desse hidrogênio pode ocorrer pela via eletrolítica, quebrando moléculas de água em H_2 e O_2 aplicando uma diferença de potencial adequada. Entretanto, os melhores materiais para se conduzir essa reação com menor demanda energética são altamente escassos e caros. Alguns materiais de metais alternativos mais abundantes e baratos, como ferro, cobalto e níquel têm apresentados eficiências comparáveis aos estado-da-arte. Este capítulo se propõe a apresentar a preparação de um nanocompósito de óxido de grafeno reduzido (rGO) e hexacianoferrato de cobalto e níquel (CoNiHCF) como precursor de catalisador para produção de O_2 pela via eletrolítica.

O material foi produzido em duas etapas de voltametria cíclica (CV) e ativado pela mesma técnica em uma terceira. Essa preparação foi acompanhada de um planejamento fatorial que analisou a melhor composição de Co e Ni e o valor de pH da solução reagente para formação dos hexacianoferratos, onde foram avaliados frente à reação de evolução de oxigênio (OER) em meio alcalino. O resultado mais satisfatório foi obtido de uma proporção de 3:1 de $[Co^{2+}]:[Ni^{2+}]$ em um total de $1,5 \text{ mmol L}^{-1}$ dos sais dos metais na primeira etapa e um valor de pH = 1,0 para a solução de ferricianeto da segunda etapa. Esse segundo parâmetro se mostrou altamente significativo para uma melhor eficiência para a OER, uma vez que o excesso de H^+ pode ter induzido defeitos estruturais relevantes para catalisar essa reação. A formação do catalisador – denominado rGO/CoNiFeOOH – ocorre após tratamento do rGO/CoNiHCF em $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ KOH por CV.

O nanocompósito de rGO/CoNiFeOOH apresentou cinética catalítica para OER superior ao dos materiais controle, sugerindo contribuição sinérgica dos componentes em para uma formação eficiente de O_2 . O tratamento em meio básico torna as partículas cúbicas de CoNiHCF sobre o rGO em estruturas lamelares de alta superfície de contato. A ausência do material carbonáceo incorre na formação de estruturas grandes e regulares, porém de baixa área superficial. Técnicas espectroscópicas sugerem que a ativação eletroquímica das estruturas dos PBA em meio alcalino as converteu em oxi-hidróxidos e promoveu um ligeiro aumento na quantidade de defeitos da estrutura do rGO. Pôde-se,

através das técnicas de caracterização empregadas, confirmar a composição dos componentes e dos compósitos, bem como a do nanocompósito precursor do catalisador.

A atividade eletrocatalítica para a OER foi avaliada para o nanocompósito de rGO/CoNiFeOOH, para seus componentes isolados e para um óxido de rutênio reproduzido da literatura. O material proposto neste capítulo apresentou uma via cinética mais favorável à reação, apesar de necessitar mais energia que o RuO₂ para estimulá-la. Apesar disso, o óxido do metal precioso se mostrou pouco estável em meio alcalino, assim como o CoNiFeOOH, em comparação ao rGO/CoNiFeOOH. Isso demonstra a importância do suporte de carbono não só para a atividade catalítica, mas também na preservação da integridade do material empregado. A atividade intrínseca do nanocompósito foi comparada à do CoNiFeOOH, que se exibiu mais eficiente em menores valores de sobrepotencial, porém foi superado pela rápida evolução da reação no nanocompósito. A produção do rGO/CoNiFeOOH exclusivamente pela via eletroquímica se mostrou bastante viável, apresentando resultados comparáveis aos da literatura, comprovando a importância de uma estratégia de síntese direcionada ao ganho de atividades de catalisadores da reação de eletrólise da água.

1 FATOR MOTIVADOR

A crise climática é um evento alarmante em escala global, porém não é de agora que a comunidade científica tem chamado a atenção de lideranças mundiais sobre o tema. Ela provoca o aumento significativo da temperatura da crosta terrestre e dos oceanos, afetando o ciclo usual de fenômenos da natureza, que nos últimos anos têm se mostrado quase que completamente imprevisíveis. Além de provocar esse desequilíbrio ambiental, que afeta praticamente o mundo inteiro, a instabilidade climática provoca consequências indiretas como o aparecimento de novas doenças, o aumento da pobreza e a ampliação da desigualdade social. De acordo com a Organização das Nações Unidas (ONU), a principal causa desse aquecimento climático é a queima de combustíveis de origem fóssil, como carvão, óleo e gás. A combustão dessas matérias acumula mais de 75% das emissões de gases do efeito estufa e engloba quase 90% de todo gás carbônico presente na atmosfera.[156,157] Conclui-se, dessa forma, que se faz necessária uma aliança global entre líderes estatais, comunidade científica, organizações não-governamentais, iniciativa privada e sociedade com urgência em prol da sobrevivência das próximas gerações.

A queima de combustíveis fósseis é a principal fonte energética já há algumas décadas. O uso desenfreado dessa fonte de energia provocou uma problemática ambiental que a civilização enfrenta em tempos atuais. Já existem danos ambientais irreversíveis e a possibilidade de recuperar a fração passível de reversão é quase impossível. A atenuação desses danos parte da incontestável necessidade de substituição de fontes fósseis não-renováveis como principal matriz energética.[158] Uma alternativa promissora é a combustão de gás hidrogênio, pois essa reação, além de gerar cerca de 142 MJ por quilograma de gás, tem como único produto da reação a água. É importante frisar que a produção de $H_{2(g)}$ só é considerada emissão-zero se, em toda cadeia de sua produção, não houver nenhuma emissão de carbono.[157] Um método que se aproxima bem dessa característica é a eletrólise da água, porém apenas se a fonte elétrica que estimula essa eletrólise seja de matrizes renováveis. Apesar de parecer instigante, a eletrólise da água em larga escala ainda apresenta algumas complicações, sendo responsabilidade do setor científico, sob apoio das iniciativas pública e privada, de se debruçar no desenvolvimento de sistemas mais eficientes e de menor custo.

Em situação ideal, a reação da quebra das moléculas de água em $H_{2(g)}$ e $O_{2(g)}$ ocorre pela via eletroquímica numa célula de dois eletrodos a partir da aplicação de uma diferença de potencial de 1,23 V. Entretanto, em situação real não é isso que ocorre. As características dos materiais dos eletrodos é a principal causa das quais se necessita de

uma energia adicional para essa reação ser promovida. Os materiais considerados estado-da-arte para a reação de evolução de hidrogênio (HER) no catodo são baseados em platina e para a de oxigênio (OER) no anodo possuem compostos de rutênio e irídio em suas composições. Apesar de bem eficientes, suas aplicações em larga escala são limitadas aos altos preços e escassez desses metais preciosos. Como alternativas para a OER, compostos de níquel, cobalto e ferro, que são mais acessíveis que os mencionados anteriormente, têm apresentado notáveis parâmetros de atividade catalítica, o que vem atraindo interesse de setores estratégicos do desenvolvimento tecnológico.[157,159]

A preparação desses materiais pode se dar por diversos métodos. Dentre alguns exemplos, estão: solvotérmico,[160] eletroquímico,[161] micro-ondas,[162] deposição química de vapor,[163] spray de plasma[164] e eletrofiação.[165] Em comparação aos outros, o método eletroquímico de síntese apresenta alguns benefícios, como simplicidade, rapidez e possibilidade de produzir materiais com propriedades moduláveis, apenas adaptando algumas condições de produção do material. A preparação eletroquímica de compostos e compósitos baseados em níquel, cobalto e ferro através da derivatização de PBA contendo essas espécies é uma estratégia relevante, dado que a regulação da composição e estrutura dos MHCF pode ser feita em diversos quesitos, como a natureza dos centros metálicos, cristalinidade, defeitos estruturais e formato de partículas.[166] Além disso, combinar os compostos com rGO se mostra bastante pertinente, visto que registros da literatura atestam melhoria de desempenho dos catalisadores quando combinados com o derivado de grafeno.[167,168]

Alguns trabalhos expostos na literatura mencionam efeitos sinérgicos entre Ni, Co e Fe em diferentes estruturas que atuam em direção a um aumento da eficiência catalítica. Parte deles citam que a proporção ideal entre esses metais numa determinada estrutura garante o melhoramento da performance geral do material.[169–171] Mas não só a composição é importante para a finalidade proposta. O trabalho de Kang e colaboradores[172] demonstra a importância da engenharia de defeitos estruturais em PBA para uma OER mais eficiente. Eles indicam que vacâncias do tipo $[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ promovem redução da barreira energética para estimular a reação, favorecendo a sua cinética. Contudo, os PBA não são exatamente os agentes catalisadores da OER em meio alcalino, uma vez que essa classe de materiais hidrolisa facilmente em meios com $\text{pH} > 7,0$. Ainda assim, as características estruturais desses materiais são fatores extremamente relevantes no momento de suas derivatizações em meio básico. Em geral, esses materiais hidrolisados formam espécies de oxi-hidróxidos metálicos, que possuem atividade

catalítica para promover a OER, principalmente PBA derivados de metais da primeira linha de transição, mas dependem muito dos aspectos estruturais que o precedem.[173,174]

Este trabalho se propôs a demonstrar uma nova rota de síntese de compósitos de rGO/CoNiHCF exclusivamente pelo método eletroquímico assistido por um planejamento fatorial direcionado à aplicação em OER. Esse planejamento contou com o estudo de variáveis que influenciam as características do material final. Foram analisadas tanto a fração de Co em função do Ni, quanto a presença de excesso de prótons na formação dos MHCF. Esse último processo teve como intuito induzir defeitos estruturais em frações da rede do PBA. O uso de todo o processo de síntese até a aplicação é uma estratégia viável, visto que depende apenas de um único equipamento para desenvolver todo o estudo de eficiência. Esse fator influencia no custo-benefício da preparação de materiais, que se torna um critério importante na seleção de materiais a serem empregados na produção de hidrogênio em larga escala.

2 PARTE EXPERIMENTAL ESPECÍFICA

2.1 Preparação dos materiais

A preparação dos materiais foi realizada em duas etapas de CV apoiada por um planejamento fatorial 2^2 . Na primeira etapa, foi variada a fração de Co^{2+} (X_{Co}) complementada por fração de Ni^{2+} , e na segunda, testou-se o valor de pH da solução de ferricianeto de potássio (pH_{HCF}) usada para formar o bMHCF a partir dos metais previamente reduzidos na etapa 1. Os níveis estudados foram os mesmos utilizados em toda essa tese. Os níveis e fatores estudados e os experimentos resultantes do planejamento estão explicitados na Tabela 9.

Tabela 9 – Planejamento fatorial 2^2 com triplicata no ponto central para síntese do rGO/CoNiHCF.

Fatores	(-1)	(0)	(+1)
X_{Co}	0,25	0,5	0,75
pH_{HCF}	1,0	4,0	7,0

Experimento	X_{Co}	pH_{HCF}
1	(-1)	(-1)
2	(+1)	(-1)
3	(-1)	(+1)
4	(+1)	(+1)
5	(0)	(0)
6	(0)	(0)
7	(0)	(0)

Fonte: elaborado pelo autor, 2024.

É importante reenfatizar que a complementação dos dois metais estudados decorre em uma concentração total de $1,5 \text{ mmol L}^{-1}$. A fim de exemplificar, considera-se o experimento 1, onde $X_{Co} = 0,25$. Dessa forma, denota-se que $[Co^{2+}] = 0,375 \text{ mmol L}^{-1}$ e $[Ni^{2+}] = 1,125 \text{ mmol L}^{-1}$. O procedimento geral de toda a síntese está descrito no **Tópico 6.4 – Preparação dos Materiais (Capítulo 1)**. Este capítulo em específico utilizou de uma terceira etapa da produção do material. Sabendo-se que a hidrólise ocorreria continuamente assim que o rGO/CoNiHCF fosse imerso em solução alcalina, adicionou-se essa terceira etapa como um procedimento de pós-síntese, ou até mesmo pré-catálise. Esse processo de oxidação eletroquímica controlada constitui-se da submissão do rGO/CoNiHCF já completamente seco a uma CV sob velocidade de varredura de 100 mV s^{-1} entre 0 e $0,6 \text{ V vs. Ag}_{(s)}/\text{AgCl}_{(s)}/\text{Cl}^{-}_{(sat.)}$ em uma quantidade de ciclos suficiente para evoluir os picos referentes ao material até que se estabilizem.

O objeto de análise do planejamento fatorial que foi utilizado como resposta foi a inclinação Tafel ($Tafel_{inc}$) da OER promovida (Eq. 4), em que a menor intensidade indica uma cinética de reação catalítica mais favorável. Esse foi justamente o critério de seleção para o material que deu prosseguimento a este estudo. Materiais-controle foram preparados de forma análoga ao material selecionado contando apenas com a ausência do precursor usado que o falta na composição. O rGO/CoNiFeOOH (como nomeou-se o derivado do rGO/CoNiHCF após o procedimento pós-síntese), bem como seus

componentes preparados de forma similar isoladamente (rGO e CoNiFeOOH) e seu predecessor rGO/CoNiHCF, foram produzidos sobre eletrodo de FTO para serem devidamente caracterizados microscópica e espectroscopicamente. Tanto estes, quanto os materiais-controle mencionados anteriormente foram avaliados frente a OER em meio alcalino como estudo comparativo.

2.2 Avaliação dos materiais frente a OER

A avaliação dos materiais em função da atividade catalítica para a OER foi realizada, num primeiro momento, por LSV em solução de 1,0 mol L⁻¹ KOH. A voltametria foi conduzida à 5 mV s⁻¹ entre 1,0 e 1,7 V vs. RHE. O uso do eletrodo de referência de Ag_(s)/AgCl_(s)/Cl⁻_(sat.) foi mantido, entretanto, para ocasionais comparações com a literatura, o potencial registrado foi convertido pela Eq. 30. Além disso, todos os valores de potencial neste capítulo foram compensados em 95% da queda ôhmica provocada pela resistência da solução de KOH (R_s) conforme Eq. 31. O valor de R_s foi obtido por EIS na solução de 1,0 mol L⁻¹ KOH e resultou em 13,03 Ω ± 0,09 (n = 5). O sobrepotencial foi apresentado já subtraído por 1,23 V e a $Tafel_{inc}$ foi extraída no início da evolução da reação.

A EIS dos materiais foi realizada em $E = 1,58$ V vs. RHE numa faixa de frequências de 0,1 MHz a 0,1 Hz sob amplitude de potencial de 10 mV. A área superficial eletroativa (ECSA) foi calculada pelas Eq. 13 e 14 a partir de CV registradas em 1,0 mol L⁻¹ KOH entre 0,82 e 0,92 V vs. RHE em diferentes velocidades de varredura, considerando $C_s = 40,0$ μF cm⁻². [175] Testes de estabilidades foram executados em 1,0 mol L⁻¹ KOH pela técnica de POT sob aplicação de uma densidade de corrente (j) de 10 mA cm⁻². A frequência de *turn-over* (TOF) foi estimada a partir da área do pico do material eletrocatalítico e foi calculada para vários valores de potencial conforme Eq. 15. Para fins de comparação com o material neste trabalho proposto, RuO₂ foi preparado de acordo com um trabalho na literatura [176] que o produziu também para a mesma finalidade. Sua deposição foi realizada dispersando 1,0 mg do material em 1,0 mL de água por 30 min e gotejando 10 μL dessa dispersão na superfície do GC. O eletrodo modificado com RuO₂ foi submetido aos testes somente após completamente seco.

$$E_{RHE} = E_{Ag(s)/AgCl(s)/Cl_{(sat.)}^-} + 0,197 + (0,059 \times pH) \quad \text{Equação 30}$$

$$E_{-iR} = E - (0,95 \times R_s \times i)$$

Equação 31

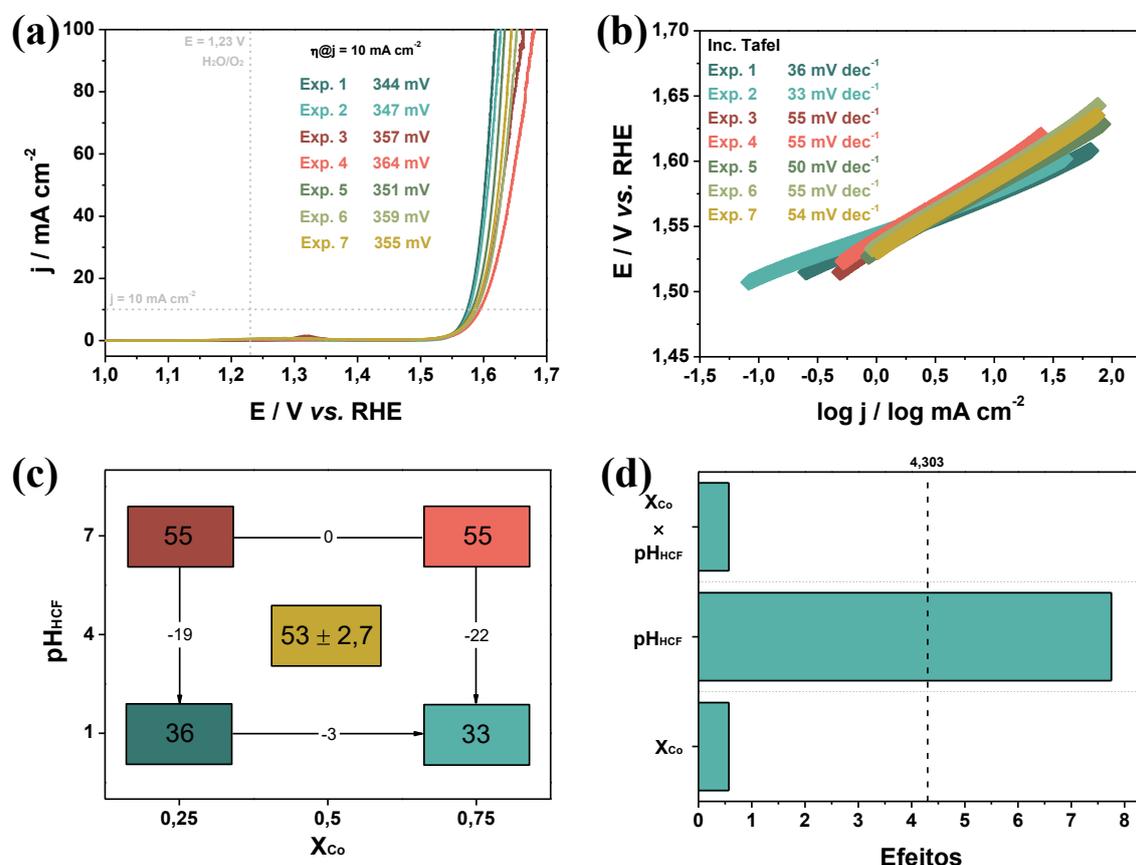
3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Preparação dos materiais

3.1.1 Planejamento fatorial

As LSV em 1,0 mol L⁻¹ KOH à 5 mV s⁻¹ dos materiais resultantes dos experimentos do planejamento fatorial e os gráficos de $Tafel_{inc}$ extraídas delas podem ser verificadas nas Fig. 39a e 39b, respectivamente. A representação geométrica dos efeitos em função da resposta de interesse – $Tafel_{inc}$ – está ilustrada na Fig. 39c. Percebeu-se, prontamente, que o pH_{HCF} em baixos níveis exerce forte influência na cinética da OER resultante. Esse efeito pode estar associado com a presença de um excesso de H⁺ no processo de formação do bMHCF que gera alta presença de defeitos, pois compete fortemente com a influência de K⁺ na construção da estrutura devido a sua alta mobilidade iônica. Essa análise é confirmada pelo gráfico de Pareto (Fig. 39d), que apresenta a variável pH_{HCF} como a única capaz de influenciar efetivamente no resultado. Tanto X_{Co}, quanto a interação entre os fatores (X_{Co} × pH_{HCF}), demonstraram não afetar a resposta de forma estatisticamente significativa. Entretanto, isso não quer dizer que suas presenças não são necessárias. Contudo, observa-se na Eq. 32 que uma maior X_{Co} contribui para uma menor $Tafel_{inc}$, fator que entra em conflito com a contribuição da interação. De qualquer forma, como o critério era o menor valor de $Tafel_{inc}$, selecionou-se as condições do experimento 2 para dar prosseguimento nos estudos subsequentes.

Figura 39 – LSV em 1,0 mol L⁻¹ KOH à 5 mV s⁻¹ dos compostos derivados de rGO/CoNiHCF produzidos a partir dos experimentos definidos no planejamento fatorial 2² (a). Gráfico da inclinação Tafel dos materiais obtidos a partir de (a) (b). Representação geométrica dos efeitos (c) e gráfico de Pareto (d) obtidos do planejamento fatorial 2².



Fonte: elaborado pelo autor, 2024.

$$Tafel_{inc} = 34,58 - 7,0 X_{Co} + 2,92 pH_{HCF} + 1,0 (X_{Co} \times pH_{HCF}) + 8,25 PtCt$$

Equação 32

$$R^2 = 0,924$$

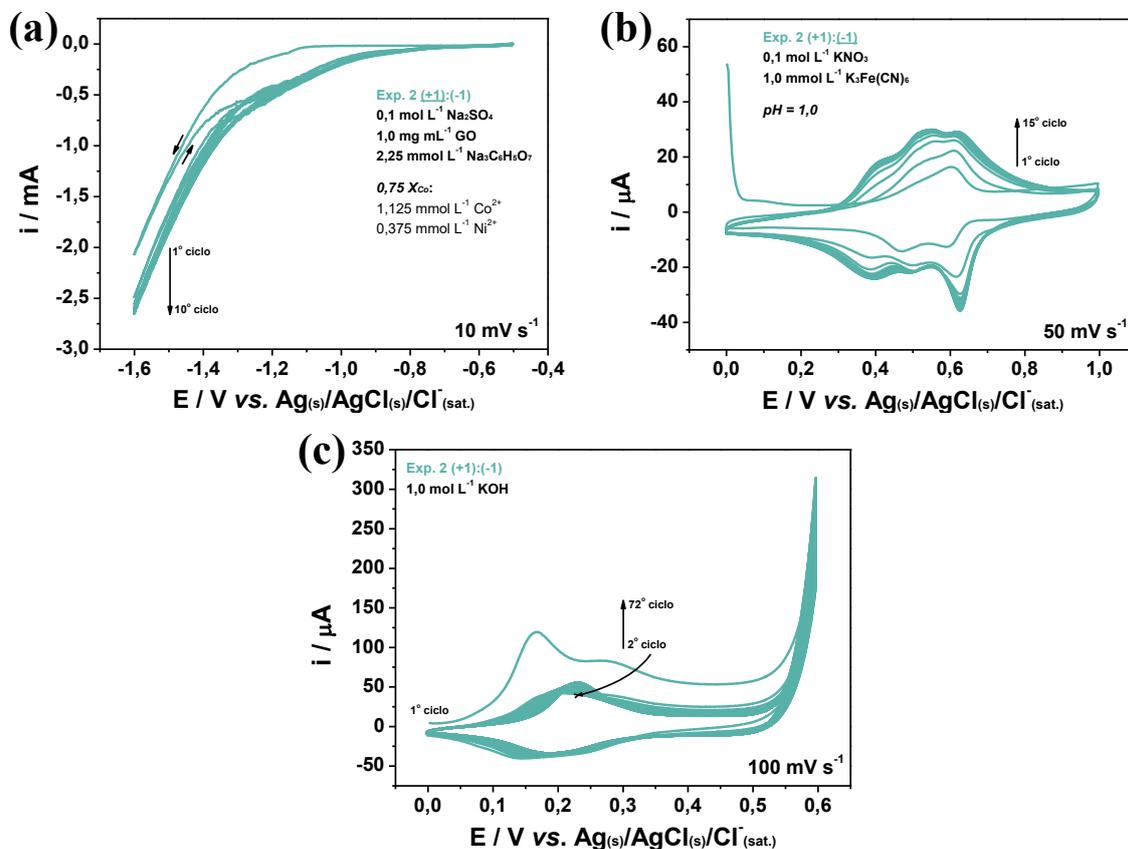
A primeira etapa de produção do material (Fig. 40a), que consiste na redução concomitante de GO, Co²⁺ (1,125 mmol L⁻¹) e Ni²⁺ (0,375 mmol L⁻¹), foi executada por CV sobre a superfície de um GC acompanhado de Ag_(s)/AgCl_(s)/Cl_(sat.) como eletrodo de referência e um fio de platina como eletrodo auxiliar imersos em uma dispersão em agitação contendo os precursores mencionados na companhia do agente quelante e do eletrólito-suporte. A fim de se evitar uma consequente oxidação das espécies metálicas, esse procedimento foi limitado a iniciar-se em -0,5 V vs. Ag_(s)/AgCl_(s)/Cl_(sat.). O aparente pico de redução que começa a evoluir em -0,8 V vs. Ag_(s)/AgCl_(s)/Cl_(sat.) pode estar tanto

relacionado com a deposição de rGO,[21] quanto com a deposição de partículas binárias de NiCo.[177] Invariavelmente, as referências citadas atestam a formação dessas estruturas por esse método. Ainda, observou-se o aumento do pico catódico com o número de ciclos. Esse fenômeno está associado à deposição continuada de material condutor na superfície do eletrodo de GC.[35]

A derivatização do precursor de rGO/CoNiOOH preparado na etapa 1 em rGO/CoNiHCF foi realizada em solução de ferricianeto de potássio (pH = 1,0) por CV à 50 mV s^{-1} durante 15 ciclos entre 0 e 1,0 V vs. $\text{Ag}_{(s)}/\text{AgCl}_{(s)}/\text{Cl}^{-}_{(\text{sat.})}$, quantidade necessária para que os picos atingissem seus valores máximos de intensidade de corrente. O primeiro ciclo apresentou uma queda abrupta inicial que corresponde à redissolução das espécies metálicas na interface eletrodo/solução.[178,179] Os íons metálicos redissolvidos não chegam a atingir o seio da solução e prontamente no primeiro ciclo reagem com íons ferricianeto para a formação do PBA continuamente até o 15º ciclo. O perfil eletroquímico dessa reação apresenta três pares redox de forma clara. Neste trabalho, os sinais foram atribuídos à transição $\text{Co}^{\text{II/III}}$ ($E_{\text{pa}} = 403 \text{ mV}$ e $E_{\text{pc}} = 380 \text{ mV}$), à transição $\text{Fe}^{\text{II/III}}$ ($E_{\text{pa}} = 549 \text{ mV}$ e $E_{\text{pc}} = 486 \text{ mV}$) e à outra transição $\text{Fe}^{\text{II/III}}$ ($E_{\text{pa}} = 625 \text{ mV}$ e $E_{\text{pc}} = 611 \text{ mV}$) que se encontra em diferente ambiente químico que o sítio de Fe anterior. Esse deslocamento pode estar relacionado à presença de Ni^{2+} na estrutura, porém foi atribuído a uma estrutura de CoHCF já também descrita na literatura,[22] uma vez que se supõe que o nanocompósito produzido neste capítulo possui maior proporção de Co^{2+} . A representação dessas reações de oxirredução pode ser visualizada nas Eq. 33 e 34.

A conversão do nanocompósito de rGO/CoNiHCF em rGO/CoNiFeOOH foi executado por CV à 100 mV s^{-1} entre 0 e 0,6 V vs. $\text{Ag}_{(s)}/\text{AgCl}_{(s)}/\text{Cl}^{-}_{(\text{sat.})}$ em solução $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ KOH até que os picos aumentassem até suas estabilizações. Para isso, foram necessários 72 ciclos. O primeiro se apresenta distinto dos demais e isso está relacionado à repentina substituição aniônica para OH^{-} . Os ciclos subsequentes apresentam crescimento gradual até a saturação, o que indica completa conversão do material. O par redox evidente está associado a transição eletrônica $\text{M}^{\text{II/III}}$ nas estruturas de óxidos e hidróxidos que se equilibram com a formação de oxi-hidróxidos. A reação envolve, num primeiro momento, a adsorção de íons hidroxila e subsequente oxidação em metais com estado de oxidação +3, que são responsáveis por catalisar o processo de OER.[180,181] A Eq. 35 ilustra a reação em destaque e a Fig. 41 apresenta as etapas do processo catalítico da OER promovida por essa classe de materiais.

Figura 40 – CV da redução concomitante de GO, Co^{2+} e Ni^{2+} para formação de rGO/CoNi (etapa 1) **(a)**. CV da derivatização do rGO/CoNi em rGO/CoNiHCF em solução de ferricianeto de potássio (pH = 1,0) **(b)**. CV do processo de oxidação eletroquímica do rGO/CoNiHCF em rGO/CoNiFeOOH em $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ KOH **(c)**.



Fonte: elaborado pelo autor, 2024.

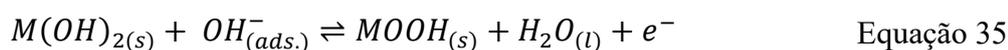
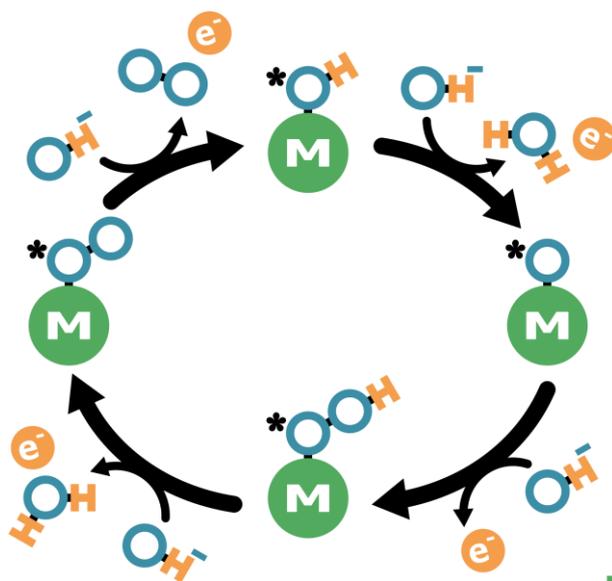


Figura 41 – Mecanismo catalítico da OER promovida por óxidos/hidróxidos metálicos.



Fonte: elaborado pelo autor, 2024.

3.1.2 Análise da composição metálica

3.1.2.1 Influência sobre a atividade catalítica

Materiais-controle foram preparados da mesma forma que o material proposto, mas na ausência do processo que o forma e/ou do componente que o constitui. Esse procedimento foi realizado a fim de se avaliar a influência dos metais frente à OER. Todos os materiais que possuem ferro na estrutura foram produzidos pelas três etapas, entretanto o material ausente de ferro na constituição não foi submetido à etapa 2. Ou seja, o rGO/CoNiOOH não foi derivatizado a PBA, sendo levado diretamente da etapa 1 à etapa 3. As LSV correspondentes à OER promovida por esses materiais e as $Tafel_{inc}$ extraídas das evoluções podem ser observadas nas Fig. 42a e 42b. Um resumo desses resultados está ilustrado na Fig. 42c em forma de gráfico de $Tafel_{inc}$ versus o sobrepotencial (η) registrado sob uma $j = 10 \text{ mA cm}^{-2}$ para melhor visualização dos parâmetros. Percebe-se, inicialmente, a ausência dos resultados de rGO nesta figura, visto que não foi possível registrar seu valor de $\eta@10 \text{ mA cm}^{-2}$.

O material gráfico não alcançou corrente suficiente para registrar o potencial adicional referido. Entretanto, foi possível estimar sua $Tafel_{inc}$, que se apresenta satisfatória para um material livre de metais. A cinética favorável em materiais carbonáceos é suportada por outros registros na literatura.[182,183] Comparados os valores obtidos para o rGO/CoNiFeOOH e CoNiFeOOH, notou-se que o comportamento do rGO na composição se replica, restringindo o alcance de $\eta@10 \text{ mA cm}^{-2}$, porém

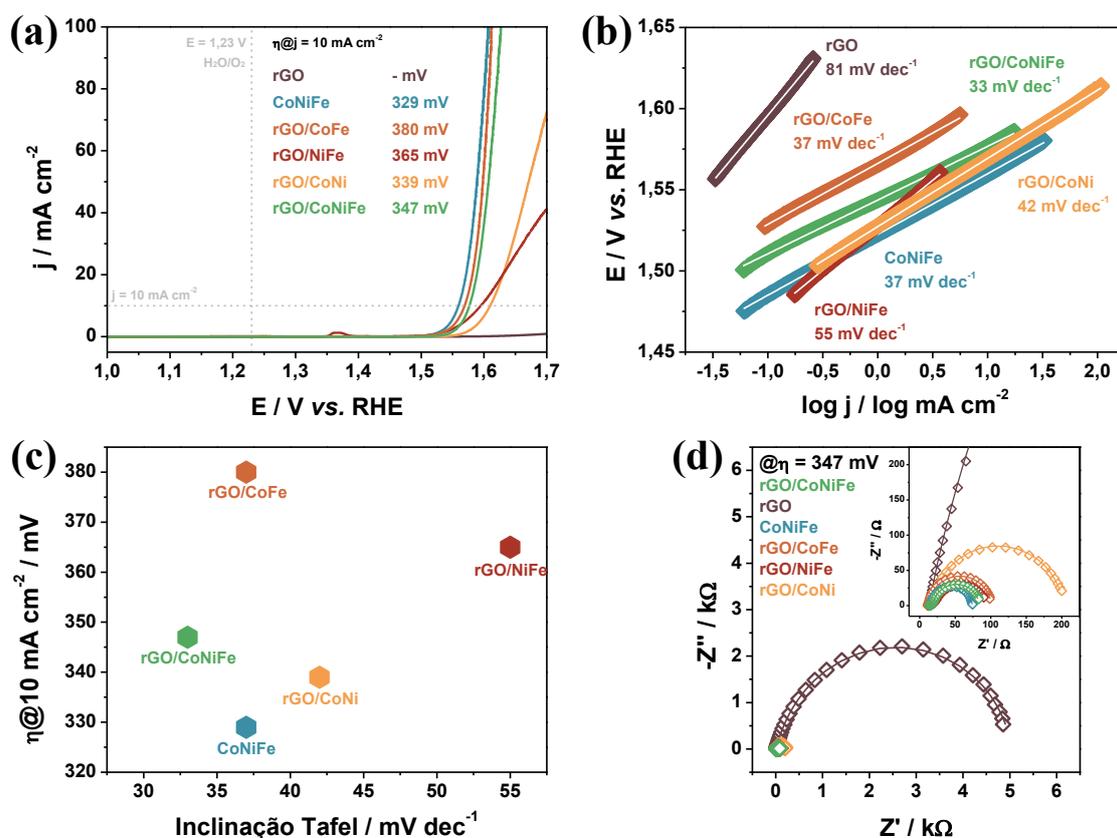
favorecendo a cinética de reação. Observou-se, também, que a presença do cobalto é essencial no incremento da cinética, reduzindo notavelmente os valores de $Tafel_{inc}$ para os materiais que o compõe devido a sua capacidade de induzir os metais a estados de oxidação +3 que mediam a OER.[184] A presença de níquel nesses materiais claramente atua na redução do $\eta@10 \text{ mA cm}^{-2}$, sendo que o trabalho de Singhal, Bisht e Irusta atribui esse fenômeno à capacidade do níquel em induzir mais sítios de oxigênio superficial na rede de cobalto.[185] Os sítios de ferro na estrutura só são capazes de induzir a melhoria da atividade catalítica na presença do cobalto e níquel juntos no compósito proposto, o que está claramente relacionado com um comportamento sinérgico que atua diminuindo a energia necessária da adsorção de OH^- nos sítios catalíticos.[186]

Diagramas de Nyquist das EIS obtidas para os materiais em um potencial suficiente para estimular a OER podem ser cheçadas na Fig. 42d. Enquanto apenas o rGO apresentou um semicírculo, os outros apresentaram dois, o que é um indicativo da presença de duas interfaces que contribuem para a transferência de elétrons. O primeiro semicírculo, em menor extensão e localizado na região de altas frequências, está associado à heterogeneidade das composições e à característica isolante de sítios de óxido de ferro, ou seja, à resistência intrínseca do material (R_{film}).[187] O segundo semicírculo, de maior resistência, está associado à efetiva transferência eletrônica advinda da OER (R_{ct}). As R_{film} obtidas foram de 7,66, 6,64, 12,89 e 3,31 Ω para os compósitos de rGO/CoNiFeOOH, rGO/CoFeOOH, rGO/NiFeOOH e rGO/CoNiOOH, respectivamente, enquanto foi obtida, para o CoNiFeOOH, uma $R_{\text{film}} = 3,36 \Omega$. Isso confirma uma maior condutividade para os materiais que possuem cobalto em suas estruturas e um ligeiro aumento de resistência interna para os materiais constituídos de rGO e com ferro na rede, o que corrobora com observações feitas anteriormente.

Apesar do material grafitico provocar esse fenômeno resistivo no compósito de rGO/CoNiFeOOH, sua R_{ct} é ligeiramente maior quando comparada à R_{ct} do CoNiFeOOH (63,99 e 57,55 Ω , respectivamente). Esse fator pode estar relacionado com certa dificuldade de acesso à agentes catalíticos que estão nas regiões interlamelares de difícil acesso no rGO. O rGO/CoFeOOH, rGO/NiFeOOH e rGO/CoNiOOH apresentaram R_{ct} de 178,87, 67,91 e 86,77 Ω . Indicando forte influência da presença do níquel na promoção da reação. De qualquer forma, observa-se uma constituição de material que, para uma eficiência aprimorada, a coexistência de cobalto, níquel e ferro é importante não só por suas características próprias, mas também pelas suas capacidades de atuarem em conjunto

para promover a geração de O_2 eletroquimicamente. Além disso, há sinalização de que o rGO possa atuar desfavoravelmente para promover a OER por apresentar uma $R_{ct} = 5167,80 \Omega$. Contudo, o papel do material grafítico é tão importante quanto a sua contribuição na reação e sua atuação será discutida em tópicos futuros.

Figura 42 – LSV em $1,0 \text{ mol L}^{-1} \text{ KOH}$ à 5 mV s^{-1} dos materiais preparados com diferentes composições de metais e na ausência e presença do componente grafítico (a). Gráfico da inclinação Tafel dos materiais obtidos a partir de (a) (b). Gráfico de $Tafel_{inc}$ vs. $\eta@10 \text{ mA cm}^{-2}$ (c). EIS obtidas para os materiais abordados sob $\eta = 347 \text{ mV}$ (d).



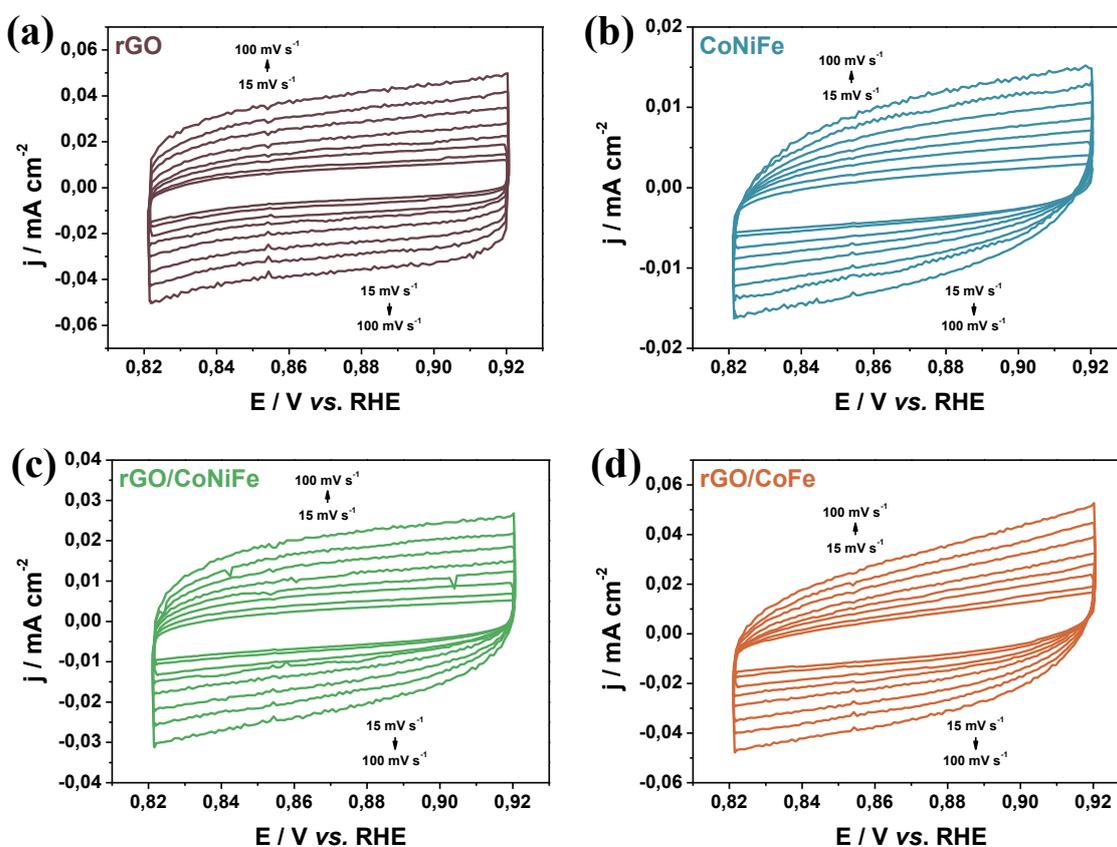
Fonte: elaborado pelo autor, 2024.

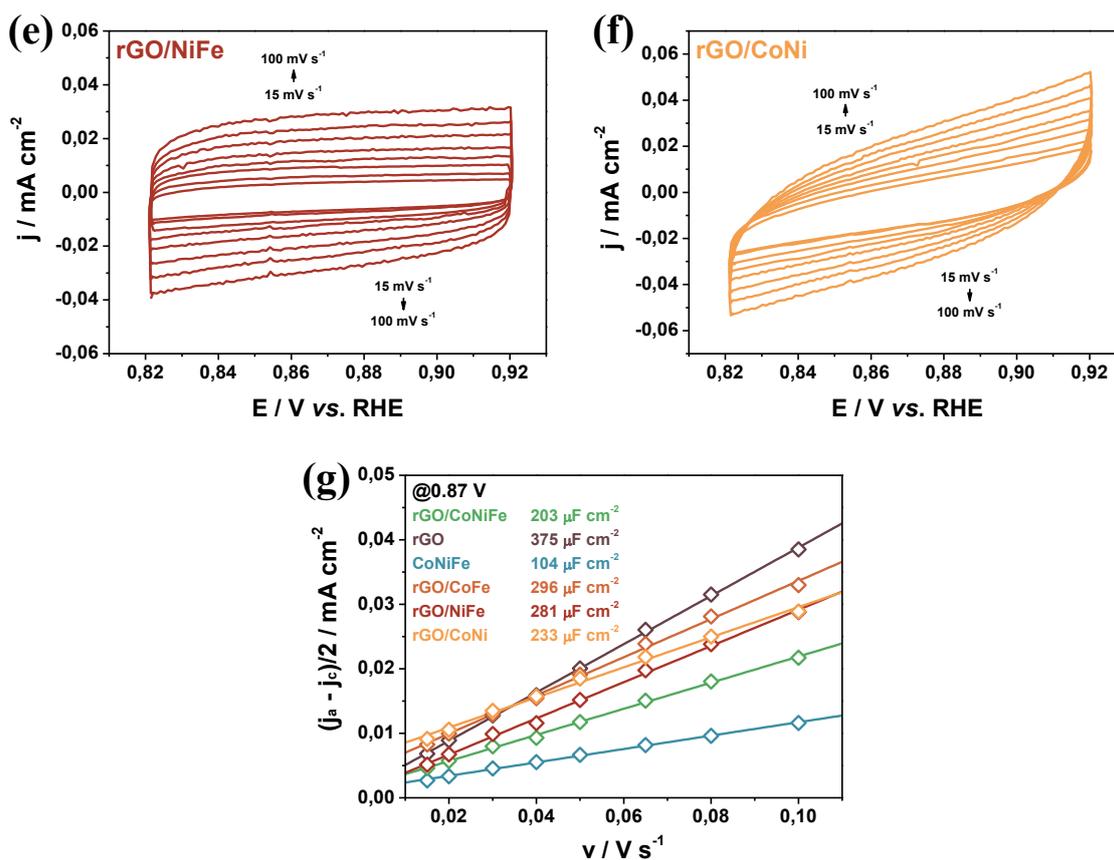
3.1.2.2 Influência sobre a área superficial eletroativa

As áreas eletroativas de superfícies (ECSA) do GC modificado com rGO, CoNiFeOOH, rGO/CoNiFeOOH, rGO/CoFeOOH, rGO/NiFeOOH e rGO/CoNiOOH foram calculadas a partir do comportamento capacitivo dos materiais para diferentes velocidades de varredura extraídas por CV no valor de potencial de $0,87 \text{ V vs. RHE}$. As intensidades de velocidade testadas em $1,0 \text{ mol L}^{-1} \text{ KOH}$ foram $15, 20, 30, 40, 50, 65, 80$ e 100 mV s^{-1} e as respectivas CV dos materiais podem ser visualizadas na Fig. 43. Os valores de capacitância (C_{dl}) foram obtidos da inclinação das retas na Fig. 43g e estão

explicitadas no gráfico, sendo calculadas, a partir delas, as *ECSA* de cada um dos materiais estudados (em cm^2): rGO – 9,37; rGO/CoNiFeOOH – 5,07; CoNiFeOOH – 2,60; rGO/CoFe – 7,40; rGO/NiFeOOH – 7,02; rGO/CoNiOOH – 5,82. Por esses dados, verificou-se que a atividade catalítica não está diretamente relacionada com o *ECSA* no caso deste trabalho. O rGO apresentou a maior área, o CoNiFeOOH, a menor, e o rGO/CoNiFeOOH adquiriu um valor intermediário, sugerindo a equilibrada contribuição dos dois componentes frente a atividade eletroquímica. Comparando-se rGO/CoFe, rGO/NiFeOOH e rGO/CoNiOOH, nota-se o quão influente é o processo de derivatização em hexacianoferrato para uma maior *ECSA*. Mesmo todos contendo no total dois metais, o último, que não foi convertido em MHCF, apresentou menor área eletroativa dentre eles.

Figura 43 – CV dos materiais em $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ KOH sob diversas velocidades de varredura ($15, 20, 30, 40, 50, 65, 80$ e 100 mV s^{-1}): rGO (a), CoNiFeOOH (b), rGO/CoNiFeOOH (c), rGO/CoFe (d), rGO/NiFeOOH (e) e rGO/CoNiOOH (f). Estimativa das C_{dl} dos materiais e respectivos *ECSA* calculados (g).





Fonte: elaborado pelo autor, 2024.

3.2 Caracterização

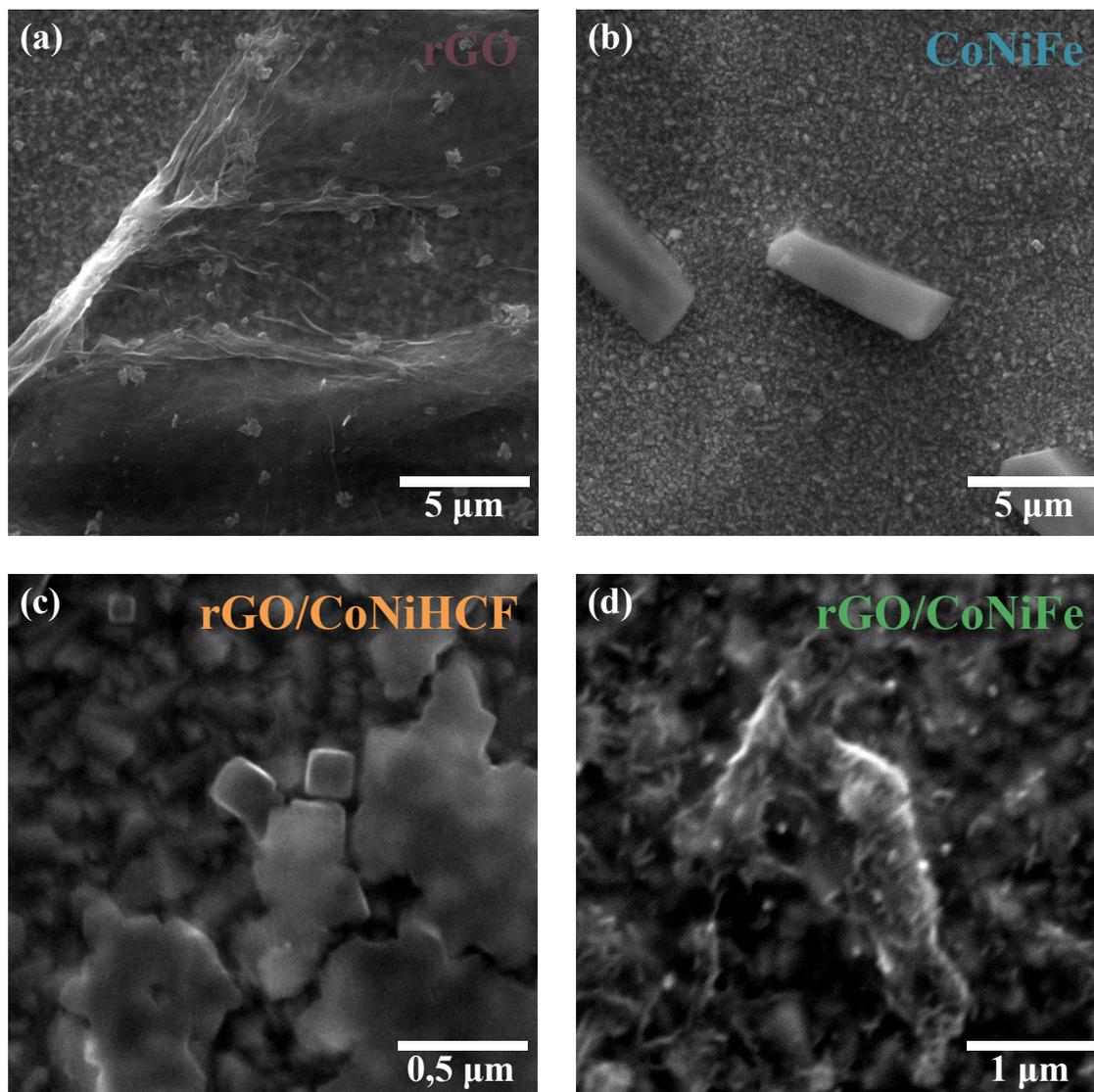
A fim de se estudar a constituição do rGO/CoNiFeOOH preparado pelo método proposto, avaliou-se, também, suas as constituições de seus componentes preparados de forma isolada. Ademais, o nanocompósito de rGO/CoNiHCF predecessor do material de interesse também foi produzido. Esses materiais foram sintetizados a partir do mesmo método, mas sobre a superfície condutora de FTO, para serem submetidos às técnicas de caracterização.

3.2.1 Microscopia eletrônica de varredura

As imagens de MEV revelam as características morfológicas dos materiais constituídos de rGO, CoNiFeOOH, rGO/CoNiHCF e rGO/CoNiFeOOH e podem ser visualizadas na Fig. 44. A imagem microscópica do rGO exibe sua característica bidimensional ultrafina, uma vez que são observadas folhas enrugadas do material sobre cristais do substrato de FTO, típicas de materiais gráfiticos que atestam defeitos e grupos funcionais (Fig. 44a).[134] A Fig. 44b mostra a morfologia do CoNiFeOOH preparado na ausência do suporte carbonáceo. Ele apresenta microestruturas de formato de bastão

retangular acomodados distantemente entre si sobre os cristais de FTO. O rGO/CoNiHCF utilizado para produzir o catalisador apresentou nanoestruturas com tendências à morfologia cúbica relativamente compactadas sobre as folhas de rGO (Fig. 44c). Após o processo de oxidação eletroquímica, o rGO/CoNiFeOOH apresentou as folhas enrugadas de material grafítico decoradas por nanoestruturas aparentemente lamelares, advindas da fragmentação e substituição das ligações do grupo ciano dos PBA por agrupamentos hidroxila, diluindo os centros catalíticos ao longo da superfície (Fig. 44d).[188] A importância da redução concomitante de GO para a produção do material é essencial para adquirir características favoráveis à eficiência catalítica, uma vez que a presença dele impede a formação de agregados de baixa área superficial.

Figura 44 – Imagens de MEV do rGO (a), CoNiFeOOH (b), rGO/CoNiHCF (c) e rGO/CoNiFeOOH (d).

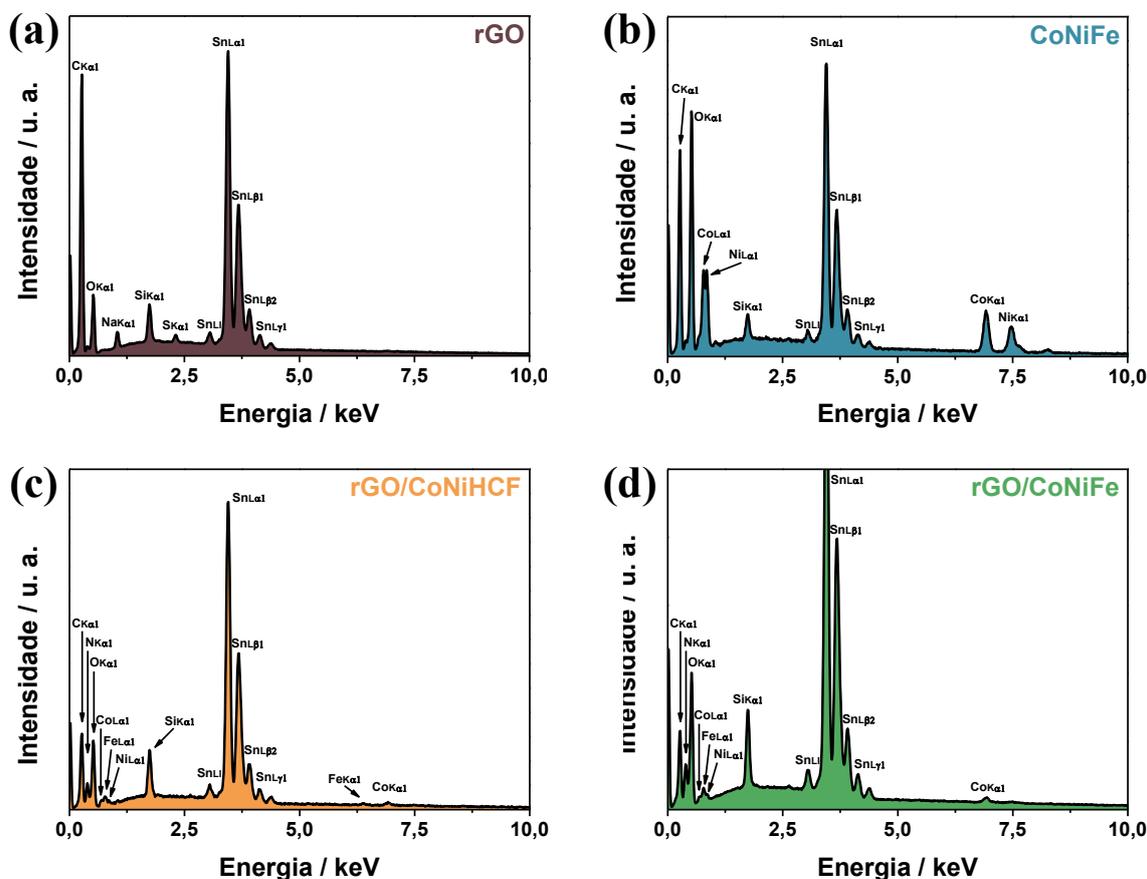


Fonte: elaborado pelo autor, 2024.

3.2.2 *Espectroscopia de raios X por dispersão em energia*

O estudo elementar qualitativo das composições dos materiais produzidos foi efetuada por EDS e os espectros resultantes podem ser verificados na Fig. 45. Todos os espectros revelam picos referentes ao substrato condutor de FTO (Sn e O) que é depositado sobre vidro (Si e O). O espectro do rGO exibiu os picos dos materiais que o constituem, C e O, e do eletrólito-suporte residual observado na MEV do tópico anterior (Na e S) (Fig. 45a). O derivado de PBA de CoNiFeOOH produzido na ausência do material grafítico (Fig. 45b) apresentou os picos associados ao Co e Ni, porém não apresentou o pico referente ao ferro. Isso pode decorrer de baixíssimas concentrações de ferro formado na oxidação eletroquímica para esse material. Além disso, o espectro também apresentou picos de C e O, podendo o processo de pós-síntese ter oxidado os ligantes ciano em ligações carbônicas. O espectro do precursor do rGO/CoNiFeOOH, o rGO/CoNiHCF exibiu um espectro completo dos elementos esperados na composição de seu PBA – Co, Ni, Fe, C e N – e na composição do rGO (Fig. 45c). Após ser oxidado eletroquimicamente, remanescem todos os picos e, de modo semiquantitativo, percebe-se um aumento significativo do pico referente ao O. Isso sugere que além da quebra dos ligantes $C\equiv N$ foram substituídos por óxidos ou hidróxidos, os próprios ligantes também podem ter sido oxidados, formando agrupamentos C–O e N–O, conforme também verificado por estudos publicados utilizando o método eletroquímico.[188,189]

Figura 45 – Espectros de EDS do rGO (a), CoNiFeOOH (b), rGO/CoNiHCF (c) e rGO/CoNiFeOOH (d).

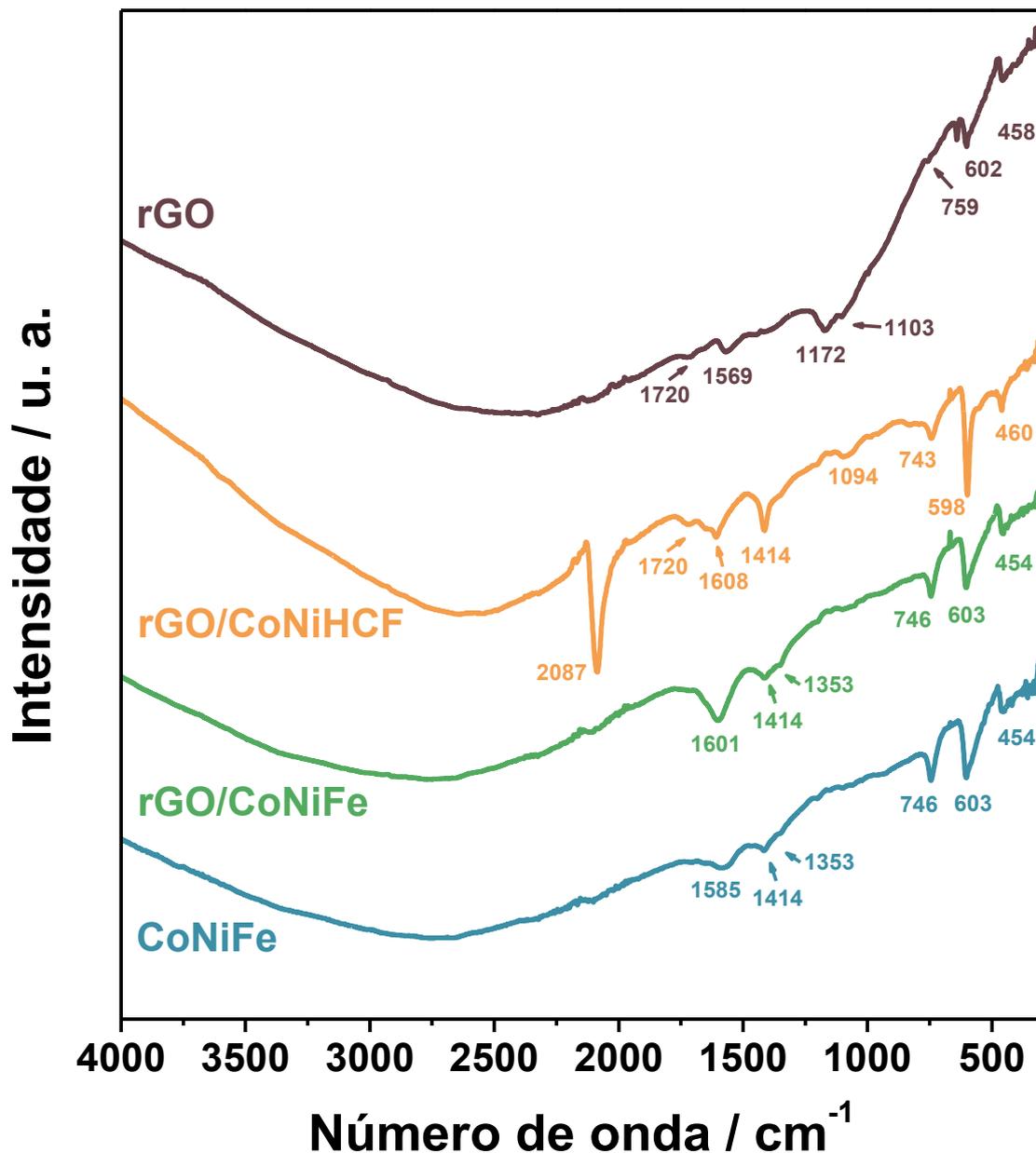


Fonte: elaborado pelo autor, 2024.

3.2.3 Espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier

Vibrações características de ligações químicas presentes nas amostras dos materiais foram analisadas por FTIR e os espectros correspondentes podem ser observados na Fig. 46. Todos os espectros apresentaram ao menos três bandas na região de 400 a 800 cm^{-1} , as quais estão associadas a estiramentos Sn–O na estrutura do substrato condutor de FTO. O espectro do rGO exibiu uma significativa diminuição nos sinais de vibrações de grupos funcionais quando comparado a seu precursor de GO (ver Fig. 8b, *Tópico 3.5 – Espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier, Capítulo 1*), atestando a efetiva redução do material. As bandas restantes que respondem em 1103 e 1172 cm^{-1} são associadas a vibrações da ligação C–O de grupos funcionais residuais, como hidroxila, carboxila e/ou epóxi. Além desses, o grupo carboxílico é detectado em 1720 cm^{-1} , banda referente a deformação linear da ligação C=O. A explícita banda em 1589 cm^{-1} está associada a vibrações C=C de anéis aromáticos próximos de diferentes ambientes químicos.[143,144]

Figura 46 – Espectros de FTIR do rGO, rGO/CoNiHCF, rGO/CoNiFeOOH e CoNiFeOOH.



Fonte: elaborado pelo autor, 2024.

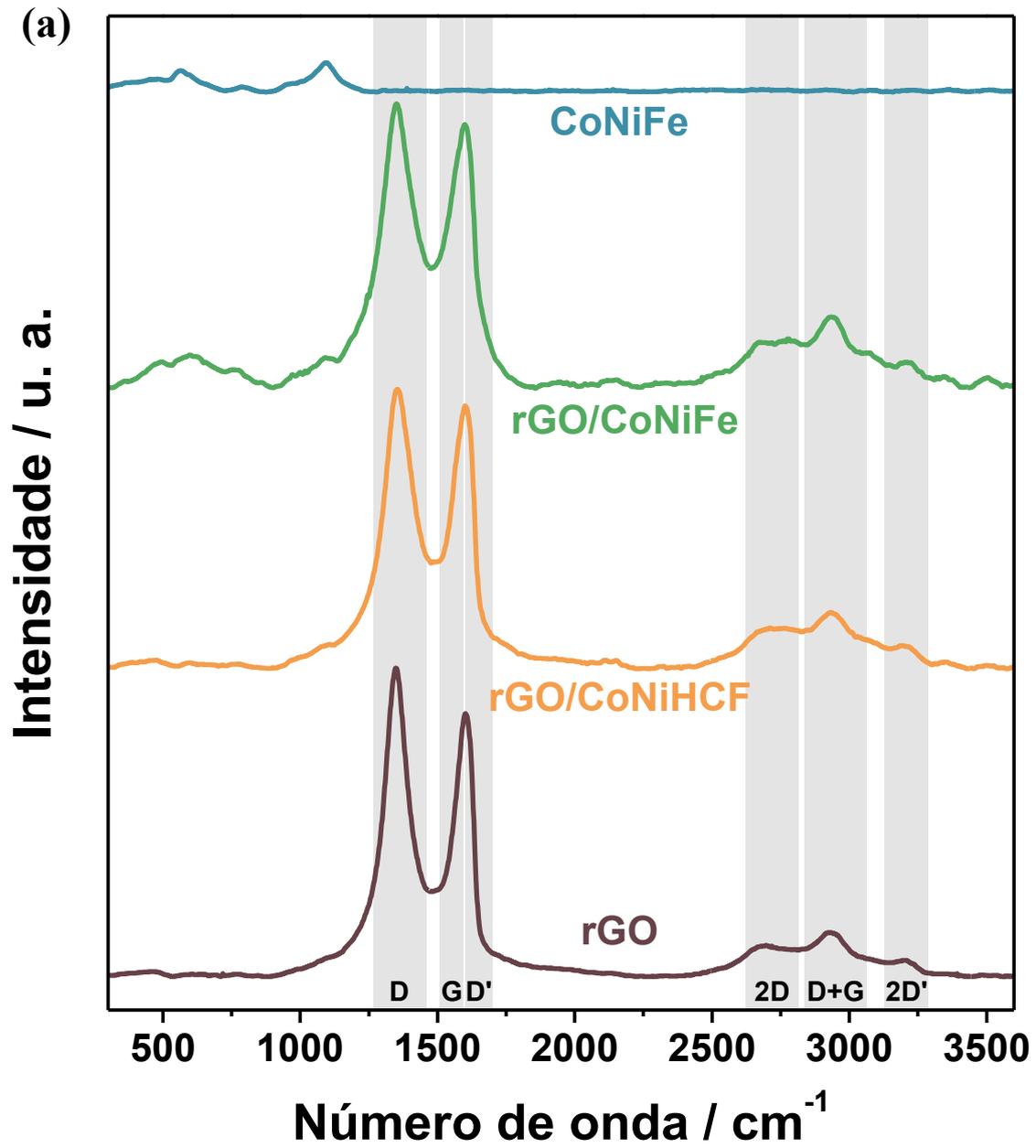
O compósito precursor de rGO/CoNiHCF apresentou vibrações advindas do componente rGO em 1094 e 1720 cm⁻¹. Além disso, ele também exibiu uma banda referente a vibrações de ligações de moléculas de água coordenadas na estrutura do PBA que geram resposta em 1608 cm⁻¹. O sinal que se destaca em número de onda de 598 cm⁻¹ se refere a vibrações das ligações Fe–C, enquanto o sinal em 2087 cm⁻¹ está associado ao estiramento da ligação do ligante C≡N coordenado pela forma reduzida tanto de Fe, quanto de Co ou Ni. Todas as bandas citadas atestam a coexistência dos dois componentes

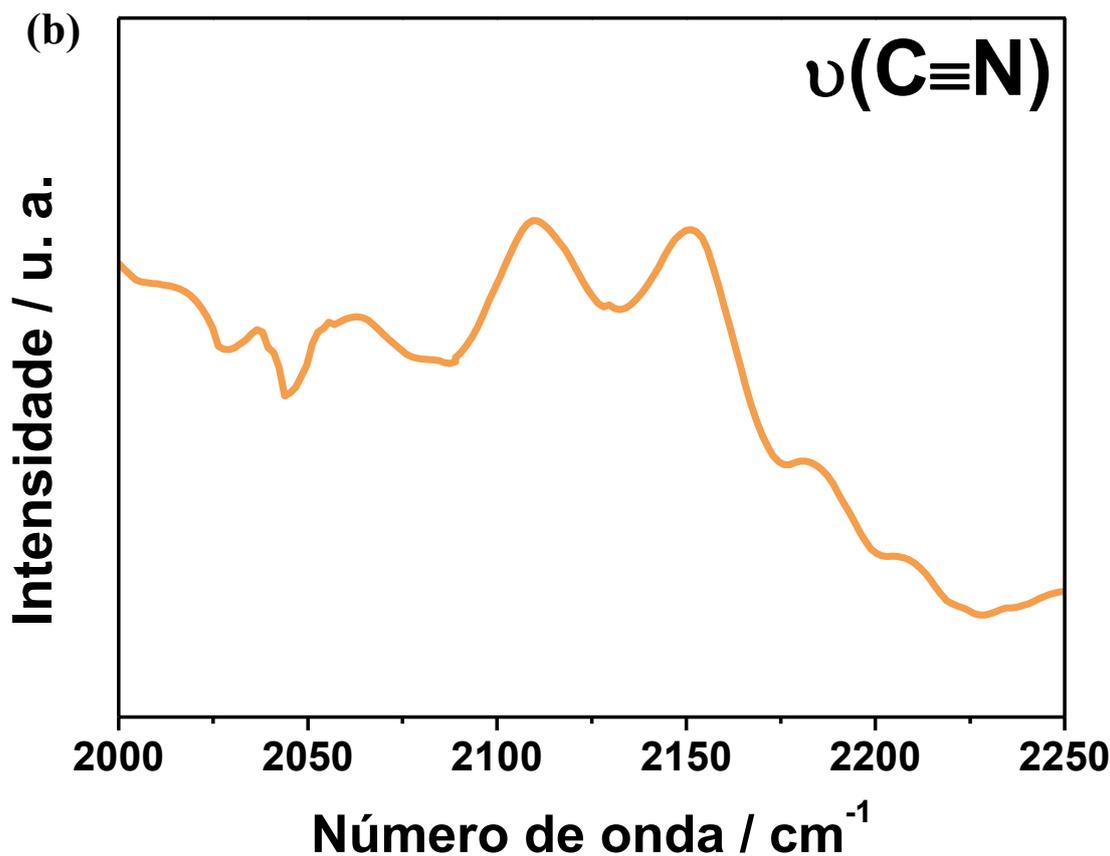
na constituição do rGO/CoNiHCF. Diferentemente, a presença do rGO não é detectada no espectro do rGO/CoNiFeOOH após ser oxidado eletroquimicamente, pois verifica-se que seu espectro FTIR é quase idêntico ao do CoNiFeOOH. Entretanto, a coexistência das duas espécies no primeiro e a ausência do material grafitico no segundo já foram confirmados por imagens de MEV. Percebe-se, principalmente, a eliminação da banda referente ao ligante ciano, o que atesta completa conversão do material. O aparecimento das bandas em 1353 e 1601 cm^{-1} para o rGO/CoNiFeOOH e em 1353 e 1585 cm^{-1} sugerem a formação de agrupamentos hidroxila e transformação do precursor em uma mistura de hidróxidos metálicos.[190]

3.2.4 *Espectroscopia Raman*

Os espectros Raman dos materiais sob incidência de um laser de comprimento de onda de 533 nm foram obtidos e estão demonstrados na Fig. 47a. Por se tratar de filmes ultrafinos, observou-se bandas relativas ao vidro e à película de FTO sobre ele na região até 1200 cm^{-1} , o que dificulta a avaliação de bandas de óxidos e hidróxidos referentes ao material final após o processo de oxidação. Entretanto, é possível observar a presença da banda referente a modos vibracionais do ligante ciano (Fig. 47b) no espectro do rGO/CoNiHCF. Essa banda, que se divide em duas, é da mesma vibração porém com coordenações diferentes. Enquanto a banda em torno de 2100 cm^{-1} está associada à coordenação de metais nas formas reduzidas, a banda próxima de 2150 cm^{-1} é referida à porção $\text{Fe}^{\text{II}}\text{-CN-M}^{\text{III}}$. Esse comportamento entra em conflito com o que foi observado para o mesmo estiramento no FTIR.[88] Entretanto, é possível que as bandas estão sobrepostas e suas resoluções foram limitadas. Supõe-se, então, que o PBA na estrutura do rGO/CoNiHCF se encontra constituído de frações de ferro na forma reduzida alternados por metais (Co e Ni) nas formas reduzida e oxidada.

Figura 47 – Espectros Raman do CoNiFeOOH, rGO/CoNiFeOOH, rGO/CoNiHCF e rGO (a). Espectro na região da vibração do grupo C≡N (b).





Fonte: elaborado pelo autor, 2024.

Os materiais compostos por rGO em suas composições exibiram as bandas típicas desse material gráfitico e os dados e parâmetros calculados para cada um deles estão apresentados na Tabela 10. Todos os materiais apresentaram um aumento na razão I_D/I_G , com exceção do rGO/CoNiHCF, em relação ao GO precursor da deposição. Dessa forma, os comprimentos de cristalito das espécies carbonáceas nas estruturas sofrem uma leve diminuição associada a restauração de anéis de átomos de carbono sp^2 de menores dimensões no plano basal. Em contraponto, o L_a do rGO/CoNiHCF apresenta o comportamento contrário, o que pode indicar restauração apenas nas bordas das folhas defeituosas de GO. Observa-se que a razão $A_D/A_{D'}$ daquele material é o mais próximo de 7, o que corrobora com a recuperação de defeitos nas bordas, concentrando-os no plano basal da rede de carbono. No entanto, nota-se que o I_D/I_G volta a subir e o $A_D/A_{D'}$ volta a diminuir, fazendo-se supor que o processo de oxidação eletroquímica em meio alcalino também afeta a estrutura do material gráfitico.

Tabela 10 – Dados e parâmetros extraídos dos espectros Raman dos materiais que possuem componente grafítico na estrutura.

Material Parâmetro	GO	rGO	rGO/CoNiHCF	rGO/CoNiFeOOH
D / cm⁻¹	1356,2	1349,0	1356,1	1351,8
G / cm⁻¹	1580,8	1585,6	1581,0	1576,6
D' / cm⁻¹	1614,4	1614,4	1614,8	1613,3
2D / cm⁻¹	2760,9	2776,1	2772,6	2787,4
I_D/I_G	1,64	1,88	1,58	1,68
I_{2D}/I_G	0,39	0,21	0,27	0,35
A_D/A_{D'}	5,47	5,62	5,96	5,68
L_a / nm	11,69	10,21	12,18	11,44
L_D / nm	9,36	8,75	9,56	9,26
N_D / (×10¹¹) cm⁻²	3,70	4,23	3,55	3,78

Fonte: elaborado pelo autor, 2024.

A razão I_{2D}/I_G revela que a redução na ausência dos metais acumula uma grande quantidade de camadas no rGO (0,21), enquanto suas presenças geram materiais com menor montante de folhas. Invariavelmente, pode-se afirmar que todos os materiais se classificam como multicamada. Após a redução, o rGO apresenta defeitos mais frequentes ($N_D = 4,23 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$) e mais próximos ($L_D = 8,75$). Todavia, a presença dos metais gera um material com menos defeitos porém ainda mais próximos, o que valida que a acomodação dos metais favorece a redução nas extremidades das folhas de rGO. Após ser submetido ao tratamento oxidativo eletroquímico, o rGO/CoNiFeOOH mantém uma quantidade similar de defeitos, porém a distância entre eles aumenta ligeiramente, o que também corrobora com discussões promovidas anteriormente de que a ativação em meio alcalino também provoca defeitos no plano basal do material de carbono.[149] Conclui-se, então, a partir de todas as técnicas de caracterização, que a influência de todos os processos afeta as características e propriedades do material. Viu-se, também, como o rGO tem efeito não só na morfologia, mas também no aspecto estrutural, uma vez que se supõe que a presença dele induz a formação de um material diferente daquele produzido em sua ausência.

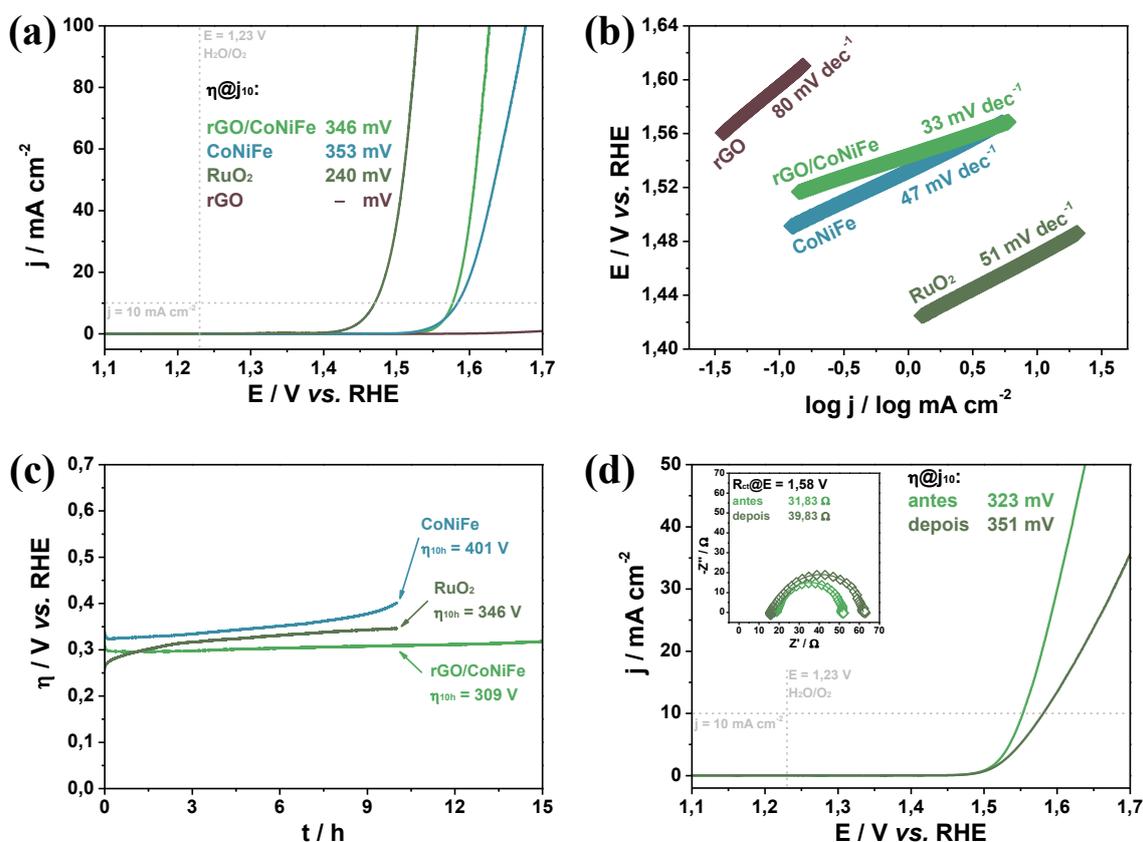
3.3 Análise da eficiência eletrocatalítica para OER

A eficiência eletrocatalítica foi analisada considerando atividade e estabilidade. Para isso, o nanocompósito de rGO/CoNiFeOOH teve esses critérios avaliados *versus* seus componentes isolados – rGO e CoNiFeOOH – e do RuO₂. As LSV em 1,0 mol L⁻¹ KOH à 5 mV s⁻¹ dos materiais citados e as respectivas $Tafel_{inc}$ podem ser observadas na Fig. 48a e 48b. Verifica-se, em primeira instância, que a consistência na reprodução do material na presença de rGO é maior, uma vez que, para esse teste, o CoNiFeOOH apresentou uma discrepância de 24,0 mV em comparação com o mesmo material preparado para o **Tópico 3.2.1** deste capítulo. A diferença encontrada para o rGO/CoNiFeOOH foi de 1,0 mV, indicando que o rGO exerce um papel organizador no momento da redução do GO acompanhado dos metais. Está bem claro que o RuO₂ apresenta menor η sob $j = 10 \text{ mA cm}^{-2}$, contudo, o material proposto neste trabalho segue logo em seguida. Apesar de o RuO₂ ser superior neste quesito, percebe-se que o mecanismo cinético da reação catalítica é mais facilitado quando promovido pelo nanocompósito de rGO/CoNiFeOOH, justificado pelo menor valor de $Tafel_{inc}$ na Fig. 48b (51 e 33 mV dec⁻¹, respectivamente).

As estabilidades do rGO/CoNiFeOOH, CoNiFeOOH e RuO₂ para $j = 10 \text{ mA cm}^{-2}$ foram estudadas por POT em solução de 1,0 mol L⁻¹ KOH, e os resultados podem ser verificados na Fig. 48c. O nanocompósito de rGO/CoNiFeOOH conseguiu manter o potencial quase constante durante 15 h, enquanto os eletrodos modificados com CoNiFeOOH e RuO₂ apresentaram um aumento constante do potencial necessário para responder na densidade de corrente testada. Verificou-se que, em meio alcalino e por 10 h, o rGO/CoNiFeOOH apresentou estabilidade superior (aumento de apenas 4,23% do potencial inicial) a um dos materiais considerados estado-da-arte pela comunidade científica para essa finalidade, o RuO₂ (aumento de 26,59% do potencial inicial). Além disso, percebe-se como a presença do rGO sustentando os agentes catalíticos presentes no CoNiFeOOH é essencial para conservar sua integridade, uma vez que na ausência daquele incorre num aumento de 19,20% do potencial inicial requerido. Tanto a estabilidade do CoNiFeOOH, quanto do RuO₂, só foi exibida por 10 h, pois pouco após esse período, um aumento abrupto de potencial indicou que houve lixiviação do material da superfície do GC. As atividades eletrocatalítica e a R_{ct} foram avaliadas por LSV e EIS, respectivamente, antes e depois do teste de estabilidade (Fig. 48d). As análises revelaram uma ligeira queda de atividade, sendo requerido um potencial adicional de 29,0 mV para atingir a mesma $j = 10 \text{ mA cm}^{-2}$, o que é um resultado aceitável. Esse aumento decorre

de alterações estruturais promovidas pela aplicação constante de corrente, que afeta a capacidade de transferência de elétrons (antes $R_{ct} = 31,83 \Omega$; depois $R_{ct} = 39,83 \Omega$) do material.

Figura 48 – LSV em $1,0 \text{ mol L}^{-1} \text{ KOH}$ à 5 mV s^{-1} do rGO, CoNiFeOOH, rGO/CoNiFeOOH e RuO_2 (a). Gráfico da inclinação Tafel dos materiais obtidos a partir de (a) (b). Teste de estabilidade por POT sob $j = 10 \text{ mA cm}^{-2}$ em $1,0 \text{ mol L}^{-1} \text{ KOH}$ (c). Avaliação da atividade eletrocatalítica e da capacidade de transferência de carga (inset) antes e depois do teste de estabilidade (d).

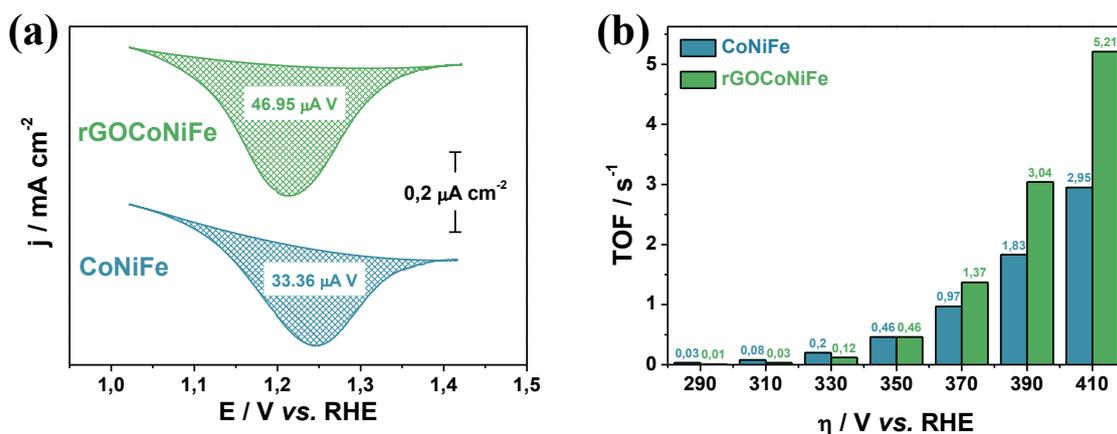


Fonte: elaborado pelo autor, 2024.

As atividades catalíticas intrínsecas do CoNiFeOOH e do rGO/CoNiFeOOH foram comparadas a partir de seus valores de *TOF* calculados de $\eta = 290 \text{ mV}$ até $\eta = 410 \text{ mV}$ a cada intervalo de 20 mV a partir da Eq. 15. As quantidades de sítios eletroativos (Γ) foram calculadas a partir das áreas dos picos de redução dos sítios catalíticos considerando a transferência de apenas um elétron (Fig. 49a) conforme Eq. 16. Nota-se que a atividade do material na ausência de rGO é maior até o sobrepotencial de 330 mV (Fig. 49b). Isso pode estar relacionado com a fácil acessibilidade aos sítios eletrocatalíticos superficiais, porém com uma cinética lenta, principalmente em maiores

valores de sobrepotencial. Esse fenômeno pode ser associado aos tamanhos significativamente maiores das partículas, que dispõem de baixa área de contato. A menor atividade em baixos valores de sobrepotencial para o rGO/CoNiFeOOH pode estar associada à baixa intercalação de OH^- no interior das monocamadas de rGO, que aumenta o tempo de alcance aos sítios ativos no interior da estrutura. Uma vez alcançados, o rGO/CoNiFeOOH demonstra um aumento considerável ao evoluir o potencial estimulado em comparação ao material sem rGO na composição. Os parâmetros $\eta@10\text{mA cm}^{-2}$, $Tafel_{inc}$ e durabilidade do nanocompósito proposto de rGO/CoNiFeOOH foi comparado com outros compósitos de carbono com compostos de Fe, Ni e/ou Co apresentados na literatura em meio alcalino e podem ser analisados na Tabela 11.

Figura 49 – Áreas de CV extraídas dos picos catódicos do CoNiFeOOH e rGO/CoNiFeOOH em $1,0\text{ mol L}^{-1}\text{ KOH}$ à 5 mV s^{-1} (a). Atividades intrínsecas (TOF) do CoNiFeOOH e rGO/CoNiFeOOH em $1,0\text{ mol L}^{-1}\text{ KOH}$ à 5 mV s^{-1} sob $\eta = 290, 310, 330, 350, 370, 390$ e 410 mV (b).



Fonte: elaborado pelo autor, 2024.

Tabela 11 – Parâmetros eletrocatalíticos obtidos para OER em meio alcalino por diversos compósitos de níquel, cobalto e/ou ferro sobre estruturas de carbono publicados na literatura.

Material	$\eta@j_{10}$ / mV	Inclinação Tafel / mV dec ⁻¹	Durabilidade @j ₁₀ / h	Ref.
Co_{0,75}Ni_{0,25}Fe₂O₄/rGO	440	85	10	[191]
Ni@graphene	370	66	12	[192]
Ni-Fe@rGO	350	38	5,5	[193]
Fe₃O₄@NiS_x/rGO-0,04	330	36	6	[194]
CoFe₂O₄ NPs-on-CFP	378	73	40	[195]
NiCoO₂/graphene	436	94	0,28	[196]
CoFe/NC_{30%}	340	77	24	[197]
NiFe₂₅/PGS	332	33	10	[198]
CoFe₂O₄/gCN/NGQDs	445	69	2	[199]
rGO/CoNiFeOOH	346	33	15	Este trabalho

Co_{0,75}Ni_{0,25}Fe₂O₄/rGO: óxido de ferro-cobalto substituído com níquel suportado em óxido de grafeno reduzido; **Ni@graphene:** nanopartículas de níquel em grafeno; **Ni-Fe@rGO:** liga de níquel-ferro sobre óxido de grafeno reduzido; **Fe₃O₄@NiS_x/rGO-0,04:** óxido de ferro em sulfeto de níquel sobre óxido de grafeno reduzido; **CoFe₂O₄ NPs-on-CFP:** nanopartículas de ferrita de cobalto em papel de fibra de carbono; **NiCoO₂/graphene:** cobaltita de níquel sobre grafeno; **CoFe/NC_{30%}:** óxido de cobalto substituído com níquel sobre carbono dopado com nitrogênio; **NiFe₂₅/PGS:** hidróxido duplo lamelar de níquel-ferro sobre folhas de grafite pirolítico; **CoFe₂O₄/gCN/NGQDs:** ferrita de cobalto/nitreto de carbono grafitico/pontos quânticos de grafeno dopados com nitrogênio.

Fonte: elaborado pelo autor, 2024.

4 CONCLUSÕES PARCIAIS

O trabalho demonstrou uma maneira estratégica e eficiente para síntese de um eletrocatalisador para a OER. A preparação do nanocompósito de rGO/CoNiFeOOH apoiado por planejamento fatorial permitiu estudar, com um número reduzido de experimentos, a influência de dois fatores e sua interação frente à cinética de reação de interesse. Mostrou-se que tanto uma alta fração de cobalto acompanhado de níquel, quanto a acidez acentuada da solução reagente para formar o precursor de PBA, são essenciais para aumentar a atividade eletrocatalítica dessa classe de compostos acomodados em suporte de rGO. Testes eletroquímicos demonstraram a necessidade de

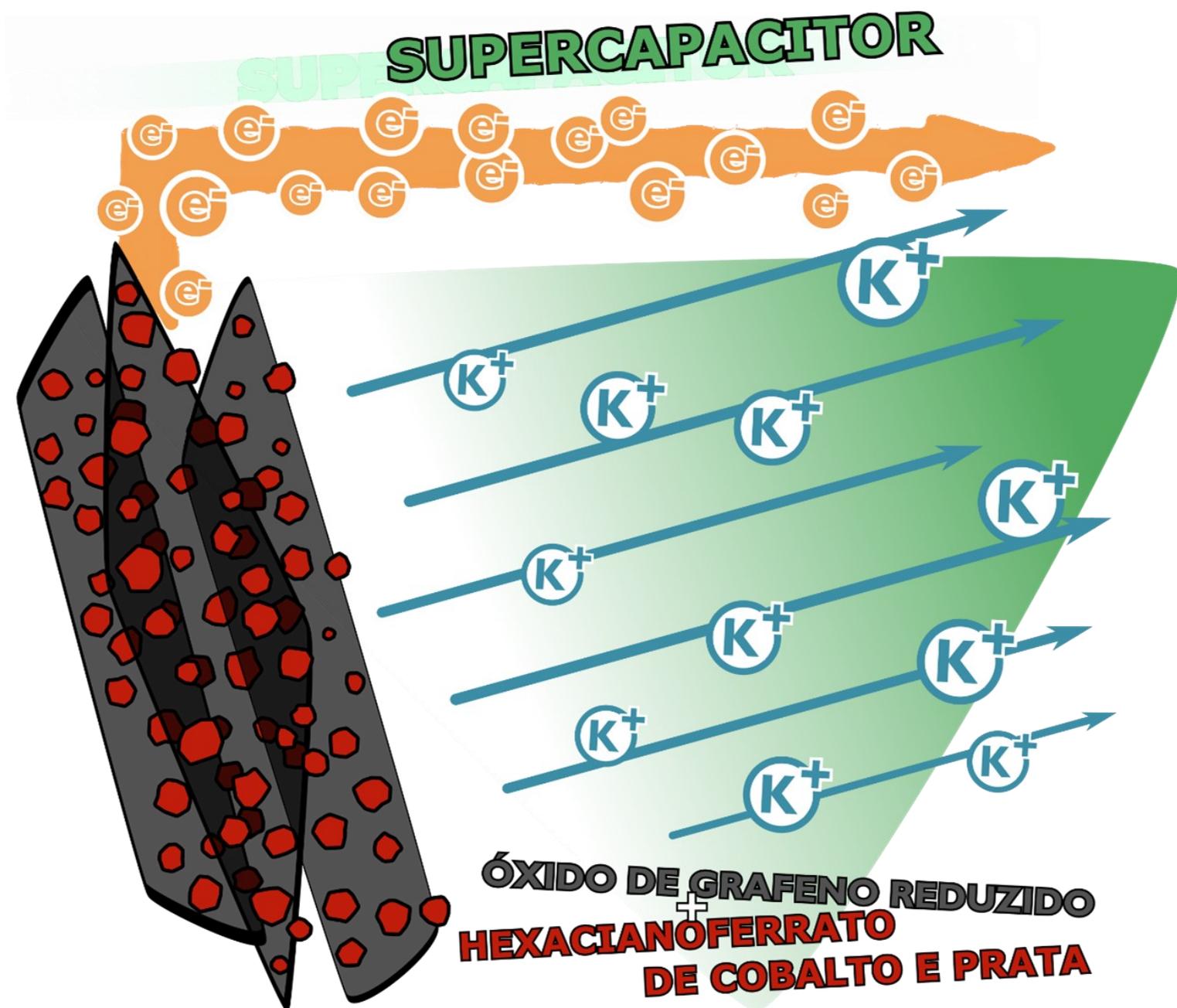
cada um dos constituintes do compósito e descreveu suas funções. Ademais, confirmou-se que esses componentes atuam sinergicamente na finalidade de catalisar a OER eletroquimicamente em meio alcalino.

O nanocompósito precursor de rGO/CoNiHCF é composto por superfícies rugosas decoradas com nanocubos bem distribuídos. A sua oxidação em meio alcalino incorre na conversão desses cubos em estruturas lamelares. A presença do rGO é essencial para se produzir nanoestruturas homogêneas de CoNiFeOOH de área superficial superiores ao composto preparado isoladamente. A conversão completa do rGO/CoNiHCF em rGO/CoNiFeOOH foi confirmada e então indicado que esse processo incorre na formação de óxidos e/ou hidróxidos desses metais. A redução concomitante dos metais junto ao rGO provoca maior teor de restauração das bordas do material grafitico, sugerindo que a presença dos metais impede a restauração do plano basal. A ativação eletroquímica oxidativa além de converter o PBA, induz mais defeitos na rede do rGO.

O material proposto foi comparado frente à OER em meio alcalino com seus componentes isolados e um dos materiais-referência para essa finalidade, o RuO₂. O rGO/CoNiFeOOH apresentou maior sobrepotencial que o composto de Ru, porém este apresentou mecanismo cinético mais complexo para a eletrocatalise da reação. Além disso, o nanocompósito com derivado de PBA se mostrou mais durável que o RuO₂ por 10 h e seguiu por mais 5 h estavelmente. Esse teste também mostrou que o rGO preparado em conjunto com o agente catalítico CoNiFeOOH foi essencial não só para aprimorar certas características físico-químicas, mas também para sustentar a integridade do material sob condições de reação. Em suma, conclui-se que uma estratégia racional de produção de novos materiais é essencial para o desenvolvimento tecnológico de componentes para eletrólise da água com custos reduzidos. Propôs-se a preparação de um material nanocompósito contendo derivado de PBA que revelou parâmetros notáveis para a OER em comparação com o estado-da-arte da comunidade científica, mostrando mais uma viável funcionalidade dessa classe de materiais.

Capítulo 4

Preparação de um nanocompósito de óxido de grafeno reduzido e hexacianoferrato de cobalto e prata e avaliação de seu comportamento eletroquímico para aplicação como componente de supercapacitores



RESUMO

O avanço de tecnologias baseadas em eletroeletrônicos requer cada dia mais dispositivos de armazenamento de energia duráveis, eficientes e limpos. Esses aparatos são essenciais na vida moderna, porém acompanham problemáticas do desenvolvimento sustentável, uma vez que a maior parte dos dispositivos se baseiam em materiais constituídos de lítio. Apesar desses apetrechos se mostrarem bastante eficientes, a fonte global daquele metal é concentrada em poucos países e é bem escassa, o que direciona o uso de dispositivos a base de lítio economicamente e ambientalmente inviáveis. Novas opções de metais mais abundantes, como o sódio e o potássio como eletrólito-suporte, têm se mostrado interessantes em contraponto ao anteriormente mencionado. Este capítulo se propõe a apresentar uma via de produção de um nanocompósito de óxido de grafeno reduzido (rGO) e hexacianoferrato de cobalto e prata (CoAgHCF) como um candidato promissor no emprego de componente de supercapacitores.

A preparação do material foi executada por voltametria cíclica (CV) em duas etapas assessoradas por um planejamento fatorial para otimizar os fatores em sentido a uma maior capacitância específica. A primeira etapa englobou as concentrações de metais precursores e a segunda, o valor de pH de derivatização dos metais em hexacianoferratos. O planejamento apresentou um melhor resultado em concentrações equimolares de Co^{2+} e Ag^+ em um total de $1,5 \text{ mmol L}^{-1}$, utilizadas na primeira etapa, e um valor de $\text{pH} = 4,0$ da solução de ferricianeto de potássio usada na segunda etapa. A análise do planejamento revelou alta influência do valor de pH no resultado, porém mostrou que as interações entre os fatores são altamente relevantes para se obter uma maior capacitância específica. O material se mostrou mais estável em $\text{pH} = 5,5$ de uma solução de $1,0 \text{ mol L}^{-1} \text{ KNO}_3$ em uma faixa de 4,0 a 7,0.

O nanocompósito de rGO/CoAgHCF exibiu partículas regulares do PBA bem distribuídas ao longo das folhas rugosas de rGO, diferentemente do material-controle de CoAgHCF, que revelou partículas maiores agregadas e com formatos mais irregulares. Análises espectroscópicas revelaram a existência predominante de frações alinhadas de $\text{Fe}-\text{CN}-\text{M}-\text{NC}-\text{Fe}-\text{CN}-\text{M}'$ com abundantes unidades de Co^{2+} e algumas unidades de Ag^+ que induzem a origem de sítios de Fe^{3+} , formando uma estrutura com arranjo diferenciado em relação aos compósitos monometálicos. O rGO/CoAgHCF se mostrou o segundo mais estável por 100 ciclos voltamétricos em comparação aos materiais-controle.

O nanocompósito proposto apresentou contribuição predominante de corrente advinda de processos de oxirredução, enquanto os materiais-controle exibiram predominância da corrente derivada de processos superficiais, mostrando a influência da coexistência dos sítios metálicos de Co e Ag no comportamento de retenção de carga. Apesar de disposto como filme fino, o rGO/CoAgHCF apresentou satisfatórios resultados perante células de três e dois eletrodos em comparação a materiais semelhantes na literatura. Apesar disso, percebeu-se a necessidade de aprimoramento da capacidade de retenção de carga quando submetido a vários ciclos de GCD. Um estudo de caso específico é fundamental para conservar a integridade estrutural do material. Por fim, propôs-se uma estratégia de síntese de materiais de carbono com PBA bimetálicos em busca de comportamentos pseudocapacitivos mais proeminentes, a fim de fomentar o desenvolvimento tecnológico eficiente no campo de armazenamento de energia.

1 FATOR MOTIVADOR

A problemática da crise ambiental originada, principalmente, pelo uso de combustíveis fósseis desencadeou no desenvolvimento de novos veículos e equipamentos movidos a partir da energia elétrica. Além disso, o avanço tecnológico contínuo de novos dispositivos eletrônicos exige fontes de alimentação de energia elétrica eficazes, rentáveis e ambientalmente amigáveis. Atualmente, esses dispositivos que armazenam energia elétrica são, em grande parte, baseados em lítio tanto na composição do eletrólito, quanto em materiais componentes de eletrodos. Esses dispositivos armazenam e liberam energia elétrica através de processos faradaicos e, por serem altamente eficientes, são empregados na maior parte de produtos eletroeletrônicos. Entretanto, as fontes minerais de lítio são escassas e se concentram em poucos países em torno do globo.

Além da inviabilidade das fontes de lítio, os eletrólitos usados nesses tipos de bateria são não-aquosos, o que oferece níveis de toxicidade consideráveis para o meio ambiente se não reaproveitadas ou descartadas de forma incorreta. Além disso, baterias de lítio apresentam baixa densidade de potência e ciclabilidade, uma vez que o processo faradaico depende da intercalação dos íons Li^+ na estrutura dos materiais dos eletrodos, comprometendo sua integridade em longos períodos de carga e descarga. Alternativas aquosas surgem como modo de contornar o primeiro problema utilizando-se de sais baseados em espécies mais abundantes como sódio ou potássio. O segundo contratempo pode ser superado a partir da mistura ou substituição dos processos eletroquímicos de armazenamento de energia que comprometem a durabilidade dos materiais.[200,201]

Os PBA possuem características notáveis para o uso como componente de dispositivos armazenadores de energia. Possuem arranjos tridimensionais com interstícios que permitem a intercalação de íons acompanhados da transição eletrônica dos sítios metálicos. Esses efeitos promovidos por MHCF em meio ricamente salino apresentam altas velocidades de transferência eletrônica e de massa, comandadas por processos difusionais superficiais e semi-infinitos, englobando ambos em um processo misto. Essa característica permite seu emprego em componentes de dispositivos de armazenamento de energia pseudocapacitivos, que exibem baixa densidade de energia em comparação às baterias de lítio, entretanto superam nos quesitos densidade de potência e durabilidade em longos ciclos de carga e descarga.[202,203]

Apesar dos PBA apresentarem arranjos adequados para atuarem como sistemas eficazes de armazenamento de carga, sua baixa condutividade elétrica e a presença de vacâncias do tipo $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ e moléculas de águas coordenadas podem induzir perdas

em sua capacidade e densidade de energia. Uma estratégia de preparação dessa classe de materiais em torno do aprimoramento de sua cristalinidade e da sua habilidade de conduzir carga é essencial para se obter materiais ideais para componentes de supercapacitores. Para o primeiro caso, o uso de agentes quelantes auxiliam no crescimento controlado e ordenado de redes cristalinas com baixo teor de defeitos, enquanto que, para o segundo, a combinação de PBA com nanoestruturas carbonáceas se mostra uma tática eficiente, uma vez que essas plataformas promovem a conexão eletrônica indireta entre as partículas de MHCF homoganeamente distribuídas.[204]

A associação de rGO e PBA já é destacada na literatura como uma combinação sinérgica entre espécies que atuam em prol do melhoramento da cinética de transferência eletrônica e de massa, ampliação de acesso dos íons aos sítios ativos e aumento da resistência estrutural.[205] Alguns métodos eficientes para a preparação desses compósitos são abordados na literatura. Por exemplo, o trabalho de Yang e colaboradores[206] realizou a derivatização *in situ* de um eletrodo de espuma de níquel em NiHCF concomitantemente à redução de GO. A simplicidade e o custo-benefício de seu método é equilibrado em função das satisfatórias capacitância de $6,66 \text{ C cm}^{-2}$ (sob $j = 10 \text{ mA cm}^{-2}$) e estabilidade por 5000 ciclos. Wang *et al*[207] demonstrou uma via de produção de rGO/CoHCF por coprecipitação que resultou em nanopartículas cristalinas do PBA com 50 nm de tamanho médio amplamente distribuídas que só foi possível pela presença do material grafitico, entregando uma capacidade específica quase 30% maior que o CoHCF isoladamente.

Dois trabalhos da bibliografia científica descrevem a preparação de compósitos de PBA bimetálicos de rGO/NiCoHCF por diferentes métodos. Qiu e colaboradores[29] demonstram a síntese do compósito a partir do método de microemulsão reversa, retornando notáveis capacidades específicas à 0,2 e 10,0 A g⁻¹ de 466 e 350 F g⁻¹, respectivamente. Ghasemi, Ojani e Ausi[208] apresentaram uma rota de preparação eletroquímica por pulsos duplos de nucleação e crescimento das partículas de NiCoHCF em um eletrodo de aço inoxidável previamente modificado com rGO. O uso do material carbonáceo foi responsável pelo aumento de 185 para 411 F g⁻¹ de capacidade específica sob $j = 0,2 \text{ A g}^{-1}$ no nanocompósito, justificada pela contribuição do rGO nos processos de transferência eletrônica e de massa na estrutura do material.

Fica evidente que o CoHCF possui um perfil favorável ao seu uso como supercapacitores. Entretanto, sua influência na estrutura de bMHCF para o mesmo propósito ainda é pouco explorada. Este capítulo tem a intenção de demonstrar a mistura

desse material na estrutura do AgHCF e avaliar os efeitos pseudocapacitivos desse material inédito suportado sobre nanoestruturas de rGO. O AgHCF é um dos PBA menos estudados na literatura, e a análise de sua combinação com outros de sua classe é quase que inexistente. Além disso, esta parte do trabalho demonstra uma rota de síntese eletroquímica incomum para esses materiais e utiliza de um planejamento estratégico para se examinar a influência de parâmetros de produção frente a uma possível aplicação como componentes de supercapacitores.

2 PARTE EXPERIMENTAL ESPECÍFICA

2.1 Preparação dos materiais

Os materiais foram produzidos por CV em duas etapas seguindo um planejamento fatorial 2^2 previamente definidos. A fração de Co^{2+} (X_{Co}) complementada pela fração de Ag^+ na primeira etapa da síntese foi um dos fatores analisados, enquanto o valor do pH da solução de ferricianeto de potássio (pH_{HCF}) para derivatizar as partículas em bMHCF na segunda etapa da preparação dos materiais foi o outro fator estudado. Os níveis examinados foram os mesmos empregados nos capítulos anteriores dessa tese. Os fatores, os níveis e os experimentos resultantes do planejamento fatorial estão exibidos na Tabela 12.

Tabela 12 – Planejamento fatorial 2^2 com triplicata no ponto central para síntese do rGO/CoAgHCF.

Fatores	(-1)	(0)	(+1)
X_{Co}	0,25	0,5	0,75
pH_{HCF}	1,0	4,0	7,0

Experimento	X_{Co}	pH_{HCF}
1	(-1)	(-1)
2	(+1)	(-1)
3	(-1)	(+1)
4	(+1)	(+1)
5	(0)	(0)
6	(0)	(0)
7	(0)	(0)

Fonte: elaborado pelo autor, 2024.

É importante ressaltar que a complementação das concentrações dos metais empregados resulta sempre em um total de $1,5 \text{ mmol L}^{-1}$. Como exemplo, considera-se o ponto central – experimentos 5, 6 e 7 – onde $X_{\text{Co}} = 0,5$. Essa fração condiz a uma $[\text{Co}^{2+}] = 0,750 \text{ mmol L}^{-1}$ e $[\text{Ag}^+] = 0,750 \text{ mmol L}^{-1}$. O esquema geral do procedimento está explicitado no **Tópico 6.4 – Preparação dos Materiais** do **Capítulo 1**. Os materiais-controle foram preparados nas mesmas condições do material selecionado (rGO/CoAgHCF) do planejamento fatorial, porém na ausência de um dos constituintes, são eles: rGO, CoAgHCF, rGO/CoHCF e rGO/AgHCF. Além disso, foram depositados sobre FTO para devidas caracterizações microscópica e espectroscópicas. A massa específica do material selecionado foi estimada a partir da diferença entre a massa de eletrodos de papel de grafite limpos e com o material eletroquimicamente depositado em uma balança analítica de 5 casas decimais resultando em $114 \mu\text{g cm}^{-2}$. O material mais adequado foi selecionado a partir da maior capacidade específica sob aplicação de $0,1 \text{ mA cm}^{-2}$ em $1,0 \text{ mol L}^{-1} \text{ KNO}_3$ em um teste de GCD.

2.2 Teste de dois eletrodos

O material selecionado foi testado em uma célula simétrica com dois eletrodos. Os testes sob diversas densidades de corrente foram realizados em solução de $1,0 \text{ mol L}^{-1} \text{ KNO}_3$ (pH = 5,5). A C_s da célula simétrica foi calculada a partir da Eq. 37 e as densidades de energia e potência do sistema foram calculadas a partir das Eq. 38 e Eq. 24, respectivamente, e demonstrados em forma do gráfico de Ragone. Ademais, o sistema foi submetido a um teste de estabilidade por 1000 ciclos de carga e descarga sob $j = 1 \text{ A g}^{-1}$.

$$C_s = \frac{2 i t}{m \Delta V} \quad \text{Equação 37}$$

$$E = \frac{C_s V^2}{28,8} \quad \text{Equação 38}$$

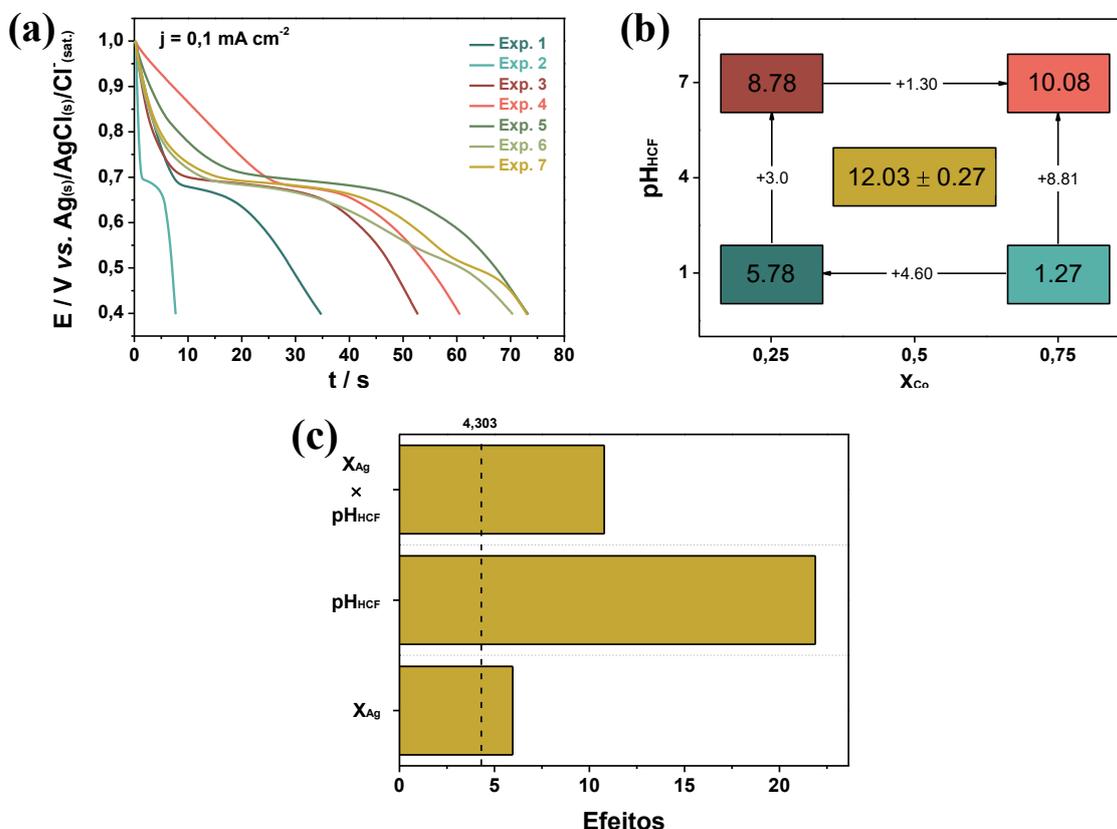
3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Preparação dos materiais

3.1.1 *Planejamento fatorial*

As curvas de descarga dos materiais resultantes dos experimentos gerados pelo planejamento fatorial em $1,0 \text{ mol L}^{-1} \text{ KNO}_3$ sob $j = 0,1 \text{ mA cm}^{-2}$ estão exibidas na Fig. 50a e todos apresentaram perfis pseudocapacitivos. A representação geométrica dos efeitos promovidos pelos fatores estudados (Fig. 50b) exibem maior sensibilidade da resposta em um maior pH_{HCF} , porém um comportamento contraditório frente em função da X_{Co} . De qualquer forma, observa-se que, mesmo a tendência sendo em direção a maiores valores de pH_{HCF} , o planejamento indicou resultado mais satisfatório para as condições experimentais do ponto central. O gráfico de Pareto (Fig. 50c) demonstrou que tanto as variáveis isoladas, quanto a interação entre elas ($X_{\text{Co}} \times \text{pH}_{\text{HCF}}$) foram estatisticamente relevantes para aquisição da resposta. O resultado mostrou que, de fato, a influência de pH_{HCF} sobre a C_s é mais significativa, seguido da interação, e então de X_{Co} , que se mostrou próximo ao limiar da insignificância. A equação consequente do ajuste do planejamento fatorial (Eq. 36) mostrou que, apesar de uma maior X_{Co} contribuir para uma menor C_s areal, a interação age de forma sinérgica e possui maior influência sobre o resultado. Além disso, percebe-se que a contribuição do ponto central é bastante significativa (5,55) em comparação à constante da equação (8,03), indicando condições mais favoráveis ao resultado. Dessa forma, selecionou-se as condições dos experimentos do ponto central (5, 6 e 7) para dar prosseguimento ao estudo.

Figura 50 – Curvas de descarga em $1,0 \text{ mol L}^{-1} \text{ KNO}_3$ sob $j = 0,1 \text{ mA cm}^{-2}$ dos compostos de rGO/CoAgHCF produzidos a partir dos experimentos definidos no planejamento fatorial 2^2 (a). Representação geométrica dos efeitos (b) e gráfico de Pareto (c) obtidos do planejamento fatorial 2^2 .



Fonte: elaborado pelo autor, 2024.

$$C_s = 8,03 - 10,97 X_{Co} + 0,02 \text{pH}_{\text{HCF}} + 1,94 (X_{Co} \times \text{pH}_{\text{HCF}}) + 5,55 \text{PtCt}$$

Equação 36

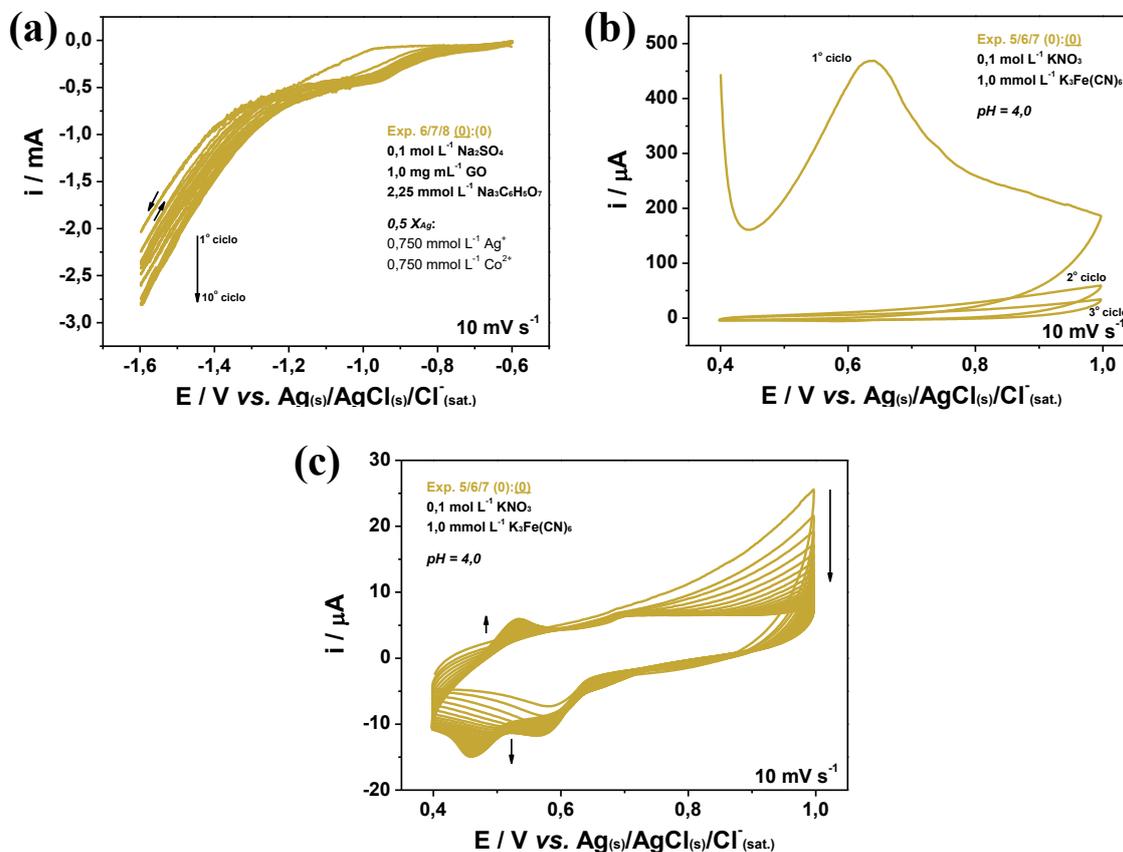
$$R^2 = 0,996$$

A preparação do material selecionado se iniciou por uma etapa que empregou a redução conjunta de GO, Co^{2+} ($0,750 \text{ mmol L}^{-1}$) e Ag^+ ($0,750 \text{ mmol L}^{-1}$) por CV sobre a superfície de um eletrodo de GC com o potencial referente ao eletrodo de $\text{Ag(s)/AgCl(s)/Cl}^-_{(\text{sat.})}$ utilizando um fio de platina como eletrodo auxiliar (Fig. 51a). Esses três eletrodos foram imersos em uma dispersão contendo os componentes, o citrato de sódio como agente quelante e o eletrólito-suporte. As redissoluções das espécies metálicas foram evitadas por uma faixa de potencial limitada de -0,6 a -1,6 V. Uma clara visualização dos picos referentes às espécies metálicas foi comprometida pela faixa de potencial e pela presença do pico de redução do GO em rGO.[130,177] O pico deste processo foi

evidenciado em torno de -0,8 V e correspondeu à redução de grupos funcionais oxigenados e conseqüente restauração da rede de átomos de carbono sp^2 . [21] Apesar da CV de formação do precursor de rGO/CoAg na primeira etapa não explicitar a deposição das espécies metálicas, esses processos por essa técnica já estão bem estabelecidos pela literatura. Ademais, a crescente corrente catódica em potenciais mais elevados indica a formação contínua de material condutor sobre o GC ao nível em que os ciclos consecutivos se aplicam. [35]

Depois do eletrodo seco, as partículas metálicas do eletrodo modificado com rGO/CoAg foram derivatizadas em MHCF pela imersão do sistema de três eletrodos numa solução de ferricianeto de potássio (pH = 4,0) por CV à 10 mV s^{-1} . Os primeiros ciclos apresentam picos largos (Fig. 51b), ao longo de toda a faixa de potencial resultante da oxidação contínua das espécies metálicas em Co^{2+} e Ag^+ na interface eletrodo-solução. [133] Com o aumento do número de ciclos (Fig. 51c), os metais redissolvidos na interface reagem com íons $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$, formando mais espécies do tipo bMHCF depositadas no suporte carbonáceo de rGO. Foram necessários 31 ciclos para completar a formação do rGO/CoAgHCF na segunda etapa de síntese. Os picos relativos à transição eletrônica de oxirredução dos sítios ativos do AgHCF ($E_{pa} = 0,71 \text{ V}$ e $E_{pc} = 0,56 \text{ V}$) está descrita na Eq. 28, enquanto que o único par redox visível relativo ao CoHCF se refere a transição associada à Eq. 33 ($E_{pa} = 0,53 \text{ V}$ e $E_{pc} = 0,46 \text{ V}$). Apesar da transição $\text{Fe}^{\text{II/III}}$ não estar clara no CV, é possível que esse processo esteja sobreposto pelo par redox do AgHCF. A coexistência desses pares redox representativos das transições dos dois MHCF garante a efetividade da síntese do material de interesse.

Figura 51 – CV da redução concomitante de GO, Co^{2+} e Ag^+ para formação de rGO/CoAg (etapa 1) (a). CV da derivatização do rGO/CoAg em rGO/CoAgHCF em solução de ferricianeto de potássio (pH = 4,0) : ciclos 1 a 3 (b), ciclos 4 a 31 (c) (etapa 2).



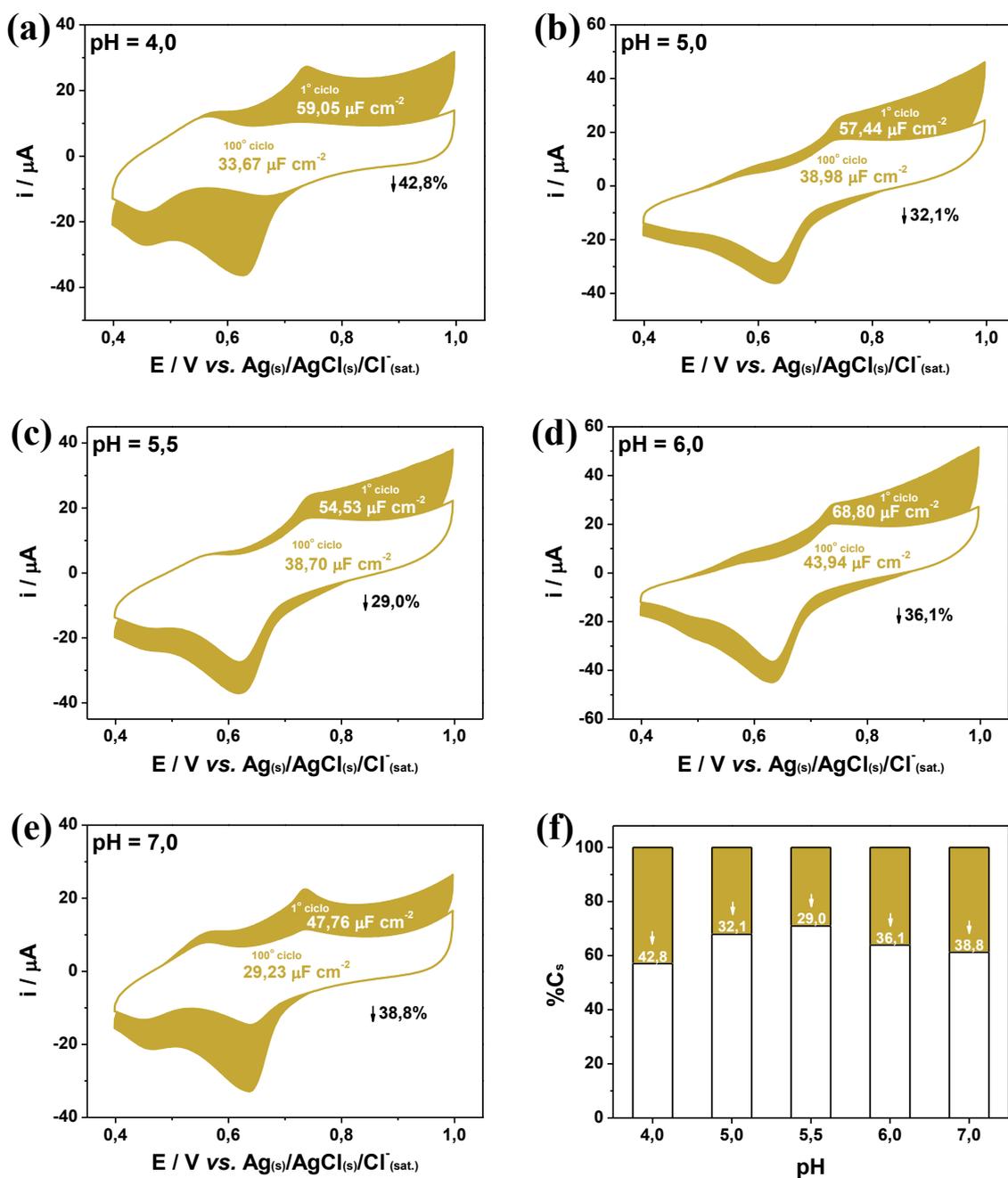
Fonte: elaborado pelo autor, 2024.

3.1.2 Avaliação da estabilidade em diferentes valores de pH

O nanocompósito selecionado pelo planejamento fatorial de rGO/CoAgHCF (experimento 5/6/7) foi submetido a 100 ciclos voltamétricos à 50 mV s^{-1} entre 0,4 e 1,0 V em solução de $1,0 \text{ mol L}^{-1} \text{ KNO}_3$ com diferentes valores de pH devidamente ajustados com HNO_3 e KOH . As CV resultantes do primeiro (preenchido) e último (vazio) ciclos estão ilustradas na Fig. 52, bem como um gráfico de barras correspondente à queda de capacidade do material nesses meios (pH = 4,0, 5,0, 5,5, 6,0 e 7,0). Nesse teste foi avaliada a diminuição da C_s calculada a partir da Eq. 19. Verificou-se que as estabilidades dos pares redox referentes ao AgHCF são mais afetadas que os referente ao CoHCF para diferentes concentrações de H^+ , sendo mais evidenciado nos valores de pH = 4,0 (Fig. 52a) e 7,0 (Fig. 52e). A faixa de valores de pH entre 5,0 (Fig. 52b) e 6,0 (Fig. 52d) apresentaram estabilidades mais robustas, resultando num melhor valor de pH = 5,5 (Fig.

52c). O íon H^+ possui mobilidade iônica superior aos íons K^+ , penetrando na estrutura rapidamente, e podendo provocar sua desintegração. Entretanto, mostrou-se que existe um equilíbrio entre essas espécies que preserva tanto a estrutura do AgHCF quanto do CoHCF, apresentando uma queda inferior aos outros de C_s de 29,0% em $pH = 5,5$ (Fig. 52f).

Figura 52 – CV à 50 mV s^{-1} dos 1º e 100º ciclos em $1,0\text{ mol L}^{-1}\text{ KNO}_3$ do rGO/CoAgHCF em $pH = 4,0$ (a), $pH = 5,0$ (b), $pH = 5,5$ (c), $pH = 6,0$ (d) e $pH = 7,0$ (e). Gráfico de queda de capacitância específica areal após 100 ciclos (f).



Fonte: elaborado pelo autor, 2024.

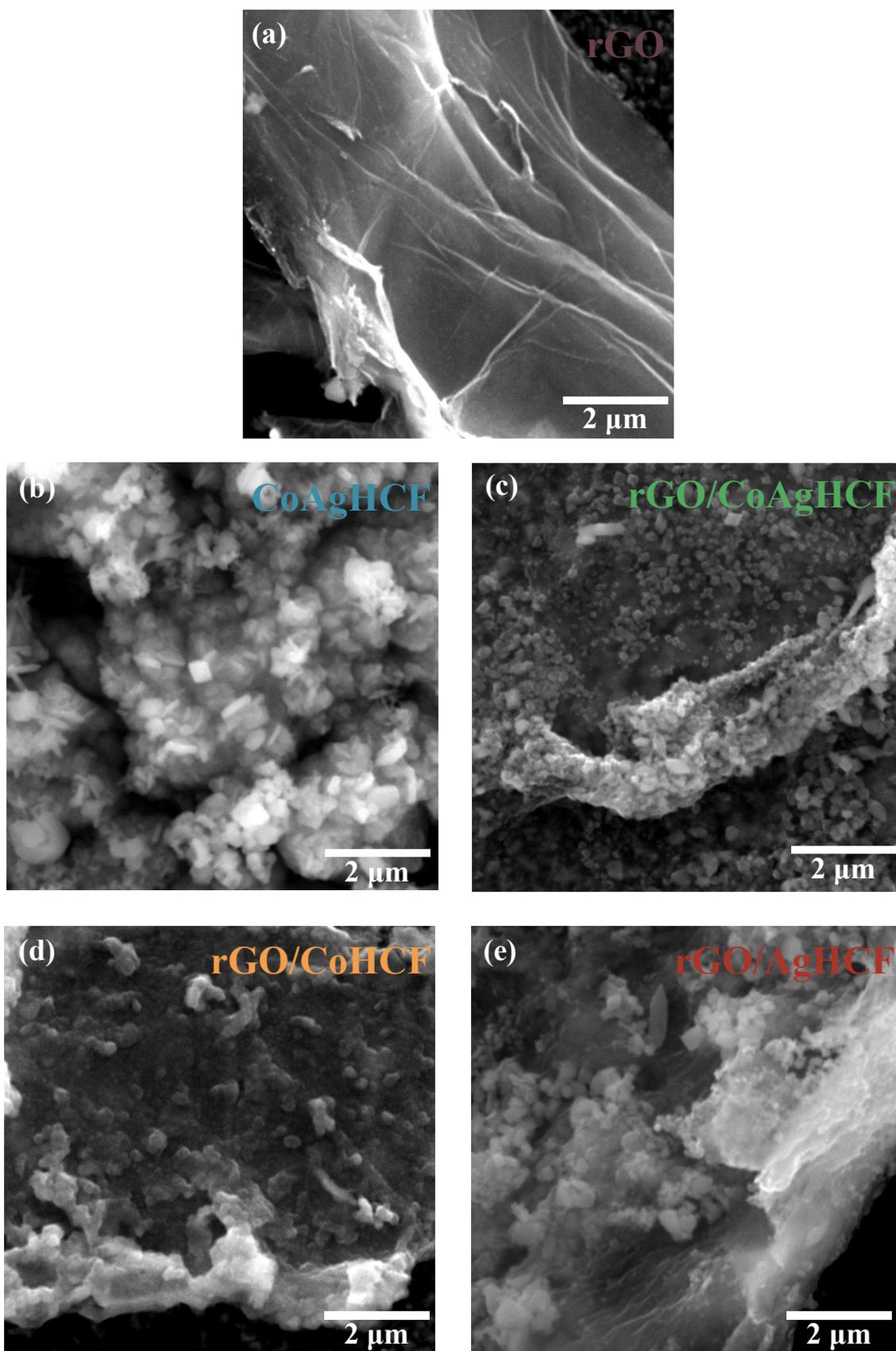
3.2 Caracterização

O material nanocompósito de rGO/CoAgHCF selecionado, bem como materiais- controle de rGO, CoAgHCF, rGO/CoHCF e rGO/AgHCF, foram depositados sobre um eletrodo condutor de FTO sobre vidro a fim de submetê-los à diferentes técnicas de caracterização. Esses materiais de controle foram preparados nas mesmas condições, mas na ausência de um de seus componentes para se avaliar as características separadamente.

3.2.1 *Microscopia eletrônica de varredura*

As imagens de MEV adquiridas para o rGO, CoAgHCF e nanocompósitos estão apresentadas na Fig. 53. O material carbonáceo exibiu sua típica morfologia de folhas que possuem rugas provocadas por defeitos presentes em sua estrutura advindas de grupos funcionais residuais e anéis grafíticos irregulares (Fig. 53a).[134] Sua característica ondular também está presente em todos os nanocompósitos suportando as partículas de seus respectivos PBA. O bMHCF preparado na ausência do rGO apresenta partículas truncadas altamente aglomeradas com diferentes tamanhos e formatos irregulares que variam de aspectos ovalares a de agulhas (Fig. 53b). Tais características morfológicas não foram observadas quando o material é preparado juntamente à base carbonácea. No nanocompósito de rGO/CoAgHCF as partículas de PBA se apresentam mais bem distribuídas e com tamanhos mais homogêneos, apesar de seus formatos ainda não possuírem boas definições (Fig. 53c). As imagens dos nanocompósitos de rGO/CoHCF (Fig. 53d) e rGO/AgHCF (Fig. 53e) exibem folhas de rGO completamente decoradas com nanopartículas com menores graus de regularidade e ampla distribuição. Apesar de abundantes e bem espalhadas, as partículas desses materiais aparentaram-se moderadamente maiores que as do rGO/CoAgHCF, indicando uma maior área superficial presente no hexacianoferrato bimetálico.

Figura 53 – Imagens de MEV do rGO **(a)**, CoAgHCF **(b)**, rGO/CoAgHCF **(c)**, rGO/CoHCF **(d)** e rGO/AgHCF **(e)**.

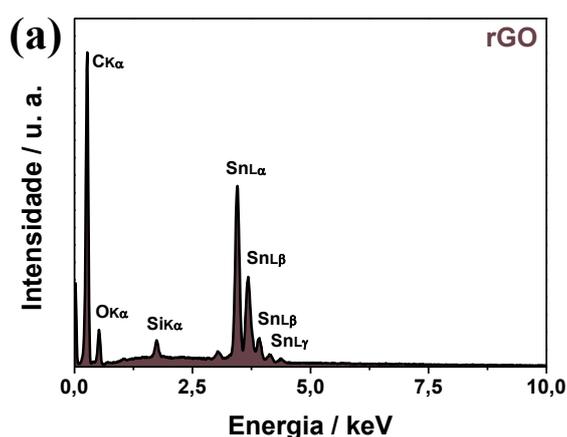


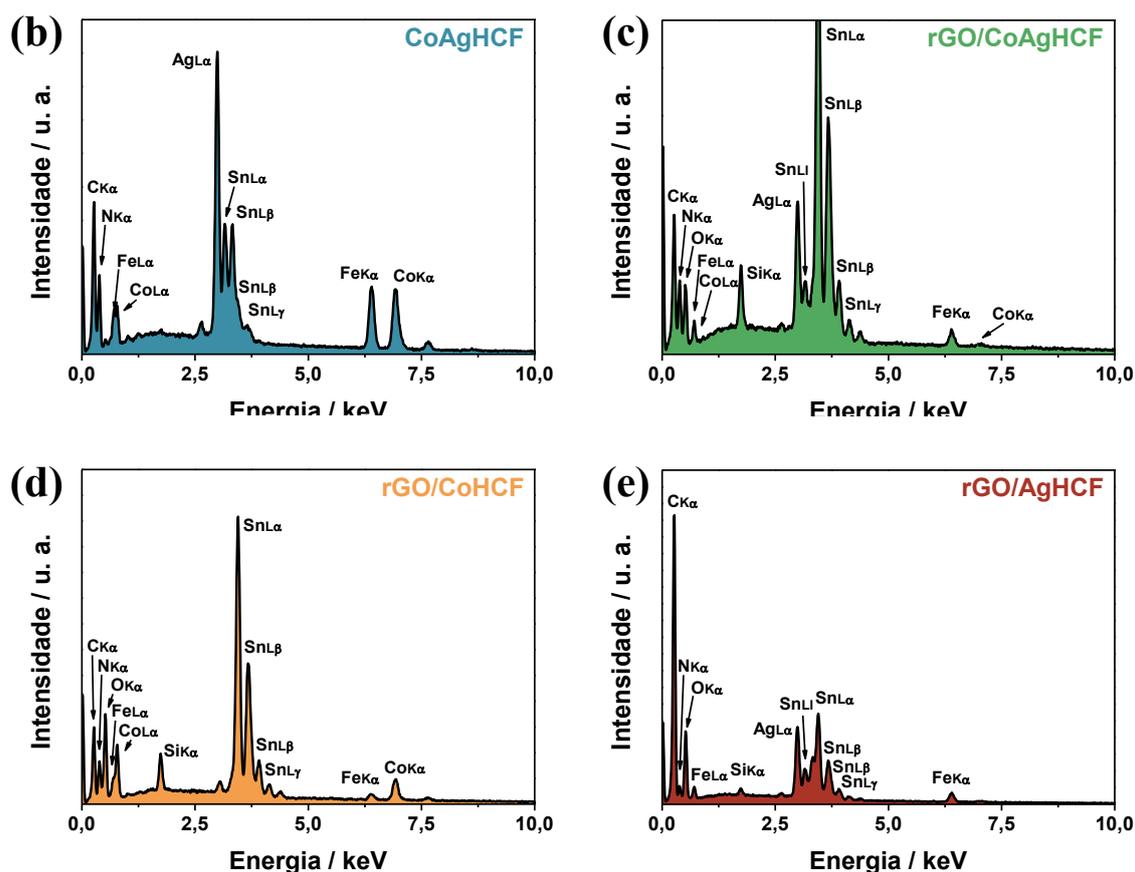
Fonte: elaborado pelo autor, 2024.

3.2.2 Espectroscopia de raios X por dispersão em energia

A análise qualitativa dos elementos constituintes do material de interesse e seus controles foi realizada via EDS e seus espectros estão exibidos na Fig. 54. Todos os espectros revelaram sinais associados aos elementos presentes no substrato de FTO – Sn e O –, que está suportado por vidro – Si e O. O espectro do rGO revelou picos assinalados ao C, elemento-base de materiais gráfiticos, e ao O de grupos funcionais remanescentes do processo de redução eletroquímica do GO (Fig. 54a). Esses elementos também foram observados nos espectros dos compósitos preparados na presença do material carbonáceo. O espectro do CoAgHCF preparado na ausência do rGO (Fig. 54b) exibiu os picos dos elementos presentes no devido PBA: Co, Ag, Fe, C e N, o que atesta a composição elementar do tipo de bMHCF preparado. Sinais referentes a esses elementos também foram visíveis no espectro do rGO/CoAgHCF (Fig. 54c), que também confirma a composição do PBA, porém acompanhado de um sinal de O, que pode estar associado a presença do rGO. A ausência de sinal associado à Ag no espectro do rGO/CoHCF (Fig. 54d) e de sinal referente ao Co no espectro do rGO/AgHCF indicaram a efetiva síntese dos PBA monometálicos, reforçando o sucesso na preparação do análogo bimetálico proposto.

Figura 54 – Espectros de EDS do rGO (a), CoAgHCF (b), rGO/CoAgHCF (c), rGO/CoHCF (d) e rGO/AgHCF (e).



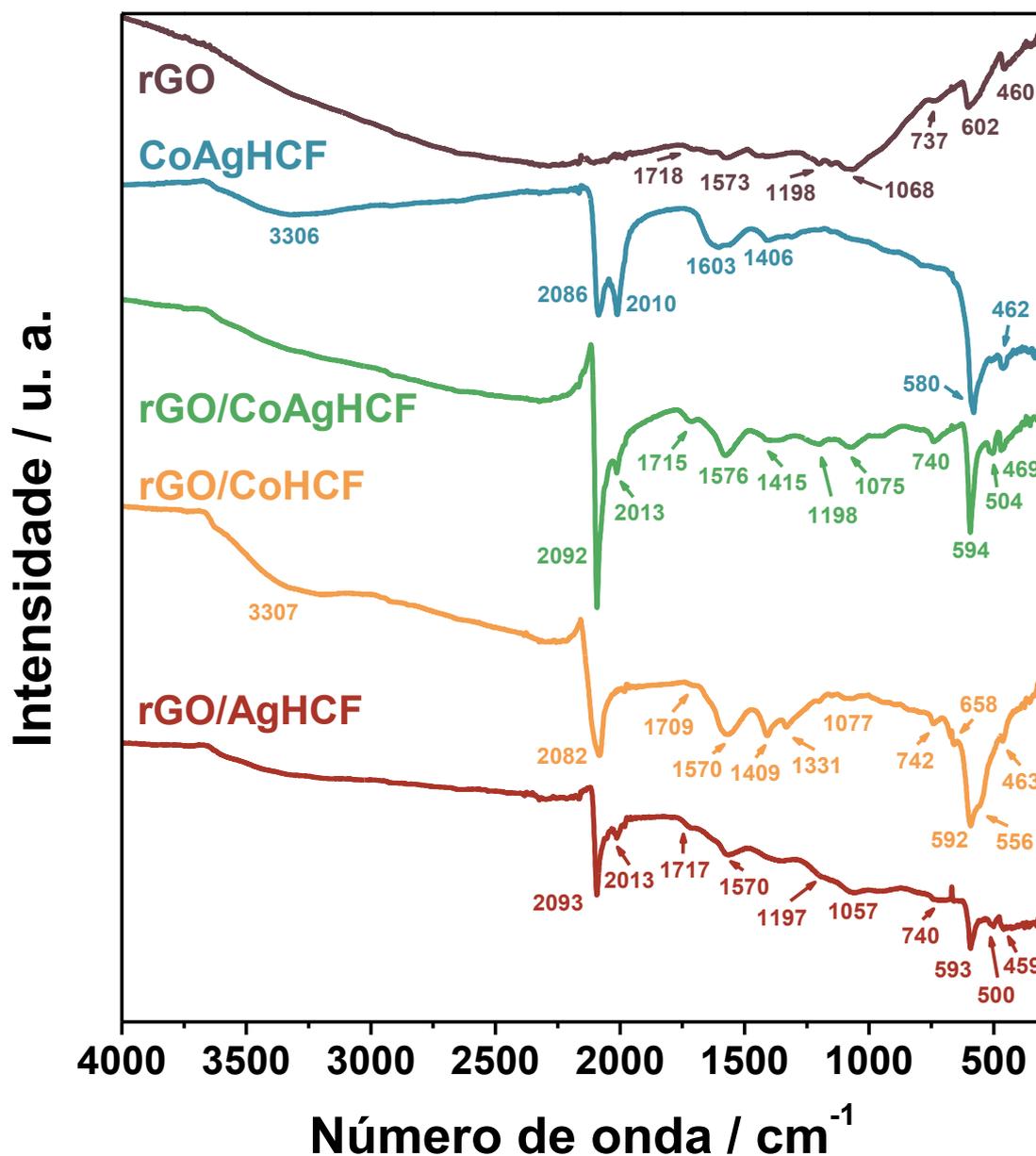


Fonte: elaborado pelo autor, 2024.

3.2.3 Espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier

As naturezas das ligações químicas constituintes do rGO/CoAgHCF, além das do rGO, CoAgHCF, rGO/CoHCF e rGO/AgHCF foram caracterizadas por FTIR e podem ser visualizadas na Fig. 55. As bandas associadas ao substrato condutor de FTO foram identificadas entre 400 e 750 cm^{-1} em todos os espectros, contudo em alguns aparecem também bandas relativas aos PBA nessa região. As bandas próximas ao número de onda de 585 cm^{-1} nos espectros contendo PBA condizem a estiramentos relacionados a ligação Fe–C, e bandas próximas a 503 cm^{-1} se associam a vibrações da ligação M–N. Além disso, observou-se bandas em 556 e 658 cm^{-1} no espectro do rGO/CoHCF que estão relacionadas às respectivas vibrações Fe–C e M–N em diferentes ambientes químicos. A inexistência dessas bandas tanto nos espectros tanto do CoAgHCF, quanto do rGO/CoAgHCF, sugerem uma possível reorganização estrutural no sentido dos materiais serem compostos por unidades do tipo Fe–CN–M–NC–Fe–CN–M', formando um material com arranjo reticular diferente daqueles com apenas um metal.[209]

Figura 55 – Espectros de FTIR do rGO (marrom), CoAgHCF (azul), rGO/CoAgHCF (verde), rGO/CoHCF (laranja) e rGO/AgHCF (vermelho).



Fonte: elaborado pelo autor, 2024.

Na região entre 2000 e 2100 cm^{-1} para os espectros contendo PBA são exibidas bandas relativas ao estiramento da ligação $\text{C}\equiv\text{N}$ que são sensíveis aos metais ao qual estão ligados. O espectro de rGO/CoHCF apresenta apenas uma banda nessa faixa (2082 cm^{-1}) que está relacionada à forma reduzida da fração $\text{Fe}^{\text{II}}\text{-CN-Co}^{2+}$. [210] Diferentemente, o espectro de rGO/AgHCF responde duplamente nessa região, resultando em bandas em 2013 e 2093 cm^{-1} . Elas estão associadas ao estiramento do ligante CN a sítios compostos da forma reduzida ($\text{Fe}^{\text{II}}\text{-CN-Ag}^{\text{I}}$) e oxidada ($\text{Fe}^{\text{III}}\text{-CN-Ag}^{\text{I}}$), respectivamente, do análogo

de prata.[211] A presença dessas duas bandas nos espectros de CoAgHCF e rGO/CoAgHCF atestam a presença dessas unidades de prata na rede. A diferença clara de proporção entre as bandas indica que a presença do rGO pode, ou favorecer o aumento de frações de $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-CN-Ag}^{\text{I}}$, ou induzir a acomodação de uma maior quantidade de Co^{2+} na rede cristalina. A aparente ausência da banda de vibrações de moléculas de água coordenada em torno de 1600 cm^{-1} nos materiais contendo rGO sugere que esse material influencia na formação de espécies “insolúveis” de PBA, que induzem menor quantidade de Fe^{III} , indicando que o fenômeno anteriormente abordado pode estar mais relacionado a uma maior presença de Co^{2+} na estrutura.

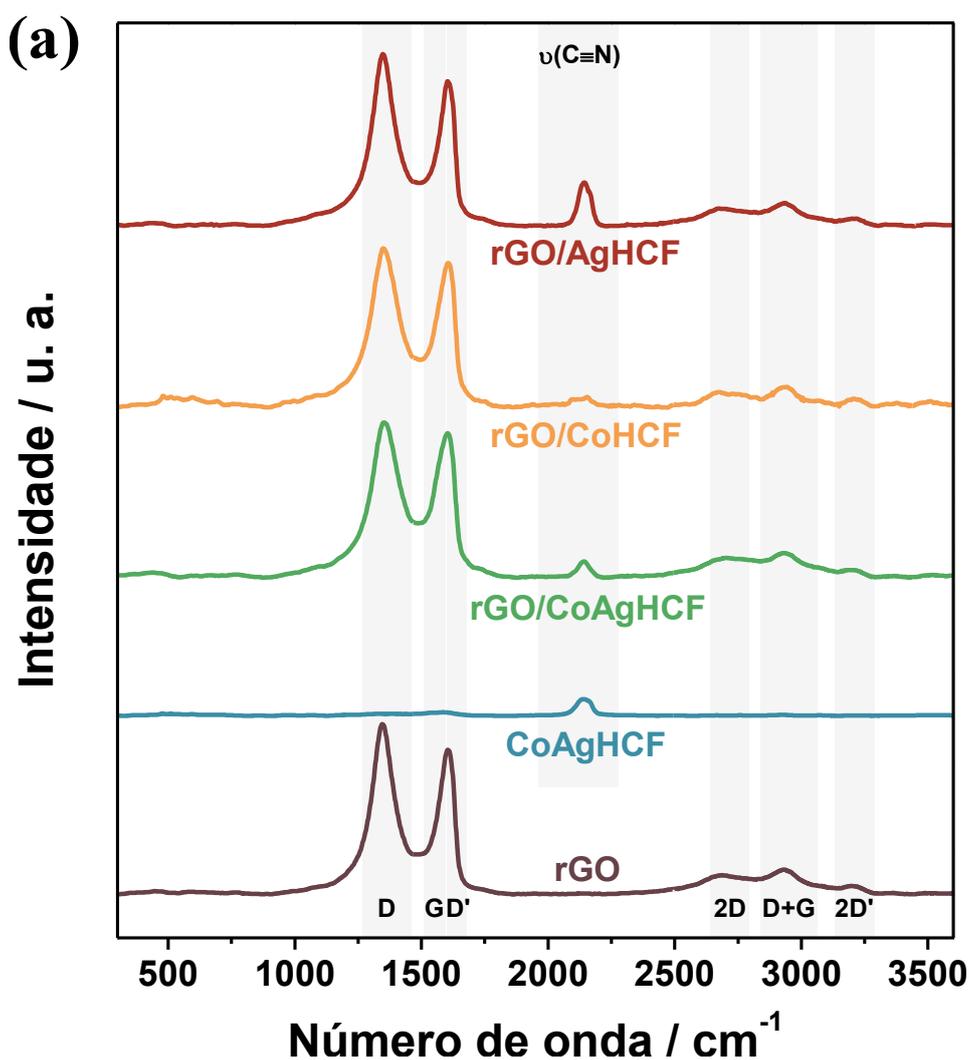
O material carbonáceo, além de apresentar considerável remoção de grupos funcionais oxigenados de seu precursor de GO (ver *Fig. 8b, Tópico 3.5 – Espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier do Capítulo 1*), apresentou sua banda típica associada a ligações C=C da base estrutural grafitica (1573 cm^{-1}), que só é aparente devido a defeitos vizinhos a essas ligações. Alguns grupos funcionais remanescentes apresentam sinais em números de onda 1068 , 1198 e 1718 cm^{-1} em que as duas primeiras estão associadas a estiramentos C–O de grupos epóxis, hidroxilas e/ou carboxilas, e a última se refere a vibrações de ligações C=O de grupos carboxílicos e/ou carbonílicos.[143,144] Essas bandas são observáveis nos espectros de todos os compósitos, sendo o FTIR uma técnica suficiente para atestar a coexistência dos componentes em uma matriz única. Apesar disso, técnicas complementares são necessárias para se comprovar com maior precisão as características estruturais dos compósitos e as influências de seus componentes.

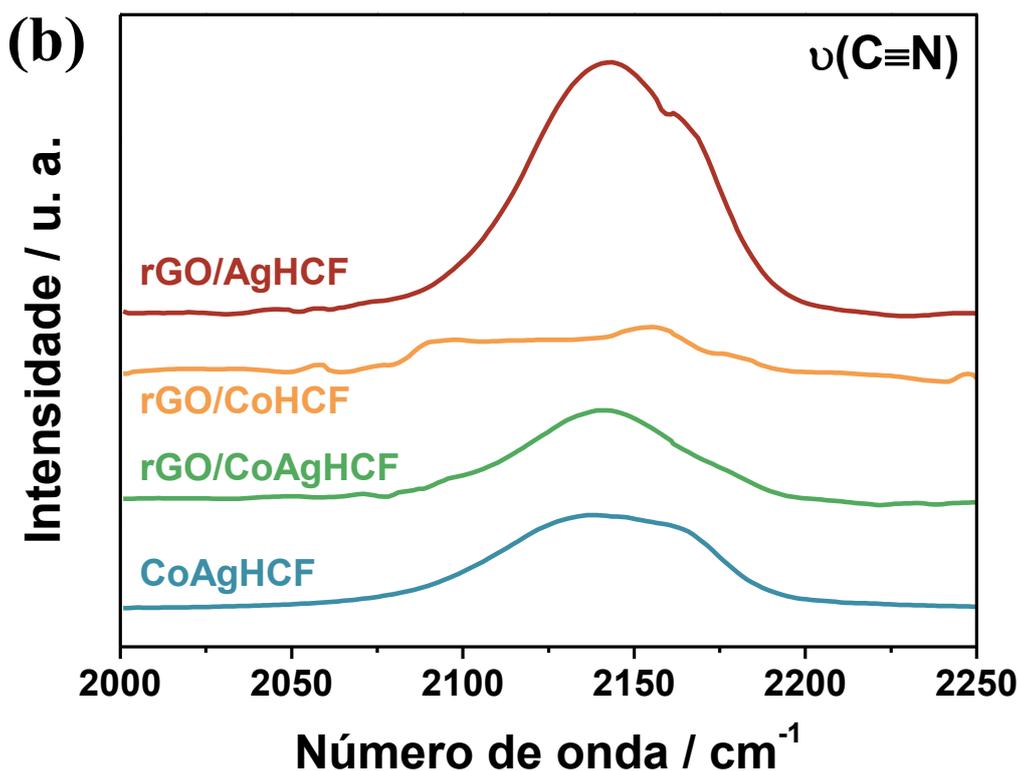
3.2.4 *Espectroscopia Raman*

Os modos vibracionais resultantes da espectroscopia Raman do rGO/CoAgHCF e dos materiais-controle foram obtidos sob laser de comprimento de onda de 532 nm , e seus espectros estão disponíveis na Fig. 56a. Todos os espectros constituídos de PBA apresentaram sinais na região de 2000 a 2250 cm^{-1} característicos de modos vibracionais da ligação $\text{C}\equiv\text{N}$ que coordenam os metais na rede estrutural. Essas bandas são presentes mas são pouco intensas, sendo possível apenas uma análise semiquantitativa das unidades inseridas nas estruturas (Fig. 56b). O espectro do material preparado na ausência de rGO demonstrou duas bandas aparentes em 2137 e 2160 cm^{-1} que podem ser atribuídas às frações $\text{Fe}^{\text{II}}\text{-CN-M}$ e $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-CN-M}$, respectivamente. Essas duas bandas também aparecem e com números de onda muito próximas a do rGO/AgHCF (2142 e 2161 cm^{-1}),

podendo então ser atribuídas a modos vibracionais envolvendo ligações com a prata. O nanocompósito de interesse também apresenta essas bandas (2141 e 2164 cm^{-1}), porém com maiores proporções em sentido a unidades na forma reduzida do ferro. O espectro do rGO/CoHCF apresenta quatro bandas aparentes em 2097 , 2123 , 2155 e 2176 cm^{-1} indicando a presença de frações do tipo $\text{Fe}^{\text{II/III}}\text{-CN-Co}^{\text{II/III}}$ em diferentes ambientes químicos, como presença de vacâncias ou potássio e água intersticiais,[212] porém são indiscrimináveis. Ademais, a presença de ombros em 2097 e 2177 cm^{-1} confirmam uma maior quantidade de cobalto no rGO/CoAgHCF em comparação ao material ausente de suporte carbonáceo, confirmando a possibilidade de o rGO induzir a redução dessa espécie, como observado no FTIR, ou até mesmo a capacidade do rGO em impedir maior lixiviação da espécie no momento da derivatização.

Figura 56 – Espectros Raman do rGO (marrom), CoAgHCF (azul), rGO/CoAgHCF (verde), rGO/CoHCF (laranja) e rGO/AgHCF (vermelho) (a). Espectro na região da vibração do grupo $\text{C}\equiv\text{N}$ (b).





Fonte: elaborado pelo autor, 2024.

As bandas destacadas no parágrafo anterior se apresentam acompanhadas das bandas características dos materiais gráfiticos nos espectros dos compósitos preparados, atestando, mais uma vez, a concomitante presença dos componentes no produto acabado. As proporções I_D/I_G dos suportes de rGO ($I_D/I_G = 1,83$) dos compósitos apresentaram diferentes comportamentos na presença dos metais. Todos os parâmetros extraídos dos espectros podem ser checados na Tabela 13. Enquanto o rGO/AgHCF ($I_D/I_G = 1,83$) apresentou semelhanças no L_a , L_D e N_D , mostrando que a prata não exerce tanta influência sobre a quantidade de defeitos no plano carbonáceo, para o rGO/CoHCF foi diferente. Esse material apresentou uma maior razão I_D/I_G , retornando um rGO mais fragmentado, com maior quantidade de defeitos e em maior frequência. Contudo, o que se observou para o rGO/CoAgHCF foi um menor I_D/I_G de 1,57, resultando em características de defeitos similares àquelas observadas para o GO ($I_D/I_G = 1,64$), sugerindo que a presença de ambos os metais pode inibir parte da reestruturação da rede de átomos de carbono sp^2 no processo de redução.

Tabela 13 – Dados e parâmetros extraídos dos espectros Raman dos materiais que possuem componente grafítico na estrutura.

Material Parâmetro	GO	rGO	rGO/CoAgHCF	rGO/CoHCF	rGO/AgHCF
D / cm^{-1}	1356,2	1347,2	1356,3	1353,3	1353,3
G / cm^{-1}	1580,8	1587,7	1580,2	1577,1	1589,0
D' / cm^{-1}	1614,4	1615,4	1614,8	1612,6	1616,6
$2D / \text{cm}^{-1}$	2760,9	2750,8	2772,2	2756,0	2772,8
I_D/I_G	1,64	1,83	1,57	2,04	1,83
I_{2D}/I_G	0,39	0,21	0,21	0,26	0,20
$A_D/A_{D'}$	5,47	5,76	6,02	4,39	6,25
L_a / nm	11,69	10,51	12,27	9,44	10,53
L_D / nm	9,36	8,88	9,59	8,42	8,89
$N_D / (\times 10^{11}) \text{cm}^{-2}$	3,70	4,11	3,52	4,57	4,10

Fonte: elaborado pelo autor, 2024.

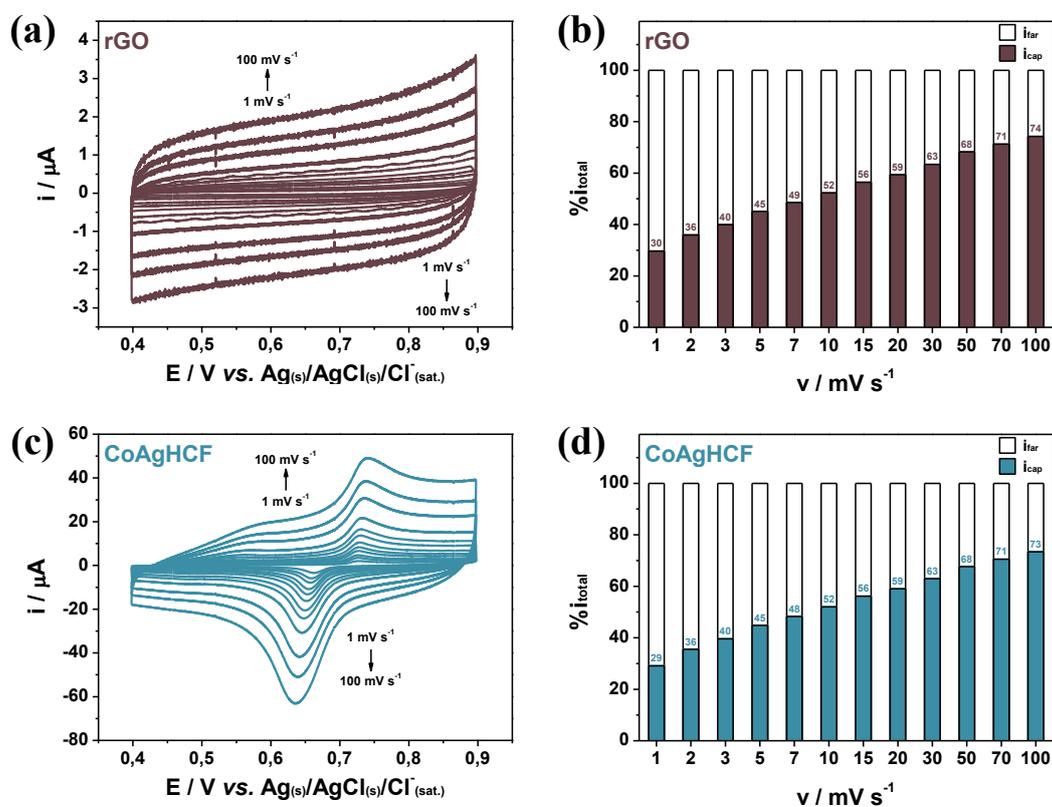
Analisando-se os tipos de defeitos presentes, percebeu-se que o rGO/AgHCF apresenta uma razão $A_D/A_{D'}$ mais próximo de defeitos como vacâncias e dopantes e o rGO/CoHCF mais perto de defeitos presentes nas bordas das folhas grafíticas. Isso indica uma diferença na preferência de locais de ancoragem das partículas no processo de redução eletroquímica. A proximidade da proporção $A_D/A_{D'}$ do rGO/CoAgHCF em relação ao rGO/AgHCF pode validar uma maior interação dos metais com defeitos no plano basal de carbono, impedindo a restauração naquela região e forçando-a nas bordas, o que corrobora com um maior valor de L_a encontrado para esses compósitos. Além disso, foi possível observar a tendência das partículas em empilharem uma maior quantidade de monocamadas de grafeno na estrutura, haja visto que a razão I_{2D}/I_G foi reduzida para esses materiais em comparação ao material que não possui esses componentes. As técnicas de caracterização demonstraram que a preparação conjunta de rGO com dois metais resulta em materiais de diferentes características e consequentes propriedades.

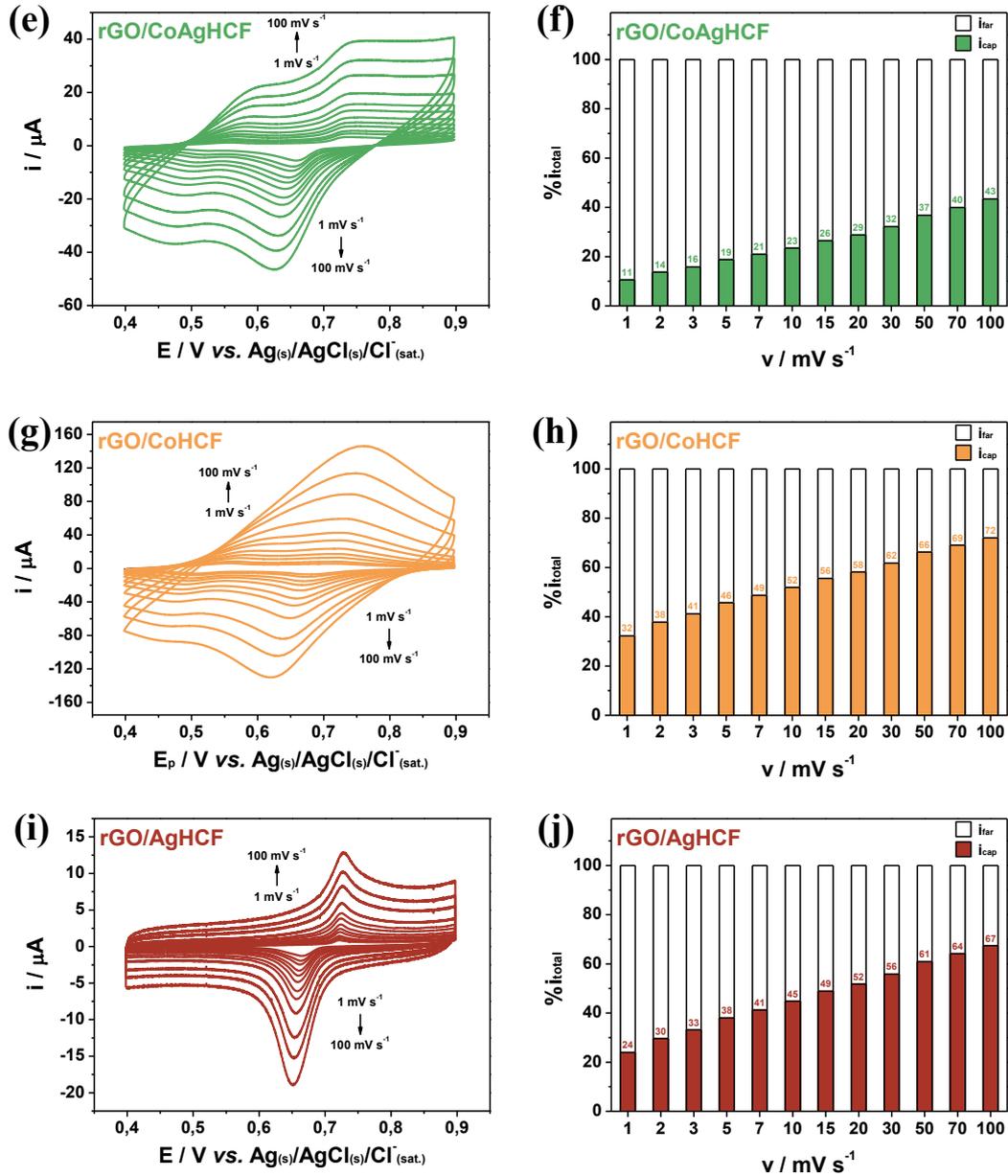
3.3 Análise comparativa

3.3.1 Cinética de armazenamento de carga

Os mecanismos cinéticos de transferência de carga dos materiais de interesse e de controle foram analisados através de CV em diferentes velocidades de varredura (1, 2, 3, 5, 7, 10, 15, 20, 30, 50, 70 e 100 mV s^{-1}) em $1,0 \text{ mol L}^{-1} \text{ KNO}_3$ ($\text{pH} = 5,5$). As contribuições das correntes capacitiva e faradaica para cada velocidade e material foram estimadas a partir do método de Dunn (Eq. 20), como introduzido no **Tópico 4.4 – Armazenadores de energia** do **Capítulo 1**. As CV aplicadas em cada material e os respectivos gráficos de barras indicando as contribuições em cada velocidade podem ser verificados na Fig. 57. Observou-se o aumento da contribuição capacitiva é maior conforme aumentam-se as magnitudes da velocidade de varredura.

Figura 57 – CV em $1,0 \text{ mol L}^{-1} \text{ KNO}_3$ ($\text{pH} = 5,5$) em diversas velocidades de varredura dos materiais preparados e suas respectivas contribuições à corrente total gerada a cada velocidade: rGO (a) e (b); CoAgHCF (c) e (d); rGO/CoAgHCF (e) e (f); rGO/CoHCF (g) e (h); e rGO/AgHCF (i) e (j).





Fonte: elaborado pelo autor, 2024.

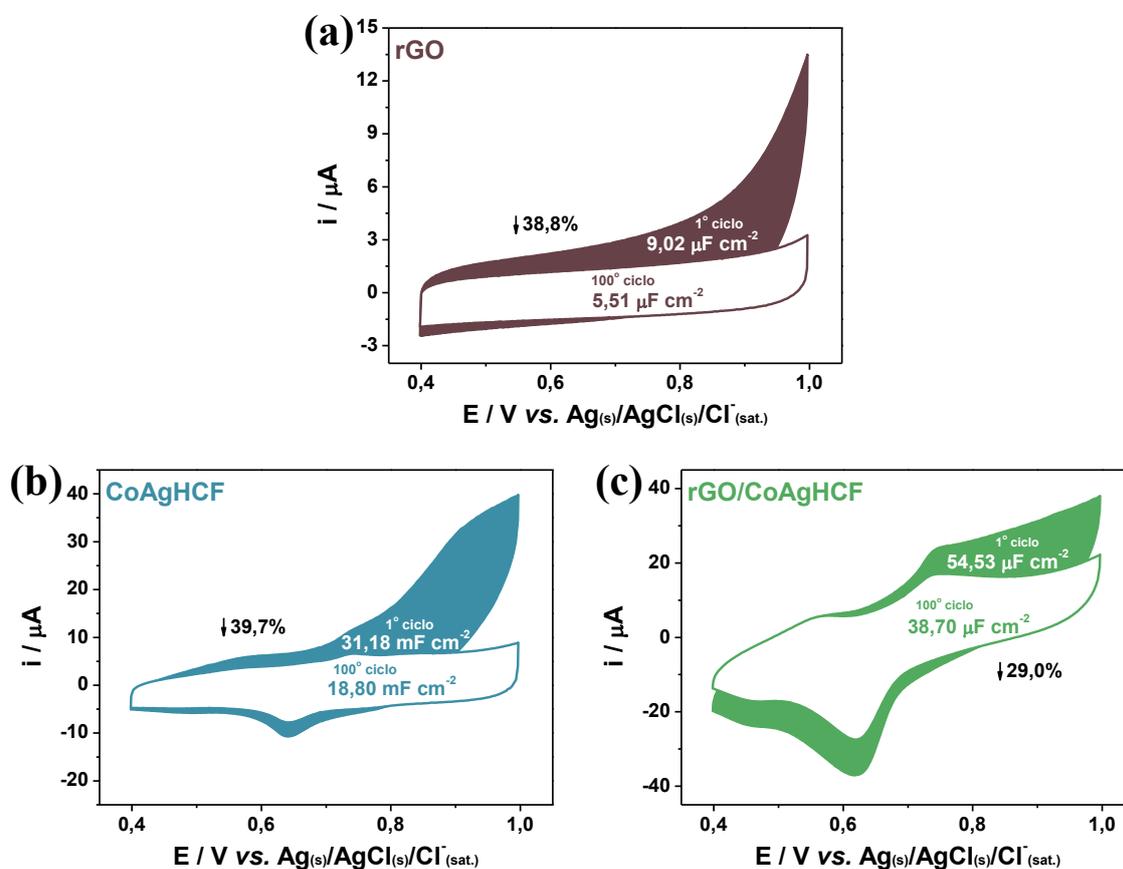
Em baixas taxas, a variação na diferença de potencial promove uma transferência de massa que acompanha a de carga, sendo suficiente para que maior parte da carga retida no material seja proveniente de reações que acompanham a intercalação de íons K^+ nos PBA. A contribuição da corrente capacitiva passa a ser predominante em maiores taxas de varredura, o que indica que grande parte da corrente total advém de processos superficiais que não envolvem transferência eletrônica, necessariamente. Percebeu-se que o compósito de rGO/CoAgHCF proposto neste capítulo apresentou um perfil discrepante dos demais, apresentando predominante contribuição da corrente faradaica mesmo em altas velocidades de varredura. Esse efeito sugere que a coexistência de Co^{II} e Ag^{I}

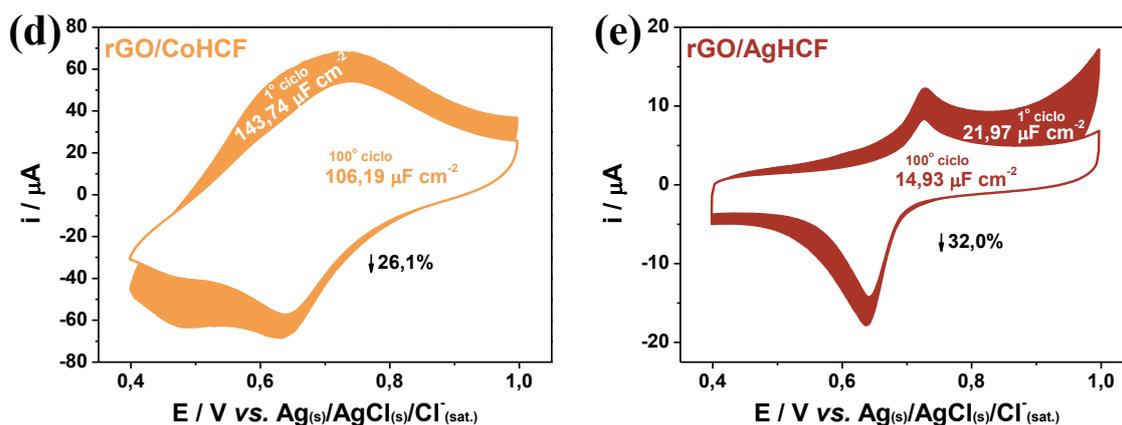
promove uma reorganização estrutural na rede do PBA que permite um caráter difusional mais proeminente em comparação aos outros, fator que pode estar relacionado com a estruturação de unidades lineares do tipo Fe–CN–M–NC–Fe–CN–M’ na presença de rGO propostos na discussão dos espectros FTIR.

3.3.2 Estabilidade eletroquímica

As estabilidades dos perfis eletroquímicos dos materiais-controle foram comparadas ao nanocompósito de rGO/CoAgHCF por CV à 50 mV s^{-1} em $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ KNO_3 (pH = 5,5) e são apresentadas na Fig. 58 da mesma forma que abordado no **Tópico 3.1.2** deste capítulo. Os materiais exibiram as seguintes diferenças de C_s areal do primeiro e último ciclos: CoAgHCF – 39,7%; rGO – 38,8%; rGO/AgHCF – 32,0%; rGO/CoAgHCF – 29,0%; e rGO/CoHCF – 26,1%. Com isso, percebeu-se um efeito sinérgico entre as espécies de PBA com o componente carbonáceo que permitiu que todos os compósitos apresentassem menores quedas nas C_s em relação aos componentes isolados.

Figura 58 – CV à 50 mV s^{-1} dos 1º e 100º ciclos em $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ KNO_3 do rGO (a), CoAgHCF (b), rGO/CoAgHCF (c), rGO/CoHCF (d) e rGO/AgHCF (e).





Fonte: elaborado pelo autor, 2024.

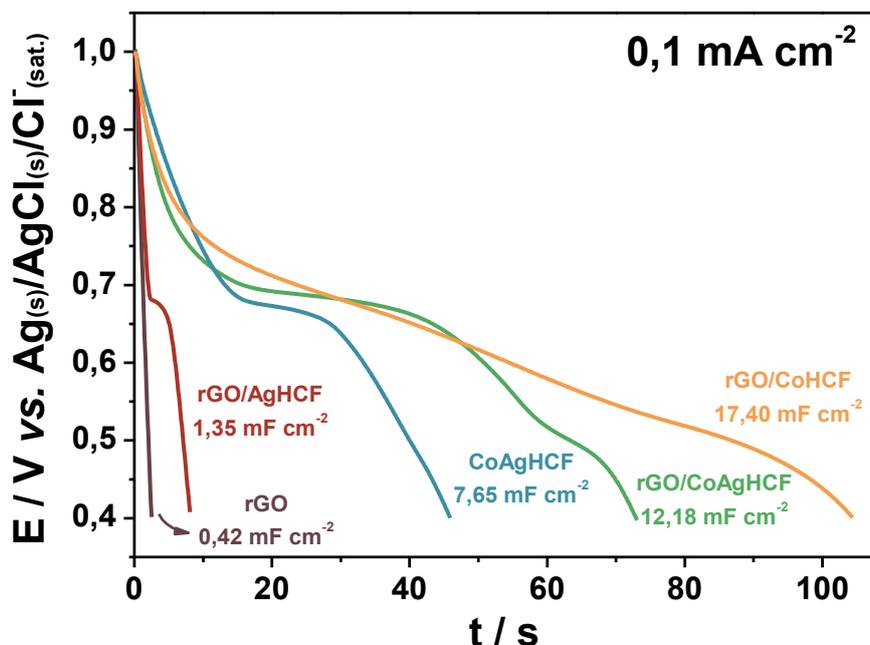
Como observado nas análises dos espectros Raman, os três compósitos apresentaram uma maior quantidade de monocamadas do componente gráfico empilhadas, que podem aderir as partículas de PBA com mais consistência e evitar a desintegração de suas estruturas. Além disso, o nanocompósito desenvolvido neste capítulo apresentou o segundo melhor desempenho, sendo inferior apenas que o compósito de rGO/CoHCF. Esse resultado se mostrou notável uma vez que nessa magnitude de velocidade de varredura (50 mV s^{-1}) o processo predominante difusional de intercalação, que deveria afetar a estrutura de forma mais agressiva, apresentou uma queda apenas 2,9% maior que o perfil predominantemente capacitivo do material de PBA monometálico.

3.3.3 Capacitância específica de descarga

O nanocompósito de rGO/CoAgHCF, juntamente com os materiais-controles, foram submetidos a GCD sob $j = 0,1 \text{ mA cm}^{-2}$ em $1,0 \text{ mol L}^{-1} \text{ KNO}_3$ ($\text{pH} = 5,5$) e suas curvas de descarga podem ser verificadas na Fig. 59. Nota-se uma C_s superior para todos os materiais que contém cobalto na estrutura, habilidade de retenção de carga já bem estabelecida na literatura para os análogos de PBA contendo esse sítio metálico.[213,214] Percebeu-se um perfil pseudocapacitivo de contribuições mistas para o rGO/CoHCF mais proeminente, enquanto para os outros materiais os *plateaus* de transferência eletrônica característicos dos perfis de baterias são mais visíveis. Mesmo assim, todos ainda exibem um perfil misto típico de supercapacitor. A sinergia entre o rGO e o CoAgHCF no nanocompósito também foi atestada nessa análise, uma vez que ele se mostrou bastante superior se comparado aos materiais compostos apenas dos componentes isolados. Mesmo que o rGO/CoHCF tenha se mostrado superior, o nanocompósito ineditamente

proposto exibiu satisfatório resultado frente ao emprego como componente de supercapacitores.

Figura 59 – Curvas de descarga dos materiais sob $j = 0,1 \text{ mA cm}^{-2}$ em $1,0 \text{ mol L}^{-1} \text{ KNO}_3$ (pH = 5,5).



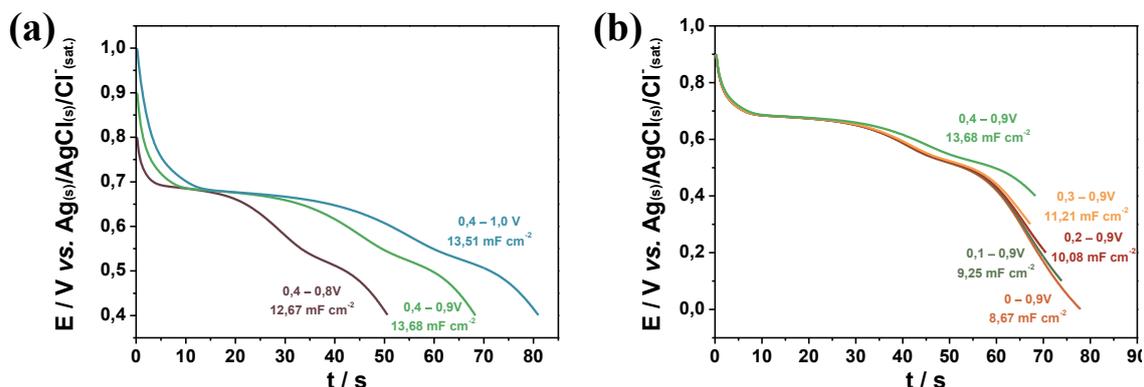
Fonte: elaborado pelo autor, 2024.

3.4 Avaliação eletroquímica operacional

3.4.1 Estudo da faixa de potencial

O material nanocompósito de rGO/CoAgHCF foi submetido a testes de GCD em diferentes intervalos de potencial em $1,0 \text{ mol L}^{-1} \text{ KNO}_3$ (pH = 5,5) sob $j = 0,1 \text{ mA cm}^{-2}$ para se avaliar contribuições à retenção de carga em regiões mais extremas. A Fig. 60a exibe o estudo realizado de 0,8 a 1,0 V como limites superiores e mostrou que entre 0,8 e 0,9 V há uma contribuição considerável de quase $1,0 \text{ mF cm}^{-2}$, enquanto de 0,9 a 1,0 V, a pequena diferença está associada com uma parcela de queda ôhmica. Esse teste resultou em uma melhor faixa de 0,4 a 0,9 V retornando uma C_s areal de $13,68 \text{ mF cm}^{-2}$. O teste também foi realizado para regiões mais catódicas (Fig. 60b), resultando em uma superior C_s areal para a faixa de 0,4 a 0,9 V. Isso se deve pois em potenciais abaixo de 0,4 V a contribuição do tempo de descarga não é suficientemente alta para compensar o potencial adicional. Dessa forma, selecionou-se, para prosseguir com os testes subsequentes, a região de potencial que resultou em maior C_s areal (0,4 a 0,9 V).

Figura 60 – Curvas de descarga do rGO/CoAgHCF sob $j = 0,1 \text{ mA cm}^{-2}$ em $1,0 \text{ mol L}^{-1} \text{ KNO}_3$ (pH = 5,5) em diferentes faixas de potenciais anódico **(a)** e catódico **(b)**.

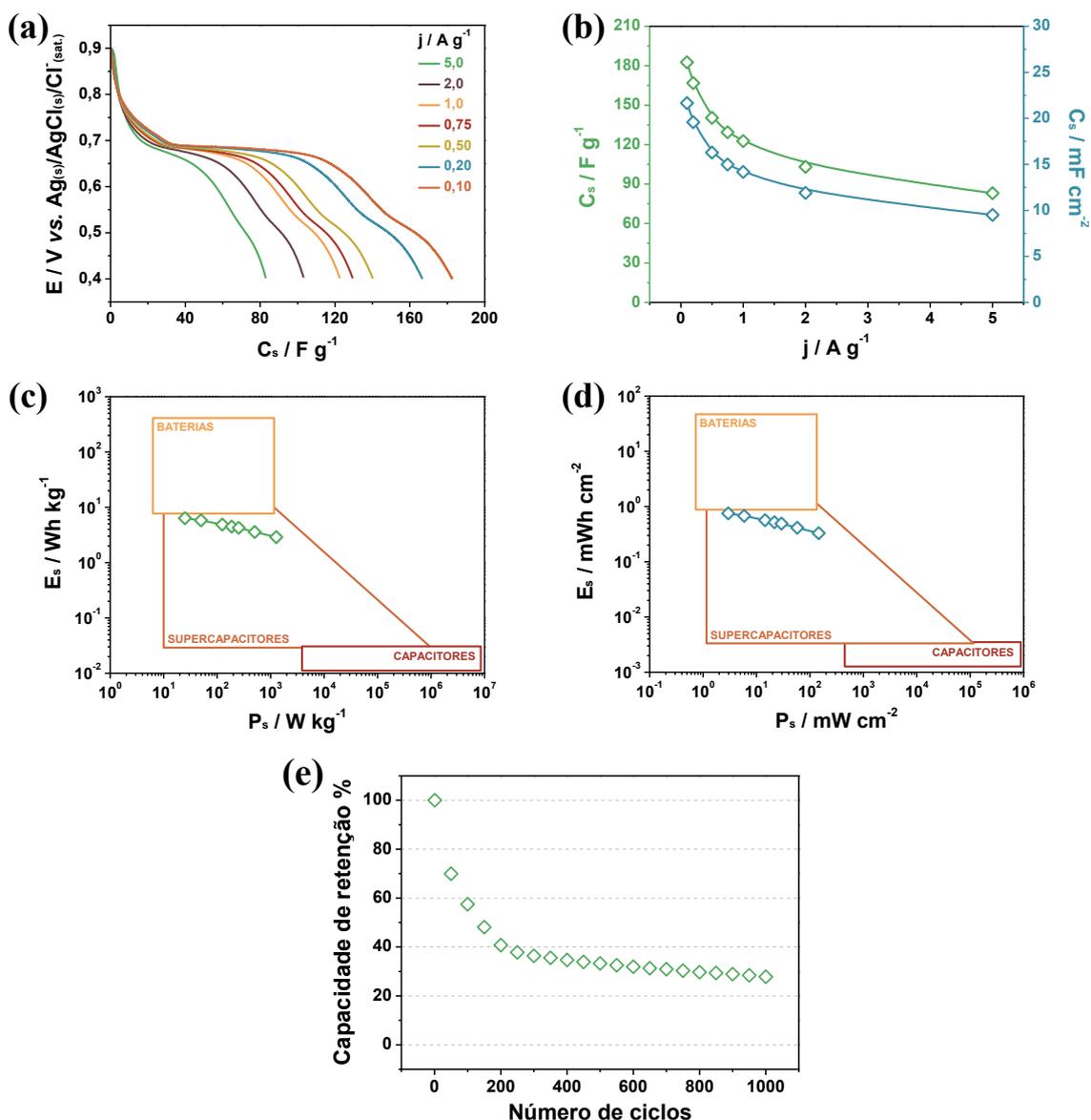


Fonte: elaborado pelo autor, 2024.

3.4.2 Comportamento sob diferentes densidades de corrente

O comportamento do nanocompósito de rGO/CoAgHCF depositado eletroquimicamente sobre o GC foi avaliado para diferentes j normalizadas pela massa previamente aferida. As C_S foram extraídas de curvas de descarga sob $j = 5, 2, 1, 0,75, 0,5, 0,2$ e $0,1 \text{ A g}^{-1}$ em $1,0 \text{ mol L}^{-1} \text{ KNO}_3$ (pH = 5,5) e os perfis resultantes podem ser visualizados na Fig. 61a. O material demonstrou características pseudocapacitivas sob as diferentes condições com usual queda de C_S com o aumento do j aplicado, resultando em valores de C_S de 182,6 e $122,7 \text{ F g}^{-1}$ sob $j = 0,1$ e $1,0 \text{ A g}^{-1}$, respectivamente. Os comportamentos tanto da C_S por massa (eixo y esquerdo – verde) quanto da C_S areal (eixo y direito – azul) foram traçados em função das j empregadas para melhor observação na Fig. 61b.

Figura 61 – Curvas de descarga do rGO/CoAgHCF sob $j = 5, 2, 1, 0,75, 0,5, 0,2$ e $0,1 \text{ A g}^{-1}$ em $1,0 \text{ mol L}^{-1} \text{ KNO}_3$ ($\text{pH} = 5,5$) (a). Comportamento das C_S gravimétrica (eixo y esquerdo – verde) e areal (eixo y direito – azul) frente as diferentes j (b). Gráfico de Ragone para o sistema de três eletrodos resultante das C_S gravimétrica (c) e areal (d). Capacidade de retenção por 1000 ciclos de GCD (e).



Fonte: elaborado pelo autor, 2024.

As densidades de energia (E_S) e potência (P_S) foram calculadas para as variadas j estudadas no sistema de três eletrodos para verificar esses parâmetros exclusivamente para o eletrodo modificado com rGO/CoAgHCF. As E_S e P_S obtidas foram estimadas em função da massa e da área, e os gráficos de Ragone resultantes podem ser verificados nas Fig. 61c e Fig. 61d, respectivamente. Verifica-se que, mesmo o nanocomposto se

adequando a componentes de supercapacitores, ele se encaixa em um limiar próximo às características de baterias. Esse comportamento está associado a predominante corrente capacitiva à retenção de carga total. A fim de facilitar a visualização de todos os resultados extraídos do teste, os dados foram compilados na Tabela 14. A capacidade de reter carga durante vários ciclos foi calculada pela Eq. 21 em função da primeira descarga. O nanocompósito de rGO/CoAgHCF apresentou queda significativa de quase 40% após 100 ciclos e de mais de 80% após 1000 ciclos (Fig. 61e). A provável causa disso é a instabilidade estrutural provocada pela presença de Ag^+ na rede, que a distorce tornando-a sensível à difusão dos íons em sua composição. Este comportamento precisa ser aprimorado, porém necessita de um estudo de caso específico.

Tabela 14 – Tempo de descarga (t_d), capacitância específica (C_S), densidade de energia (E_S) e densidade de potência (P_S) obtidos para diferentes j pelo rGO/CoAgHCF em 1,0 mol L⁻¹ KNO₃ (pH = 5,5) numa célula de três eletrodos.

$j / \text{A g}^{-1}$	t_d / s	C_S		E_S		P_S	
		F g^{-1}	F cm^{-2}	Wh g^{-1}	mWh cm^{-2}	W g^{-1}	mW cm^{-2}
0,1	913,3	182,6	21,7	6,3	0,75	25,0	3,0
0,2	417,3	166,8	19,6	5,8	0,68	50,0	5,9
0,5	140,6	140,3	16,3	4,9	0,57	124,8	14,5
0,75	86,6	129,4	15,0	4,5	0,52	186,8	21,6
1,0	60,4	122,7	14,2	4,3	0,49	253,7	29,3
2,0	25,6	103,1	11,9	3,6	0,41	502,7	58,0
5,0	8,1	83,0	9,5	2,9	0,33	1274,9	145,9

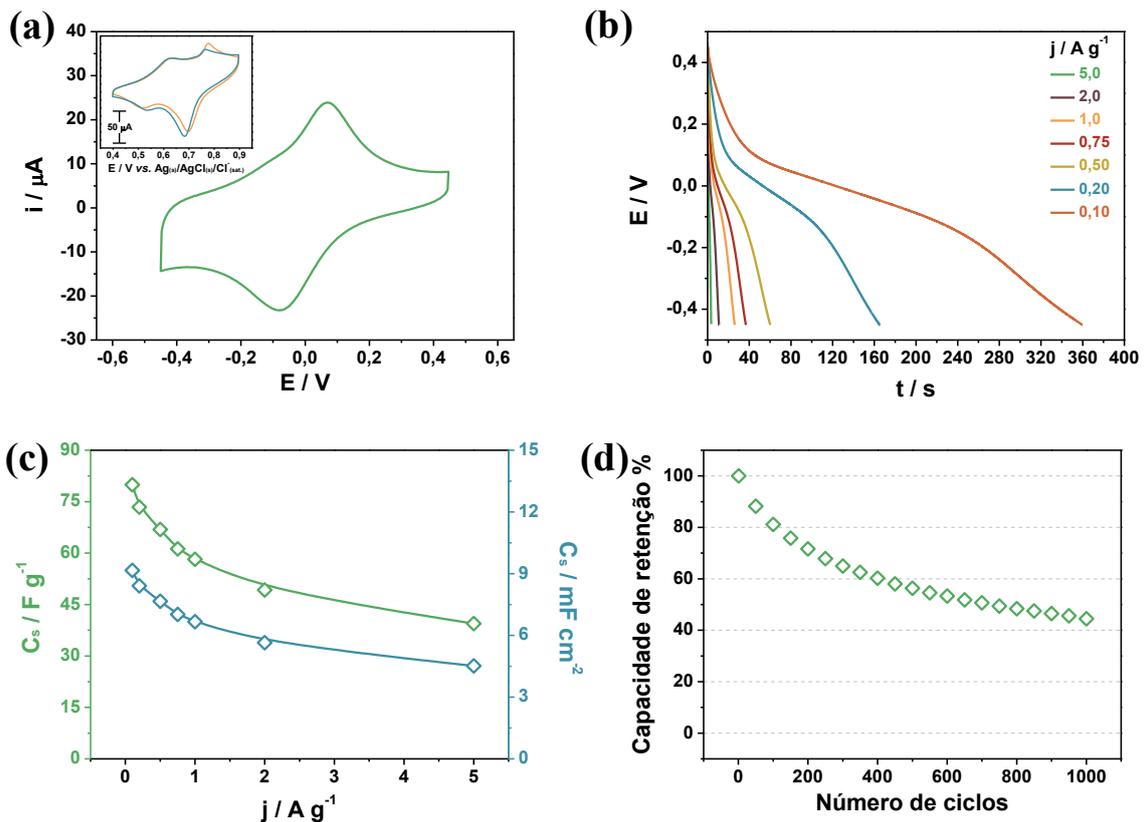
Fonte: elaborado pelo autor, 2024.

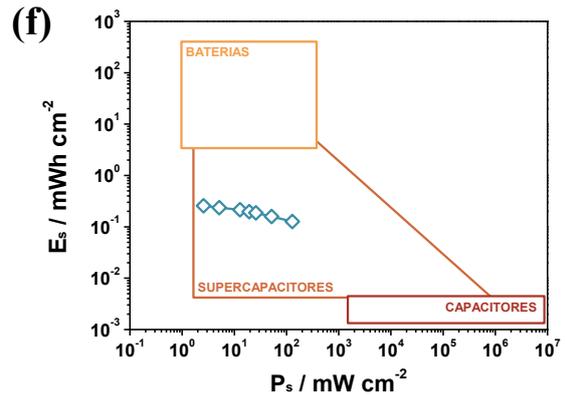
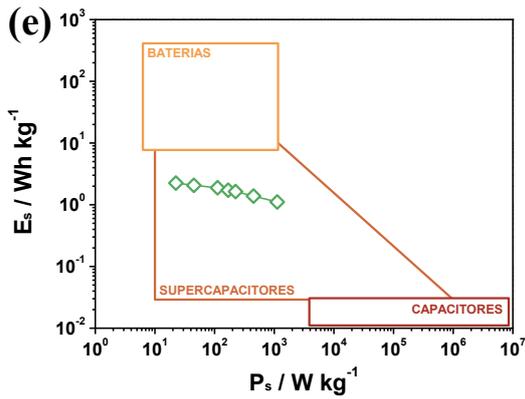
3.4.3 Célula de dois eletrodos

O material nanocompósito de rGO/CoAgHCF foi examinado em uma célula simétrica de dois eletrodos a fim de testar sua operacionalidade. A CV resultante desse sistema em 1,0 mol L⁻¹ KNO₃ (pH = 5,5) à 50 mV s⁻¹ pode ser observada na Fig. 62a e as CV isoladas dos dois materiais em um sistema de três eletrodos se encontram em seu *inset*. Verificou-se a manutenção do perfil de corrente pseudocapacitiva, sugerindo a conservação do comportamento de sistemas supercapacitores. Além disso, pode-se verificar os perfis de GCD da célula simétrica em diversas j na Fig. 62b e as C_S resultantes na Fig. 62c. Verificou-se uma capacitância máxima obtida para $j = 0,10 \text{ A g}^{-1}$ resultando

em $79,92 \text{ F g}^{-1}$ e $9,16 \text{ mF cm}^{-2}$, atingindo menores capacitâncias em maior j , retornando $39,44 \text{ F g}^{-1}$ e $4,52 \text{ mF cm}^{-2}$. O sistema de dois eletrodos se apresentou mais estável que o sistema de três eletrodos, exibindo queda de 55,5% frente a 1000 ciclos de GCD em comparação à queda de mais de 80% para o segundo sistema mencionado, indicando a importância do equilíbrio de massa na contribuição dos processos de transferência de carga (Fig. 62d).

Figura 62 – CV do rGO/CoAgHCF em célula simétrica de dois eletrodos em $1,0 \text{ mol L}^{-1} \text{ KNO}_3$ (pH = 5,5) – *inset*: CV dos rGO/CoAgHCF no sistema de três eletrodos preparados para o teste em célula simétrica (a). Curvas de descarga da célula simétrica de rGO/CoAgHCF em $1,0 \text{ mol L}^{-1} \text{ KNO}_3$ (pH = 5,5) sob diferentes j (b). Gráfico de j versus C_s obtidas de (b) (c). Capacidade de retenção de carga da célula simétrica por 1000 ciclos de GCD (d). Gráficos de Ragone para a célula simétrica de rGO/CoAgHCF em função da massa (e) e da área (f).





Fonte: elaborado pelo autor, 2024.

Para esse sistema, foram também calculadas as E_S e P_S no intuito de adequar a célula proposta no gráfico de Ragone em função da massa (Fig. 62c) e da área (Fig. 63d) dos eletrodos. O sistema apresentou menor densidade de energia para o arranjo simétrico que no sistema de três eletrodos, sugerindo uma capacidade de retenção de carga mais limitado no esquema funcional de dois eletrodos. Apesar disso, atestou-se que o material ainda se adequa na classe dos supercapacitores, uma vez que houve um ligeiro ganho na densidade de potência. A Tabela 15 traz alguns parâmetros da literatura adquiridos para materiais baseados em Co e Ag como componentes de supercapacitores para adequada comparação. O material na forma de filme fino proposto neste capítulo apresentou bons resultados se comparados aos materiais em forma de pó apresentados na tabela, com um destaque à alta densidade de potência obtida em uma solução mais ambientalmente amigável que os outros, atestando viável aplicabilidade como componente funcional para supercapacitores.

Tabela 15 – Densidades de energia e potência de diferentes materiais baseados em Ag e Co na literatura para aplicação como componente de supercapacitores simétricos.

Material	Forma	Solução (mol L⁻¹)	E_S / Wh kg⁻¹	P_S / kW kg⁻¹	Ref.
Ag-Co₃O₄	Pó	KOH (1)	39,3	0,75	[215]
ZIF-67.Ag_{x=10}/RGO	Pó	KOH (6)	199,7	46,4	[216]
rGO.Ag-Co	Pó	KOH (3)	69,2	0,20	[217]
rGO/CoAgHCF	Filme fino	KNO ₃ (1)	2,25	22,5	Este trabalho

Ag-Co₃O₄: óxido de cobalto nanocristalino dopado com prata; **ZIF-67.Ag_{x=10}/RGO**: rede zeolítica de imidazolato de cobalto substituído por prata sobre óxido de grafeno reduzido; **rGO.Ag-Co**: óxido de grafeno reduzido decorado com prata e óxido de cobalto.

Fonte: elaborado pelo autor, 2024.

4 CONCLUSÕES PARCIAIS

O presente capítulo demonstrou uma via de síntese de um nanocompósito inédito de rGO/CoAgHCF para emprego em componentes de supercapacitores. A preparação do material se apoiou sobre um planejamento fatorial que é capaz de analisar a influência das frações de metais e do pH da solução para formação dos PBA em busca do resultado mais favorável à aplicação. A maior capacitância específica foi adquirida para concentrações equimolares de Co²⁺ e Ag²⁺ na primeira etapa de redução conjunta ao suporte carbonáceo, e para um valor de pH = 4,0 na etapa seguinte de derivatização dos metais em bMHCF, dessa forma, selecionando as condições dos experimentos 5, 6 e 7. Esse nanocompósito de rGO/CoAgHCF teve sua estabilidade avaliada em diferentes valores de pH, apresentando maior integridade para um valor de 5,5, mostrando que encontrar o equilíbrio entre H⁺ e K⁺ que difundem na estrutura é de essencial importância.

O nanocompósito proposto apresentou a morfologia das folhas de rGO decoradas com partículas de CoAgHCF regulares e bem distribuídas. Ademais, observou-se que a presença dos dois metais na composição do material promove uma reorganização estrutural que impede a formação de frações defeituosas na rede cristalina e geram sítios com ambientes químicos desiguais. O efeito sinérgico das partículas de cobalto e prata também mostrou a capacidade de afetar a estrutura do rGO nos momentos da redução ou da derivatização, resultando numa reestruturação nas bordas das folhas gráficas e conservação dos defeitos centrais. Além disso, atestou-se a necessidade da presença do

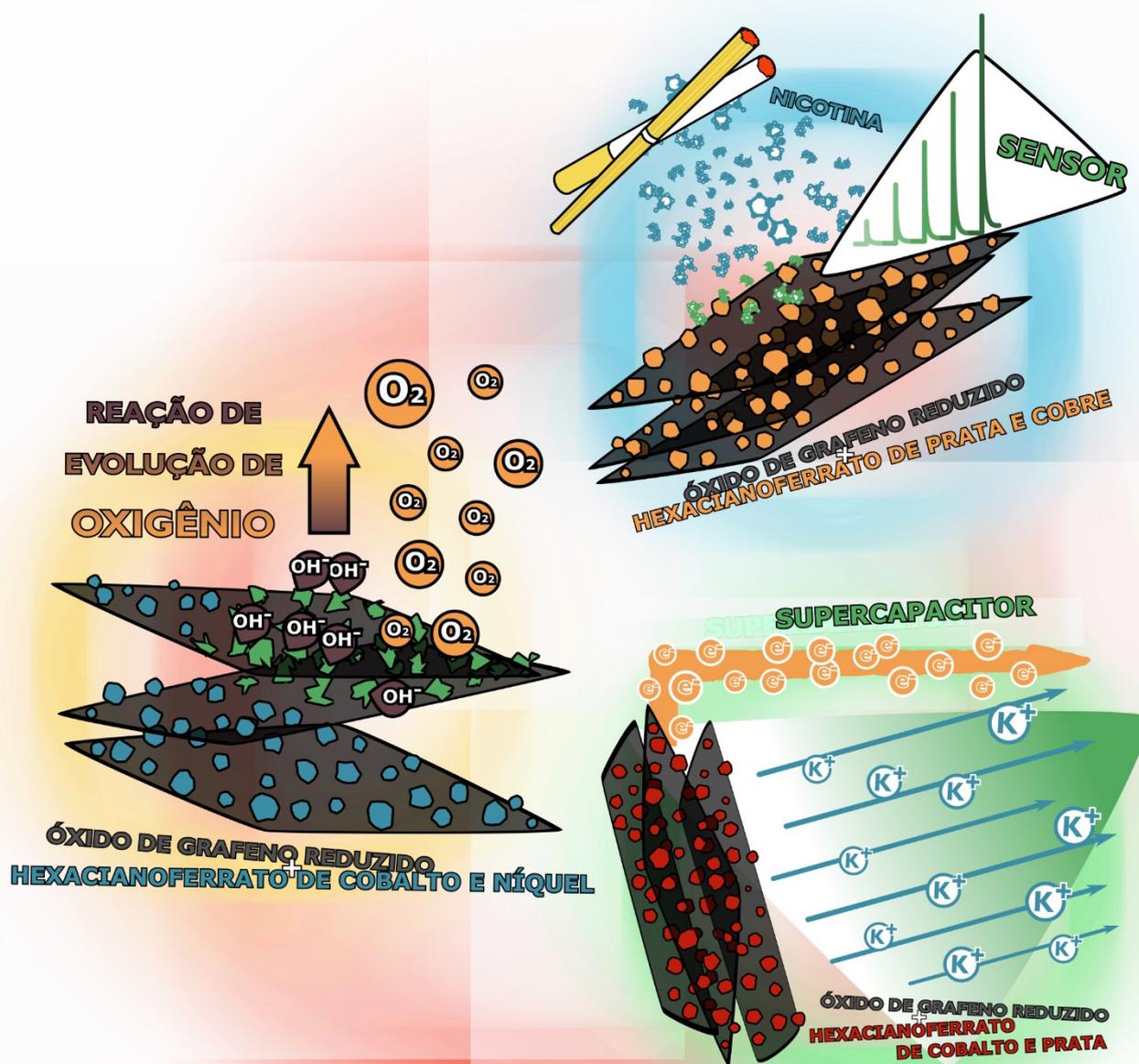
rGO constituído, uma vez que sua presença garante menor probabilidade de lixiviação dos metais precursores na etapa da derivatização.

O nanocompósito de rGO/CoAgHCF apresentou predominância da corrente difusional, se afastando da cinética controlada predominantemente por processos superficiais resultantes dos outros materiais-controle. Esse fenômeno pode ter sido responsável por uma superior capacitância específica (exceto se comparado ao rGO/CoHCF), uma vez que contribuições na corrente dependentes de efetivas reações eletroquímicas promove uma maior retenção das cargas na estrutura. O material proposto também apresentou uma boa estabilidade por 100 ciclos voltamétricos, perdendo novamente nesse quesito apenas para o rGO/CoHCF. Isso indica que, apesar da forte sinergia entre os metais na formação do PBA, a presença de Ag^+ pode comprometer a integridade do componente frente à aplicação de uma diferença de potencial.

A avaliação da capacitância específica gravimétrica do nanocompósito de interesse sob diferentes densidades de corrente foi realizada após prévio estudo da faixa de potencial mais adequada. O teste apresentou uma capacitância específica de $182,6 \text{ F g}^{-1}$ sob uma densidade de corrente de $0,1 \text{ A g}^{-1}$ para o rGO/CoAgHCF entre 0,4 e 0,9 V. As densidades de energia e potência foram estimadas e adequadas ao gráfico de Ragone, onde o material se inclui na classe dos supercapacitores, porém muito próxima à região característica de baterias devido a seu comportamento difusional. A célula simétrica de dois eletrodos de rGO/CoAgHCF se mostrou viável, apresentando boas densidades de energia e potência, se tratando de filmes finos. Sendo assim, o capítulo demonstrou uma forma simples e rápida de otimização de parâmetros de síntese direcionados à aplicação desejada. Esse estudo abre portas para examinar diferentes comportamentos induzidos pela presença de mais de um metal na estrutura dos MHCF (desconsiderando o ferro), contribuindo com um protocolo de preparação e avaliação do material, o que é fundamental para o aprimoramento tecnológico de dispositivos armazenadores de energia eficientes e de custo reduzido.

Capítulo 5

Conclusões finais, perspectivas futuras e referências bibliográficas



1 CONCLUSÕES GERAIS

A proposta de desenvolvimento de novos nanomateriais multifuncionais inicialmente sugerida por esta tese foi cumprida com êxito. Preparou-se nanocompósitos constituídos de óxido de grafeno reduzido com partículas de hexacianoferratos bimetálicos, que apesar de ser uma classe de compostos de coordenação bem conhecida, a coexistência de mais de dois metais em sua rede estrutural ainda é pouco explorada pela comunidade científica. Foi demonstrado que os análogos bimetálicos de azul da Prússia formaram estruturas diferentes daquelas compostas com apenas um metal, dispondo da oportunidade de ajustar com ainda mais detalhes as propriedades de interesse do material final.

A controlabilidade das propriedades desejadas foi realizada variando dois parâmetros de síntese em dois níveis, auxiliada por um planejamento fatorial dos experimentos. A síntese dos materiais se dividiu em duas etapas e uma variável foi avaliada para cada etapa. A primeira condiz à deposição eletroquímica dos dois metais concomitantemente à redução de GO através de voltametria cíclica. Já a segunda etapa promove a reação das partículas metálicas dispostas no rGO com ferricianeto de potássio para devida formação dos bMHCF na superfície do material de carbono, também por voltametria cíclica. Os perfis eletroquímicos dos produtos finais, juntamente com adequadas caracterizações, atestaram a formação bem-sucedida dos materiais propostos através do método de síntese aplicado.

O planejamento fatorial 2^2 contou com sete experimentos, sendo dois fatores em dois níveis mais as replicatas de três medidas em nível central. As respostas dos experimentos foram analisadas de acordo com suas aplicações pretendidas: maior sensibilidade para o sensor de nicotina, cinética mais favorável para o catalisador da reação de evolução de oxigênio e maior capacitância específica para o componente para supercapacitores. Para os três materiais propostos nesta tese, os dados do modelo foram satisfatoriamente ajustados em sentido ao resultado, retornando $R^2 > 0,92$ para todos os casos. Além disso, as triplicatas nos pontos centrais para todos os modelos apresentaram baixo desvio padrão, certificando a convincente reprodutibilidade do método de síntese apresentado.

Todos os materiais propostos foram caracterizados comparando-se aos materiais-controle, sintetizados pelo mesmo método, mas na ausência de um dos componentes, seja o rGO, seja o metal complementar. O material carbonáceo apresentou um aspecto de folhas enrugadas, enquanto os nanocompósitos, tanto bimetálicos, quanto

monometálicos, exibiram as folhas rugosas de rGO visivelmente decoradas com partículas das espécies de PBA. A presença do suporte grafitico se mostrou essencial para uma mais adequada distribuição e homogeneidade dos tamanhos e formatos dessas partículas, uma vez que os PBA isolados apresentaram alta aglomeração, comprometendo a área superficial do material. Ademais, essa disposição foi fundamental para a melhor eficiência dos compósitos frente a suas aplicações quando comparado com os PBA preparados sem rGO.

A composição de todos os materiais de interesse ou de controle foi devidamente comprovada, uma vez que se detectou a presença de todos os elementos constituintes de suas estruturas. Verificou-se, a partir de espectroscopias na região do infravermelho e Raman, que a presença de outro metal na formação do bMHCF induz um arranjo estrutural daqueles com apenas um metal, originando materiais com características estruturais distintas. Adicionalmente, percebeu-se que a natureza do metal depositado também afeta a capacidade do método eletroquímico em restaurar partes específicas da rede de átomos de carbono sp^2 do rGO, apresentando outro fator a ser considerado nesse tipo de rota de síntese. Ainda, mostrou-se interações sinérgicas dos metais na rede entre si e com relação ao material carbonáceo, dispondo de um fator extra que deve ser considerado no momento do emprego do material à sua funcionalidade proposta.

Em geral, os materiais de rGO/bMHCF foram superiores frente as aplicações sugeridas em comparação com os materiais-controle de rGO, bMHCF e rGO/MHCF dos dois distintos metais. O sensor eletroquímico de nicotina de rGO/AgCuHCF mostrou forte sinergia entre os componentes, o que resultou na maior capacidade de difusão do analito e maior contato na sua mediação da reação de oxidação da substância por uma via mais facilitada. A reação de evolução de oxigênio promovida por um catalisador gerado a partir do rGO/CoNiFeOOH atestou a essencial presença dos três metais na composição para atingir sua superior atividade. Além disso, o rGO cumpre o papel de suportar os agentes catalíticos e inibindo sua desintegração, resultando em uma melhor estabilidade. O perfil pseudocapacitivo do inédito rGO/CoAgHCF entregou um viável material na forma de filme fino para componente de supercapacitores, dispondo de satisfatórias densidade de energia e potência, porém apresentou estabilidade eletroquímica comprometida.

Esta tese foi capaz de apresentar uma forma simples e controlada de se desenvolver novos nanomateriais com o uso do planejamento fatorial. Essa estratégia se mostra um tanto eficiente, independentemente do método de síntese ou da aplicação

proposta. O conhecimento prévio da rota de produção e das características gerais da classe dos materiais preparados é essencial para o sucesso da fabricação do produto final. Ademais, demonstrou-se como direcionar os experimentos em função de sua aplicação, movimento que indica o material mais adequado para a aplicação proposta. Essa ideia abre portas para a aplicação dessa estratégia a nível industrial como forma de obter materiais comerciais com características otimizadas à sua funcionalidade.

2 PERSPECTIVAS

Este trabalho apresentou apenas uma pequena parte do alcance em funcionalidades dos análogos de azul da Prússia. O método estratégico de síntese ainda pode ser utilizado para outras aplicações já conhecidas dessa classe de materiais, como outros tipos de catálise, adsorção, eletrocromismo, entre outros. Além disso, a combinação desses materiais com outros derivados do grafeno também desperta interesse, uma vez que agregando suas propriedades com, por exemplo, nanotubos ou pontos quânticos de carbono, podem induzir a formação de materiais com novas propriedades e ainda mais eficientes. Acrescenta-se a variedade de combinações de metais na tabela periódica para formar novas estruturas de bMHCF, ou mesmo trimetálicos.

O planejamento fatorial também pode ser expandido. Uma análise fatorial de três fatores pode elucidar ainda mais as influências dos parâmetros de síntese sobre a resposta desejada. Além disso, pode-se ainda evoluir a otimização em direção ao método de superfície de resposta, que retorna a efetiva tendência dos fatores em direção a uma resposta ótima. A síntese pelo método de voltametria cíclica em duas etapas ainda possui parâmetros que podem ser avaliados, como velocidade de varredura, quantidade de ciclos e faixa de potencial. Além disso, variáveis nas composições da dispersão e solução precursoras também podem ser estudadas, como a concentração de GO e o valor de pH de sua dispersão, tipo e concentração dos eletrólitos-suporte, diferentes agentes quelantes, entre outros, apresentando, assim, uma gama de possibilidades na estratégia de produção de novos compósitos dessa classe.

As técnicas de caracterização foram suficientes para comprovar a formação dos materiais, porém técnicas adicionais enriqueceriam a análise das propriedades através da percepção de características que não foram observadas pelas técnicas empregadas. Dentre as várias existentes, técnicas como difração de raios X, espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X e microscopia eletrônica de transmissão seriam importantes na elucidação composicional e estrutural detalhada dos materiais obtidos. Ademais, a

combinação de técnicas como análise termogravimétrica, analisador CHNOS e espectrometria de emissão atômica por plasma acoplado indutivamente seria suficiente para propor a fórmula estequiométrica desses materiais para completa compreensão da suas naturezas.

Este trabalho pavimenta diversos caminhos a se percorrer quando se trata do desenvolvimento de novos materiais de rGO com PBA com um ou mais metais. Entretanto, é importante ressaltar que as perspectivas não se limitam à classe de materiais abordada e muito menos ao método de síntese. Vale lembrar que um dos intuitos do campo da Química de Materiais é facilitar e confortar a vida do ser humano e da sociedade através de suas interações com novas tecnologias que sejam acessíveis, robustas e ambientalmente amigáveis.

3 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] N. Baig, I. Kammakakam, W. Falath, I. Kammakakam, Nanomaterials: a review of synthesis methods, properties, recent progress, and challenges, *Mater. Adv.* 2 (2021) 1821–1871. <https://doi.org/10.1039/D0MA00807A>.
- [2] M. Cesaria, B. Di Bartolo, Nanomaterials: Basic Concepts and Quantum Models, *NATO Sci. Peace Secur. Ser. B Phys. Biophys.* (2017) 43–105. https://doi.org/10.1007/978-94-024-0850-8_3.
- [3] Q. Zhang, E. Uchaker, S.L. Candelaria, G. Cao, Nanomaterials for energy conversion and storage, *Chem. Soc. Rev.* 42 (2013) 3127–3171. <https://doi.org/10.1039/C3CS00009E>.
- [4] T.A. Saleh, Nanomaterials: Classification, properties, and environmental toxicities, *Environ. Technol. Innov.* 20 (2020) 101067. <https://doi.org/10.1016/J.ETI.2020.101067>.
- [5] G. Pandey, P. Jain, Assessing the nanotechnology on the grounds of costs, benefits, and risks, *Beni-Suef Univ. J. Basic Appl. Sci.* 2020 91. 9 (2020) 1–10. <https://doi.org/10.1186/S43088-020-00085-5>.
- [6] Geological Survey Ireland, Minerals, Precious Metals, and Gems, (2024). <https://www.gsi.ie/en-ie/geoscience-topics/geology/Pages/Minerals-Precious-Metals-and-Gems.aspx>.
- [7] Nanopartz, Bare gold nanocubes, (2024). https://www.nanopartz.com/bare_gold_nanocubes.asp.
- [8] W. Yu, L. Sisi, Y. Haiyan, L. Jie, Progress in the functional modification of

- graphene/graphene oxide: a review, *RSC Adv.* 10 (2020) 15328–15345. <https://doi.org/10.1039/D0RA01068E>.
- [9] A. SI, G.Z. Kyzas, K. Pal, F.G. de Souza, Graphene functionalized hybrid nanomaterials for industrial-scale applications: A systematic review, *J. Mol. Struct.* 1239 (2021) 130518. <https://doi.org/10.1016/J.MOLSTRUC.2021.130518>.
- [10] S.K. Tiwari, S. Sahoo, N. Wang, A. Huczko, Graphene research and their outputs: Status and prospect, *J. Sci. Adv. Mater. Devices.* 5 (2020) 10–29. <https://doi.org/10.1016/J.JSAMD.2020.01.006>.
- [11] H.C. Lee, W.W. Liu, S.P. Chai, A.R. Mohamed, A. Aziz, C.S. Khe, N.M.S. Hidayah, U. Hashim, Review of the synthesis, transfer, characterization and growth mechanisms of single and multilayer graphene, *RSC Adv.* 7 (2017) 15644–15693. <https://doi.org/10.1039/C7RA00392G>.
- [12] A. Jolly, D. Miao, M. Daigle, J.-F. Morin, Emerging Bottom-Up Strategies for the Synthesis of Graphene Nanoribbons and Related Structures, *Angew. Chemie.* 132 (2020) 4652–4661. <https://doi.org/10.1002/ANGE.201906379>.
- [13] O. Jašek, J. Toman, M. Šnírer, J. Jurmanová, V. Kudrle, J. Michalicka, D. Všianský, D. Pavlinák, Microwave plasma-based high temperature dehydrogenation of hydrocarbons and alcohols as a single route to highly efficient gas phase synthesis of freestanding graphene, *Nanotechnology.* 32 (2021) 505608. <https://doi.org/10.1088/1361-6528/AC24C3>.
- [14] V. Agarwal, P.B. Zetterlund, Strategies for reduction of graphene oxide – A comprehensive review, *Chem. Eng. J.* 405 (2021) 127018. <https://doi.org/10.1016/J.CEJ.2020.127018>.
- [15] H. Ma, Z. Shen, Exfoliation of graphene nanosheets in aqueous media, *Ceram. Int.* 46 (2020) 21873–21887. <https://doi.org/10.1016/J.CERAMINT.2020.05.314>.
- [16] S. Yu, B. Guo, T. Zeng, H. Qu, J. Yang, J. Bai, Graphene-based lithium-ion battery anode materials manufactured by mechanochemical ball milling process: A review and perspective, *Compos. Part B Eng.* 246 (2022) 110232. <https://doi.org/10.1016/J.COMPOSITESB.2022.110232>.
- [17] P.P. Brisebois, M. Sijaj, Harvesting graphene oxide – years 1859 to 2019: a review of its structure, synthesis, properties and exfoliation, *J. Mater. Chem. C.* 8 (2020) 1517–1547. <https://doi.org/10.1039/C9TC03251G>.
- [18] P. Feicht, J. Biskupek, T.E. Gorelik, J. Renner, C.E. Halbig, M. Maranska, F. Puchtler, U. Kaiser, S. Eigler, Brodie’s or Hummers’ Method: Oxidation

- Conditions Determine the Structure of Graphene Oxide, *Chem. – A Eur. J.* 25 (2019) 8955–8959. <https://doi.org/10.1002/CHEM.201901499>.
- [19] S.Y. Toh, K.S. Loh, S.K. Kamarudin, W.R.W. Daud, Graphene production via electrochemical reduction of graphene oxide: Synthesis and characterisation, *Chem. Eng. J.* 251 (2014) 422–434. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2014.04.004>.
- [20] M. Gao, Y. Xu, X. Wang, Y. Sang, S. Wang, Analysis of Electrochemical Reduction Process of Graphene Oxide and its Electrochemical Behavior, *Electroanalysis*. 28 (2016) 1377–1382. <https://doi.org/10.1002/ELAN.201501063>.
- [21] A. Zhou, J. Bai, W. Hong, H. Bai, Electrochemically reduced graphene oxide: Preparation, composites, and applications, *Carbon N. Y.* 191 (2022) 301–332. <https://doi.org/10.1016/J.CARBON.2022.01.056>.
- [22] T.S. Rossi, L.N. Tenório, D. Guedes-Sobrinho, H. Winnischofer, M. Vidotti, Influence of electrosynthesis methods in the electrocatalytical and morphological properties of cobalt and nickel hexacyanoferrate films, *Electrochim. Acta.* 361 (2020) 137021. <https://doi.org/10.1016/J.ELECTACTA.2020.137021>.
- [23] M.A. Busquets, J. Estelrich, Prussian blue nanoparticles: synthesis, surface modification, and biomedical applications, 25 (2020) 1431–1443. <https://doi.org/10.1016/J.DRUDIS.2020.05.014>.
- [24] J. Chen, L. Wei, A. Mahmood, Z. Pei, Z. Zhou, X. Chen, Y. Chen, Prussian blue, its analogues and their derived materials for electrochemical energy storage and conversion, *Energy Storage Mater.* 25 (2020) 585–612. <https://doi.org/10.1016/J.ENSM.2019.09.024>.
- [25] Merck, Potassium hexacyanoferrate(II) trihydrate, (2024). <https://www.sigmaaldrich.com/BR/pt/product/sigald/p3289>.
- [26] Merck, Potassium hexacyanoruthenate(II) hydrate, (2024). <https://www.sigmaaldrich.com/BR/pt/product/aldrich/378232>.
- [27] Merck, Potassium hexacyanocobaltate(III), (2024). <https://www.sigmaaldrich.com/BR/pt/product/sigald/12902>.
- [28] X. Zhu, H. Tao, M. Li, Co-precipitation synthesis of nickel cobalt hexacyanoferrate for binder-free high-performance supercapacitor electrodes, *Int. J. Hydrogen Energy.* 45 (2020) 14452–14460. <https://doi.org/10.1016/J.IJHYDENE.2020.02.188>.
- [29] X. Qiu, Y. Liu, L. Wang, L.Z. Fan, Reverse microemulsion synthesis of nickel-cobalt hexacyanoferrate/reduced graphene oxide nanocomposites for high-

- performance supercapacitors and sodium ion batteries, *Appl. Surf. Sci.* 434 (2018) 1285–1292. <https://doi.org/10.1016/J.APSUSC.2017.11.278>.
- [30] P. Pazhamalai, K. Krishnamoorthy, V.K. Mariappan, S.J. Kim, Fabrication of high energy Li-ion hybrid capacitor using manganese hexacyanoferrate nanocubes and graphene electrodes, *J. Ind. Eng. Chem.* 64 (2018) 134–142. <https://doi.org/10.1016/J.JIEC.2018.03.009>.
- [31] D.A. Peixoto, S.C. Silva, P.H.S. Borges, R.C. Lima, E. Nossol, Hydrothermal synthesis as a versatile tool for the preparation of metal hexacyanoferrates: a review, *J. Mater. Sci.* 2023 587. 58 (2023) 2993–3024. <https://doi.org/10.1007/S10853-023-08190-3>.
- [32] Z. Xue, N. He, H. Rao, C. Hu, X. Wang, H. Wang, X. Liu, X. Lu, A green synthetic strategy of nickel hexacyanoferrate nanoparticles supported on the graphene substrate and its non-enzymatic amperometric sensing application, *Appl. Surf. Sci.* 396 (2017) 515–522. <https://doi.org/10.1016/J.APSUSC.2016.10.185>.
- [33] R.G. Rocha, J.S. Stefano, R.M. Cardoso, P.J. Zambiazzi, J.A. Bonacin, E.M. Richter, R.A.A. Munoz, Electrochemical synthesis of Prussian blue from iron impurities in 3D-printed graphene electrodes: Amperometric sensing platform for hydrogen peroxide, *Talanta.* 219 (2020) 121289. <https://doi.org/10.1016/J.TALANTA.2020.121289>.
- [34] L.D. Feng, J.M. Shen, X.H. Li, J.J. Zhu, Electrochemical Controllable Synthesis of Bismuth Hexacyanoferrate(II) Nanoplates and Its Application in Electrocatalysis, *J. Phys. Chem. C.* 112 (2008) 7617–7623. <https://doi.org/10.1021/JP801129C>.
- [35] P.H.S. Borges, A.C. Catto, E. Longo, E. Nossol, Electrochemical synthesis of reduced graphene oxide/ruthenium oxide hexacyanoferrate nanocomposite film and its application for ranitidine detection, *J. Electroanal. Chem.* 878 (2020) 114558. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2020.114558>.
- [36] P.H.S. Borges, L.C.D. Narciso, G.F. de S. Miguel, G.S. de Oliveira, M.C. Junior, A.E. da H. Machado, R.A.A. Muñoz, E. Nossol, An experimental and theoretical approach to electrochemical sensing of hydrazine at silver and copper hexacyanoferrates electrodes, *Electrochim. Acta.* 445 (2023) 142018. <https://doi.org/10.1016/J.ELECTACTA.2023.142018>.
- [37] R.E. Sabzi, K. Kant, D. Losic, Electrochemical synthesis of nickel hexacyanoferrate nanoarrays with dots, rods and nanotubes morphology using a

- porous alumina template, *Electrochim. Acta.* 55 (2010) 1829–1835. <https://doi.org/10.1016/J.ELECTACTA.2009.10.075>.
- [38] A. Lisowska-Oleksiak, A.P. Nowak, Metal hexacyanoferrate network synthesized inside polymer matrix for electrochemical capacitors, *J. Power Sources.* 173 (2007) 829–836. <https://doi.org/10.1016/J.JPOWSOUR.2007.05.046>.
- [39] B. Devadas, S.M. Chen, Controlled electrochemical synthesis of yttrium (III) hexacyanoferrate micro flowers and their composite with multiwalled carbon nanotubes, and its application for sensing catechin in tea samples, *J. Solid State Electrochem.* 19 (2015) 1103–1112. <https://doi.org/10.1007/S10008-014-2715-5>.
- [40] R. Agarwal, M.K. Sharma, K. Bhattacharyya, Prussian Blue-Manganese Hexacyanoferrate Nanocomposite as Multifunctional High Performance Electrode Material, *ChemistrySelect.* 1 (2016) 3562–3568. <https://doi.org/10.1002/SLCT.201600796>.
- [41] L.D. Feng, M.M. Gu, Y.L. Yang, G.X. Liang, J.R. Zhang, J.J. Zhu, Electrochemical synthesis for flowerlike and fusiform christmas-tree-like cerium hexacyanoferrate(II), *J. Phys. Chem. C.* 113 (2009) 8743–8749. <https://doi.org/10.1021/JP900925P>.
- [42] Y. Sun, W. Zhou, D. Zhao, J. Chen, X. Li, L. Feng, Electrochemical Synthesis for Carambolalike and Multilayered Flowerlike Holmium Hexacyanoferrate(II) and Its Fluorescent Properties, *Int. J. Electrochem. Sci.* 7 (2012) 7555–7566. [https://doi.org/10.1016/S1452-3981\(23\)15804-4](https://doi.org/10.1016/S1452-3981(23)15804-4).
- [43] K. Pandi, M. Sivakumar, S.-M. Chen, M. Sakthivel, G. Raghavi, T.-W. Chen, Y.-C. Liu, R. Madhu, Electrochemical Synthesis of Lutetium (III) Hexacyanoferrate/poly(taurine) Modified Glassy Carbon Electrode for the Sensitive Detection of Sulfite in Tap Water, *J. Electrochem. Soc.* 165 (2018) B469–B474. <https://doi.org/10.1149/2.1171810JES>.
- [44] M.B. Zakaria, T. Chikyow, Recent advances in Prussian blue and Prussian blue analogues: synthesis and thermal treatments, *Coord. Chem. Rev.* 352 (2017) 328–345. <https://doi.org/10.1016/J.CCR.2017.09.014>.
- [45] N. López, J.R. Galán-Mascarós, F.S. Hegner, F.A. Garcés-Pineda, J. González-Cobos, B. Rodríguez-García, M. Torréns, E. Palomares, Understanding the catalytic selectivity of cobalt hexacyanoferrate toward oxygen evolution in seawater electrolysis, *ACS Catal.* 11 (2021) 13140–13148. <https://doi.org/10.1021/ACSCATAL.1C03502>.

- [46] C. Ma, Z. Jiang, S. Han, Y. Guo, T. Deng, Novel one-pot solvothermal synthesis of high-performance copper hexacyanoferrate for Cs⁺ removal from wastewater, *J. Chem.* 2021 (2021). <https://doi.org/10.1155/2021/3762917>.
- [47] X. Zou, Y. Wang, Y. Tan, J. Pan, J. Niu, C. Jia, Achieved RGBY Four Colors Changeable Electrochromic Pixel by Coelectrodeposition of Iron Hexacyanoferrate and Molybdate Hexacyanoferrate, *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 12 (2020) 29432–29442. <https://doi.org/10.1021/ACSAMI.0C03638>.
- [48] K.G. Mahmoud, M.J. Abdelmageed Abualreish, M. Khairy, Nanosized nickel hexacyanoferrate modified platinum electrode for promoting hydrogen evolution reaction in alkaline medium, *J. Electroanal. Chem.* 940 (2023) 117513. <https://doi.org/10.1016/J.JELECHEM.2023.117513>.
- [49] W. Wang, Z. Hu, Z. Yan, J. Peng, M. Chen, W. Lai, Q.F. Gu, S.L. Chou, H.K. Liu, S.X. Dou, Understanding rhombohedral iron hexacyanoferrate with three different sodium positions for high power and long stability sodium-ion battery, *Energy Storage Mater.* 30 (2020) 42–51. <https://doi.org/10.1016/J.ENSM.2020.04.027>.
- [50] R. Chalil Oglou, T.G. Ulusoy Ghobadi, E. Ozbay, F. Karadas, Electrodeposited cobalt hexacyanoferrate electrode as a non-enzymatic glucose sensor under neutral conditions, *Anal. Chim. Acta.* 1188 (2021) 339188. <https://doi.org/10.1016/J.ACA.2021.339188>.
- [51] M. Huo, Z. Tang, L. Wang, L. Zhang, H. Guo, Y. Chen, P. Gu, J. Shi, Magnesium hexacyanoferrate nanocatalysts attenuate chemodrug-induced cardiotoxicity through an anti-apoptosis mechanism driven by modulation of ferrous iron, *Nat. Commun.* 2022 131. 13 (2022) 1–17. <https://doi.org/10.1038/s41467-022-35503-y>.
- [52] P. Liu, P. Ji, L. Wang, H. Guo, M. Huo, J. Shi, Concurrent antibiosis and anti-inflammation against bacterial pneumonia by zinc hexacyanoferrate nanocatalysts, *Biomaterials.* 289 (2022) 121768. <https://doi.org/10.1016/J.BIOMATERIALS.2022.121768>.
- [53] R. Garjonyte, A. Malinauskas, Electrocatalytic reactions of hydrogen peroxide at carbon paste electrodes modified by some metal hexacyanoferrates, *Sensors Actuators B Chem.* 46 (1998) 236–241. [https://doi.org/10.1016/S0925-4005\(98\)00123-3](https://doi.org/10.1016/S0925-4005(98)00123-3).
- [54] Z. Tang, X. Shang, B. Hu, P. Nie, W. Shi, J. Yang, J. Liu, Fabrication of various metal hexacyanoferrates@CNF through acid-regulation for high-performance

- supercapacitor with superior stability, *Carbon* N. Y. 187 (2022) 47–55. <https://doi.org/10.1016/J.CARBON.2021.10.076>.
- [55] S.C. Silva, M.N.T. Silva, E. Nossol, The role of carbon in elevating metal hexacyanoferrates as multifunctional cathode materials: Recent breakthroughs, *Curr. Opin. Electrochem.* 46 (2024) 101496. <https://doi.org/10.1016/J.COEELEC.2024.101496>.
- [56] P.K. Lee, P.M. Woi, Current Innovations of Metal Hexacyanoferrates-Based Nanocomposites toward Electrochemical Sensing: Materials Selection and Synthesis Methods, *Crit. Rev. Anal. Chem.* 50 (2020) 393–404. <https://doi.org/10.1080/10408347.2019.1642733>.
- [57] X. Luo, J. Pan, K. Pan, Y. Yu, A. Zhong, S. Wei, J. Li, J. Shi, X. Li, An electrochemical sensor for hydrazine and nitrite based on graphene–cobalt hexacyanoferrate nanocomposite: Toward environment and food detection, *J. Electroanal. Chem.* 745 (2015) 80–87. <https://doi.org/10.1016/J.JELECHEM.2015.03.017>.
- [58] S. Ghasemi, S.R. Hosseini, P. Asen, Preparation of graphene/nickel-iron hexacyanoferrate coordination polymer nanocomposite for electrochemical energy storage, *Electrochim. Acta.* 160 (2015) 337–346. <https://doi.org/10.1016/J.ELECTACTA.2015.02.002>.
- [59] K. Deng, C. Li, X. Qiu, J. Zhou, Z. Hou, Electrochemical preparation, characterization and application of electrodes modified with nickel–cobalt hexacyanoferrate/graphene oxide–carbon nanotubes, *J. Electroanal. Chem.* 755 (2015) 197–202. <https://doi.org/10.1016/J.JELECHEM.2015.08.003>.
- [60] D.V. Cuong, C.H. Hou, Nickel hexacyanoferrate incorporated with reduced graphene oxide for highly efficient intercalation desalination, *Sep. Purif. Technol.* 295 (2022) 121351. <https://doi.org/10.1016/J.SEPPUR.2022.121351>.
- [61] X. Zhang, J. Jiang, Y. Chen, K. Cheng, F. Yang, J. Yan, K. Zhu, K. Ye, G. Wang, L. Zhou, D. Cao, A flexible and high voltage symmetric supercapacitor based on hybrid configuration of cobalt hexacyanoferrate/reduced graphene oxide hydrogels, *Chem. Eng. J.* 335 (2018) 321–329. <https://doi.org/10.1016/J.CEJ.2017.10.158>.
- [62] L. Cao, Y. Liu, B. Zhang, L. Lu, In situ controllable growth of Prussian blue nanocubes on reduced graphene oxide: Facile synthesis and their application as enhanced nanoelectrocatalyst for H₂O₂ reduction, *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 2

- (2010) 2339–2346. <https://doi.org/10.1021/AM100372M>.
- [63] E. Targholi, M.S. Rahmanifar, S.M. Mousavi-Khoshdel, Facile synthesis of copper hexacyanoferrate/graphene nanocomposite for electrochemical energy storage, *Appl. Organomet. Chem.* 32 (2018) e4615. <https://doi.org/10.1002/AOC.4615>.
- [64] J.W. Choi, Y.J. Park, H.K. Lee, S.J. Choi, Amine-functionalized graphene oxide/zinc hexacyanoferrate composites for cesium removal from aqueous solutions, *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 323 (2020) 785–793. <https://doi.org/10.1007/S10967-019-07002-W>.
- [65] H. Wang, E. Xu, S. Yu, D. Li, J. Quan, L. Xu, L. Wang, Y. Jiang, Reduced Graphene Oxide-Anchored Manganese Hexacyanoferrate with Low Interstitial H₂O for Superior Sodium-Ion Batteries, *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 10 (2018) 34222–34229. <https://doi.org/10.1021/acsami.8b11157>.
- [66] D. Silvestrini Fernandes, K. Silveira Bonfim, D.R. do Carmo, Silver Hexacyanoferrate (III) on a Hybrid Graphene Oxide/PAMAM Dendrimer Surface and Application as an Electrocatalyst in the Detection of Isoniazid, *Electroanalysis.* 30 (2018) 1107–1116. <https://doi.org/10.1002/ELAN.201800005>.
- [67] T. Li, M. Yang, H. Li, Label-free electrochemical detection of cancer marker based on graphene–cobalt hexacyanoferrate nanocomposite, *J. Electroanal. Chem.* 655 (2011) 50–55. <https://doi.org/10.1016/J.JELECHEM.2011.02.009>.
- [68] Z. Ding, X. Xu, Y. Li, K. Wang, T. Lu, L. Pan, Significantly improved stability of hybrid capacitive deionization using nickel hexacyanoferrate/reduced graphene oxide cathode at low voltage operation, *Desalination.* 468 (2019) 114078. <https://doi.org/10.1016/J.DESAL.2019.114078>.
- [69] H. Yang, L. Sun, J. Zhai, H. Li, Y. Zhao, H. Yu, In situ controllable synthesis of magnetic Prussian blue/graphene oxide nanocomposites for removal of radioactive cesium in water, *J. Mater. Chem. A.* 2 (2013) 326–332. <https://doi.org/10.1039/C3TA13548A>.
- [70] Y. Pi, L. Ma, P. Zhao, Y. Cao, H. Gao, C. Wang, Q. Li, S. Dong, J. Sun, Facile green synthetic graphene-based Co-Fe Prussian blue analogues as an activator of peroxydisulfate for the degradation of levofloxacin hydrochloride, *J. Colloid Interface Sci.* 526 (2018) 18–27. <https://doi.org/10.1016/J.JCIS.2018.04.070>.
- [71] Y. Xue, Y. Chen, X. Shen, A. Zhong, Z. Ji, J. Cheng, L. Kong, A. Yuan, Decoration of nickel hexacyanoferrate nanocubes onto reduced graphene oxide sheets as high-performance cathode material for rechargeable aqueous zinc-ion batteries, *J.*

- [72] M. Kazazi, M. Faryabi, Electrochemically anchored manganese hexacyanoferrate nanocubes on three-dimensional porous graphene scaffold: Towards a potential application in high-performance asymmetric supercapacitors, *J. Power Sources*. 449 (2020) 227510. <https://doi.org/10.1016/J.JPOWSOUR.2019.227510>.
- [73] K. Akhtar, S.A. Khan, S.B. Khan, A.M. Asiri, Scanning Electron Microscopy: Principle and Applications in Nanomaterials Characterization, *Handb. Mater. Charact.* (2018) 113–145. https://doi.org/10.1007/978-3-319-92955-2_4.
- [74] M. Abd Mutalib, M.A. Rahman, M.H.D. Othman, A.F. Ismail, J. Jaafar, Scanning Electron Microscopy (SEM) and Energy-Dispersive X-Ray (EDX) Spectroscopy, *Membr. Charact.* (2017) 161–179. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-63776-5.00009-7>.
- [75] R.R. Jones, D.C. Hooper, L. Zhang, D. Wolverson, V.K. Valev, Raman Techniques: Fundamentals and Frontiers, *Nanoscale Res. Lett.* 14 (2019). <https://doi.org/10.1186/S11671-019-3039-2>.
- [76] A.C. Ferrari, D.M. Basko, Raman spectroscopy as a versatile tool for studying the properties of graphene, *Nat. Nanotechnol.* 2013 84. 8 (2013) 235–246. <https://doi.org/10.1038/nnano.2013.46>.
- [77] A. Jorio, E.H.M. Ferreira, L.G. Cançado, C.A. Achete, R.B. Capaz, A. Jorio, E.H.M. Ferreira, L.G. Cançado, C.A. Achete, R.B. Capaz, Measuring Disorder in Graphene with Raman Spectroscopy, *Phys. Appl. Graphene - Exp.* (2011). <https://doi.org/10.5772/15374>.
- [78] R. Beams, L. Gustavo Cançado, L. Novotny, Raman characterization of defects and dopants in graphene, *J. Phys. Condens. Matter.* 27 (2015) 083002. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/27/8/083002>.
- [79] L.G. Cançado, A. Jorio, E.H.M. Ferreira, F. Stavale, C.A. Achete, R.B. Capaz, M.V.O. Moutinho, A. Lombardo, T.S. Kulmala, A.C. Ferrari, Quantifying defects in graphene via Raman spectroscopy at different excitation energies, *Nano Lett.* 11 (2011) 3190–3196. <https://doi.org/10.1021/NL201432G>.
- [80] A. Eckmann, A. Felten, A. Mishchenko, L. Britnell, R. Krupke, K.S. Novoselov, C. Casiraghi, Probing the nature of defects in graphene by Raman spectroscopy, *Nano Lett.* 12 (2012) 3925–3930. <https://doi.org/10.1021/NL300901A>.
- [81] M. Fayazi, G. Shuai, L. Lei, Y. He, F.S. Boi, Magnetic moment manipulation in

- hydrogen-peroxide-doped grafoil, pyrolytic graphite and Fe₃C-filled multiwall carbon nanotubes, *Nano Express.* 1 (2020) 030027. <https://doi.org/10.1088/2632-959X/ABC908>.
- [82] Y. Hwangbo, C.K. Lee, A.E. Mag-Isa, J.W. Jang, H.J. Lee, S.B. Lee, S.S. Kim, J.H. Kim, Interlayer non-coupled optical properties for determining the number of layers in arbitrarily stacked multilayer graphenes, *Carbon N. Y.* 77 (2014) 454–461. <https://doi.org/10.1016/J.CARBON.2014.05.050>.
- [83] R. Mažeikiene, G. Niaura, A. Malinauskas, Electrochemical redox processes at cobalt hexacyanoferrate modified electrodes: An in situ Raman spectroelectrochemical study, *J. Electroanal. Chem.* 719 (2014) 60–71. <https://doi.org/10.1016/J.JELECHEM.2014.02.012>.
- [84] R. Mažeikienė, G. Niaura, A. Malinauskas, SERS spectroelectrochemical study of electrode processes at copper hexacyanoferrate modified electrode, *Spectrochim. Acta Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* 181 (2017) 200–207. <https://doi.org/10.1016/J.SAA.2017.03.057>.
- [85] S.A. Khan, S.B. Khan, L.U. Khan, A. Farooq, K. Akhtar, A.M. Asiri, Fourier Transform Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Application in Functional Groups and Nanomaterials Characterization, *Handb. Mater. Charact.* (2018) 317–344. https://doi.org/10.1007/978-3-319-92955-2_9.
- [86] J. Guerrero-Contreras, F. Caballero-Briones, Graphene oxide powders with different oxidation degree, prepared by synthesis variations of the Hummers method, *Mater. Chem. Phys.* 153 (2015) 209–220. <https://doi.org/10.1016/J.MATCHEMPHYS.2015.01.005>.
- [87] C. Zhang, D.M. Dabbs, L.M. Liu, I.A. Aksay, R. Car, A. Selloni, Combined Effects of Functional Groups, Lattice Defects, and Edges in the Infrared Spectra of Graphene Oxide, *J. Phys. Chem. C.* 119 (2015) 18167–18176. <https://doi.org/10.1021/ACS.JPCC.5B02727>.
- [88] S.J. Gerber, E. Erasmus, Electronic effects of metal hexacyanoferrates: An XPS and FTIR study, *Mater. Chem. Phys.* 203 (2018) 73–81. <https://doi.org/10.1016/J.MATCHEMPHYS.2017.09.029>.
- [89] A.J. Bard, L.R. Faulkner, H.S. White, *Electrochemical methods: fundamentals and applications*, John Wiley & Sons, 2022.
- [90] J.R. Macdonald, W.B. Johnson, *Fundamentals of Impedance Spectroscopy*, *Impedance Spectrosc.* (2018) 1–20. <https://doi.org/10.1002/9781119381860.CH1>.

- [91] J. Baranwal, B. Barse, G. Gatto, G. Broncova, A. Kumar, *Electrochemical Sensors and Their Applications: A Review*, *Chemosens.* 2022, Vol. 10, Page 363. 10 (2022) 363. <https://doi.org/10.3390/CHEMOSENSORS10090363>.
- [92] M.G. Trachioti, A.C. Lazanas, M.I. Prodromidis, Shedding light on the calculation of electrode electroactive area and heterogeneous electron transfer rate constants at graphite screen-printed electrodes, *Microchim. Acta.* 190 (2023) 1–14. <https://doi.org/10.1007/S00604-023-05832-W>.
- [93] H. Yamada, K. Yoshii, M. Asahi, M. Chiku, Y. Kitazumi, *Cyclic Voltammetry Part 1: Fundamentals*, *Electrochemistry.* 90 (2022) 102005–102005. <https://doi.org/10.5796/ELECTROCHEMISTRY.22-66082>.
- [94] N.G. Mphuthi, A.S. Adekunle, E.E. Ebenso, Electrocatalytic oxidation of Epinephrine and Norepinephrine at metal oxide doped phthalocyanine/MWCNT composite sensor, *Sci. Reports* 2016 61. 6 (2016) 1–20. <https://doi.org/10.1038/srep26938>.
- [95] A. Shrivastava, V.B. Gupta, Methods for the determination of limit of detection and limit of quantitation of the analytical methods, *Chronicles Young Sci.* 2 (2011) 21. <https://doi.org/10.4103/2229-5186.79345>.
- [96] M. Li, X. Wang, Y. Zhu, X. Jia, S. Zhang, H. Wang, Y. Li, G. Hu, Fe₂O₃-decorated boron/nitrogen-co-doped carbon nanosheets as an electrochemical sensing platform for ultrasensitive determination of paraquat in natural water, *Chinese Chem. Lett.* 34 (2023) 107299. <https://doi.org/10.1016/J.CCLET.2022.03.022>.
- [97] A. Raveendran, M. Chandran, R. Dhanusuraman, A comprehensive review on the electrochemical parameters and recent material development of electrochemical water splitting electrocatalysts, *RSC Adv.* 13 (2023) 3843–3876. <https://doi.org/10.1039/D2RA07642J>.
- [98] J. Wang, W. Cui, Q. Liu, Z. Xing, A.M. Asiri, X. Sun, Recent Progress in Cobalt-Based Heterogeneous Catalysts for Electrochemical Water Splitting, *Adv. Mater.* 28 (2016) 215–230. <https://doi.org/10.1002/ADMA.201502696>.
- [99] B. Deka, K.-H. Cho, S. Tingry, Z. Tang, BiFeO₃-Based Relaxor Ferroelectrics for Energy Storage: Progress and Prospects, *Mater.* 2021, Vol. 14, Page 7188. 14 (2021) 7188. <https://doi.org/10.3390/MA14237188>.
- [100] Y. Gogotsi, R.M. Penner, Energy Storage in Nanomaterials - Capacitive, Pseudocapacitive, or Battery-like?, *ACS Nano.* 12 (2018) 2081–2083.

- <https://doi.org/10.1021/ACSNANO.8B01914>.
- [101] T. Schoetz, L.W. Gordon, S. Ivanov, A. Bund, D. Mandler, R.J. Messinger, Disentangling faradaic, pseudocapacitive, and capacitive charge storage: A tutorial for the characterization of batteries, supercapacitors, and hybrid systems, *Electrochim. Acta.* 412 (2022) 140072. <https://doi.org/10.1016/J.ELECTACTA.2022.140072>.
- [102] S. Sharma, P. Chand, Supercapacitor and electrochemical techniques: A brief review, *Results Chem.* 5 (2023) 100885. <https://doi.org/10.1016/J.RECHEM.2023.100885>.
- [103] A. Tornheim, D.C. O’Hanlon, What do Coulombic Efficiency and Capacity Retention Truly Measure? A Deep Dive into Cyclable Lithium Inventory, Limitation Type, and Redox Side Reactions, *J. Electrochem. Soc.* 167 (2020) 110520. <https://doi.org/10.1149/1945-7111/AB9EE8>.
- [104] X. Chen, S. Zhou, Y. Wei, Z.Y. Zhang, S. Han, J. Jiang, Heterogeneous structure and defect engineering mutual coupling of NiCoP@NiCo-LDH for high-performance supercapacitors, *Electrochim. Acta.* 469 (2023) 143284. <https://doi.org/10.1016/J.ELECTACTA.2023.143284>.
- [105] J.J. Pedrotti, L. Angnes, I.G.R.R. Gutz, Miniaturized reference electrodes with microporous polymer junctions, *Electroanalysis.* 8 (1996) 673–675. <https://doi.org/10.1002/elan.1140080713>.
- [106] E. Nossol, A.B.S. Nossol, S.X. Guo, J. Zhang, X.Y. Fang, A.J.G. Zarbin, A.M. Bond, Synthesis, characterization and morphology of reduced graphene oxide–metal–TCNQ nanocomposites, *J. Mater. Chem. C.* 2 (2014) 870–878. <https://doi.org/10.1039/C3TC32178A>.
- [107] Y. Chen, X. Zhang, P. Yu, Y. Ma, Stable dispersions of graphene and highly conducting graphene films: a new approach to creating colloids of graphene monolayers, *Chem. Commun.* (2009) 4527–4529. <https://doi.org/10.1039/B907723E>.
- [108] A.B.S. Nossol, D.E.M. Souto, M.N.T. Silva, A.C. Catto, E. Longo, R. V. Gelamo, E. Nossol, A.D. Batista, Carbon nanostructures in enhancing ranitidine drug degradation by zinc hexacyanoferrate, *Surfaces and Interfaces.* 38 (2023) 102769. <https://doi.org/10.1016/J.SURFIN.2023.102769>.
- [109] A.F. da Silva, G.C. de Queiroz, Tabagismo no Brasil: análise panorâmica dos últimos 10 anos/ Smoking in Brazil: an overview of the last 10 years, *Brazilian J.*

- Heal. Rev. 4 (2021) 12710–12720. <https://doi.org/10.34119/BJHRV4N3-237>.
- [110] A. Karthika, P. Karuppasamy, S. Selvarajan, A. Suganthi, M. Rajarajan, Electrochemical sensing of nicotine using CuWO₄ decorated reduced graphene oxide immobilized glassy carbon electrode, *Ultrason. Sonochem.* 55 (2019) 196–206. <https://doi.org/10.1016/J.ULTSONCH.2019.01.038>.
- [111] E. Švorc, D.M. Stanković, K. Kalcher, Boron-doped diamond electrochemical sensor for sensitive determination of nicotine in tobacco products and anti-smoking pharmaceuticals, *Diam. Relat. Mater.* 42 (2014) 1–7. <https://doi.org/10.1016/J.DIAMOND.2013.11.012>.
- [112] N. Rousis, R. Bade, E. Gracia-Lor, Wastewater-based epidemiology as a surveillance tool to assess human consumption of psychotropic substances: Alcohol, nicotine and caffeine as case studies, *TrAC Trends Anal. Chem.* 167 (2023) 117230. <https://doi.org/10.1016/J.TRAC.2023.117230>.
- [113] D.M. de C. Tenório, M.S.L. Emídio, G.Q. dos Anjos, F.R.S. Araújo, D.M. de C. Tenório, L. Pol-Fachin, Periculosidade da cultura de fumo de rolo vs cigarro comum em relação às internações por câncer: um estudo observacional analítico transversal / Periculosity of artesanal cigarette culture vs common cigarette in relation to hospitalizations by cancer: a cross-sectional analytical study, *Brazilian J. Heal. Rev.* 4 (2021) 13648–13659. <https://doi.org/10.34119/BJHRV4N3-308>.
- [114] M. Kowalcze, M. Jakubowska, Voltammetric determination of nicotine in electronic cigarette liquids using a boron-doped diamond electrode (BDDE), *Diam. Relat. Mater.* 103 (2020) 107710. <https://doi.org/10.1016/J.DIAMOND.2020.107710>.
- [115] T. Abdallah, S. Abdalla, S. Negm, H. Talaat, Surface plasmons resonance technique for the detection of nicotine in cigarette smoke, *Sensors Actuators A Phys.* 102 (2003) 234–239. [https://doi.org/10.1016/S0924-4247\(02\)00390-4](https://doi.org/10.1016/S0924-4247(02)00390-4).
- [116] J. Rajendran, A.K. Sundramoorthy, D. Ganapathy, R. Atchudan, M.A. Habila, D. Nallaswamy, 2D MXene/graphene nanocomposite preparation and its electrochemical performance towards the identification of nicotine level in human saliva, *J. Hazard. Mater.* 440 (2022) 129705. <https://doi.org/10.1016/J.JHAZMAT.2022.129705>.
- [117] E. Mehmeti, T. Kilic, C. Laur, S. Carrara, Electrochemical determination of nicotine in smokers' sweat, *Microchem. J.* 158 (2020) 105155. <https://doi.org/10.1016/J.MICROC.2020.105155>.

- [118] A. Soltani, M.T. Baei, E. Tazikeh Lemeski, M. Shahini, Sensitivity of BN nanocages to caffeine and nicotine molecules, *Superlattices Microstruct.* 76 (2014) 315–325. <https://doi.org/10.1016/J.SPMI.2014.09.031>.
- [119] D. Yan, Y. Lou, Y. Yang, Z. Chen, Y. Cai, Z. Guo, H. Zhan, B. Chen, Dye-Modified Metal-Organic Framework as a Recyclable Luminescent Sensor for Nicotine Determination in Urine Solution and Living Cell, *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 11 (2019) 47253–47258. <https://doi.org/10.1021/ACSAMI.9B17310>.
- [120] K. Noworyta, W. Kutner, C.A. Wijesinghe, S.G. Srour, F. D'Souza, Nicotine, cotinine, and myosmine determination using polymer films of tailor-designed zinc porphyrins as recognition units for piezoelectric microgravimetry chemosensors, *Anal. Chem.* 84 (2012) 2154–2163. <https://doi.org/10.1021/AC2021344>.
- [121] B. Lin, J. Chen, Y. Zeng, L. Li, B. Qiu, Z. Lin, L. Guo, A facile approach for on-site evaluation of nicotine in tobacco and environmental tobacco smoke, *ACS Sensors.* 4 (2019) 1844–1850. <https://doi.org/10.1021/ACSSENSORS.9B00619>.
- [122] I.A. Abdallaha, D.C. Hammell, A.L. Stinchcomb, H.E. Hassan, A fully validated LC-MS/MS method for simultaneous determination of nicotine and its metabolite cotinine in human serum and its application to a pharmacokinetic study after using nicotine transdermal delivery systems with standard heat application in adult smokers, *J. Chromatogr. B. Analyt. Technol. Biomed. Life Sci.* 1020 (2016) 67–77. <https://doi.org/10.1016/J.JCHROMB.2016.03.020>.
- [123] R. Jerome, A.K. Sundramoorthy, Preparation of hexagonal boron nitride doped graphene film modified sensor for selective electrochemical detection of nicotine in tobacco sample, *Anal. Chim. Acta.* 1132 (2020) 110–120. <https://doi.org/10.1016/J.ACA.2020.07.060>.
- [124] K. Kamalasekaran, V. Magesh, R. Atchudan, S. Arya, A.K. Sundramoorthy, Development of Electrochemical Sensor Using Iron (III) Phthalocyanine/Gold Nanoparticle/Graphene Hybrid Film for Highly Selective Determination of Nicotine in Human Salivary Samples, *Biosensors.* 13 (2023). <https://doi.org/10.3390/BIOS13090839>.
- [125] P.K. Lee, P.M. Woi, Direct self-assembly of CuHCF-PPy nanocomposites on rGO for amperometric nicotine sensing at high concentration range, *J. Electroanal. Chem.* 837 (2019) 67–75. <https://doi.org/10.1016/J.JELECHEM.2019.02.018>.
- [126] C.Y. Yang, M.-H. Chang, S.-M. Chen, B. Devadas, Amperometric Determination of Nicotine using a Composite of Palladium hexacyanoferrate incorporated

- Graphene oxide modified Electrode, *Int. J. Electrochem. Sci.* 11 (2016) 2650–2658. [https://doi.org/10.1016/S1452-3981\(23\)16130-X](https://doi.org/10.1016/S1452-3981(23)16130-X).
- [127] Y. Qu, T. Dai, Y. Cui, Y. Zhang, Z. Wang, Q. Jiang, Tailoring electronic structure of copper nanosheets by silver doping toward highly efficient electrochemical reduction of nitrogen to ammonia, *Chem. Eng. J.* 433 (2022) 133752. <https://doi.org/10.1016/J.CEJ.2021.133752>.
- [128] I. Najdovski, P.R. Selvakannan, A.P. O'mullane, Electrochemical formation of Cu/Ag surfaces and their applicability as heterogeneous catalysts †, (2014). <https://doi.org/10.1039/c3ra47557c>.
- [129] M. Haššo, L. Švorc, Batch injection analysis in tandem with electrochemical detection: the recent trends and an overview of the latest applications (2015–2020), *Monatshefte Fur Chemie.* 153 (2022) 985–1000. <https://doi.org/10.1007/S00706-022-02898-9>.
- [130] M. Innocenti, C. Zafferoni, A. Lavacchi, L. Becucci, F. Di Benedetto, E. Carretti, F. Vizza, M.L. Foresti, Electroactivation of Microparticles of Silver on Glassy Carbon for Oxygen Reduction and Oxidation Reactions, *J. Electrochem. Soc.* 161 (2014) D3018–D3024. <https://doi.org/10.1149/2.003407jes>.
- [131] J. Ni, K. Han, M. Yu, C. Zhang, The Influence of Sodium Citrate and Potassium Sodium Tartrate Compound Additives on Copper Electrodeposition, *Int. J. Electrochem. Sci.* 12 (2017) 6874–6884. <https://doi.org/10.20964/2017.07.57>.
- [132] W. Shao, Y. Sun, Y. Xu, G. Zangari, Depolarization of Cu electrodeposition in the presence of Ag: A cyclic-voltammetry study, *Electrochim. Acta.* 405 (2022) 139796. <https://doi.org/10.1016/J.ELECTACTA.2021.139796>.
- [133] Y. Guo, N. Huang, B. Yang, C. Wang, H. Zhuang, Q. Tian, Z. Zhai, L. Liu, X. Jiang, Hybrid diamond/graphite films as electrodes for anodic stripping voltammetry of trace Ag⁺ and Cu²⁺, *Sensors Actuators B Chem.* 231 (2016) 194–202. <https://doi.org/10.1016/J.SNB.2016.02.098>.
- [134] P.H.S. Borges, C.B. Breslin, E. Nossol, Electrochemical determination of fenuron herbicide in environmental water samples by electro-reduced graphene oxide sensor, *J. Appl. Electrochem.* (2024) 1–13. <https://doi.org/10.1007/S10800-024-02073-4>.
- [135] H. Wang, L.F. Cui, Y. Yang, H. Sanchez Casalongue, J.T. Robinson, Y. Liang, Y. Cui, H. Dai, Mn₃O₄-graphene hybrid as a high-capacity anode material for lithium ion batteries, *J. Am. Chem. Soc.* 132 (2010) 13978–13980.

<https://doi.org/10.1021/JA105296A>.

- [136] M. Shafa, I. Ahmad, S. Hussain, M. Asif, Y. Pan, R. Zairov, A.A. Allothman, M. Ouladsmane, Z. Ullah, N. Ullah, C. Lai, U. Jabeen, Ag-Cu nanoalloys: An electrochemical sensor for H₂O₂ detection, *Surfaces and Interfaces*. 36 (2023) 102616. <https://doi.org/10.1016/J.SURFIN.2022.102616>.
- [137] M.P. Moloney, N. Massoni, A. Grandjean, Tuning the thermal stability of copper(II) hexacyanoferrate(II) nanoparticles, *J. Therm. Anal. Calorim.* 145 (2021) 2353–2362. <https://doi.org/10.1007/S10973-020-09823-4>.
- [138] S. Mathi, R.K. Nagarale, Argentophilic Hydrogen Ferrocyanide Electrodes for Robust Electrokinetic Flow in a Non-Gassing Pump, *J. Electrochem. Soc.* 163 (2016) H657–H663. <https://doi.org/10.1149/2.0401608JES>.
- [139] J.A. Hill, A.B. Cairns, J.J.K. Lim, S.J. Cassidy, S.J. Clarke, A.L. Goodwin, Zero-strain reductive intercalation in a molecular framework, *CrystEngComm*. 17 (2015) 2925–2928. <https://doi.org/10.1039/C4CE02364A>.
- [140] M. Baghodrat, G. Zampardi, J. Glenneberg, F. La Mantia, Influence of the Thermal Treatment on the Structure and Cycle Life of Copper Hexacyanoferrate for Aqueous Zinc-Ion Batteries, *Batteries*. 9 (2023) 170. <https://doi.org/10.3390/BATTERIES9030170>.
- [141] D.O. Ojwang, J. Grins, D. Wardecki, M. Valvo, V. Renman, L. Häggström, T. Ericsson, T. Gustafsson, A. Mahmoud, R.P. Hermann, G. Svensson, Structure Characterization and Properties of K-Containing Copper Hexacyanoferrate, *Inorg. Chem.* 55 (2016) 5924–5934. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.6b00227>.
- [142] D.M. Gil, M. Avila, E. Reguera, S. Pagola, M. Inés Gómez, R.E. Carbonio, Lead hexacyanoferrate(II) tetrahydrate: Crystal structure, FTIR spectroscopy and thermal decomposition studies, *Polyhedron*. 33 (2012) 450–455. <https://doi.org/10.1016/J.POLY.2011.12.006>.
- [143] S.B. Zhang, Y.T. Yan, Y.Q. Huo, Y. Yang, J.L. Feng, Y.F. Chen, Electrochemically reduced graphene oxide and its capacitance performance, *Mater. Chem. Phys.* 148 (2014) 903–908. <https://doi.org/10.1016/J.MATCHEMPHYS.2014.08.068>.
- [144] J.A. Quezada-Renteria, C.O. Ania, L.F. Chazaro-Ruiz, J.R. Rangel-Mendez, Influence of protons on reduction degree and defect formation in electrochemically reduced graphene oxide, *Carbon* N. Y. 149 (2019) 722–732. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2019.04.109>.

- [145] S. Pattanayak, A. Swarnkar, A. Priyam, G.M. Bhalerao, Citrate–hydrazine hydrogen-bonding driven single-step synthesis of tunable near-IR plasmonic, anisotropic silver nanocrystals: implications for SERS spectroscopy of inorganic oxoanions, *Dalt. Trans.* 43 (2014) 11826–11833. <https://doi.org/10.1039/C4DT01091D>.
- [146] Z. Jurašková, A. Jutková, T. Kožár, J. Staničová, Vibrational characterization of the pesticide molecule Tebuconazole, *Spectrochim. Acta Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* 268 (2022) 120629. <https://doi.org/10.1016/J.SAA.2021.120629>.
- [147] J. Mink, A. Stirling, D.O. Ojwang, G. Svensson, J. Mihály, C. Németh, M. Drees, L. Hajba, Vibrational properties and bonding analysis of copper hexacyanoferrate complexes in solid state, *Appl. Spectrosc. Rev.* 54 (2019) 369–424. <https://doi.org/10.1080/05704928.2018.1459659>.
- [148] S. Hernandez, W. Cheuquepan, M. Perez-Estebanez, A. Heras, A. Colina, Silver hexacyanoferrate (II) nanocrystals as a new material to improve Raman scattering enhancement during silver surface oxidation, *Electrochim. Acta.* 465 (2023) 142994. <https://doi.org/10.1016/J.ELECTACTA.2023.142994>.
- [149] M. Morsin, S. Isaak, M. Morsin, Y. Yusof, Characterization of Defect Induced Multilayer Graphene, *Int. J. Electr. Comput. Eng.* 7 (2017) 1452–1458. <https://doi.org/10.11591/ijece.v7i3.15150>.
- [150] A.M. Fekry, S.M. Azab, M. Shehata, M.A. Ameer, A novel electrochemical nicotine sensor based on cerium nanoparticles with anionic surfactant, *RSC Adv.* 5 (2015) 51662–51671. <https://doi.org/10.1039/C5RA06024A>.
- [151] M. Abd-Elsabour, H.M. Alsoghier, A.G. Alhamzani, M.M. Abou-Krishna, T.A. Yousef, H.F. Assaf, A Novel Electrochemical Sensor for Detection of Nicotine in Tobacco Products Based on Graphene Oxide Nanosheets Conjugated with (1,2-Naphthoquinone-4-Sulphonic Acid) Modified Glassy Carbon Electrode, *Nanomater.* 2022, Vol. 12, Page 2354. 12 (2022) 2354. <https://doi.org/10.3390/NANO12142354>.
- [152] E.T. Acar, G. Atun, Sensitive Determination of Nicotine on PolyNiTSPc Electrodeposited Glassy Carbon Electrode: Investigation of Reaction Mechanism, *Electroanalysis.* 30 (2018) 2994–3002. <https://doi.org/10.1002/ELAN.201800303>.
- [153] M.A. Ameer, A.M. Fekry, S.M. Azab, M. Shehata, Synthesis of a simply modified electrochemical nicotine sensor based on silver nanoparticles, *Can. J. Chem.* 96 (2018) 821–827. <https://doi.org/10.1139/CJC-2017-0492>.

- [154] M. Zaki, E. El Shafie, S.A. Abdel-Gawad, A.M. Fekry, R.S. El-Kamel, M. Shehata, Mn/Cu Nanoparticles Modified Carbon Paste Electrode as a Novel Electrochemical Sensor for Nicotine Detection, *Electroanalysis*. 35 (2023) e202200143. <https://doi.org/10.1002/ELAN.202200143>.
- [155] G. Sridharan, K.L. Babu, D. Ganapathy, R. Atchudan, S. Arya, A.K. Sundramoorthy, Determination of Nicotine in Human Saliva Using Electrochemical Sensor Modified with Green Synthesized Silver Nanoparticles Using *Phyllanthus reticulatus* Fruit Extract, *Cryst.* 2023, Vol. 13, Page 589. 13 (2023) 589. <https://doi.org/10.3390/CRYST13040589>.
- [156] United Nations, Causes and Effects of Climate Change, (2022). <https://www.un.org/en/climatechange/science/causes-effects-climate-change>.
- [157] Z. Yu, Y. Bai, G. Tsekouras, Z. Cheng, C. Ying Bai, Recent advances in Ni-Fe (Oxy)hydroxide electrocatalysts for the oxygen evolution reaction in alkaline electrolyte targeting industrial applications, *Nano Sel.* 3 (2022) 766–791. <https://doi.org/10.1002/NANO.202100286>.
- [158] M.T. Huber, Energizing historical materialism: Fossil fuels, space and the capitalist mode of production, *Geoforum*. 40 (2009) 105–115. <https://doi.org/10.1016/J.GEOFORUM.2008.08.004>.
- [159] M. Yu, E. Budiyanto, H. Tüysüz, Principles of Water Electrolysis and Recent Progress in Cobalt-, Nickel-, and Iron-Based Oxides for the Oxygen Evolution Reaction, *Angew. Chemie Int. Ed.* 61 (2022) e202103824. <https://doi.org/10.1002/ANIE.202103824>.
- [160] S. Lin Zhang, B. Yuan Guan, X. Feng Lu, S. Xi, Y. Du, X. Wen Lou, S.L. Zhang, B.Y. Guan, X.F. Lu, X.W. Lou, S.B. Xi, Y.H. Du, Metal Atom-Doped Co₃O₄ Hierarchical Nanoplates for Electrocatalytic Oxygen Evolution, *Adv. Mater.* 32 (2020) 2002235. <https://doi.org/10.1002/ADMA.202002235>.
- [161] Z. Yan, H. Liu, Z. Hao, M. Yu, X. Chen, J. Chen, Electrodeposition of (hydro)oxides for an oxygen evolution electrode, *Chem. Sci.* 11 (2020) 10614–10625. <https://doi.org/10.1039/D0SC01532F>.
- [162] Q. Li, Y. Liu, S. Niu, C. Li, C. Chen, Q. Liu, J. Huo, Microwave-assisted rapid synthesis and activation of ultrathin trimetal–organic framework nanosheets for efficient electrocatalytic oxygen evolution, *J. Colloid Interface Sci.* 603 (2021) 148–156. <https://doi.org/10.1016/J.JCIS.2021.06.102>.
- [163] C. Huang, B. Zhang, Y. Luo, D. Xiao, K. Tang, Q. Ruan, Y. Yang, B. Gao, P.K.

- Chu, A hybrid Co NPs@CNT nanocomposite as highly efficient electrocatalyst for oxygen evolution reaction, *Appl. Surf. Sci.* 507 (2020) 145155. <https://doi.org/10.1016/J.APSUSC.2019.145155>.
- [164] B. Narayanan, K. Lakshmanan, S. Gurusamy, Fabrication of highly efficient FeNi-based electrodes using thermal plasma spray for electrocatalytic oxygen evolution reaction, *Surfaces and Interfaces.* 46 (2024) 104091. <https://doi.org/10.1016/J.SURFIN.2024.104091>.
- [165] A. Aljabour, Long-Lasting Electrospun Co₃O₄ Nanofibers for Electrocatalytic Oxygen Evolution Reaction, *ChemistrySelect.* 5 (2020) 7482–7487. <https://doi.org/10.1002/SLCT.202001291>.
- [166] M.S. Alnarabiji, S.C.E. Tsang, A.H. Mahadi, Advances in electrode synthesis and fabrication for electrochemical water splitting, *Fuel.* 357 (2024) 129741. <https://doi.org/10.1016/J.FUEL.2023.129741>.
- [167] J. Chen, C. Liu, W. Ren, J. Sun, Y. Zhang, L. Zou, Synergistic effect of NF and rGO in preparing 3D NiFe-LDH/rGO@NF composites on electrocatalysts performance, *J. Alloys Compd.* 901 (2022) 163510. <https://doi.org/10.1016/J.JALLCOM.2021.163510>.
- [168] P. Zhang, L. Chen, L. Ge, P. Song, R. Xie, B. Wang, Y. Fu, S. Jia, T. Liao, Y. Xiong, A 3D rGO-supported NiFe₂O₄ heterostructure from sacrificial polymer-assisted exfoliation of NiFe-LDH for efficient oxygen evolution reaction, *Carbon N. Y.* 200 (2022) 422–429. <https://doi.org/10.1016/J.CARBON.2022.08.085>.
- [169] Y. Yang, S. Wei, Y. Li, D. Guo, H. Liu, L. Liu, Effect of cobalt doping-regulated crystallinity in nickel-iron layered double hydroxide catalyzing oxygen evolution, *Appl. Catal. B Environ.* 314 (2022) 121491. <https://doi.org/10.1016/J.APCATB.2022.121491>.
- [170] X. Deng, S. Öztürk, C. Weidenthaler, H. Tüysüz, Iron-Induced Activation of Ordered Mesoporous Nickel Cobalt Oxide Electrocatalyst for the Oxygen Evolution Reaction, *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 9 (2017) 21225–21233. <https://doi.org/10.1021/ACSAMI.7B02571>.
- [171] Q. Zhou, Y. Chen, G. Zhao, Y. Lin, Z. Yu, X. Xu, X. Wang, H.K. Liu, W. Sun, S.X. Dou, Active-Site-Enriched Iron-Doped Nickel/Cobalt Hydroxide Nanosheets for Enhanced Oxygen Evolution Reaction, *ACS Catal.* 8 (2018) 5382–5390. <https://doi.org/10.1021/ACSCATAL.8B01332>.
- [172] Y. Kang, S. Wang, K.S. Hui, H.F. Li, F. Liang, X.L. Wu, Q. Zhang, W. Zhou, L.

- Chen, F. Chen, K.N. Hui, [Fe(CN)₆] vacancy-boosting oxygen evolution activity of Co-based Prussian blue analogues for hybrid sodium-air battery, *Mater. Today Energy*. 20 (2021) 100572. <https://doi.org/10.1016/J.MTENER.2020.100572>.
- [173] B. Singh, O. Prakash, P. Maiti, A. Indra, Electrochemical Transformation of Metal Organic Framework into Ultrathin Metal Hydroxide-(oxy)hydroxide Nanosheets for Alkaline Water Oxidation, *ACS Appl. Nano Mater.* 3 (2020) 6693–6701. <https://doi.org/10.1021/ACSANM.0C01137>.
- [174] B. Singh, A. Singh, A. Yadav, A. Indra, Modulating electronic structure of metal-organic framework derived catalysts for electrochemical water oxidation, *Coord. Chem. Rev.* 447 (2021) 214144. <https://doi.org/10.1016/J.CCR.2021.214144>.
- [175] C. Wang, H. Jiu, L. Zhang, W. Song, Y. Zhang, H. Wei, Q. Xu, S. Che, Z. Guo, Y. Qin, Bifunctional CuCo₂O₄/CoOOH as a synergistic catalyst supported on nickel foam for alkaline overall water splitting, *J. Alloys Compd.* 929 (2022) 167367. <https://doi.org/10.1016/J.JALLCOM.2022.167367>.
- [176] J.C. Cruz, V. Baglio, S. Siracusano, V. Antonucci, A.S. Aricò, R. Ornelas, L. Ortiz-Frade, G. Osorio-Monreal, S.M. Durón-Torres, L.G. Arriaga, Preparation and Characterization of RuO₂ Catalysts for Oxygen Evolution in a Solid Polymer Electrolyte, *Int. J. Electrochem. Sci.* 6 (2011) 6607–6619. [https://doi.org/10.1016/S1452-3981\(23\)19705-7](https://doi.org/10.1016/S1452-3981(23)19705-7).
- [177] A. Bai, C.C. Hu, Effects of electroplating variables on the composition and morphology of nickel–cobalt deposits plated through means of cyclic voltammetry, *Electrochim. Acta.* 47 (2002) 3447–3456. [https://doi.org/10.1016/S0013-4686\(02\)00281-5](https://doi.org/10.1016/S0013-4686(02)00281-5).
- [178] S. Floate, M. Hyde, R.G. Compton, Electrochemical and AFM studies of the electrodeposition of cobalt on glassy carbon: an analysis of the effect of ultrasound, *J. Electroanal. Chem.* 523 (2002) 49–63. [https://doi.org/10.1016/S0022-0728\(02\)00709-X](https://doi.org/10.1016/S0022-0728(02)00709-X).
- [179] G.R.P. Malpass, M. Kalaji, E.C. Venancio, A.J. Motheo, Electrodeposition of Nickel on Carbon felt, *Electrochim. Acta.* 49 (2004) 4933–4938. <https://doi.org/10.1016/J.ELECTACTA.2004.06.004>.
- [180] F. Lu, M. Zhou, Y. Zhou, X. Zeng, F. Lu, M. Zhou, Y. Zhou, X. Zeng, First-Row Transition Metal Based Catalysts for the Oxygen Evolution Reaction under Alkaline Conditions: Basic Principles and Recent Advances, *Small.* 13 (2017) 1701931. <https://doi.org/10.1002/SMLL.201701931>.

- [181] G. Zeng, M. Liao, C. Zhou, X. Chen, Y. Wang, D. Xiao, Iron and nickel co-doped cobalt hydroxide nanosheets with enhanced activity for oxygen evolution reaction, *RSC Adv.* 6 (2016) 42255–42262. <https://doi.org/10.1039/C6RA02766K>.
- [182] V.S. Sapner, P.P. Chavan, B.R. Sathe, L-Lysine-Functionalized Reduced Graphene Oxide as a Highly Efficient Electrocatalyst for Enhanced Oxygen Evolution Reaction, *ACS Sustain. Chem. Eng.* 8 (2020) 5524–5533. <https://doi.org/10.1021/ACSSUSCHEMENG.9B06918>.
- [183] C. Hu, L. Dai, Multifunctional Carbon-Based Metal-Free Electrocatalysts for Simultaneous Oxygen Reduction, Oxygen Evolution, and Hydrogen Evolution, *Adv. Mater.* 29 (2017) 1604942. <https://doi.org/10.1002/ADMA.201604942>.
- [184] K. Cysewska, M. Zając, M. Łapiński, J. Karczewski, M.K. Rybarczyk, B. Kamecki, P. Jasiński, S. Molin, The Effect of Cobalt Incorporation into Nickel–Iron Oxide/(oxy)hydroxide Catalyst on Electrocatalytic Performance Toward Oxygen Evolution Reaction, *Energy Technol.* 9 (2021) 2100688. <https://doi.org/10.1002/ENTE.202100688>.
- [185] A. Singhal, A. Bisht, S. Irusta, Enhanced oxygen evolution activity of $\text{Co}_{3-x}\text{Ni}_x\text{O}_4$ compared to Co_3O_4 by low Ni doping, *J. Electroanal. Chem.* 823 (2018) 482–491. <https://doi.org/10.1016/J.JELECHEM.2018.06.051>.
- [186] Y. Dou, C.T. He, L. Zhang, M. Al-Mamun, H. Guo, W. Zhang, Q. Xia, J. Xu, L. Jiang, Y. Wang, P. Liu, X.M. Chen, H. Yin, H. Zhao, How Cobalt and Iron Doping Determine the Oxygen Evolution Electrocatalytic Activity of NiOOH, *Cell Reports Phys. Sci.* 1 (2020) 100077. <https://doi.org/10.1016/J.XCRP.2020.100077>.
- [187] E. Budiyanto, M. Yu, M. Chen, S. Debeer, O. Rüdiger, H. Tüysüz, Tailoring Morphology and Electronic Structure of Cobalt Iron Oxide Nanowires for Electrochemical Oxygen Evolution Reaction, *ACS Appl. Energy Mater.* 3 (2020) 8583–8594. <https://doi.org/10.1021/ACSAEM.0C01201>.
- [188] B. Singh, P. Mannu, Y.C. Huang, R. Prakash, S. Shen, C.L. Dong, A. Indra, Deciphering Ligand Controlled Structural Evolution of Prussian Blue Analogues and Their Electrochemical Activation during Alkaline Water Oxidation, *Angew. Chemie Int. Ed.* 61 (2022) e202211585. <https://doi.org/10.1002/ANIE.202211585>.
- [189] B. Singh, A. Yadav, A. Indra, Realizing electrochemical transformation of a metal–organic framework precatalyst into a metal hydroxide–oxy(hydroxide) active catalyst during alkaline water oxidation, *J. Mater. Chem. A.* 10 (2022)

- 3843–3868. <https://doi.org/10.1039/D1TA09424F>.
- [190] T.X. Nguyen, K.H. Yang, Y.J. Huang, Y.H. Su, O. Clemens, R.K. Xie, Y.J. Lin, J.F. Lee, J.M. Ting, Anodic oxidation-accelerated self-reconstruction of trimetallic Prussian blue analogue toward robust oxygen evolution reaction performance, *Chem. Eng. J.* 474 (2023) 145831. <https://doi.org/10.1016/J.CEJ.2023.145831>.
- [191] I. Madakannu, I. Patil, B.A. Kakade, K.R.D. Kasibhatta, Boosting oxygen evolution reaction performance by nickel substituted cobalt-iron oxide nanoparticles embedded over reduced graphene oxide, *Mater. Chem. Phys.* 252 (2020) 123238. <https://doi.org/10.1016/J.MATCHEMPHYS.2020.123238>.
- [192] L. Ai, T. Tian, J. Jiang, Ultrathin Graphene Layers Encapsulating Nickel Nanoparticles Derived Metal-Organic Frameworks for Highly Efficient Electrocatalytic Hydrogen and Oxygen Evolution Reactions, *ACS Sustain. Chem. Eng.* 5 (2017) 4771–4777. <https://doi.org/10.1021/ACSSUSCHEMENG.7B00153>.
- [193] N. Chandrasekaran, S. Muthusamy, Binderless, Free-Standing Porous Interconnects of Ni-Fe Alloy Decorated Reduced Graphene Oxide for Oxygen Evolution Reaction, *Langmuir.* 33 (2017) 2–10. <https://doi.org/10.1021/ACS.LANGMUIR.6B02413>.
- [194] G. Zhu, X. Xie, Y. Liu, X. Li, K. Xu, X. Shen, Y. Yao, S.A. Shah, Fe₃O₄@NiS_x/rGO composites with amounts of heterointerfaces and enhanced electrocatalytic properties for oxygen evolution, *Appl. Surf. Sci.* 442 (2018) 256–263. <https://doi.org/10.1016/J.APSUSC.2018.02.097>.
- [195] A. Kargar, S. Yavuz, T.K. Kim, C.H. Liu, C. Kuru, C.S. Rustomji, S. Jin, P.R. Bandaru, Solution-Processed CoFe₂O₄ Nanoparticles on 3D Carbon Fiber Papers for Durable Oxygen Evolution Reaction, *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 7 (2015) 17851–17856. <https://doi.org/10.1021/ACSAMI.5B04270>.
- [196] S. Jiang, K. Ithisuphalap, X. Zeng, G. Wu, H. Yang, 3D porous cellular NiCoO₂/graphene network as a durable bifunctional electrocatalyst for oxygen evolution and reduction reactions, *J. Power Sources.* 399 (2018) 66–75. <https://doi.org/10.1016/J.JPOWSOUR.2018.07.074>.
- [197] G.A. Gebreslase, M.V. Martínez-Huerta, D. Sebastián, M.J. Lázaro, Transformation of CoFe₂O₄ spinel structure into active and robust CoFe alloy/N-doped carbon electrocatalyst for oxygen evolution reaction, *J. Colloid Interface*

- Sci. 625 (2022) 70–82. <https://doi.org/10.1016/J.JCIS.2022.06.005>.
- [198] C.B. Gozzo, M.R.S. Soares, F.B. Destro, J.B.S. Junior, E.R. Leite, Facile deposition of NiFe-LDH ultrathin film on pyrolytic graphite sheet for oxygen evolution reaction in alkaline electrolyte, *Int. J. Hydrogen Energy*. 47 (2022) 8786–8798. <https://doi.org/10.1016/J.IJHYDENE.2021.12.245>.
- [199] B.S. Reghunath, S. Rajasekaran, S. Devi K R, D. Pinheiro, J.R. Jaleel UC, N-doped graphene quantum dots incorporated cobalt ferrite/graphitic carbon nitride ternary composite for electrochemical overall water splitting, *Int. J. Hydrogen Energy*. 48 (2023) 2906–2919. <https://doi.org/10.1016/J.IJHYDENE.2022.10.169>.
- [200] D. Zhang, L. Li, J. Deng, Y. Gou, J. Fang, H. Cui, Y. Zhao, K. Shang, Application of 2D Materials to Potassium-Ion Hybrid Capacitors, *ChemSusChem*. 14 (2021) 1974–1986. <https://doi.org/10.1002/CSSC.202100255>.
- [201] D. Li, L. Chen, L. Chen, Q. Sun, M. Zhu, Y. Zhang, Y. Liu, Z. Liang, P. Si, J. Lou, J. Feng, L. Ci, Potassium gluconate-derived N/S Co-doped carbon nanosheets as superior electrode materials for supercapacitors and sodium-ion batteries, *J. Power Sources*. 414 (2019) 308–316. <https://doi.org/10.1016/J.JPOWSOUR.2018.12.091>.
- [202] S. Chandra Reddy Niragatti, S. Thupakula Venkata Madhukar, J. Kim, K. Yoo, In-situ-grown Co-doped Ni-hexacyanoferrate/Ni-foam composites as battery-type electrode materials for aqueous hybrid supercapacitors, *J. Alloys Compd.* 918 (2022) 165638. <https://doi.org/10.1016/J.JALLCOM.2022.165638>.
- [203] Z. Song, W. Liu, X. Wei, Q. Zhou, H. Liu, Z. Zhang, G. Liu, Z. Zhao, Charge storage mechanism of copper hexacyanoferrate nanocubes for supercapacitors, *Chinese Chem. Lett.* 31 (2020) 1213–1216. <https://doi.org/10.1016/J.CCLET.2019.07.022>.
- [204] T. Miao, J. Zhang, Y. Wang, K. Fang, Z. Wang, K. Zhan, B. Zhao, Composite cathode with low-defect NiFe Prussian blue analogue on reduced graphene oxide for aqueous sodium-ion hybrid supercapacitors, *J. Colloid Interface Sci.* 648 (2023) 768–777. <https://doi.org/10.1016/J.JCIS.2023.06.035>.
- [205] J.G. Wang, L. Ren, Z. Hou, M. Shao, Flexible reduced graphene oxide/prussian blue films for hybrid supercapacitors, *Chem. Eng. J.* 397 (2020) 125521. <https://doi.org/10.1016/J.CEJ.2020.125521>.
- [206] Y.J. Yang, M. Liu, C. Jiang, P. Yang, N. Wang, S. Chen, Y. Cheng, One-step hydrothermal growth of reduced graphene oxide/nickel hexacyanoferrate

- nanocomposite on Ni foam for binder-free supercapacitor electrode, *J. Energy Storage*. 44 (2021) 103462. <https://doi.org/10.1016/J.EST.2021.103462>.
- [207] J.G. Wang, Z. Zhang, X. Liu, B. Wei, Facile synthesis of cobalt hexacyanoferrate/graphene nanocomposites for high-performance supercapacitor, *Electrochim. Acta*. 235 (2017) 114–121. <https://doi.org/10.1016/J.ELECTACTA.2017.03.094>.
- [208] S. Ghasemi, R. Ojani, S. Ausi, Bipotential deposition of nickel–cobalt hexacyanoferrate nanostructure on graphene coated stainless steel for supercapacitors, *Int. J. Hydrogen Energy*. 39 (2014) 14918–14926. <https://doi.org/10.1016/J.IJHYDENE.2014.07.026>.
- [209] J. Wang, R. Chen, X. Long, Z. Li, Synthesis of hybrid-metal hexacyanoferrates nanoparticle films and investigation of its hybrid vigor, *J. Electroanal. Chem.* 810 (2018) 191–198. <https://doi.org/10.1016/J.JELECHEM.2018.01.010>.
- [210] O. Calixto-Lozada, J. Vazquez-Samperio, E. Córdoba-Tuta, E. Reguera, P. Acevedo-Peña, Growth of cobalt hexacyanoferrate particles through electrodeposition and chemical etching of cobalt precursors on reticulated vitreous carbon foams for Na-ion electrochemical storage, *Solid State Sci.* 116 (2021) 106603. <https://doi.org/10.1016/J.SOLIDSTATESCIENCES.2021.106603>.
- [211] Z. Alipour, B. Haghghi, M.A. Kamyabi, A Novel Electrochemiluminescence Sensor Based on Silver Prussian Blue Analogue/Carboxylated Sulfur-doped Graphitic Carbon Nitride Nanocomposite for Determination of Lamotrigine, *Electroanalysis*. 35 e202100698. <https://doi.org/10.1002/ELAN.202100698>.
- [212] M. Oliver-Tolentino, M. González, H. Osiry, G. Ramos-Sánchez, I. González, Electronic density distribution of Mn–N bonds by a tuning effect through partial replacement of Mn by Co or Ni in a sodium-rich hexacyanoferrate and its influence on the stability as a cathode for Na-ion batteries, *Dalt. Trans.* 47 (2018) 16492–16501. <https://doi.org/10.1039/C8DT03595D>.
- [213] F. Zhao, Y. Wang, X. Xu, Y. Liu, R. Song, G. Lu, Y. Li, Cobalt hexacyanoferrate nanoparticles as a high-rate and ultra-stable supercapacitor electrode material, *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 6 (2014) 11007–11012. <https://doi.org/10.1021/am503375h>.
- [214] J. Gu, K. Cui, S. Niu, Y. Ge, Y. Liu, Z. Ma, C. Wang, X. Li, X. Wang, Smart configuration of cobalt hexacyanoferrate assembled on carbon fiber cloths for fast aqueous flexible sodium ion pseudocapacitor, *J. Colloid Interface Sci.* 594 (2021)

- 522–530. <https://doi.org/10.1016/J.JCIS.2021.03.031>.
- [215] S. Jadhav, R. Kalubarme, R. Chauhan, A. Singh, B. Kale, M. Ashokkumar, S. Gosavi, Nanocrystalline Ag-doped cobalt oxide as a flexible electrode material for high performance supercapacitor application, *J. Energy Storage*. 58 (2023) 106326. <https://doi.org/10.1016/J.EST.2022.106326>.
- [216] F.M. Ahmed, E.E. Ateia, S.I. El-dek, S.M. Abd El-Kader, A. S. Shafaay, Silver-substituted cobalt zeolite imidazole framework on reduced graphene oxide nanosheets as a novel electrode for supercapacitors, *J. Energy Storage*. 55 (2022) 105443. <https://doi.org/10.1016/J.EST.2022.105443>.
- [217] A.M. Selim, M.B. Zahran, W. Khalifa, I.S. El-Mahallawi, Facile synthesis of hybrid electrode materials based on RGO.Ag/Co for an efficient symmetric supercapacitor, *J. Electroanal. Chem.* 886 (2021) 115114. <https://doi.org/10.1016/J.JELECHEM.2021.115114>.