UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE QUÍMICA
Programa de Pós-Graduação em Química

FABIÁN ANDREE CERDA PASTRIÁN

**Relação entre nanomorfologia e reatividade de
eletrodos não-enzimáticos modificados para a
determinação de analitos de interesse biológico.**

São Paulo

Data do Depósito na SPG:

18/06/2018

FABIÁN ANDREE CERDA PASTRIÁN

Relação entre nanomorfologia e reatividade de eletrodos não-enzimáticos modificados para a determinação de analitos de interesse biológico.

Tese apresentada ao Instituto de Química da Universidade de São Paulo para obtenção do Grau de Doutor em Química

*Orientadora: Prof^a. Dr^a. Susana Ines Cordoba de Torresi
Co-orientador: Prof. Dr. Pedro Henrique Cury Camargo*

São Paulo

2018

Ao meus pais, Geldy e Pedro
Pelo apoio e amor incondicional
Vocês que acreditaram sempre em mim
Dedico

Agradecimento

Aos meu país Geldy y Pedro, que foram sempre meu pilar de apoio me apoiando desde a distância. Meu irmão Matias quem nunca perdeu a fé e foram parte fundamental desta etapa.

Para minha avó Julia quem sempre esteve presente, em meus momentos, ainda assim a distância fosse uma barreira constante e para meu avô Oscar desde o céu está sendo meu guarda.

A minha orientadora Prof^a Susana Torresi, quem além de ser uma educadora, foi um formadora e guia em todo este processo, agradeço a paciência e o tempo que dedicou para concretar este trabalho.

Ao Profe. Pedro Camargo quem sempre manteve viva a pesquisa e pelos momentos que foram compartilhados.

Ao Dr. Vinicius Gonçales, quem motivou desde um começo este projeto para que pudesse ver um norte e assim, entrar neste mundo da ciência

A Aruã Clayton da Silva por ser um grande colega de trabalho, com quem consegui crescer como profissional e como pessoa.

A André Dourado por ser um colega quem contribuiu com este trabalho, pelos conselhos e pelo tempo dedicado à pessoa e ao profissional que hoje está se formando.

Ao pessoal do Laboratório de Materiais Eletroativos (LEM), pelo apoio e disponibilidade para todo tipo de trabalhos, pelos momentos que todos temos

Para meu orientador de TCC Dr. Cristian Castro na “Universidad de Tarapacá”, quem motivou desde um começo ir longe que com meus projetos e nunca duvidou, em que podia ser possível.

Em particular para a agrupação Quinchamali, os quais foram como uma linda família que me acolheram, quando mais precisa de uma linda família no estrangeiro.

Para todas as pessoas que passaram por este caminho, aqueles que estão assim como também para aqueles que já não estão mais, para todos eles agradeço todo o aprendizado.

Para Gabriela Osorio, quem nunca duvidou de mim e deu o maior apoio para chegar até o final deste caminho, obrigado de coração por formar parte da minha vida.

A Capes Proex (33002010191P0) e Fapesp (Proc. 2015/26308-7) pelo apoio financeiro

RESUMO

Pastrian, A.C. Pastrían. **Relação entre nanomorfologia e reatividade de eletrodos não-enzimáticos modificados para a determinação de analitos de interesse biológico**. 2018. 135p. Tese – Programa de Pós-Graduação em Química. Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo.

Na constante busca de novas estratégias para melhorar o desempenho catalítico, foi que a começar do século passado, a síntese de nanopartículas de formato controlado, tornou-se em um dos acontecimentos que revolucionaram a abordagem catalítica da Química, criando assim a linha da nanociência, onde com a síntese de nanopartículas de formato ao nível nano, é possível de controlar as propriedades catalíticas dos materiais a nível macroscópico. O presente trabalho apresenta, portanto, a síntese de nanopartículas de óxido cuproso (NPs-Cu₂O) com faces cristalográficas controladas. Serão apresentadas estruturas cúbicas, esféricas, e octaédricas, sendo os cubos e octaedros os que possuem faces cristalográficas de tipo (100) e (111), respectivamente. Entretanto, as esferas possuem uma mistura entre ambas faces. Com o intuito de testar o desempenho catalítico destas, as NPs-Cu₂O foram testadas eletroquimicamente mediante uma reação modelo de detecção de glicose.

Inicialmente as NPs-Cu₂O, foram caracterizadas morfologicamente, assim para distinguir as diferenças entre as faces cristalográficas. Posteriormente, foram depositadas sobre um eletrodo de carbono vítreo mediante a técnica de *casting* na superfície do mesmo. A detecção de glicose permitiu, observar que o desempenho dos cubos foi superior em comparação das outras estruturas. Seguindo as NPs-Cu₂O, foram testadas na presença de Ácido Ascórbico (AA) e Ácido Úrico (UA), ambos interferentes recorrentes na detecção de glicose em sangue humano. Neste caso, novamente as estruturas cúbicas destacaram por cima das outras estruturas, podendo observar que estas possuem uma seletividade única.

Numa segunda etapa, a importância da conservação estrutural e integridade morfológica foi sistematicamente estudada, mediante um detalhado estudo sobre a conservação morfológica de cada uma das NPs-Cu₂O, observando como o desempenho eletrocatalítico mudava em função à estrutura com relação ao tempo.

Por fim, para entender as diferentes respostas eletrocatalíticas das NPs-Cu₂O, nesta etapa foram testadas as estruturas cúbicas e octaédricas, as quais foram analisadas por simulação computacional (DFT), com o propósito de distinguir as diferentes orientações de átomos, e como estes eram influentes nas diferentes respostas de sensibilidade, seletividade e reatividade. Paralelamente, foi acompanhado um estudo de espectroscopia de infravermelho (FTIR) *In Situ*, aplicando potencial eletroquímico e medindo por espectroscopia, assim foi possível de acompanhar as diferentes mudanças superficiais e como a glicose se comportava na presença dos diferentes potenciais aplicados.

Palavras Chaves: sensor não-enzimático, eletrocatalise, Cu₂O, face cristalográfica, seletividade, reatividade.

ABSTRACT

Pastrian, A.C. Pastrían. **Relationship between nanomorphology and reactivity of electrodes modified non-enzymatic for the determination of analytes of biological interest**. 2018. 135p. PhD These – Graduate Program in Chemistry. Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo.

In the constant search for new strategies by advance of catalytic performance, was that at the beginning of the last century the synthesis of nanoparticles in a controlled format, became one of the events that revolutionized the catalytic approach of Chemistry, thus creating a line of nanoscience, where with the synthesis of nanoparticles of format at the nano level, it is possible to control catalytic properties of materials at the macroscopic level. Consequently, the present work the synthesis of cuprous oxide nanoparticles (Cu_2O -NPs), with crystallography faces well-defined. Cubic, Spherical and Octahedral structures were synthesized, the cubes and octahedrons being those having crystallographic faces of type (100) and (111), respectively. Meanwhile, the spheres have a mixture between both faces. To test their catalytic performance, the Cu_2O -NPs were electrochemically tested by a model glucose detection reaction.

Initially the Cu_2O -NPs were characterized morphologically, so to distinguish the differences between the crystallographic faces. Subsequently, they were deposited on a glassy carbon electrode by means of the casting technique on the surfaces of the same. The glucose detection allowed to observe that the performance of the cubes was superior in comparison to the other structures. Following the Cu_2O -NPs, they were tested in the presence of Ascorbic Acid (AA) and Uric Acid (UA), both recurrent of glucose in human blood. In this case, over again the cubic structure stood out above the other structure, being able to observe that they have a unique selectivity.

In a second step, the importance of structure conservation and morphological integrity was systematically studied through a detailed studied on the morphological conservation of each Cu_2O -NPs, observing how the electrocatalytic performance changed as a function of the structure with respect to time.

Finally, to understand the different electrocatalytic response of Cu_2O -NPs, cubic and octahedrons structures were tested in this step, which were analyzed by computer simulation (DFT), to distinguish different orientations of atoms, and how they were influence on the different responses of sensitivity, selectivity and reactivity. In parallel, an infrared spectroscopy study (FTIR) was carried out, applying electrochemical potential and measuring by spectroscopy, so it was possible to follow the different surface changes and how glucose behaved in the presence of different applied potentials.

Keyword: non-enzymatic sensor, electrocatalysis, Cu_2O , crystallographic faces, selectivity, reactivity.

SUMÁRIO

1. Introdução.....	16
1.1. A química das nanopartículas.....	16
1.2. Princípio da síntese de nanopartículas com formas controladas.	19
1.3. Mecanismos de formação de nanopartículas metálicas.....	21
1.3.1. Nucleação Clássica.....	21
1.3.2. Crescimento clássico.....	23
1.3.3. Mecanismo de LaMer.....	24
1.1.1. Envelhecimento de Ostwald.	25
1.4. Nanopartículas de face cristalográfica controlada.....	26
1.5. Princípios básicos do crescimento para NCs-Cu₂O.	28
1.6. Seletividade dos agentes de cobertura (AC) nas faces cristalográficas.....	31
1.7. Detecção eletroquímica com NPs-Cu₂O como material eletroativo.....	33
1.8. Mecanismo de oxidação da glicose na superfície dos óxidos.....	38
1.9. Teoria de electrocatálise não enzimática.	41
2. Objetivos.....	43
3. Procedimento experimental.	44
3.1. Preparação dos eletrodos.	44
3.1.1. Limpeza dos eletrodos de carbono vítreo.	44
3.1.2. Síntese de nanopartículas de Cu ₂ O.....	44
3.1.3. Limpeza das nanopartículas.....	46
3.1.4. Deposição das nanopartículas no eletrodo.	46
3.2. Técnicas de caracterização das nanopartículas.....	47
3.2.1. Absorção Atômica (AA).	47
3.2.2. Difração de raios X (DXR).	47
3.2.3. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).	47
3.2.4. Microscopia de Eletrônica de Transmissão de alta resolução (HRTEM).....	47

3.2.5.	Voltametria Cíclica (CV).....	47
3.2.6.	Cronoamperometria.....	48
3.2.7.	Cronoamperometria de interferentes.	48
3.2.8.	Espectroscopia por Infravermelho <i>In situ</i> com transformada de Fourier.	48
3.2.9.	Metodologia teórica.	49
4.	Resultados e Discussão.....	50
4.1.	Caraterização morfológica das NPs-Cu ₂ O.	50
4.2.	Caraterização Eletroquímica das NPs-Cu ₂ O.	60
4.3.	Relação entre reatividade, sensibilidade, seletividade e estrutura das NPs.Cu ₂ O. .	70
4.4.	Fatores que modificaram a integridade estrutural das NPs-Cu ₂ O.....	83
4.5.	Análise por simulação por DFT nas NPs-Cu ₂ O.	93
5.	Conclusão.....	107
6.	Referencias.	109
7.	Súmula Curricular.	131

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 Esquema ilustrativo da agrupação das nanopartícula metálicas. Imagem adaptada de J. Wilcoxon et al. [13].	17
Figura 2 Densidade de corrente máxima gerada na reação de eletrooxidação do ácido fórmico, na presença de nanopartículas de Pd com diferentes formatos, e o potencial onde acontece a reação. A parte verde representa a face (100) e de cor amarela representa a face (111).	19
Figura 3 Diagrama de energia livre para nucleação e existência de um "núcleo crítico". Figura adaptada do review de Nguyen T. K. Thanh et al. [38].	23
Figura 4 Esquema ilustrativo da estrutura da camada de difusão perto da superfície da partícula e o diagrama representativo da concentração do monômero em função da distância x. Figura adaptada do trabalho de Soon Gu Kwon [34].	24
Figura 5 Diagrama de LaMer. Sobre o crescimento das nanopartículas a partir de monómeros. Figura adaptada do trabalho de Sugimoto et al. [40].	25
Figura 6 Ilustração da (a) célula unitária do óxido cuproso (Cu_2O), e (b-d) a distribuição cristalográfica das faces (100), (111) e (110), respectivamente. As esferas de cor rosa e vermelha representam os átomos de Cu e O, respectivamente. Figura adaptada do trabalho de Yang Shang [90].	29
Figura 7 Esquema ilustrativo do controle das faces cristalográficas para solventes ou íons. Figura adaptado do trabalho de Zhen Zhang et al. [95]	30
Figura 8 (a) MEV dos NCs de Cu_2O com diferentes valores de R (R representa a velocidade relativa de crescimento entre as faces cristalográfica (100) sobre a (111)) e suas correspondentes representações em 3D. A barra de medida = 300 nm. b) formula molecular do PVP. (c) PVP adsorvido durante o crescimento dos NCs- Cu_2O . Imagem adaptada do trabalho de Dong-Feng Zhang et al. [97].	31
Figura 9 Imagens MEV correspondente ilustração do modelo geométrico com a evolução de forma em função à adição de $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$. Figura adaptada do trabalho de W. Huang et al. [91]	32
Figura 10 Esquema ilustrativo da preparação do eletrodo de $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TiO}_2$ e o mecanismo de reação da glicose com o eletrodo de $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TiO}_2$. Figura adaptada do trabalho de Mei long et al. [100]	34
Figura 11 Esquema ilustrativo da célula eletroquímica para a detecção (a), estrutura do sensor (b) e imagem MEV das NPs- Cu_2O Shuriken. Imagem adaptada do trabalho de Rizwan Khan et al. [102]	36

Figura 12 Esquema ilustrativo do mecanismo teórico da adsorção do carbono hemiacetal com a superfície do eletrodo. Figura adaptado do trabalho de Derek Pletcher et al. [101].....	39
Figura 13 Esquema ilustrativo do modelo IHOAM proposto por Burke. M^* metal redutor que está adsorvido na superfície do eletrodo e $M[OH]_{ads}$ é o radical hidroxila adsorvido. O esquema explica os processos de oxido e redução, que são catalisados pelo material eletroativo na superfície. Figura adaptada do trabalho de Zhuoqing Lin et al. [109]	40
Figura 14 Ilustração da adsorção concêntrica do adsorvato com a adsorção do hidrogênio hemiacetalico no sitio adjacente. Figura adaptado do trabalho de Derek Pletcher [101].	42
Figura 14 (a) esquema de deposição mediante casting e posterior secagem das diferentes estruturas de NPs-Cu ₂ O. (b) eletrodo de carbono vítreo com as diferentes NPs-Cu ₂ O.....	46
Figura 15 Difratomogramas das diferentes NPs-Cu ₂ O, esferas, cubos e octaedros, respectivamente.	52
Figura 16 Imagens MEV das estruturas (A) cúbicas, (B) esféricas e (C) octaédricas. Esquema ilustrativo das faces cristalográficas do (a) cubo e (b) octaedro das NCs-Cu ₂ O com as respectivas faces cristalográficas. (c) célula cristalina unitária do Cu ₂ O.....	54
Figura 17 Imagens MEV e respectivos desenhos da modificação estrutural das NPs-Cu ₂ O, em função à concentração de NH ₂ OH·HCl, desde cubo até dodecahedro rômbico. A figura foi adaptada do trabalho de Huang et al.	55
Figura 18 (a) Esquema ilustrativo da formação das NPs-Cu ₂ O. Esquema adaptado do trabalho de C. Kuo.	56
Figura 19 Imagens MEV (A -C) e HRTEM (D – I) dos cubos (A, D e G), esferas (B, E e H) e octaedros (C, F e I).....	58
Figura 20 Histograma de distribuição de tamanho com regressão lineal das estruturas (A) cúbicas, (B) esféricas e (C) octaédricas.	59
Figura 21 Perfil voltamétrico das diferentes NPs-Cu ₂ O, $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$, solução de NaOH 0.1 mol L ⁻¹ como eletrólito de suporte. Borbulhado por 20 min, e mantido sob atmosfera de N ₂ durante o experimento para evitar o efeito do O ₂	61
Figura 22 Perfil voltamétrico das diferentes NPs-Cu ₂ O, no 1º dia da síntese. $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$, solução de NaOH 0.1 mol L ⁻¹ como eletrólito de suporte. Borbulhado por 20 min, e mantido sob atmosfera de N ₂ durante o experimento para evitar o efeito do O ₂	62
Figura 23 Voltamogramas das NPs-Cu ₂ O cúbicas, esféricas e octaédricas respectivamente com e sem glicose em solução. $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$, solução de NaOH 0.1 mol L ⁻¹ como eletrólito de suporte. Borbulhado por 20 min, e mantido sob atmosfera de N ₂ durante o experimento para evitar o efeito do O ₂	64

Figura 24 (A) Cronoamperogramas e (B) Curva analítica obtidas durante a detecção de Glicose, a 0.5 V vs Ag/AgCl/KCl _{sat} em meio contendo NaOH 0.1 mol L ⁻¹ com os NCs-Cu ₂ O, depositados por casting. As densidades de correntes normalizadas pela massa de material depositado na superfície do carbono vítreo. Bo Borbulhado por 20 min, e mantido sob atmosfera de N ₂ durante o experimento para evitar o efeito do O ₂	66
Figura 25 Comparação entre as áreas dos cubos e octaedros, e entre os cubos e esferas.....	69
Figura 26 Cronoamperogramas de detecção de Glicose, com adição de ácido ascórbico (A.A.) e ácido úrico (U.A.). Aplicando potencial a 0.5 V vs Ag/AgCl/KCl _{sat} em meio contendo NaOH 0.1 mol L ⁻¹ com os NPs-Cu ₂ O, depositados por casting. As densidades de correntes normalizadas pela massa de material na superfície do carbono vítreo. Borbulhado por 20 min, e mantido sob atmosfera de N ₂ durante o experimento para evitar o efeito do O ₂	70
Figura 27 Imagens MEV das NPs-Cu ₂ O (A-D) cúbicas, (E-H) esféricas e octaédricas (I-L), no 1º, 3º, 7º e 14º respectivamente para cada estrutura.....	72
Figura 28 Difractogramas das NPs-Cu ₂ O cubos, esferas e octaedros, aos diferentes dias após da síntese.	73
Figura 29 Voltametria cíclica das NPs-Cu ₂ O cúbicas, no 1º, 3º, 7º e 14º dia após da síntese. Velocidade de varredura: 10 mV s ⁻¹ , solução de NaOH 0.1 mol L ⁻¹ como eletrólito de suporte. Borbulhado por 20 min, e mantido sob atmosfera de N ₂ durante o experimento para evitar o efeito do O ₂	76
Figura 30 Cronoamperograma e curva analítica das diferentes NPs-Cu ₂ O (A e B) cúbicas, (C e D) esféricas, (E e F) octaédricas, no 1º, 3º e 7º dia após da síntese.....	78
Figura 31 (A) Gráfico de j-j ₀ vs dias após da síntese das NPs-Cu ₂ O cúbicas. cada salto de corrente corresponde a uma adição de glicose (preto), A.A (vermelho) e U.A (azul). (B) relação área A (111) /A (200) determinada por difração de raios X. (C) Potencial (V) de pico referente à Figura 29.....	80
Figura 32 Gráfico de j-j ₀ vs dias após da síntese das NPs-Cu ₂ O esféricas. cada salto de corrente corresponde a uma adição de glicose (preto), A.A (vermelho) e U.A (azul).	82
Figura 33 Gráfico de j-j ₀ vs dias após da síntese das NPs-Cu ₂ O octaédricas. cada salto de corrente corresponde a uma adição de glicose (preto), A.A (vermelho) e U.A (azul).	82
Figura 34 Imagens MEV (A) cubos, (B) esferas e (C) octaedros. (D) Voltamogramas (velocidade de varredura 10 mV s ⁻¹), (E) curva analítica e (F) cronoamperograma de interferentes das NPs-Cu ₂ O, em solução de NaOH 0.1 mol L ⁻¹ como eletrolito de suporte e a potencial 0.5 V para a curva analítica e cronoamperograma, respectivamente. Todos foram borbulhados por 20 min, e mantido sob atmosfera de N ₂ durante o experimento para evitar o efeito do O ₂	84

Figura 35 Imagens HRTEM das nanopartículas cúbicas, ao longo do tempo. (A) 1º dia, (B) 3º dia, (C) 7º dia e (D) 14º dia após da síntese mantidas em solução aquosa. (E e F) corresponde à aplicação da imagem B destacada no quadro pontilhado de cor vermelho.....	86
Figura 36 Imagens HRTEM das nanopartículas octaédricas, ao longo do tempo. (A) 1º dia, (B) 3º dia, (C) 7º dia e 14º dia após da síntese mantidas em solução aquosa. (E e F) corresponde à aplicação da imagem D destacada no quadro pontilhado de cor vermelho.	88
Figura 37 (A) Imagens MEV das NPs-Cu ₂ O cubos após de 14 dias armazenadas em vácuo. (B) voltamogramas dos cubos no 1º dia após síntese e no 14º dia após da síntese armazenadas a vácuo. Velocidade 10 mV s ⁻¹ . NaOH 0.1 mol L ⁻¹ como eletrólito de suporte. Borbulhado por 20 min, e mantido sob atmosfera de N ₂ durante o experimento para evitar o efeito do O ₂	89
Figura 38 (A) Curvas analíticas comparativas do 1º dia dos cubos e do 14º dia armazenados a vácuo e (B) cronoamperograma de interferentes dos cubos no 14º dia armazenado a vácuo. Potencial aplicado 0.5 V. NaOH 0.1 mol L ⁻¹ como eletrólito de suporte. Borbulhado por 20 min, e mantido sob atmosfera de N ₂ durante o experimento para evitar o efeito do O ₂	91
Figura 39 Corrente gerada para reação eletrocatalítica da glicose (acima), e do ácido ascórbico e úrico (baixo), em função aos dias. O último ponto corresponde aos octaedros no 1º dia de síntese. O potencial aplicado foi de 0.5 V. NaOH 0.1 mol L ⁻¹ como eletrólito de suporte.....	92
Figura 40 (A-B) Perfis de energia para a interação da glicose com as superfícies das NPs-Cu ₂ O cúbicas (A, face (100)) e octaédricas (B, face (111)). Átomos de oxigênio estão em vermelho e os de cobre em marrom.	94
Figura 41 (A-F e H-M) Imagens HRTEM da evolução morfológica em função ao tempo dos cubos (A-F) e octaedros (H-M) depois de serem armazenados sob solução aquosa: (A e H) 1º dia, (B e I) 3º dia, (C e J) 7º dia, (D e K) 14º dia. (E e F) aproximação das estruturas crescendo na superfície dos cubos, que pelo espaçamento entre as franjas, corresponderia ao CuO de face cristalográfica (111). (L e M) corresponde ao octaedro que apresenta o mesmo crescimento de CuO na superfície (aproximadamente 2-4 nm). (G e N) apresentam os cálculos de energia potencial para a absorção de O ₂ na superfície do Cu ₂ O cubos (G, de face (100)) e octaedros (N, de face (111)).	95
Figura 42 (A) Mapa de potencial eletrostático gerado a partir de cálculos DFT para a NPs-Cu ₂ O cúbica. Áreas avermelhadas correspondem à região negativa do potencial eletrostático, enquanto a azul à região positiva do potencial. As escalas são absolutas (eV). (B) Ilustração da NPs-Cu ₂ O cúbica: átomos de oxigênio estão em vermelho e os de cobre em marrom.	97
Figura 43 (A) Mapa de potencial eletrostático gerado a partir de cálculos DFT para a NPs-Cu ₂ O octaédrica. Áreas avermelhadas correspondem à região negativa do potencial eletrostático, enquanto a azul corresponde à região positiva do potencial. As escalas são absolutas (eV). (B)	

Ilustração da NPs-Cu ₂ O octaédrica: átomos de oxigênio estão em vermelho e os de cobre em marrom.....	97
Figura 44 Espectros IRRAS obtidos para as formas cubos (A) e octaedros (B) na presença de eletrólito suporte. Setas indicam o comportamento das bandas com a mudança de potencial (0.00 V – 0.90 V).	99
Figura 45 Espectros IRRAS obtidos para as formas cubos (A) e octaedros (B) na presença de glicose. Setas indicam o comportamento das bandas com a mudança de potencial (0.00 V – 0.75 V).	103
Figura 46 Espectros IRRAS obtidos na presença de ácido ascórbico para as formas cubos (A) e octaedros (B). IRRAS na presença de ácido úrico para cubos (C) e octaedros (B). Setas indicam o comportamento das bandas com a mudança de potencial (0.00 V – 0.75 V).	105

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 Resumo das diferentes formas sintetizadas para vários tipos de nanocristais de metal	20
Tabela 2 Valores das áreas dos picos de cada tipo de estrutura e sua relação numérica.....	52
Tabela 3 Características analíticas dos sensores não enzimáticos reportados recentemente, comparando com os resultados obtidos com as NPs-Cu ₂ O.	67
Tabela 4 Área média do pico e sua relação de área para cada tipo de NPs-Cu ₂ O, aos diferentes dias após da síntese.	75
Tabela 5 Características analíticas das NPs-Cu ₂ O cubos, esferas e octaedros no 1º, 3º e 7º dia após da síntese.....	79
Tabela 6 Característica analíticas das NPs-Cu ₂ O cúbicas no 1º dia e no 14º dia armazenado em vácuo.	90

1. Introdução

1.1. A química das nanopartículas.

A química que envolve as nanopartículas é uma das linhas mais novas e de crescimento exponencial na área química nestes últimos anos. Há quase 30 anos atrás, o conceito de nanopartículas se limitava a fenômenos naturais, por exemplo, poeiras ou fumaças procedentes naturalmente de erupções vulcânicas, ou artificialmente como a poluição dos carros ou indústrias que produziam a combustão [1]. Com os avanços nas técnicas de caracterização, temos percebido que, as nanopartículas sempre estiveram insertas no desenvolvimento da humanidade, sendo possível encontra-las nos materiais de construção, pigmentos e vidros, ou também nos inícios da indústria petroquímica, onde as nanopartículas eram utilizadas sem pleno conhecimento da sua existência desconhecendo sua contribuição nas reações catalíticas da época [2].

Hoje as nanopartículas conseguem ser tratadas e manipuladas, pelo que são consideradas como nanomateriais, existindo em dois grandes grupos, as metálicas e as não-metálicas. O termo nanotecnologia é utilizado para descrever o desenho, características, produção e aplicação de materiais que possuam uma escala nanométrica, que usualmente apresentam uma faixa de tamanho entre 1 até 100 nm; porém, esta faixa de tamanho continua sendo discutida na área. Um nanomaterial, que esteja próximo desta escala, apresentará características químicas e físicas únicas em comparação com o mesmo material massivo. Como consequência disto, no nanomaterial serão observadas novas propriedades, o que teve como consequência um crescimento exponencial na área de aplicações catalíticas e desenvolvimento de novas tecnologias, principalmente quando os nanomateriais apresentam algum tipo de controle na sua estrutura geométrica. Na década passada, os nanomateriais revolucionaram as aplicações no campo da nanotecnologia pelas propriedades plasmônicas [3], catalíticas [4], de detecção [5], eletrônicas [6], no armazenamento e conversão de energia [7], na medicina [8], cosméticos [9], como metal ligante empregado na síntese de compostos orgânicos,

posteriormente caracterizado mediante espalhamento Raman (SERS) [10]–[12], entre os mais citados na literatura.

Não obstante, a faixa de tamanho hoje é discutida pelos pesquisadores que propõem que o limite deve estar diretamente relacionado com a mudança das propriedades que apresenta o material com relação ao mássico e não pelo critério de tamanho simplesmente. É preciso estabelecer parâmetros a discutir quando se fala de nanopartículas e as propriedades destas.

As nanopartículas quando se agrupam geram uma perturbação nos níveis de energia, que tem como resultado a formação de bandas de energia. Esta diferencia de energia entre os estados vizinhos será $E/2N$ (E é a largura da banda de energia e N é o número de átomos). Pequenos tamanhos de nanopartículas será equivalente a grandes valores de área superficial; assim, o crescimento das nanopartículas é conhecido como a sequência dos “números mágicos”, como é observado na Figura 1 [13], em função à quantidade de átomos que vão se agrupando

Figura 1 Esquema ilustrativo da agrupação das nanopartícula metálicas.
Imagem adaptada de J. Wilcoxon *et al.* [13].

As propriedades das nanopartículas metálicas (NPs-M) são dependentes de parâmetros físico-químicos, tais como composição (mono composta, bi ou polimetálica e distribuição espacial de diferentes elementos), tamanho (efeito de confinamento quântico, assim como o efeito dos cantos, arestas e faces), forma geométrica (facetas ou arranjos de átomos na superfície) e estrutura (côncavas, ocas, porosas, solidas) [14]–[17]. Assim elaborar estratégias para controlar o formato das nanopartículas pode ajudar a ajustar o desempenho catalítico e manipular as reações catalíticas. No trabalho de Mingshang Jin *et al.* [18], mediante uma reação de eletrooxidação de ácido fórmico utilizando nanopartículas de Pd com diferentes formatos estruturais, foi possível comparar as respostas catalíticas em função às diferentes estruturas sintetizadas como é apresentado na Figura 2. As nanopartículas de Pd foram sintetizadas com faces cristalográficas de tipo (100) referente à estrutura cúbica, outras com face (111) representada pelos octaedros e por último, com nanopartículas que possuem uma mistura de ambas faces. Assim com a mudança das estruturas, não só acabou mudando a densidade de corrente gerada pela reação redox entre ácido oleico e Pd, mas também houve um deslocamento do pico faradaico onde acontece a reação de oxidação do ácido fórmico. Embora que a densidade de corrente gerada fosse maior para as estruturas cúbicas, o pico do potencial é observado numa região mais positiva que para as estruturas octaédricas; entretanto, os octaedros apresentaram uma densidade de corrente menor que os cubos. As faces cristalográficas apresentam energias superficiais que dependerá da orientação dos átomos na superfície. Segundo o reportado na literatura os nanocristais metálicos de face (100) interagem mais eficientemente com a molécula de ácido fórmico, em relação com as outras faces, e como resultados de aquilo uma maior atividade catalítica é observada.

Figura 2 Densidade de corrente máxima gerada na reação de eletrooxidação do ácido fórmico, na presença de nanopartículas de Pd com diferentes formatos, e o potencial onde acontece a reação. A parte verde representa a face (100) e de cor amarela representa a face (111).

1.2. Princípio da síntese de nanopartículas com formas controladas.

Os primeiros registros de síntese de nanopartículas em fase aquosa foram registradas no ano 1850, por Michael Faraday [19], quem sintetizou nanopartículas de ouro a partir de cloreto de ouro e fosfatos conseguindo uma solução coloidal de cor vermelha contendo as nanopartículas dispersas. Não obstante, em 150 anos foram desenvolvidas metodologias e estratégias de síntese para gerar uma maior variedade de coloides metálicos. Contudo, a grande maioria das amostras sofriam problemas de polidispersidade de tamanho, forma e limitações morfológicas. Só nas últimas duas décadas, as metodologias de síntese em fase aquosa se aperfeiçoaram, chegando a desenvolver estratégias fáceis e rápidas para obtenção de nanocristais de metais, com formato de alta qualidade, e reproduzível para pesquisas futuras.

No começo do ano 2000 houve um crescimento exponencial de trabalhos com síntese de nanopartículas de estruturas controladas; na Tabela 1 [20] são apresentados alguns dos

formatos onde existe um controle de forma e um estudo bem compreendido do protocolo de síntese que provaram ser reprodutíveis e controlados.

A síntese orgânica possui praticamente um número infinito de mecanismos que geram infinitas probabilidade de síntese de moléculas, com estruturas e funções complexas (por exemplo, corantes fluorescentes ou fármacos). Curiosamente, as reações químicas envolvidas em síntese de nanopartículas metálicas parecem ser muito simples e a maioria delas podem até ser encontradas na literatura, só que os mecanismos de nucleação e crescimento por trás delas são realmente mais complexos do que pode-se imaginar inicialmente.

Tabela 1 Resumo das diferentes formas sintetizadas para vários tipos de nanocristais de metal

Estrutura	Forma	Desenho esquemático	Metais
Cristal único	Cubo perfeito ou truncado		Pd, Ag, Au, Pt, Cu, Rh, Bi, Fe
	Octaedro perfeito ou truncado		Pd, Ag, Au, Pt,
	Tetraedro perfeito ou truncado		Ag, Au, Pt, Rh
	Barra retangular		Pd, Ag, Pt,
	Vara octogonal		Pd, Au, Pt, Fe, Co, Ni
	Fio retangular ou octogonal		Pd, In, Sn, Sb, Fe, Co
Contorno de macla "singly twinned"	Bipiramide direita		Pd, Ag
	Vara		Ag
Multiplex contornos de macla "multiply twinned"	Decaedro		Pd, Ag, Au

1.3. Mecanismos de formação de nanopartículas metálicas.

Durante anos, os processos de nucleação e crescimento de nanopartículas são explicados pelos modelos de nucleação de LaMer [21], [22], seguido pelo envelhecimento de Ostwald [23], que descrevem as mudanças de tamanho da partícula. Inicialmente, o crescimento de nanopartículas foi descrito por Howard Reiss [24], que posteriormente com um modelo aceito sendo desenvolvido por *Lifshitz-Slyozov-Wagner* (Teoria LSW) foi descrito com maior clareza. Assim, foi considerada como a única teoria de nucleação até que *Watzky e Finke* [25] formularam uma constante de nucleação lenta seguida pela descrição do crescimento autocatalítico. A elucidação destes mecanismos foram possíveis, mediante medições *in situ*, com ferramentas como a espectroscopia UV-visível; técnica muito utilizada para determinar o tamanho das nanopartículas em sistemas nanoparticulados [26]–[31]. Recentes estudos utilizando espalhamento de raios X de baixo ângulo (SAXS) e microscopia eletrônica de transmissão (TEM), providenciaram informação valiosa para entender os processos de crescimento das nanopartículas em solução [32].

1.3.1. Nucleação Clássica.

A nucleação é um processo através do qual núcleos (sementes) atuam como modelo no crescimento de cristais. A nucleação primária se conhece como o processo de nucleação sem a presença de um outro cristal que atue como modelo cristalino, segundo o definido por Mullin [33]; assim, a nucleação homogênea ocorre quando os núcleos formam estruturas uniformes ao longo da face inicial, enquanto que, a nucleação heterogênea forma estruturas irregulares que mudam ao longo da face inicial. O processo de formação de núcleos homogêneos pode ser abordado mediante um enfoque termodinâmico [34]–[37] onde a energia livre total de uma nanopartícula está definida como a somatória da energia livre da superfície da nanopartícula e a energia do bulk. Para uma esfera de raio r , a energia superficial γ e a energia livre do cristal bulk ΔG_v , podem ser combinadas na equação 1.

$$\Delta G = 4\pi r^2 \gamma + \frac{4}{3} \pi r^3 \Delta G_v \quad (1)$$

A energia livre do cristal ΔG_v , em si mesmo, dependerá da temperatura T , a constante de Boltzmann k_B , a supersaturação da solução S , e o volume molar v . ΔG_v está descrito na equação 2.

$$\Delta G_v = \frac{-k_B \ln(S)}{v} \quad (2)$$

Devido a que a energia livre de superfície da nanopartícula sempre assume valores positivos, assim como a energia livre do cristal assumirá valores negativos, é possível de encontrar o valor máximo de energia livre que um núcleo poderá atravessar para formar um núcleo estável. Diferenciando ΔG com relação ao r e definindo-o para zero, $d\Delta G/dr = 0$, chega-se aos valores de energia de livre crítica e o raio crítico, descrito na equação 3 e 4.

$$\Delta G_{crit} = \frac{4}{3} \pi \gamma r_{crit}^2 = \Delta G_{crit}^{homo} \quad (3)$$

$$r_{crit} = \frac{-2\gamma}{\Delta G_v} = \frac{2\gamma v}{k_B T \ln S} \quad (4)$$

O raio crítico corresponde ao máximo de tamanho que uma nanopartícula poderá subsistir em solução sem ser redissolvida. O mesmo princípio é aplicado para nanopartículas onde uma energia livre crítica é necessária para obter nanopartículas em solução. A explicação com relação à energia livre em solução está descrita no gráfico da Figura 3 [38].

Figura 3 Diagrama de energia livre para nucleação e existência de um "núcleo crítico".

Figura adaptada do review de Nguyen T. K. Thanh *et al.* [38].

1.3.2. Crescimento clássico.

Chamaremos monômero aquela unidade de átomo ou oxido produto da reação redox a partir de um precursor. Assim, o crescimento das nanopartículas é dependente de dois mecanismos: A reação da superfície e a difusão do monômero em direção à superfície [39]. O modelo de crescimento baseado na primeira lei de difusão de Fick, como é observado na equação 5, pode ser aplicada, sendo que r , J , D e C são fatores representativos ao raio da partícula, o fluxo das unidades monoméricas que são direcionadas no sentido à esfera planar com um raio x , o coeficiente de difusão e concentração para a distância x , representado na Figura 4.

$$J = 4\pi x^2 D \frac{dC}{dx} \quad (5)$$

A primeira lei de Fick pode ser reescrita, como é indicada na equação 6, para as nanopartículas em solução, onde δ é a distância entre a superfície da partícula até a

concentração do bulk com o monómero em solução, C_b corresponderá à concentração do monómero no bulk, C_i é a concentração do monómero na interface solido/ líquido, e C_r corresponde à solubilidade da partícula, assim como é representado na Figura 4 [34].

$$J = \frac{4\pi Dr (r + \delta)}{\delta} (C_b - C_i) \quad (6)$$

Figura 4 Esquema ilustrativo da estrutura da camada de difusão perto da superfície da partícula e o diagrama representativo da concentração do monômero em função da distância x . Figura adaptada do trabalho de Soon Gu Kwon [34]

1.3.3. Mecanismo de LaMer.

O primeiro mecanismo foi o mecanismo de LaMer [22], onde separa os conceitos de nucleação e crescimento em duas partes. LaMer estudou a síntese de sólidos de enxofre na decomposição do tiosulfato de sódio, considerando duas etapas: a primeira delas é que a formação de enxofre para tiosulfato e uma segunda etapa é a formação do enxofre em solução. O processo de nucleação e crescimento através do mecanismo de LaMer foi possível de descrever em 3 etapas, as quais correspondem à (I) um rápido incremento na concentração de monómero livre na solução, seguido pela etapa onde (II) o monómero experimenta uma “explosão de nucleação”, isto quer dizer que a concentração de monómero livre em solução

diminui. A velocidade é descrita como “efetivamente rápida”, que posteriormente é frenada pela diminuição da concentração de monómeros e solução, onde finalmente segue a (III) crescimento produzido pela nucleação, promovido pelo controle de difusão do monômero através da solução. Estas três etapas são descritas na Figura 5 [40], onde a concentração dos monômeros está em função do tempo.

Figura 5 Diagrama de LaMer. Sobre o crescimento das nanopartículas a partir de monómeros. Figura adaptada do trabalho de Sugimoto *et al.* [40].

1.1.1. Envelhecimento de Ostwald.

O envelhecimento de Ostwald foi descrito em 1900 [23]. O mecanismo de crescimento é fundamentalmente focado nas mudanças na solubilidade das nanopartículas, influenciando assim o tamanho das mesmas, com base ao descrito na relação de Gibbs-Thomson, como é observado na equação 7.

$$C_r = C_b \exp\left(\frac{2\gamma v}{rk_B T}\right) \quad (7)$$

Onde C_r corresponde à solubilidade da partícula, o C_b representa a concentração do bulk dos monômeros dentro da solução, r que corresponde ao rádio da partícula, v ao volume

molar do cristal bulk e γ , k_B e T , são representativos de energia superficial, a constante de Boltzman e temperatura do sistema, respectivamente.

Como consequência de um alto valor da energia superficial das pequenas partículas na solução, estas começam a ser redissolvidas permitindo que as partículas de maior tamanho possam aumentar seu tamanho.

1.4. Nanopartículas de face cristalográfica controlada.

Além da forma das nanopartículas (NPs), a condição de superfície (energia de superfície e estrutura eletrônica) determinaram as propriedades físicas e químicas [41] que os NPs apresentarão. Cabe destacar que as faces cristalográficas possuem átomos com orientações espaciais diferentes, mesmo que sejam procedentes do mesmo tipo de material [42]–[44].

A energia superficial (γ) pode ser definida como a energia necessária para criar uma área unitária na nova superfície, ou também como a energia livre por unidade de área numa face cristalográfica, como é descrito na equação 8

$$\gamma = \frac{1}{2} N_b \varepsilon \rho \quad (8)$$

O N_b é o número de ligações que são necessárias para gerar a nova superfície, ε é a força de ligação e ρ é a densidade da superfície atômica. Para uma estrutura de base centrada, que geralmente são empregados átomos de Ag, Au, Pd, Pt, Cu, com uma constante de rede a , a energia superficial para cristalografia de baixo índice, que geralmente envolvem nanocristais de metais nobres, a energia superficial pode ser estimada como $\gamma_{100} = 4(\varepsilon/a^2)$, $\gamma_{110} = 4.24(\varepsilon/a^2)$, e $\gamma_{111} = 3.36(\varepsilon/a^2)$, resultando que os valores serão $\gamma_{111} < \gamma_{100} < \gamma_{110}$. Na última década, com o entendimento dos mecanismos de formação e otimizando os processos de sínteses, foram possíveis também a obtenção de NPs de óxidos metálicos com estruturas bem definida [45]–[48].

Não obstante, para atingir o máximo potencial catalítico na síntese controlada, os nanomateriais devem cumprir vários requisitos que incluem monodispersidade em termos de tamanho, forma, estrutura e composição. Portanto, entender os mecanismos de crescimento das nanopartículas metálica é necessário para desenvolver estratégias de síntese e obter o maior dos desempenhos catalíticos em sistemas nanoestruturados [49].

As facetas de alto índice possuem bordas atômicas de alta densidade, com uma variedade de cantos e abundantes sítios ativos insaturados, que são promissórias para catálise e aplicações, estas muitas vezes instáveis e dificilmente obtidas por métodos químicos tradicionais [50]–[52]. Assim, os materiais catalíticos e de sensoriamento são focados principalmente em NPs de baixo índice, ou seja aqueles que apresentam faces do tipo (100), (111) e (110) [53]–[56].

Uns dos tantos óxidos que chamam a atenção pelo baixo custo, abundância e não toxicidade são aqueles nanomateriais de óxido cuproso (Cu_2O), os quais possuem propriedades óticas e eletroquímicas particulares [44], [57]–[61] e que devido à facilidade de sintetizar morfologias bem definidas, é amplamente utilizado. As NPs- Cu_2O são aplicados em reações de catálises (oxidação de gás) [42], [43], [62], redução de CO_2 [63], [64], organocatálises [53], [65], [66], eletrocatalises [67]–[69] e fotocatalises [70]–[72], também na detecção de gases [73], [74], detectores de íons [75], como adsorventes [76], ação bactericida [77], [78], processos relacionado à energia (*water splitting*) [79]–[81], conversão de energia solar [82] e baterias de íon Lítio [83].

Nas sínteses de NPs- Cu_2O , é possível de observar estruturas de Cu_2O sintetizadas como nanofios [84] ou nanobastões [85], nanoesferas [86], estruturas ocas [61], superestruturas auto-montadas e poliedros de Cu_2O [87] fechados por planos de alto índice. A preparação de estruturas com baixo índice são muito mais fáceis de sintetizar em grande escala. São destacadas rotas sintéticas de estruturas de NCs de Cu_2O bem definidas, como cristais de dodecaédrico

cúbico, octaedros e rombos (os três cristais de Cu_2O de baixo índice {100}, {111} e {110} respectivamente) onde cada uma destas estruturas apresentam propriedades diferentes com relação às faces mais expostas.

1.5. Princípios básicos do crescimento para NCs- Cu_2O .

O Cu_2O é um semicondutor que possui uma estrutura cúbica [56], com largura de banda de 2.1 eV [88]. Suas propriedades eletrônicas estão controladas por um nível acceptor, onde a energia de valência $E_v + 0.4 \text{ eV}$ está acima da banda de valência, e os dois níveis doadores, a energia de condução $E_c = 1.1 \text{ eV}$ e $E_c = 1.3 \text{ eV}$ [89]. O Cu_2O é representado como um tetraedro com um átomo de Cu perto de cada átomo de O sendo que cada átomo de Cu possui dois átomos vizinhos de O, como é observado na Figura 6a [90]. As faces cristalográficas {100}, {111} e {110} que são consideradas de baixo índice e a energia de superfície estão rigorosamente relacionadas com a densidade de coordenação dos átomos de Cu mais expostos na superfície [91]. A face cristalográfica {100} (Figura 6b) contém os átomos de O como átomos terminais, o que faz com que as estruturas deste tipo apresentem uma eletroneutralidade na sua superfície. Os átomos de Cu na face {111}, tem sítios de coordenação insaturados. Para cada dois átomos de Cu, é observado que tem uma ligação exposta perpendicular como é observado na Figura 6c, destacado com cor rosa. Isto faz que a face {111} apresente uma carga superficial positiva. Similar situação acontece com a face cristalográfica {110} que possui a mesma distribuição dos átomos de Cu expostos, como é observado na Figura 6d, só que a quantidade de átomos de Cu expostos é 1.5 vezes maior por área de superfície que da face cristalográfica {111} [91]. Assim, a face {110} apresenta maior energia de superfície que a face {111}, é por tanto que se comparamos por energia de superfície a ordem seria o seguinte: $\gamma_{\{100\}} < \gamma_{\{111\}} < \gamma_{\{110\}}$.

Figura 6 Ilustração da (a) célula unitária do óxido cuproso (Cu_2O), e (b-d) a distribuição cristalográfica das faces (100), (111) e (110), respectivamente. As esferas de cor rosa e vermelha representam os átomos de Cu e O, respectivamente.

Figura adaptada do trabalho de Yang Shang [90].

Os NCs Cu_2O de faces cristalográficas bem limpas e definidas, foram sintetizadas através de síntese em solução (processos hidrotérmico e solvotérmico) [44], [82], [92], isto porque esta rota de sínteses apresenta facetas bem definidas, devido ser mais fácil controlar o crescimento dos cristais [20], [93].

A construção de Wulff, é um método que determina a morfologia de crescimento dos cristais baseados nos princípios de mínima energia de superfície, a qual definirá a face cristalográfica que crescerá com maior rapidez [94]. Baseado no teorema de Gibbs-Wulff, as faces com alta energia de superfície sempre crescem com uma velocidade maior e finalmente diminuem ou acabam sumindo, enquanto os cristais que possuem baixa energia superficial crescem lentamente e são preservados até a estrutura final [95]. Não obstante, a estabilização das superfícies dependerá dos aditivos orgânicos ou inorgânicos (moléculas ou íons) que atuam como agente de cobertura (AC) em volta da nanopartículas, onde a função deles é de diminuir a energia superficial e retardar o crescimento do cristal para determinadas faces, assim como é observado na Figura 7. Os AC tem a tendência de se absorver nas superfícies de alta energia, que como consequência de aquilo é favorecido o crescimento de algumas faces cristalográficas [96].

Figura 7 Esquema ilustrativo do controle das faces cristalográficas para solventes ou íons.

Figura adaptado do trabalho de Zhen Zhang *et al.* [95]

1.6. Seletividade dos agentes de cobertura (AC) nas faces cristalográficas.

Em pesquisas mais recentes, os AC tem um papel importante no controle da forma dos NPs [97]. Destaca-se o trabalho de Dong-Feng Zhang [98] onde NCs-Cu₂O com faces de baixo índice foram sintetizadas utilizando polivinilpirrolidona (PVP) observando-se uma absorção seletiva na face {111}; também acompanhando a transformação da nanopartícula desde uma face cristalográfica {100} até {111}, assim como é observado na Figura 8. A cargas negativas procedentes do grupo -C=O da molécula de PVP (Figura 8b), interagem fortemente com as cargas positivas do Cu, são encontradas numa maior quantidade na superfície com face {111}, estabilizando assim a formação da estrutura cristalina octaédrica. Neste caso, é possível controlar o crescimento do NCs-Cu₂O adicionando maior quantidade de PVP, como é observado na Figura 8c. O crescimento da face cristalográfica {110} não é observado se é utilizado o PVP como AC. Isto ocorre devido à forte adsorção do PVP na superfície {111} impedindo o crescimento da fase {110}.

Figura 8 (a) MEV dos NCs de Cu₂O com diferentes valores de R (R representa a velocidade relativa de crescimento entre as faces cristalográfica (100) sobre a (111)) e suas correspondentes representações em 3D. A barra de medida = 300 nm. b) formula molecular do PVP. (c) PVP adsorvido durante o crescimento dos NCs-Cu₂O. Imagem adaptada do trabalho de Dong-Feng Zhang *et al.* [97].

Outro trabalho que cabe destacar foi feito por M. H. Huang *et al* [91] onde foi utilizado dodecildisulfato de sódio (SDS) como AC, e hidroxilamina ($\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$) como agente redutor, sendo capaz de obter NCs- Cu_2O com estruturas bem definidas como é observado na Figura 9. A adição de $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ tem duas funções na síntese, sendo a primeira delas a redução do $\text{Cu}(\text{OH})_2$ para Cu_2O e a segunda o controle do pH. Quando a concentração de $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ é aumentada, gradualmente o pH em solução começa a diminuir devido à liberação do HCl proveniente da $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$, o que retardará a velocidade de formação de Cu_2O . A velocidade de crescimento dos cubos de Cu_2O é de aproximadamente de 1 min, embora que os octaedros de Cu_2O , demoram por volta de 60 min. Isto sugere que a uma velocidade de crescimento menor contribui à formação de estruturas octaédricas.

Figura 9 Imagens MEV correspondente ilustração do modelo geométrico com a evolução de forma em função à adição de $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$. Figura adaptada do trabalho de W. Huang *et al.* [91]

1.7. Detecção eletroquímica com NPs-Cu₂O como material eletroativo.

Como material eletroativo, o Cu₂O é considerado uns dos materiais com maior potencial para ser empregado na detecção de espécies biológicas [99], devido a sua facilidade de síntese. É possível encontrar trabalhos tais como o de Mei Long *et al.* [100], onde inicialmente foram sintetizados nanotubos de óxido de titânio (TNT), para posteriormente adicionar NPs-Cu₂O, como o intuito de criar um sensor não enzimático para detecção de glicose. Na Figura 10, é observado a formação de um sistema de dois óxidos TNT/ Cu₂O, onde ambos atuam como aceptores de elétrons em solução alcalina. A Figura 10 a-c, descreve o mecanismo de oxidação da glicose proposto, onde (Figura 10a) a glicose em solução fortemente alcalina pode ser transformada num composto enediol. Esta reação é um processo lento que considera a transferência iônica do hidreto. Posteriormente, na Figura 10b, a estrutura enediol reage com os íons cuprosos para formar um complexo intermediário chamado de complexo enediólico, que acabará sendo posteriormente oxidado em potenciais cada vez mais positivos. Este complexo de Cu acabará oxidado pela força do campo elétrico, até chegar a Cu (III) onde é liberado do complexo produto da redução, gerando gluconato em solução. O ácido fórmico gerado pela reação é obtido mediante a clivagem das ligações C₁ – C₂, do ácido glucónico na solução alcalina (Figura 10c). Para este caso, os TNT contribuíram na imobilização das NPs-Cu₂O para que estas possam realizar a eletrocatalise em solução. Como foi descrito neste trabalho, o Cu tem uma alta participação na eletrocatalise de glicose. Neste mesmo trabalho, foi testado o sistema na presença de espécies biológicas as quais estão maiormente presentes como interferentes na detecção de glicose, tais como Frutosa, Ácido Ascórbico e Ácido Úrico.

Figura 10 Esquema ilustrativo da preparação do eletrodo de $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TiO}_2$ e o mecanismo de reação da glicose com o eletrodo de $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TiO}_2$. Figura adaptada do trabalho de Mei long *et al.* [100]

O óxido de cobre é também utilizado como material eletroativo misturado com outros materiais que aumentam o seu desempenho eletrocatalítico. Uns dos trabalhos a destacar foi feito por Baigin Yuan *et al.* [101], onde com o intuito de preparar um eletrodo não enzimático, misturaram Cu_2O com oxido de níquel (NiO_x) e oxido de grafeno (GO), através de eletrodeposições sucessivas sobre um eletrodo de carbono vítreo (GC). Este sistema foi montado mediante de *layer by layer*, assim as estruturas que foram sintetizadas são as de tipo esféricas e octaédricas de Cu_2O . O eletrodo modificado consegue oxidar a glicose e a glutatião reduzida (GSH, tripeptído composto de glutamato, cisteína e glicina) em solução. O eletrodo reduzido apresenta a contribuição, tanto das nanopartículas de NiO_x e Cu_2O , assim como do GO, tendo como resultado uma alta atividade eletrocatalítica para ser utilizado como eletrodo não enzimático. O eletrodo que possuía as nanopartículas de Cu_2O , apresentou um maior

desempenho eletrocatalítico. Segundo os autores deste trabalho, atribuíram o efeito à maior área superficial, que os octaedros possuem, portanto, uma maior corrente gerada para a detecção destas espécies biológicas, porém, este trabalho não explica claramente a razão desta diferença eletrocatalítica.

Com as vantagens que o Cu_2O fornece, hoje na literatura é possível de encontrar um alto número de trabalhos, onde com o controle de tamanho e formas é possível sintetizar estruturas bem definidas as quais melhoram o desempenho eletrocatalítico para detecção de glicose. O trabalho feito por Rizwan Khan et al [102], propõe uma síntese de NPs- Cu_2O , em forma de *Shuriken* (arma arremesso de origem japonês, que conta de 4 pontas), com o objetivo de detectar glicose (Figura 11a). As nanopartículas foram sintetizadas em solução aquosa e posteriormente, depositadas sobre um eletrodo de silício e prata como se observa na Figura 11b. As NPs- Cu_2O *shuriken*, reagem com a glicose gerando ácido glucónico e íons H^+ . Rizwan Khan et al. reportam que com esta modificação obtiveram resultados muito prometedores do ponto de vista analítico, levando em consideração os altos valores de sensibilidade ($0.933 \text{ mA mM}^{-1} \text{ cm}^{-2}$), baixo limite de detecção ($0.035 \text{ }\mu\text{M}$) e ampla faixa linear ($0.01 \text{ }\mu\text{M}$ até 11.0 mM), assim como também uma seletividade considerável na presença de interferentes comuns no sangue humano. Porém, estes trabalhos não conseguem um controle de massa aplicada na superfície dos eletrodos nem do inerente aumento de área superficial, colocando em dúvidas se o alto desempenho é dependente do material ou da quantidade depositada e/ou da superfície do eletrodo, assim mesmo não são descritos os motivos da seletividade destes materiais na presença dos interferentes, abrindo uma brecha importante para analisar, com relação ao comportamento deste tipo de material.

Figura 11 Esquema ilustrativo da célula eletroquímica para a detecção (a), estrutura do sensor (b) e imagem MEV das NPs-Cu₂O Shuriken. Imagem adaptada do trabalho de Rizwan Khan *et al.* [102]

Pelas propriedades eletrocatalíticas que o Cu₂O apresenta na detecção de glicose, foi que surgiram trabalhos que forma capazes de combinar enzimas e nanopartículas. No trabalho de Zhen-Zhen Ma *et al* [103] foi possível mediante um eletrodo de carbono vítreo, misturar a glicose oxidase (GOx), imobilizada com nafion, para posteriormente adicionar NPs-Cu₂O com um formato cúbico de aproximadamente 150 nm, criando um sistema misto e obtendo limites de detecções baixos, alta seletividade na presença de espécies biológica tais como frutuosa, ácido ascórbico e úrico, assim como também, faixas lineares extensas e ótimas para ser aplicada como sensor de glicose; porém neste trabalho, não é detalhado o motivo da alta atividade catalítica,

assim como da seletividade. Sabendo que assim como a enzima e as NPs-Cu₂O, fornecem propriedades catalíticas únicas, ainda não é esclarecido que contribuição apresenta cada um dos sistemas.

O trabalho de José T.C. Barragan [104] propõe um sistema de um detector amperométrico de Cu|CuO nanoestruturados para carboidratos para cromatografia de troca iônica (*High-Performance Anion Exchange Chromatography*). No trabalho são detectados carboidratos diferenciadamente, com rápida resposta, utilizando um eletrodo de Cu|CuO nanoparticulado. O estudo foi comparado com um eletrodo de Ouro (Au) comumente utilizado na detecção de Glicose, Frutose, Sacarose e Maltose e cobre comercial. O aumento de sinal está diretamente relacionado com o aumento da sensibilidade que é possível obter com a maior distribuição de área efetiva sobre a superfície do eletrodo. Isto é evidente comparando as curvas analíticas do Cu e Cu|CuO, onde o aumento da corrente é de quase 300 %. Porém o trabalho apresentado, não apresenta um controle de área e de geometrias, assim como um estudo que especifique quais são as áreas eletroativas do material, por tanto, a resposta favorável do sensor é unicamente atribuída ao aumento de sítios onde a espécie química estaria acontecendo. Os resultados deste trabalho são prometedores, já que, conseguiram detectar as espécies biológicas de interesse, com um material fácil de trabalhar, e de baixo custo, com um desempenho semelhante e comparável de um eletrodo de ouro, que comercialmente possui um custo mais elevado.

Um dos trabalhos mais recentes, onde foram utilizadas NPs-Cu₂O de estrutura controlada foi apresentado por Linli Tang *et al.* [105]. Foram sintetizadas estruturas cúbicas e octaédricas, com um tamanho aproximado de 1 µm, com predomínio das faces (100) e (111), para as estruturas cúbica e octaédricas, respectivamente. Neste trabalho foi utilizado um eletrodo de carbono vítreo (GCE) para a deposição das nanopartículas mediante *casting* e imobilizadas com Nafion. Testadas num potencial de +0.65 V, foi observado que a corrente eletrocatalítica gerada pela oxidação da glicose, era maior para as estruturas octaédricas que

para as cúbricas. Além disso, para ambas nanopartículas a seletividade foi categórica, com ausência de resposta eletrocatalítica por parte do cloreto de sódio (NaCl), ácido ascórbico e ácido úrico. Porém, existem neste trabalho alguns pontos sobre o comportamento das NPs-Cu₂O que não estão completamente esclarecidos, sendo um deles a normalização das correntes pela massa de nanopartículas depositadas e a área superficial. Também não são respondidos questionamentos referentes ao porquê desta dependência achada para as diferentes faces. Assim, vários pontos são ainda obscuros e devem ser elucidados.

1.8. Mecanismo de oxidação da glicose na superfície dos óxidos.

Com o propósito de entender o que aconteceria com as nanopartículas na detecção de espécies biológicas, a eletroquímica demonstra ser a técnica mais prática e utilizada, isto devido à rápida resposta que fornece. A detecção de glicose é feita por meio de sensores eletroquímicos, sendo possível encontrar sensores enzimáticos e/ou não enzimáticos. Os sensores enzimáticos possuem um centro ativo, onde ocorre a oxidação de glicose, promovendo assim a detecção de glicose de forma seletiva, porém fatores tais como a concentração de íons na solução, a instabilidade com o tempo, e a temperatura, acabam limitando a aplicação desse sistema [106]. Uma alternativa, é o emprego de eletrodos não enzimáticos, os quais fornecem alternativas para a detecção de glicose, mediante o processo de quimisorção na superfície do eletrodo. Existem dois modelos propostos que tentam explicar o que acontece na superfície do eletrodo para a oxidação da glicose [107]–[109]. O primeiro modelo foi proposto por Pletcher [110] iniciando com a adsorção da glicose na superfície do eletrodo. A molécula de glicose faz um enlace com a superfície eletroativa permitindo a eletrocatalise desta, ao mesmo tempo o hidrogênio do carbono hemiacetal é removido, como o observado na Figura 12 [110]. Uma vez extraído, o hidrogênio ficaria ligado à superfície do eletrodo, adjacente ao sítio onde fica ligado o carbono hemiacetal. A mudança no estado de oxidação vem a partir da interação de elétrons

entre a superfície do eletrodo e o carbono hemiacetal, e como resultado tem-se a dessorção da molécula de glicose já oxidada.

Figura 12 Esquema ilustrativo do mecanismo teórico da adsorção do carbono hemiacetal com a superfície do eletrodo. Figura adaptado do trabalho de Derek Pletcher *et al.* [101]

O segundo modelo, é conhecido como “*Incipient Hydrous Oxide Adatom Mediator*” (IHOAM) proposto por Burke [111], [112]. Ele está baseado na detecção dos sítios ativos da superfície do eletrodo. Os átomos da superfície mais exposta à superfície são os que participam do processo de oxidação da glicose em solução. Na Figura 13 [113], é observado o esquema da reação. A reação semelhantemente ao modelo anterior explicado, acontecerá no carbono hemiacetal, porém, neste modelo a reação com o grupo OH_{ads}, até formar a glucolactona (espécie oxidada).

Figura 13 Esquema ilustrativo do modelo IHOAM proposto por Burke. M^* metal redutor que está adsorvido na superfície do eletrodo e $M[OH]_{ads}$ é o radical hidroxila adsorvido. O esquema explica os processos de oxido e redução, que são catalisados pelo material eletroativo na superfície. Figura adaptada do trabalho de Zhuoqing Lin *et al.* [109]

As enzimas GOx (glucose oxidase) e GDH (glutamate dehydrogenase) são anómeros que respondem especificamente para a detecção do β -G a pH 7.2, representativo ao pH sanguíneo. A mutarrotação, que converte entre as formas α e β , se produz constantemente até conseguir o equilíbrio termodinâmico. Em água a pH 6.8 o equilíbrio se consegue após de duas horas a temperatura ambiente (ca. 24 °C) [114], e no sangue humano foi observado que o comportamento é similar ao da glicose em água [115]. A mutarrotação segue uma cinética de primeira ordem [116], e a taxa de conversão incrementa com a temperatura, porém o processo cineticamente é muito lento, mesmo a temperaturas de 45 °C, onde a relação de α e β apenas muda para relação 40:60 após o equilíbrio. Como a captação celular de β -G no sangue para uso em glicólises, o equilíbrio é mantido para elas conseguirem fazer a mutarrotação [117], as enzimas liberadas pelo fígado e rins que aceleram a conversão de α para β glicose. Como tal, as alterações na temperatura quando se efetua a análises in vitro de sangue não é uma preocupação. A taxa de mutarrotação é catalisada por ácido-base porém com solução alcalina é

observado que favorecem o β -G numa proporção de 20:80 dos anómeros [118]. Sendo assim, o pH de uma solução é muito importante quando se realizam testes de glicose que são para representar a concentração da glicose total no sangue com relação fisiológica entre α e β que pode mudar significativamente.

1.9. Teoria de electrocatálise não enzimática.

Os eletrocatalisadores não enzimáticos são numerosos, especialmente metais (Ex. Pt, Au) [119], óxidos metálicos semicondutores (Ex. $\text{Ni}(\text{OH})_2$, RuO_2 , CuO) [120], [121], ligação dupla metálica (Ex. PtPb, PtRu) [113], [122], complexos metálicos [123] e baseados em carbono (Ex. nanotubos ou diamante dopado com boro) [124]. Além dos últimos mencionados, todos os outros catalisadores dependem de um centro metálico de transição. O processo de electrocatálise é geralmente observado através da adsorção do analito à superfície do eletrodo, um processo que presumivelmente envolve os elétrons do orbital d do substrato metálico que lhe permite formar uma ligação adequada com o adsorvato [110]. Esta ligação é formada para não limitar a adsorção ou impedir a dessorção em qualquer fase. A força de ligação é independente da energia de adsorção de Gibbs. Alternativamente, uma alteração na resistência de ligação pode ser imposta por uma oxidação, o que pode alternar a interação adsorvato-metal e estimular a dessorção do produto.

A geometria do eletrodo é também altamente importante, como é evidente em numerosos estudos de cristal único de oxidação de glicose e outras moléculas orgânicas [125], [126]. Pletcher sugeriu que o processo catalítico pode ocorrer através de um passo concertado, isto é, o processo de abstração de hidrogénio que ocorre simultaneamente à adsorção das espécies orgânicas. Ou seja, o passo determinante da velocidade na maioria das experiências de electrooxidação de glicose é considerado a remoção do átomo de hidrogénio hemiacetalico (Figura 12) [127] e a quimisorção do analito que geralmente acontece se forma simultânea. Isto

significa que os sítios ativos metálicos seriam ocupados por um único adsorvato, segundo o ilustrado na Figura 14.

Portanto, na fabricação e caracterização de eletrocatalizadores devem ser considerados fatores eletrônicos e geométricos, de modo a explorar as melhoras cinéticas que oferece o trabalho com nanopartículas, com relação às vantagens cinéticas por parte dos sítios ativos onde será adsorvido o analito e um considerável aumento da área superficial.

Figura 14 Ilustração da adsorção concêntrica do adsorvato com a adsorção do hidrogênio hemiacetalico no sitio adjacente. Figura adaptado do trabalho de Derek Pletcher [101].

2. Objetivos.

Conforme o apresentado na parte introdutória, a síntese de nanopartículas abriu um número ilimitado de possibilidades no controle das propriedades catalíticas. Sendo assim, o objetivo inicial de nosso trabalho é a síntese de NPs-Cu₂O com geometrias, estrutura e face cristalográfica controladas. Logo depois, estudar as suas propriedades eletrocatalíticas sendo aplicadas como sensor não enzimático de glicose, na presença de diferentes espécies biológicas. Por fim, estudar se existe uma dependência de esta reação modelo com as fases cristalográficas e entender as razões da mesma em nível molecular.

3. Procedimento experimental.

Todos os reagentes foram manuseados conforme recebidos. As soluções aquosas foram preparadas com água ultrapura (Elga System UHQ, 18 MΩ cm). Durante os experimentos, foi utilizado um potenciostato/galvanostato PGSTAT30 dirigido pelo software NOVA versão 1.6.013.

3.1. Preparação dos eletrodos.

3.1.1. Limpeza dos eletrodos de carbono vítreo.

Os eletrodos de carbono vítreo apresentavam 3 mm de diâmetro e, antes de serem empregados nos experimentos eletroquímicos, foram polidos com alumina em uma politriz. Foram utilizadas, na sequência, suspensões com partículas de 1,00, 0,30 e 0,05 μm. Após o polimento, os eletrodos foram colocados em um banho de ultrassom por 5 min em acetona e por mais 5 min em água deionizada. Por fim, os eletrodos foram imersos em uma solução de H₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹ e passados por voltametria cíclica numa janela de -1,20 até +0.4 V vs Ag/AgCl/Cl⁻_{sat}, durante 20 ciclos. Esse tratamento foi utilizado para remover os contaminantes orgânicos e os resíduos do polimento. E finalmente foi utilizado gás nitrogênio para limpar a superfície do eletrodo, prévio ao depósito das NPs-Cu₂O.

3.1.2. Síntese de nanopartículas de Cu₂O.

Para a síntese das nanopartículas foram utilizadas duas estratégias de síntese diferentes.

3.1.2.1. Cubos.

A face cristalográfica predominante é {100} e é de baixa energia de superfície o crescimento desta face é regido pelo crescimento termodinâmico, então, a reação começa com 8.92 mL de água, a temperatura ambiente, mais 0.5 mL de solução de CuCl₂ 0.1 M, e 0.087 g de SDS, misturados lentamente mediante um agitador magnético. Posterior a dissolução do SDS, é adicionado 0.18 mL de NaOH 1.0 mol L⁻¹ o que produz uma coloração azul, que é gerado pela

formação de $\text{Cu}(\text{OH})_2$ em solução. Posteriormente, aos depois de 20 segundos de manter a agitação, é adicionado 0.20 mL de hidroxilamina ($\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$) 0.2 mol L^{-1} . Finalmente, é mantida a agitação por só uns 20 segundos mais e, posteriormente a solução se deixa sem agitar por 1 hora, aguardando a seguinte etapa de limpeza das nanopartículas.

3.1.2.2. Octaedros.

A face cristalográfica predominante é $\{111\}$ face cristalográfica que é maiormente favorecida quando é feita e mantida sob agitação. Inicialmente é adicionado 8.8 mL de água, mais 0.1 mL de solução de CuCl_2 0.1 mol L^{-1} , e 0.100 g de SDS misturados lentamente mediante um agitador magnético, para assim evitar a formação de espuma que desfavorece a síntese da estrutura. Posterior a dissolução do SDS, é aumentado a agitação, para posterior adição de 0.85 mL de hidroxilamina ($\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$) 0.2 mol L^{-1} . Após de 10 segundos de agitação são adicionados 0.25 mL de NaOH 1.0 mol L^{-1} . A reação é mantida sob agitação durante duas horas, para posterior processo de lavagem.

3.1.2.3. Esferas.

A estrutura esférica é uma mistura entre as faces cristalográfica (100) e (111), considerada na literatura como um cubo octaédrico policristalino, que para entendimento e diferenciação das outras estruturas, será chamado de esferas. A quantidade de água é de 8.40 mL, mais 0.5 mL de solução de CuCl_2 0.1 M , e 0.087 g de SDS, misturados lentamente mediante um agitador magnético. Posterior a dissolução do SDS, é adicionado 0.18 mL de NaOH 1.0 mol L^{-1} o que produz uma coloração azul, que é gerado pela formação de $\text{Cu}(\text{OH})_2$ em solução. Posteriormente, aos depois de 20 segundos de manter a agitação, é adicionado 0.20 mL de hidroxilamina ($\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$) 0.2 mol L^{-1} . Finalmente, é mantida a agitação por só uns 20 segundos mais e, posteriormente a solução se deixa sem agitar por 1 hora, aguardando a seguinte etapa de limpeza das nanopartículas.

3.1.3. Limpeza das nanopartículas.

Uma vez feita a síntese das nanopartículas, é necessário fazer uma limpeza do material para remover principalmente o surfactante presente na reação. Conforme a isto, as nanopartículas foram 5 vezes lavadas com solução EtOH/H₂O (50/50), as primeiras 3 lavagens foram de 10 mL de solução, e centrifugadas a 6000 rpm por 5 min cada vez. As ultimas duas vezes foi adicionado 6 mL de solução de lavagem, e centrifugada a 5000 rpm, por 5 min cada lavagem, garantindo assim a integridade estrutural das nanopartículas. Finalmente, foi removida toda solução de lavagem e as nanopartículas foram colocadas num forno a vácuo durante 8 horas para total secagem do material. Posteriormente foram levadas para análise.

3.1.4. Deposição das nanopartículas no eletrodo.

Posterior à limpeza das NPs-Cu₂O, como é observado. na Figura 15, se faz uma deposição por *casting* de 5 µL de concentração previamente normalizada de NPs -Cu₂O, das diferentes geometrias sintetizadas. A normalização foi feita mediante análise por absorção atômica realizadas no laboratório da Prof^a. Dr^a Liane Rossi, no instituto de química da USP. Finalmente os eletrodos foram levados para um forno a vácuo a 35 °C, durante 20 minutos.

Figura 15 (a) esquema de deposição mediante casting e posterior secagem das diferentes estruturas de NPs-Cu₂O. (b) eletrodo de carbono vítreo com as diferentes NPs-Cu₂O.

3.2. Técnicas de caracterização das nanopartículas.

3.2.1. Absorção Atômica (AA).

As amostras foram tratadas por digestão ácida com água regia (HCl:HNO₃, 3:1) durante duas horas, posteriormente foram levadas para análise por Absorção atômica (AA-6300 Shimadzu, *Atomic Absortion Spectrophotometer*). A análise foi realizada no laboratório da Prof^a. Dr^a. Liane Rossi, no instituto de química da USP.

3.2.2. Difração de raios X (DXR).

As análises foram realizadas na Central Analítica do IQ/USP com um equipamento *Rigaku diffractometer model Miniflex* usando-se uma fonte de radiação Cu K α (1.541 Å, 30 kV, 15 mA). O intervalo de ângulo theta (2 θ) foi de 30 a 70°, uma amostragem de 0.05°, e um passo de tempo de 4,0 s. As amostras foram previamente secadas a 40°C por 15 segundos e depositadas em uma placa de vidro.

3.2.3. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).

As amostras foram imobilizadas mediante *casting* numa placa de silício, adicionando 1 μ L de solução concentrada, posteriormente as amostras foram levadas ao microscópio eletrônico por emissão de campo (JEOL, modelo JSM-7401F).

3.2.4. Microscopia de Eletrônica de Transmissão de alta resolução (HRTEM).

As imagens foram obtidas mediante um microscópio Tecnai FEG G20 operado até 200 kV. As amostras foram depositadas por *casting* sobre um grid de cobre com carbono, e secados sob temperatura ambiente.

3.2.5. Voltametria Cíclica (CV).

Todas as voltametrias foram trabalhadas a uma velocidade de 10 mV s⁻¹, os primeiros experimentos tiveram uma janela de trabalho de - 1.3 até + 0.4 V. Posteriormente a janela de

trabalho foi de - 0,3 até + 0,6 V, a uma velocidade de 10 mV s⁻¹. Foram empregados eletrodos de carbono vítreo com filmes de NPs-Cu₂O imobilizadas de 3 mm de diâmetro. Foi utilizada uma chapa de platina e um eletrodo de Ag|AgCl|KCl_{sat} como contra eletrodo e eletrodo de referência, respectivamente.

3.2.6. Cronoamperometria.

Os cronoamperogramas foram realizadas com um Multipotenciostato/Galvanostato com módulos M101, a um potencial de 0.5 V por um período de 2500 segundos, quantificando os saltos de corrente em função à concentração de glicose.

3.2.7. Cronoamperometria de interferentes.

Os cronoamperogramas de interferentes foram obtidos mediante um Multipotenciostato/Galvanostato com módulos M101, aplicando um potencial de **0.5 V** por um período de 400 segundos. Os reagentes empregados foram Glicose 0.1 mM (Glu), Ácido Ascórbico 0.01 mM (A.A.), Ácido Úrico 0.01 mM (U.A.), nessa ordem de adição. Os eletrodos que compõem a célula eletroquímica são os mesmos descritos no ponto 3.2.6.

3.2.8. Espectroscopia por Infravermelho *In situ* com transformada de Fourier.

Um *Thermo-Nicolet 6700 FTIR spectrometer* (gain 8, 0.6329 de velocidade ótica, 4 cm⁻¹ de resolução, com uma acumulação de 283 espectros, com um tempo de 362 segundos por medida) acoplado com um Autolab potenciostato/Galvanostato (AUT85732) que foi usado para os experimentos espectro-eletroquímicos. Foi utilizada uma célula eletroquímica de camada fina, com uma janela de CaF₂ comprimento de caminho em torno de 0.072 cm (estimado para $b = n/(2\Delta\nu)$), onde b é o caminho ótico, n é o número de franjas e $\Delta\nu$ é o intervalo do número de onda. Um disco de ouro (5 mm de rádio) que foi utilizado como eletrodo de trabalho. Uma rede de platina e um eletrodo de Ag|AgCl (KCl_{sat}) foram utilizados como eletrodos de eletrodo auxiliar e de referência, respectivamente. O eletrodo de trabalho foi polido com alumina na

politriz, na sequência com partículas de 1.00, 0.30 e 0.05 μm , respectivamente, posteriormente foi feita uma limpeza eletroquímica mediante solução piranha (4:1 v/v H_2SO_4 : H_2O). A célula e o eletrodo auxiliar foram limpas com solução piranha durante 20 horas antes do experimento.

3.2.9. Metodologia teórica.

Cálculos computacionais baseados na teórica baseada na Teoria do Funcional da Densidade (DFT) foram realizados. O nível de teoria PBE+D3(BJ)/def2-SVP foi empregada ao longo deste trabalho [128], [129]. Todas as simulações teóricas foram realizadas usando o pacote de programa ORCA (versão 4.0.0.2). As faces superficiais estudadas foram representadas por aglomeramento de átomos (*clusters* de átomos) estequiométricos. Esses clusters são modelos compostos por um número finito de átomos e seu uso é um procedimento usual no estudo químico de processos em superfícies sólidas, porque permitem a descrição de propriedades eletrônicas locais. O aglomerado de átomos que representa a superfície (111) foi terminado com oxigênios (O), enquanto que aquele que descreve a superfície (100) foi terminado com cobre (Cu). Essas terminações foram escolhidas por serem as mais estáveis sob condições de interação com oxigênio. Os clusters empregados são formados por 213 átomos e foram construídos usando os parâmetros de rede que descrevem a célula unitária cúbica da cuprita ($a = 4.2696 \text{ \AA}$). O método de Wulff implementado no pacote Virtual NanoLab, foi utilizado na construção dos aglomerados [130]–[133]. As análises por DFT, foram realizados nos nas dependências do departamento de química da USP, Ribeirão Preto, SP, São Paulo, pelos professores Antonio G.S. Batista e Ana Paula L. Batista.

4. Resultados e Discussão.

4.1. Caracterização morfológica das NPs-Cu₂O.

Como foi descrito na parte experimental, a síntese das NPs-Cu₂O foi feita através de metodologia semelhante da já reportada na literatura, só que com leves modificações no protocolo. As estruturas cúbicas e esféricas foram mantidas em solução sem agitação durante uma hora, enquanto que, os octaedros foram mantidos sob agitação durante duas horas. Inicialmente as nanopartículas foram levadas a um primeiro análise por difração de raios X, para corroborar a existência de óxido cuproso (Cu₂O), o que foi reportado com sucesso nos difratogramas apresentado na Figura 16.

Segundo as análises de difração de raios X, é observado que para as três estruturas sintetizadas os picos surgem nos ângulos 36,4°, 42,3°, e 61,4°. Estes picos foram assignados para as faces (111), (200) e (220) respectivamente, a partir da estrutura cúbica de base centrada própria do Cu₂O. Estes resultados foram comparados e atribuídos a partir da carta cristalográfica JCPDS nº 5-667 [134], comumente empregada para caracterizar a cuprita (mineral que contem Cu₂O). Uns dos primeiros detalhes a chamar a atenção, foi o formato dos picos observados no difratogramas, os quais possuem uma forma fina e comprida em todas as estruturas. Isto foi atribuindo como caraterística de material com uma grande população de nanopartículas com a face cristalográfica orientada numa face específica [135]–[137]. Conforme ao observado nos difratogramas, a síntese produziu Cu₂O puro, detalhe que é relevante e importante na síntese do nosso material, já que umas das grandes preocupações durante todo o processo de síntese, limpeza e posterior secado da amostra, era evitar a oxidação do material para oxido cuproso (CuO). Foi observado que o material não podia ser secado a temperatura acima de 60°C, assim como também, deixar exposto à umidade do ar, já que favorece à oxidação do material para CuO. Parte da nossa estratégia para preservar o material e posterior reutilização, foi de guardar

ele numa atmosfera livre de umidade e oxigênio, que pudessem ser prejudiciais para a integridade da estrutura das NPs-Cu₂O.

Seguido à atribuição de picos nos difratogramas, e com o intuito de estabelecer diferenças nas estruturas sintetizadas, foi determinada uma relação de área entre os picos das faces (111) e (200) e os valores foram reportados na Tabela 2. A relação dos picos na estrutura cúbica é de 2.08, das esferas é 3.08 e por último dos octaedros é de 3.28. Esta relação estabelece que, um valor de relação (111)/(200) maior é devido a uma maior quantidade de faces de tipo (111) expostas, assim como é observado na estrutura octaédrica, enquanto que os cubos possuem um menor valor, ou seja, uma menor quantidade de faces (111) e maior quantidade de faces tipo (200) expostas, que é homologa à face (100) segundo os índices de Miller [138]. Por último, as esferas possuem um valor intermediário em relação aos cubos e octaedros, o que indicaria uma distribuição cristalográfica tanto com faces do tipo (100) e (111); porém, como o valor está mais próximo do valor registrado pelos octaedros, indicaria um maior domínio da face (111) sobre a (100).

Figura 16 Difractogramas das diferentes NPs-Cu₂O, esferas, cubos e octaedros, respectivamente.

Tabela 2 Valores das áreas dos picos de cada tipo de estrutura e sua relação numérica.

NPs-Cu ₂ O	Área (111)	Área (200)	$A_{(111)}/A_{(200)}$
Cubos	98,80	47,44	2,08
Esferas	310,25	100,59	3,08
Octaedros	288,04	87,87	3,28

Na sequência dos resultados de difração de raios X, as amostras foram levadas para análise por microscopia eletrônica de varredura (MEV). Previamente as amostras foram cuidadosamente lavadas, devido que a presença do Dodecilsulfato de Sódio (SDS), afeta a qualidade da imagem do MEV. Portanto, foi possível observar que as sínteses levaram aos resultados esperados, obtendo as estruturas mostradas na Figura 17. A síntese teve como

resultados estruturas cúbicas, esféricas e octaédricas bem definidas e de tamanho similar. Consequentemente, é possível de estabelecer faces cristalográficas definidas assim como é ilustrado na Figura 17 (a) e (b), as que representam estruturas das faces (100) e (111) respectivamente. As estruturas cúbicas representam uma face de tipo (100) num plano, que dependendo da posição em que seja observada a estrutura geométrica, pode assumir valores de tipo (010) ou (001); entretanto, os octaedros que são representados pela face cristalográfica (111), que é observado como um corte no plano de cisalhamento a 45° com respeito à face (100), gerando assim uma estrutura com faces de menor tamanho que sua estrutura homóloga. Enquanto isso, a estrutura esférica na realidade é considerada como um cuboctaedro truncado, devido a que possui a mistura de faces cristalográficas (100) e (111) na estrutura.

A rápida formação das NPs-Cu₂O, tem uma primeira etapa, onde o CuCl₂ é dissolvido, e o cobre estará em equilíbrio Cu(H₂O)₆²⁺, para posteriormente gerar um H⁺ em solução dando um caráter mais ácido na solução. Logo depois da formação do [Cu(H₂O)₅(OH)]⁺, pela presença de NaOH na reação de síntese é formado o hidróxido de cobre (Cu(OH)₂), que na presença da hidroxilamina (NH₂OH·HCl), reduz o Cu (II) como cloreto de cobre (CuCl₂) até Cu₂O, explicado nas equações 8, 9 e 10 respectivamente.

A NH₂OH·HCl atua como agente redutor, assim como também, ela desempenha a função de regulador de pH na solução. Isto é devido à liberação de H⁺ procedentes da solubilização do CuCl₂ e posterior hidratação do Cu²⁺, prévio à reação redox que dará origem aos clusters de Cu₂O [91]. É reportado na literatura que uma quantidade maior de agente redutor presente na solução, afetará à velocidade de crescimento das faces de tipo (100); os trabalhos de Huang et

al [139] mostraram que quanto maior seja a concentração de $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$, mais favorecido será o crescimento do plano (111) como ilustrado na Figura 18.

Figura 17 Imagens MEV das estruturas (A) cúbicas, (B) esféricas e (C) octaédricas. Esquema ilustrativo das faces cristalográficas do (a) cubo e (b) octaedro das NCs- Cu_2O com as respectivas faces cristalográficas. (c) célula cristalina unitária do Cu_2O .

Figura 18 Imagens MEV e respectivos desenhos da modificação estrutural das NPs- Cu_2O , em função à concentração de $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$, desde cubo até dodecahedro rômbo. A figura foi adaptada do trabalho de Huang et al.

O cobre na sua forma reduzida, forma clusters que iniciam o processo de agregação também conhecido como envelhecimento de Ostwald. Segundo o trabalho de C. Kuo [140], é observado que, em 10 min as nanopartículas já formaram nanopartículas com estrutura intermediária, que carece ainda de faces cristalográficas definidas e sendo de tamanho menor. Com o passar do tempo, a agregação das mesmas irá assumindo uma forma que possua uma face cristalográfica dominante dependendo das condições de síntese à que sejam submetidas, o esquema é ilustrado na Figura 19. Neste contexto, uns dos fatores determinantes para a criação das estruturas das NPs- Cu_2O é o tempo de síntese. A velocidade de crescimento das faces é delimitada pelas condições experimentais onde fatores tais como a agitação, temperatura, concentração dos íons e surfactante, determinam não só a estrutura senão também o tamanho desta; este último fator foi determinante na síntese do nosso material, tema (a) mais para frente será abordado.

Figura 19 (a) Esquema ilustrativo da formação das NPs-Cu₂O. Esquema adaptado do trabalho de C. Kuo.

Na Figura 20, são apresentadas as imagens MEV e HRTEM (microscopia de transmissão de alta resolução), das NPs-Cu₂O. Estas análises ajudam a ter um enfoque mais claro da estrutura de cada nanopartícula. Inicialmente nas imagens MEV, foi possível de observar a heterogeneidade das nanopartículas sintetizadas, ponto que é de vital importância para as posteriores caracterizações que serão tratadas neste trabalho.

Na Figura 20 (D, E e F), são mostradas as imagens de HRTEM das estruturas cúbicas, esféricas e octaédricas, respectivamente, onde pode-se observar que as faces cristalográficas com maior definição correspondem para as estruturas cúbicas e octaédricas, enquanto que na estrutura esférica (Figura 20 E) é observada uma estrutura com superfície irregular, comparadas às imagens MEV obtidas da mesma estrutura e apresentadas na Figura 20. A parte da superfície destacada num quadro de cor vermelho foi a utilizada para obter imagens de maior resolução. A escolha deste lugar foi devida à impossibilidade de obter uma imagem das franjas no médio da nanopartícula, dado a espessura das NPs-Cu₂O. Neste contexto, as imagens HRTEM da superfície de cada estrutura mostram a separação das franjas para cada estrutura. A distância entre elas é um parâmetro característico que ajuda à diferenciação entre faces cristalográficas. Nas estruturas cúbicas a separação é de 2.100 Å, nas estruturas octaédricas a separação é de 2.450 Å [141], que é condizente com o reportado na literatura, entretanto, nas estruturas

esféricas é possível de distinguir duas separações de franjas sendo condicente com o reportado na análise de difração de raios X, da mistura entre as faces cristalográficas (100) e (111).

A Figura 21 mostra os histogramas de tamanho das diferentes NPs-Cu₂O obtido pela análise das diferentes imagens de MEV, onde os cubos foram de 298 ($\sigma = 45$), as esferas de 311 ($\sigma = 48$), e octaedros de 302 ($\sigma = 45$). Primeiramente, o que é possível de destacar é que o valor médio do tamanho das nanopartículas é similar. Um dos parâmetros mais importantes na preparação nas nanopartículas é o tempo de síntese. Nos cubos o tempo de síntese foi de 1 hora, enquanto que para a obtenção dos octaedros foram necessárias 2 horas de síntese, levando à nanopartículas com tamanhos muito próximos em comparação com as esferas. Os cubos e octaedros possuem uma dimensão muito próxima, sendo os cubos levemente maiores. Devido à velocidade de crescimento das NPs-Cu₂O em solução, é observado que a face cristalográfica (100) possui um crescimento maior que a face (111) [98]. Sendo a estrutura esférica uma mistura das faces cristalográficas (100) e (111), para conseguir uma estrutura perfeita foi preciso adicionar de uma quantidade maior de NH₂OH·HCl, com a consequência de um maior crescimento, o que é observado no histograma correspondente às esferas. Pode-se observar também que o desvio padrão é bem próximo para cada tipo de estrutura, apontando que a síntese segue uma ordem de crescimento equitativa para cada tipo de nanoestrutura. Este último ponto, é importante a destacar, devido que, para efeitos comparativos nos análises posteriores, a homogeneidade, é totalmente significativa.

Figura 20 Imagens MEV (A -C) e HRTEM (D – I) dos cubos (A, D e G), esferas (B, E e H) e octaedros (C, F e I).

Figura 21 Histograma de distribuição de tamanho com regressão lineal das estruturas (A) cúbicas, (B) esféricas e (C) octaédricas.

4.2. Caraterização Eletroquímica das NPs-Cu₂O.

Conforme aos resultados obtidos mediante as caraterizações morfológicas, o seguinte passo foi realizar os testes eletroquímicos pertinentes. Com base ao reportado na literatura [142]–[147], primeiramente as NPs-Cu₂O foram caraterizadas mediante a técnica de voltametria cíclica. As nanopartículas foram imobilizadas sobre uma superfície de carbono vítreo, e posteriormente secadas num forno a vácuo por 20 min aproximadamente, com ótimos resultados de adesão na superfície do eletrodo de trabalho. A escolha do eletrodo de carbono vítreo, está baseada na reatividade que apresenta frente ao eletrólito suporte, que no nosso caso é hidróxido de sódio 0.1 mol L⁻¹. Tanto os eletrodos de platina como de ouro apresentam sinais eletroquímicos no potencial que trabalharemos, e geram reações redox do material na presença de NaOH [148], [149], isto dificulta a caraterização das NPs-Cu₂O, pelo que a melhor opção de trabalho foi o carbono vítreo como eletrodo de trabalho.

Prévio ao análise por voltametria cíclica, se fez uma normalização em massa, mediante absorção atômica, da quantidade de material depositado na superfície do eletrodo de trabalho. Inicialmente os resultados são apresentados na Figura 22, onde para cada estrutura de NPs-Cu₂O, foi feita uma varredura de potencial a 10 mV s⁻¹, numa ampla janela de potencial desde -1.3 até +0.4 V, sob atmosfera de nitrogênio, previamente borbulhado por 20 min na cela eletroquímica.

Os resultados voltamétricos das diferentes NPs-Cu₂O, mostram dois picos anódicos, a -0.32 V (A1) e -0.05 V (A2), correspondente à oxidação do Cu (0) para Cu (I) e Cu (I) para Cu (II) respectivamente. Segundo o descrito nas equações 3 e 4.

Pelo que é reportado na literatura [150], próximo do potencial -0.35 V, deveria se observar um pico catódico correspondente da redução do CuO para Cu (I), fato que está acontecendo apenas com as estruturas cúbicas, como é observada no pico B3, não assim com as outras nanopartículas que, mesmo sendo de material homólogo, estão apresentando assinaturas eletroquímicas diferentes. É possível também observar que próximo do potencial -0.90 V as três estruturas apresentam sinais eletroquímicos resultante da mistura de dois processos: a redução de Cu (I) para Cu (0) e a redução do Cu (II) para Cu (0). Tal efeito explicaria a largura do pico B2, onde as esferas se destacam pela alta corrente gerada em relação às outras estruturas, só que os mecanismos propostos para a redução do cobre nanoestruturado ainda não estão suficientemente explicados [150]. O pico catódico sinalizado como B1 corresponde ao desprendimento de hidrogênio, e que o pico A3 inicialmente pensávamos que corresponderia ao desprendimento de oxigênio, próprio do trabalho em solução aquosa.

Figura 22 Perfil voltamétrico das diferentes NPs-Cu₂O, $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$, solução de NaOH 0.1 mol L⁻¹ como eletrólito de suporte. Borbulhado por 20 min, e mantido sob atmosfera de N₂ durante o experimento para evitar o efeito do O₂.

Foram realizados experimentos de voltametria cíclica em outras janelas de potencial evitando a redução dos óxidos de cobre a Cu (0) e os resultados são mostrados na Figura 23. Claramente pode-se observar que cada uma das faces cristalográficas expostas apresenta respostas eletroquímicas muito diferentes. O perfil j/E correspondente à estrutura de cubos, mostra um pico eletroquímico bem marcado a 0.21 V onde a transferência de elétrons é atribuída à oxidação do cobre de Cu (I) para Cu (II); levando também em consideração que a corrente gerada é muito maior em relação às outras estruturas sintetizadas, sendo que a quantidade de material eletroativo está normalizada por massa para cada um dos eletrodos. Comparando com as estruturas esféricas e octaédricas, ambas possuem uma assinatura eletroquímica diferente, sendo atribuído à quantidade e qualidade dos sítios ativos para que aconteça a reação eletroquímica.

Figura 23 Perfil voltamétrico das diferentes NPs-Cu₂O, no 1º dia da síntese. $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$, solução de NaOH 0.1 mol L^{-1} como eletrólito de suporte. Borbulhado por 20 min, e mantido sob atmosfera de N₂ durante o experimento para evitar o efeito do O₂.

Com a finalidade de comparar a reatividade de cada tipo de estrutura sintetizada, foram testadas as nanopartículas com uma reação modelo que é a detecção de glicose. Já foi reportado

na introdução deste trabalho de Tese que óxidos de cobre são conhecidos catalisadores da reação de oxidação de glicose [91], [102], [108], [151]–[153]. É sabido que a espécie catalítica seria o Cu(III) e as reações envolvidas [154] são as seguintes

Nas equações 11 e 12, é explicado a formação da espécie oxihidróxido de Cobre (III) (CuOOH), produto do potencial aplicado no eletrodo e posteriormente a reação do cobre (III) como CuOOH, com a glicose.

Na Figura 24, são observados os voltamogramas das diferentes NPs-Cu₂O, com e sem glicose em solução. O que inicialmente chama a atenção é a diferença no formato dos voltamogramas registrados, na 1ª e 3ª varredura com glicose. Além disso, é observado que em presença de glicose, todas as nanopartículas geram um pico anódico perto do potencial de 0.5 V, que com o passar das ciclagens, este pico muda e se desloca para potências um pouco menores até formar um sinal bem pronunciado em 0.5 V. Este resultado levou à escolha do potencial de trabalho, que garante a eletrooxidação da glicose na presença do nosso material. O valor de corrente obtida está relacionado com a quantidade de espécie químicas que reage com o material eletroativo superficial, portanto, a maior quantidade de sítios disponíveis para reagir do material eletroativo, maior será a resposta em corrente. A eletrooxidação da glicose é consequência do potencial aplicado 0.5 V o que provoca que a espécie eletroativa mude pra Cu (III) como (CuOOH), que em presença da glicose em solução oxidará a glicose para glucolonolactona se reduzindo a Cu(II) como CuO [154], que é reoxidado a Cu(III) a 0.5V gerando uma corrente que é detectada pelo equipamento, o qual é representativo à concentração de glicose em solução.

Figura 24 Voltamogramas das NPs-Cu₂O cúbicas, esféricas e octaédricas respectivamente com e sem glicose em solução. $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$, solução de NaOH 0.1 mol L^{-1} como eletrólito de suporte. Borbulhado por 20 min, e mantido sob atmosfera de N₂ durante o experimento para evitar o efeito do O₂.

Na Figura 25A são apresentados os cronoamperogramas, de detecção de glicose para cada estrutura. Inicialmente, para as NPs-Cu₂O cúbicas é observado um passo de corrente maior em comparação às outras estruturas, isto se traduz em uma maior corrente eletrocatalítica na primeira adição de glicose. Seguido pelas NPs-Cu₂O esféricas e por último as NPs-Cu₂O octaédricas, que apresentam um menor perfil eletrocatalítico.

A Figura 25B mostra as curvas analíticas de detecção de glicose. Cada ponto foi medido na metade do patamar da corrente gerada pela eletrocatalise da glicose em presença das NPs-Cu₂O. Assim é observado que a sensibilidade (coeficiente angular da faixa reta da curva) para os cubos é de $442 \pm 7 \mu\text{A mM}^{-1} \text{cm}^{-2}$, para as esferas é de $165 \pm 3 \mu\text{A mM}^{-1} \text{cm}^{-2}$ e para os octaedros é de $38 \pm 1 \mu\text{A mM}^{-1} \text{cm}^{-2}$, sendo que a quantidade de nanopartículas depositadas na superfície foi previamente normalizada pela massa, é observado evidentemente uma diferença significativa para cada tipo de NPs-Cu₂O. Além destes resultados, foi determinado o valor da faixa linear (parte linear da curva analítica) e o limite de detecção (3 vezes o desvio padrão da corrente residual sem analito dividido pela sensibilidade). Os melhores resultados que foram observados foram com as estruturas cúbicas, as quais apresentaram uma maior reatividade para detectar a glicose em solução.

Na literatura é possível achar muitos trabalhos que apresentam valores de sensibilidade, limite de detecção e faixa linear maiores ou até iguais aos que são obtidos no presente trabalho, porém, todos os valores listados não apresentam controle de estrutura e/ou geometria. As referências apresentadas na Tabela 3, estudam diferentes estruturas e formas que levam a rugosidades e topografias muito diferentes, mas a maioria deles só conseguem um aumento de área superficial, o que leva a um aumento das áreas disponíveis para que a reação química ocorra.

Figura 25 (A) Cronoamperogramas e (B) Curva analítica obtidas durante a detecção de Glicose, a 0.5 V vs Ag/AgCl/KCl sat em meio contendo NaOH 0.1 mol L⁻¹ com os NCs-Cu₂O, depositados por casting. As densidades de correntes normalizadas pela massa de material depositado na superfície do carbono vítreo.

Bo Borbulhado por 20 min, e mantido sob atmosfera de N₂ durante o experimento para evitar o efeito do O₂

Tabela 3 Características analíticas dos sensores não enzimáticos reportados recentemente, comparando com os resultados obtidos com as NPs-Cu₂O.

Eletrodo	Sensibilidade ($\mu\text{A mM}^{-1} \text{cm}^{-2}$)	Limite de detecção	Faixa Linear	Referencia
CuO Nanofibras	431.3	0.8	6 μM – 2.5 mM	[155]
CuO Nanofios	490	0.4	4 μM – 2 mM	[156]
CuO Nanoflores	2657	1.71 μM	10 μM – 5 mM	[157]
Cu _x O modificado	1620	49 μM	0 – 6 mM	[151]
Cu ₂ O em AlOOH reducido e oxido de grafeno	155.1	2.6 μM	5 μM – 14.77 mM	[158]
CuO Nanofolhas	520	0.1 μM	0 – 6 mM	[159]
RGO – Ni(OH) ₂	11.4	0.6 μM	2 μM – 3.1 mM	[101]
Nanotubos de TiO ₂ modificado com Cu ₂ O	14.56	62 μM	3.0 mM – 9.0 mM	[100]
NPs-Cu ₂ O com grafeno	120.9	0.1 μM	2 – 80 μM	[160]
Cu ₂ O Cubos (1º dia de síntese)	442 $\pm$ 7	16	3 μM – 1.5 mM	O presente trabalho
Cu ₂ O Esferas (1º dia de síntese)	165 $\pm$ 3	60	7 μM – 1.5 mM	O presente trabalho
Cu ₂ O Octaedros (1º dia de síntese)	38 $\pm$ 1	165	8 μM – 2.4 mM	O presente trabalho

Para entender se a área geométrica influi na reatividade, é que foi realizado um cálculo matemático assumindo que os tamanhos são próximos, como é observado na Figura 26. Onde a relação entre áreas geométricas entre cubo e octaedro é de 0.953, teoricamente por geometria a reatividade deveria ser próxima, fato que não acontece, já que os cubos apresentam maior corrente que os octaedros. No caso dos cubos comparados com as esferas, é determinado que a relação de área entre eles é de 1.24, onde os cubos possuem uma área maior. Então é de se esperar que a reatividade dos cubos e octaedros sejam maiores em comparação as esferas.

É de esperar que pela área geométrica a ordem de reatividade seja *esferas* < *octaedros* < *cubos*, só que na pratica os octaedros apresentam uma menor corrente. Neste contexto, segundo os resultados eletroquímicos os cubos possuem uma maior reatividade que os octaedros, com foi apresentado na Figura 25. Isto descartaria a possibilidade que a reatividade seja dependente da área geométrica, e abrindo a possibilidade que a reatividade esteja relacionada com a quantidades de sítios ativos disponibilizados segundo a face cristalográfica exposta.

Com o intuito de saber se a área superficial tem alguma relação com a reatividade, as NPs-Cu₂O foram testadas mediante análise de *Brunauer-Emmett-Teller equation* (BET), onde determinou que os valores foram de 11, 15, 14 m² g⁻¹, para as estruturas cúbicas, esféricas e octaédricas, respectivamente. É observada que neste caso as estruturas esféricas possuem um maior valor, pelo que deveria se esperar que a reatividades fosse maior para esta estrutura, só que na prática isto não acontece. Portanto, a atividade eletrocatalítica não estaria relacionada com uma questão de área superficial das nanopartículas.

$$\begin{aligned}
 V_{\text{cubo}} &= V_{\text{octaedro}} \rightarrow a^3 = \frac{1}{3} \sqrt{2} * b^3 \\
 a &= \sqrt[3]{\frac{1}{3} \sqrt{2} b^3} = \sqrt[3]{0.47} b \\
 \frac{S_{\text{octaedro}}}{S_{\text{cubos}}} &= \frac{2\sqrt{3} b^2}{6 a^2} \rightarrow \frac{2\sqrt{3} b^2}{6 (\sqrt[3]{0.47} b)^2} \rightarrow \frac{3.464 b^2}{3.632 b^2} \rightarrow \frac{S_{\text{octaedro}}}{S_{\text{cubos}}} = 0.953
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 V_{\text{cubo}} &= V_{\text{esferas}} \rightarrow l^3 = \frac{4}{3} \pi * r^3 \rightarrow l = \sqrt[3]{\frac{4}{3} \pi} r \\
 \frac{S_{\text{cubos}}}{S_{\text{esferas}}} &= \frac{6 l^2}{4 \pi r^2} \rightarrow \frac{6 \sqrt[3]{\frac{4}{3} \pi}^2 * r^2}{4 \pi r^2} = \frac{3 \sqrt[3]{\frac{4}{3} \pi}^2}{2 \pi} \\
 &\rightarrow \frac{7.796}{6.283} \rightarrow \frac{S_{\text{cubos}}}{S_{\text{esferas}}} = 1.24
 \end{aligned}$$

Figura 26 Comparação entre as áreas dos cubos e octaedros, e entre os cubos e esferas.

Em sensores eletroquímicos, além de uma alta sensibilidade é também desejável que eles sejam seletivos ao analito de interesse. Com o fim, de estabelecer a relação entre estrutura e seletividade, foram realizados testes de cronoamperometria na presença de diferentes interferentes como Ácido Ascórbico (A.A.) e Ácido Úrico (U.A.) que, como é bem conhecido, são os principais interferentes em sensores de tipo não enzimáticos de Glicose [161].

Na Figura 27, é observado que para cada perfil amperométrico apresentado, o comportamento diferente quando foi mudada a geometria. Inicialmente é observado uma seletividade por parte das estruturas cúbicas, o que é traduzido na nula resposta em presença dos interferentes AA e UA, comparado às outras estruturas, onde sim é observado uma resposta aos interferentes. A seletividade única dos cubos, portanto da estrutura (100) abre uma possibilidade de estabelecer algum tipo de relação entre face cristalográfica e reatividade, seletividade e sensibilidade.

Figura 27 Cronoamperogramas de detecção de Glicose, com adição de ácido ascórbico (A.A.) e ácido úrico (U.A.). Aplicando potencial a 0.5 V vs Ag/AgCl/KCl_{sat} em meio contendo NaOH 0.1 mol L⁻¹ com os NPs-Cu₂O, depositados por casting. As densidades de correntes normalizadas pela massa de material na superfície do carbono vítreo. Borbulhado por 20 min, e mantido sob atmosfera de N₂ durante o experimento para evitar o efeito do O₂.

4.3. Relação entre reatividade, sensibilidade, seletividade e estrutura das NPs.Cu₂O.

Uma vez determinada que a estrutura (100) é não somente a mais reativa como também a mais seletiva à oxidação da glicose, se faz necessário indagar acerca da estabilidade desta face nas nanopartículas sintetizadas. É sabido que este é um dos grandes desafios da utilização de nanoestruturas controladas [8], [20], [162]–[167], o que deve ser determinante na sua aplicação em dispositivos reais.

Foram realizados e repetidos os testes com nanopartículas da mesma batelada de síntese, após o 3º, 7º e 14º dia após a preparação das mesmas. As nanopartículas foram mantidas em suspensão aquosa e dispersadas sobre os eletrodos no momento dos experimentos.

Na Figura 28, são observadas as imagens MEV aos diferentes dias após a síntese onde é chamativa a mudança de morfologia com o passar do tempo, mais marcadamente, nas estruturas cúbicas. No 1º dia (Figura 28A), os cubos apresentam uma superfície lisa, e livre de toda imperfeição. No 3º (Figura 28B) dia é observada a perda dos cantos, no 7º dia (Figura 28C) já são observadas irregularidades na superfície da nanopartículas, traduzido num crescimento de cristais na superfície dos cubos, até que no dia 14º (Figura 28D) é observada a perda total e absoluta da geometria da nanopartícula, além de uns pequenos cristais que crescem na superfície do material. No caso das esferas, é observado que inicialmente no 1º dia (Figura 28E) existe uma estrutura bem definida, aparentemente com superfície lisa e sem irregularidades, já no 3º dia (Figura 28F) é observado que um pequeno número de esferas apresentam buracos na estrutura, no 7º dia (Figura 28G) não é observada grande diferença em comparação ao 3º dia, por último no 14º dia (Figura 28H), o deterioro das nanopartículas já é evidente, observando destruição das nanopartículas a modo de buracos nas esferas. Entretanto, os octaedros no 1º dia (Figura 28I) apresentam uma estrutura bem definida, de superfície bem limpa e sem defeitos, porém, já no 3º dia o deterioro na superfície, é mínimo, em comparação ao 7º dia (Figura 28K), onde é possível de observar perda de pontas com relação à estrutura original; por último, no dia 14º (Figura 28L), algumas das nanopartículas estão completamente destruídas, e só umas poucas conseguem manter a estrutura original.

Pode-se constatar que as estruturas cúbicas são as que aparentemente sofrem mais deterioro que as esféricas ou octaédricas.

Figura 28 Imagens MEV das NPs-Cu₂O (A-D) cúbicas, (E-H) esféricas e octaédricas (I-L), no 1º, 3º, 7º e 14º respectivamente para cada estrutura.

xº

Figura 29 Difractogramas das NPs-Cu₂O cubos, esferas e octaedros, aos diferentes dias após da síntese.

Paralelamente às imagens de MEV, foram feitas análises por difração por raios X, aos diferentes dias após da síntese das NPs-Cu₂O, mostrados na Figura 29. Primeiramente, é observado que a intensidade dos picos muda conforme vão passando os dias, isto acontece para todas as nanopartículas, produto da deformação que estariam sofrendo as estruturas, assim como foi observado na AA. Na Tabela 4, foram determinadas as áreas de médio pico e a relação que existe entre os picos (111) e (200). Nas estruturas cúbicas foi determinado que houve um aumento da face (111), até o 14º dia, sugerindo uma perda absoluta da estrutura sintetizada, resultado que é coerente com o observado nas imagens MEV nesse dia. Entretanto, as estruturas esféricas tiveram um deterioro estrutural que é condicente com o observado nas imagens MEV, o aumento da relação $A_{(111)} / A_{(200)}$ é representativo à aparição de buracos nas esferas; por último nas estruturas octaédricas, é observado um drástico aumento da relação $A_{(111)} / A_{(200)}$. Possivelmente a razão deste drástico aumento, seja o crescimento da face (111) na superfície exposta do octaedro, este crescimento cria uma estrutura conhecida como *hexapod* [139].

A estrutura *hexapod* é uma estrutura que possui maior quantidade de faces cristalográficas de tipo (111) que as estruturas octaédricas. A formação de esta estrutura, surge por diversos motivos, entre os que se destacam o tempo de síntese, bem especificamente o tempo que as nanopartículas se mantêm na face aquosa, a velocidade de crescimento da face (111), ou o tipo de surfactante que é empregado. No caso da síntese utilizada, as duas horas exatamente são de vital importância para evitar eventos como a formação de nanopartículas com formas não desejadas; além disso, o envelhecimento das nanopartículas faz que a estrutura perca a forma original, tendo como consequência a formação de uma superfície com mais faces (111) que as esperadas num octaedro.

Tabela 4 Área média do pico e sua relação de área para cada tipo de NPs-Cu₂O, aos diferentes dias após da síntese.

NPs-Cu ₂ O	Área (111)	Área (200)	$A_{(111)}/A_{(200)}$
Cubos 1º dia	98,80	47,44	2,08
Esferas 1º dia	310,25	100,59	3,08
Octaedros 1º dia	288,04	87,87	3,28
Cubos 3º dia	214,71	93,26	2,30
Esferas 3º dia	274,31	48,20	5,69
Octaedros 3º dia	536,68	38,98	17,77
Cubos 7º dia	257,28	104,25	2,47
Esferas 7º dia	151,06	34,68	4,36
Octaedros 7º dia	394,26	26,40	14,93
Cubos 14º dia	197,97	135,86	1,45
Esferas 14º dia	387,08	47,32	8,18
Octaedros 14º dia	1122,35	26,31	42,66

Com o intuito de estabelecer uma relação entre estrutura e resposta eletrocatalítica, foram realizados os mesmos testes eletroquímicos para NPs-Cu₂O cúbicas aos diferentes dias após da síntese. Na Figura 30, são mostrados os voltamogramas obtidos nos diferentes dias após a síntese. É observado um deslocamento dos picos anódicos das estruturas em função ao tempo após da síntese, fato que poderia estar relacionado com a aparição de alguma espécie na superfície das nanopartículas, provocando a necessidade de maior quantidade de energia para gerar o pico catódico característico da oxidação de Cu (I) até Cu (II). O deslocamento de picos está acompanhado pela perda de corrente, fato que chama a atenção dado que a quantidade de material depositado na superfície do eletrodo, continuo sendo sempre a mesma. A perda de corrente nos voltamogramas está relacionada com a diminuição de material eletroativo interagendo com o eletrólito de suporte.

Figura 30 Voltametria cíclica das NPs-Cu₂O cúbicas, no 1º, 3º, 7º e 14º dia após da síntese. Velocidade de varredura: 10 mV s⁻¹, solução de NaOH 0.1 mol L⁻¹ como eletrólito de suporte. Borbulhado por 20 min, e mantido sob atmosfera de N₂ durante o experimento para veitar o efeito do O₂.

Na Figura 31, são observados os cronoamperogramas e curvas analíticas das NPs-Cu₂O, obtidas aos diferentes dias para todas as nanoestruturas. Os cubos, que já haviam apresentado a maior sensibilidade, com o passar do tempo ela vai diminuindo, sendo que no 1º dia a sensibilidade é de $442 \pm 7 \mu\text{A cm}^{-2} \text{ mM}^{-1}$, no 3º dia caiu para $218 \pm 5 \mu\text{A cm}^{-2} \text{ mM}^{-1}$ até chegar no 7º dia, a uma sensibilidade foi de $87 \pm 1 \mu\text{A cm}^{-2} \text{ mM}^{-1}$. Chama a atenção que já no 3º dia a sensibilidade caiu num 50 % com relação ao valor do 1º dia, entretanto, os valores de limite de detecção mantiveram a ordem. As faixas lineares apresentaram um comportamento que chamaram a atenção, devido que no 1º dia a faixa linear foi de 3 μM até 1.5 mM, já no 3º dia a faixa aumentou no limite inferior de 19 μM até 1.4 mM, e quando a sensibilidade atingiu o valor mínimo para as estruturas cúbicas faixa linear foi de 3 μM até 1.4 mM.

Entretanto, as estruturas esféricas apresentam no 1º dia uma sensibilidade de $165 \pm 3 \mu\text{A cm}^{-2} \text{ mM}^{-1}$, que no 3º dia a sensibilidade caiu num 62 % com relação ao valor no 1º dia, atingindo um valor de igual a $63 \pm 0.3 \mu\text{A cm}^{-2} \text{ mM}^{-1}$ e no 7º dia a sensibilidade atingiu um valor

igual a $31 \pm 0.1 \mu\text{A cm}^{-2} \text{mM}^{-1}$, representando uma queda de quase um 82 % com relação ao valor da sensibilidade no 1º dia. Os limites de detecção foram de 60 μM , 226 nM e 53 nM, correspondente ao 1º, 3º e 7º dia, respectivamente.

No caso das estruturas octaédricas, o valor da sensibilidade no 1º dia correspondeu a $38 \pm 1 \mu\text{A cm}^{-2} \text{mM}^{-1}$, já no 3º dia atingiu um valor igual a $33 \pm 4 \mu\text{A cm}^{-2} \text{mM}^{-1}$, isto correspondeu a só 14 % de perda de sensibilidade com relação ao valor no 1º dia. Porém no 7º dia, a sensibilidade caiu num 84 % com relação ao valor do 1º dia. A faixa linear que apresenta no 1º dia a faixa é de 8 μM até 2.4 mM, alcançando a mais ampla faixa, em comparação com as outras estruturas sintetizadas. Já no 3º dia a faixa linear apresenta um comportamento semelhante às outras estruturas sintetizadas, correspondentes a valores de 21 μM até 1.2 mM, e de 9 μM até 1.6 mM, correspondente ao 3º e 7º dia, respectivamente. Uns dos motivos do comportamento destas estruturas seria a dependência entre a quantidade de sítios ativos que as estruturas disponibilizam, assim como também a velocidade de a glicose interage com a superfície do octaedro. Todos os valores analíticos são apresentados na Tabela 5.

Figura 31 Cronoamperograma e curva analítica das diferentes NPs-Cu₂O (A e B) cúbicas, (C e D) esféricas, (E e F) octaédricas, no 1º, 3º e 7º dia após da síntese.

Tabela 5 Características analíticas das NPs-Cu₂O cubos, esferas e octaedros no 1º, 3º e 7º dia após da síntese.

Eletrodo	Sensibilidade ($\mu\text{A mM}^{-1} \text{cm}^{-2}$)	Limite de detecção	Faixa Linear
Cubos 1º dia	442 ± 7	16 nM	3 μM - 1.5 mM
Esferas 1º dia	165 ± 3	60 μM	7 μM - 1.5 mM
Octaedro 1º dia	38 ± 1	165 μM	8 μM - 2.4 mM
Cubos 3º dia	218 ± 5	33 nM	19 μM - 1.4 mM
Esferas 3º dia	63 ± 0.3	226 nM	15 μM - 1.9 mM
Octaedro 3º dia	33 ± 4	21 nM	21 μM - 1.2 mM
Cubos 7º dia	87 ± 1	70 nM	3 μM - 1.4 mM
Esferas 7º dia	31 ± 0.5	53 nM	7 μM - 1.4 mM
Octaedro 7º dia	6.2 ± 0.1	140 nM	9 μM - 1.6 mM

Já tinha sido comentado anteriormente que as diferentes nanoestruturas apresentam seletividades diferentes (Figura 27). No caso das NPs-Cu₂O cubicas recém preparadas, é possível observar como que, diferentemente das outras geometrias, são totalmente seletivas em presença de A.A. e U.A. Na Figura 32A são mostradas os cronoamperogramas de detecção de glicose em presença de interferentes obtidos com nanopartículas cúbicas após diferentes dias da síntese. Enquanto que os cubos recém preparados são completamente seletivos à glicose, posteriormente por causa da aparição de defeitos na estrutura dos mesmos, a seletividade foi diminuindo com o passar do tempo. No 3º dia, a presença de interferentes foi evidenciada, assim, o A.A. representou um 10 % de corrente com relação à obtida na presença de glicose. Tendência que foi um aumento até no 14º dia, com a perda da estrutura também houve uma perda absoluta de seletividade, a corrente gerada para A.A. e U.A. representou um 50 % e 25 % respectivamente, em corrente comparado com a corrente que foi mesurável para detecção de glicose.

A mudança da geometria nos cubos foi acompanhada pelo gráfico inserido na Figura 32B, que relaciona as áreas dos picos determinados na difração de raios X ($A_{(111)}/A_{(200)}$), onde é observada que a face cristalográfica (111) começou a ser predominante e a face de tipo (100) diminuiu, por consequência da deformação da estrutura geométrica. Entretanto, uma outra consequência desta mudança foi o deslocamento do potencial do pico anódico no voltamograma para potenciais mais positivos, como é observado na Figura 32C. A tendência que estes gráficos apresentam sugere que, quanto mais deformadas sejam as nanopartículas, este pico apresentará valores cada vez mais positivos, o que é um indicativo da aparição de domínios (111) em detrimento dos (100) com a consequente perda de sensibilidade e seletividade; pelo que é imperativo a conservação de uma estrutura limpa e totalmente livre de defeitos.

Figura 32 (A) Gráfico de $j - j_0$ vs dias após da síntese das NPs-Cu₂O cúbicas. cada salto de corrente corresponde a uma adição de glicose (preto), A.A (vermelho) e U.A (azul). (B) relação área A (111) / A (200) determinada por difração de raios X. (C) Potencial (V) de pico referente à Figura 30.

Paralelamente, na Figura 33 são observadas que as estruturas esféricas apresentaram uma corrente de eletrooxidação menor que as estruturas cúbicas, porém para a detecção da glicose na presença dos interferentes, as esferas não seguem o mesmo comportamento apresentado nos cubos. Embora que no 1º dia, estas apresentaram uma corrente maior para detecção de glicose, foi observado que na presença de A.A. e U.A. apresentaram uma resposta electrocatalítica, correspondendo a um 16 % para A.A. e um 10 % para U.A. com relação à corrente detectável mensurável de glicose. Com o passar dos dias, esta tendência foi em aumento, e a corrente correspondente à detecção de glicose foi diminuindo e a corrente dos interferentes foi em aumento. Assim como é observado nas imagens MEV inseridas na Figura 33, nas estruturas começaram a surgir buracos, assim, mudando consideravelmente a superfície de interação entre espécie biológica e NPs-Cu₂O, o que estaria afetando a resposta em corrente. As estruturas esféricas possuem misturas de faces (100) e (111), por tanto, a degradação destas dependerá de quanto expostas estarão as nanopartículas na solução aquosa.

Assim como as NPs-Cu₂O esféricas apresentaram uma diminuição da corrente em função aos dias, as NPs-Cu₂O octaédricas, apresentaram situação semelhante. A diminuição da corrente dos octaedros é maior em função do tempo, evidencia disto é o perfil apresentado no 14º dia (Figura 34), onde a corrente de glicose, está praticamente na mesma ordem que o A.A. e U.A.

Figura 33 Gráfico de $j-j_0$ vs dias após da síntese das NPs-Cu₂O esféricas. cada salto de corrente corresponde a uma adição de glicose (preto), A.A (vermelho) e U.A (azul).

Figura 34 Gráfico de $j-j_0$ vs dias após da síntese das NPs-Cu₂O octaédricas. cada salto de corrente corresponde a uma adição de glicose (preto), A.A (vermelho) e U.A (azul).

É observado que a corrente de oxidação medida é diretamente afetada pela integridade estrutural das nanopartículas, sendo que a corrente eletrocatalítica cai com o passar dos dias, até que no 14º dia, onde os cubos apresentam uma corrente próxima aos octaedros no 1º dia de síntese.

4.4. Fatores que modificaram a integridade estrutural das NPs-Cu₂O.

Um problema que surgiu bem no começo do trabalho de Tese foi a reprodutibilidade das respostas eletroquímicas para cada tipo de NPs-Cu₂O. O trabalho de síntese de nanopartículas precisa de cuidados bem rigorosos, como por exemplo, a validade dos reagentes. Acidentalmente foi utilizado um frasco de NH₂OH·HCl que tinha passado da sua validade. As respostas eletroquímicas do material sintetizado foram completamente diferentes assim como também foi observado que a estrutura sintetizada era completamente diferente da esperada como é observado na Figura 35. Nas imagens MEV, são observadas estruturas cúbicas (Figura 35A) com cristais tipo fibras na superfície das mesmas; além disso, nas estruturas que deveriam ser esferas (Figura 35B), estas apresentaram estruturas semelhantes aos octaedros e, por último, as estruturas octaédricas (Figura 35C), assim como as esféricas apresentaram uns pequenos cristais na sua superfície. Este tipo de estruturas que cresceram na superfície e que modificaram as nanopartículas afetaram a resposta eletroquímica. Na Figura 35D, são mostrados os voltamogramas obtidos com estas nanopartículas defeituosas que apresentam assinaturas eletroquímicas distantes das apresentadas na Figura 30. Não é observando o pico anódico característico das estruturas cúbicas puras, e nem a diferença de eletroatividade traduzida em maior corrente das nanopartículas perfeitamente definidas. Entretanto, nas curvas analíticas, foi observado uma inversão na atividade eletrocatalítica em comparação com as curvas analíticas apresentadas na Figura 25 B, onde as NPs-Cu₂O cúbicas eram as mais reativas, deixando em evidências que ao longo do tempo, os cubos quando sofrem um deterioro, sua eletroatividade cai mais que a dos octaedros. Por último, os cronoamperogramas em presença

dos interferentes apresentados na Figura 35F, é observado uma perda de seletividade dos cubos, comparado com o cronoamperograma apresentado na Figura 27.

Isto seria só um exemplo da importância dos detalhes experimentais que devem ser seguidos na síntese com o objetivo de obter nanoestruturas perfeitamente definidas. Isto por sua vez, determinará de maneira excludente as propriedades de reatividade para diferentes analitos.

Figura 35 Imagens MEV (A) cubos, (B) esferas e (C) octaedros. (D) Voltamogramas (velocidade de varredura 10 mV s^{-1}), (E) curva analítica e (F) cronoamperograma de interferentes das NPs- Cu_2O , em solução de $\text{NaOH } 0.1 \text{ mol L}^{-1}$ como eletrólito de suporte e a potencial 0.5 V para a curva analítica e cronoamperograma, respectivamente. Todos foram borbulhados por 20 min, e mantido sob atmosfera de N_2 durante o experimento para evitar o efeito do O_2 .

É de se esperar que com a destruição das nanopartículas, a reatividade diminuirá, portanto, com o objetivo de entender o que estaria acontecendo na superfície das nanopartículas, foi preciso tomar imagens de maior resolução. Portanto, as nanopartículas foram analisadas mediante HRTEM, mostrados na Figura 36. Chamando a atenção para as nanopartículas cúbicas, a partir do 3º dia (Figura 36B) é observado o crescimento de um filme na superfície dos cubos, que com o passar do tempo, vai aumentando de tamanho até que, já 14º dia (Figura 36D), o

predomínio desta estrutura é claro. Nas imagens apresentadas na Figura 36 E e F, esta estrutura é o suficientemente fina para poder determinar a distância entre as franjas, onde se observa que a orientação destas é do tipo (111) e pela distância foi possível determinar que corresponde ao óxido de cobre II (CuO). Segundo o já reportado na literatura, o CuO, apresenta características eletroativas que fazem deste um material ótimo para ser trabalhado como sensor [54], [168]–[171], porém o CuO neste caso estaria fazendo um efeito inverso. Este efeito é conhecido como passivação [172], fenômeno que é provocado pela formação de uma fina camada de óxido que inativa eletroquimicamente o material. No nosso caso, este fenômeno se manifesta pela perda de resposta eletroquímica de corrente observada nos cronoamperogramas da Figura 31.

Figura 36 Imagens HRTEM das nanopartículas cúbicas, ao longo do tempo. (A) 1º dia, (B) 3º dia, (C) 7º dia e (D) 14º dia após da síntese mantidas em solução aquosa. (E e F) corresponde à aplicação da imagem B destacada no quadro pontilhado de cor vermelho.

Entretanto, foram feitos os mesmo testes nas NPs-Cu₂O octaédricas (Figura 37), onde foi observado o mesmo crescimento de óxido na superfície das nanopartículas, igualmente ao observado nas nanopartículas cúbicas, o CuO esteve presente no começo do 3º dia (Figura 37B) após a síntese, porém, no caso dos octaedros o crescimento do CuO não destrói as nanopartículas tão fortemente, como é observado no 14º dia dos octaedros (Figura 37D) assim como no caso dos cubos, esta observação é concordante com as imagens MEV apresentadas na

Figura 28 I-L, onde a principal evidencia de destruição de estrutura nos octaedros era a perda dos cantos mas não a perda da superfície exposta. No caso dos cubos (Figura 28 A-D) a principais evidências de destruição destas estruturas era o surgimento de estruturas amorfas na superfície do eletrodo, o que agora pode ser atribuído ao surgimento de CuO.

Na literatura a formação de CuO como produto da oxidação do Cu₂O é amplamente estudada. Uns dos estudos mais recentes, reportado por T. Rodriguez et al. [173], utiliza nanopartículas de Cu₂O esféricas como oxido de sacrifício em reações de síntese de nanopartículas com estruturas controladas de metais. Precursores tais como PdCl₄³⁻, AuCl₄⁻, Ru³⁺, cuja velocidade de reação possui cinética alta, média e lenta, respectivamente, foram reduzidos mediante reações galvânicas e condição aeróbica com o intuito de transformar o Cu₂O em CuO. Este último ponto foi que chamou a atenção no nosso trabalho, devido a que, descreve a alta tendência no Cu₂O de passar de Cu (I) a Cu(II) como hidróxido de cobre (Cu(OH)₂), como é descrito na equação 5.

Além disso, a oxidação do Cu₂O para CuO representada na equação 6, é promovida pela presença de oxigênio.

Observando que a presença de CuO afeta a integridade estrutural de nanopartículas, é possível de estabelecer uma relação com nosso trabalho. O primeiro deles é que a presença de este oxido na superfície das nossas nanopartículas não só comprometeria a estrutura inicialmente sintetizada, também estaria comprometendo a reatividade e resposta eletroquímica, e o segundo ponto estaria relacionado com a distribuição de átomos que cada tipo de NPs-Cu₂O apresenta, que determinaria o perfil eletroquímico em presença de glicose.

Portanto, é imperativo a busca de alguma estratégia para garantir a integridade estrutural das nanopartículas, e assim saber se é possível de manter a resposta eletroquímica como sensor de glicose.

Figura 37 Imagens HRTEM das nanopartículas octaédricas, ao longo do tempo. (A) 1º dia, (B) 3º dia, (C) 7º dia e 14º dia após da síntese mantidas em solução aquosa. (E e F) corresponde à aplicação da imagem D destacada no quadro pontilhado de cor vermelho.

Uma proposta para conservar as nanopartículas e assim garantir a sua resposta eletroquímica, foi de após da síntese preservar elas em vácuo sem atmosfera de oxigênio, com

a intenção de preservar as estruturas intatas e livres de óxidos que possam interferir na resposta eletroquímica. Na Figura 38A, é possível de observar que as NPs-Cu₂O cúbicas que foram mantidas em vácuo durante 14 dias, conseguem preservar a sua estrutura original, com leves perdas de cantos e pequenas nanopartículas cúbicas que não foram capazes de se agregar, pelo que ficaram na superfície dos cubos. A voltametria cíclica é uma técnica eletroquímica muito fina que consegue distinguir claramente o mais mínimo defeito que o material possa apresentar, especialmente no caso de estruturas monocristalinas. Pelo que na Figura 38B foram comparadas as voltametrias dos cubos no 1º dia de síntese, junto com o 14º dia após da síntese armazenado em vácuo. Claramente é observado que o perfil voltamétrico mudou, o pico que apresentam os cubos no 14º dia diminuiu a corrente gerada e sofreu um deslocamento para potenciais mais positivos, produto do anteriormente dito, imperfeições da superfície e crescimento de outras estruturas na superfície dos cubos.

Figura 38 (A) Imagens MEV das NPs-Cu₂O cubos após de 14 dias armazenadas em vácuo. (B) voltamogramas dos cubos no 1º dia após síntese e no 14º dia após da síntese armazenadas a vácuo. Velocidade 10 mV s⁻¹. NaOH 0.1 mol L⁻¹ como eletrólito de suporte. Borbulhado por 20 min, e mantido sob atmosfera de N₂ durante o experimento para evitar o efeito do O₂.

Posteriormente estas NPs-Cu₂O foram testadas na presença de glicose, aparentemente era de se esperar uma perda significativa de corrente, só que desta vez o perfil eletrocatalítico foi diferente. Na Figura 39A foram comparadas as duas curvas analíticas da mesma estrutura, observando-se que após 14 dias armazenados em vácuo, a corrente de detecção não caiu

significativamente, obtendo um valor de sensibilidade de 406 ± 5 ($\mu\text{A mM}^{-1} \text{cm}^{-2}$), em comparação com aquele obtido no 1º dia que foi de 442 ± 7 ($\mu\text{A mM}^{-1} \text{cm}^{-2}$), a diminuição não é maior a um 9% com relação ao valor original. Além disso, o valor do limite de detecção foi de 10 nM, 6 unidades mais baixo que o apresentado no 1º dia (16 nM), finalmente a faixa linear se manteve praticamente na ordem. Os valores analíticos são apresentados na Tabela 6.

Tabela 6 Característica analíticas das NPs-Cu₂O cúbicas no 1º dia e no 14º dia armazenado em vácuo.

Eletrodo	Sensibilidade ($\mu\text{A mM}^{-1} \text{cm}^{-2}$)	Limite de detecção (nM)	Faixa linear
Cubos 1º dia	442 ± 7	16	3 μM – 1.5 mM
Cubos 14º dias armazenado em vácuo	406 ± 5	10	0.25 μM – 1.5 mM

Um outro parâmetro de destaque foi a seletividade dos cubos no 14º dia, contrariamente do que acontecia no 14º dia com os cubos mantidos em solução aquosa (Figura 31A), quando estes são mantidos em vácuo, é observado que preservaram ainda a seletividade, assim como reatividade para detectar glicose na presença de interferentes. Portanto, o armazenamento em vácuo teve uma contribuição não só na reatividade, também ajudou na preservação do Cu₂O na superfície, permitindo assim que a face (100) possa manter a distribuição de átomos, mantendo a estabilidade do material. Como sensor eletroquímico, isto é considerado uma vantagem para produção de sensores, que precisam manter a estabilidade por um longo tempo.

Figura 39 (A) Curvas analíticas comparativas do 1º dia dos cubos e do 14º dia armazenados a vácuo e (B) cronoamperograma de interferentes dos cubos no 14º dia armazenado a vácuo. Potencial aplicado 0.5 V. NaOH 0.1 mol L⁻¹ como eletrólito de suporte. Borbulhado por 20 min, e mantido sob atmosfera de N₂ durante o experimento para evitar o efeito do O₂.

Segundo os resultados até agora apresentados, é possível de estabelecer que para detecção da glicose as nanopartículas cúbicas apresentam o melhor perfil eletroquímico comparadas com as nanopartículas esféricas e/ou octaédricas. Portanto, a estrutura com maior predomínio da face cristalográfica de tipo (100), apresentará maior resposta eletrocatalítica, em comparação daquelas que apresentam faces de tipo (111). Na Figura 40 é colocado para comparação as correntes obtidas com estruturas puramente octaédricas (111) no primeiro dia de síntese. Claramente pode-se constatar que estes valores são semelhantes aos obtidos para os cubos completamente oxidados e com perda total da estrutura (100) original.

Figura 40 Corrente gerada para reação eletrocatalítica da glicose (acima), e do ácido ascórbico e úrico (baixo), em função aos dias. O último ponto corresponde aos octaedros no 1º dia de síntese. O potencial aplicado foi de 0.5 V. NaOH 0.1 mol L⁻¹ como eletrólito de suporte.

4.5. Análise por simulação por DFT nas NPs-Cu₂O.

Com o intuito de compreender melhor o comportamento único das NPs-Cu₂O, cálculos de estrutura eletrônica baseados na teoria do Funcional da Densidade (*Density Functional Theory* - DFT) foram realizados. Em vez de uma função de onda, o método DFT conta com a densidade eletrônica, $\rho(\mathbf{r})$, como quantidade fundamental na obtenção das propriedades atômicas e moleculares. Essa parte do trabalho contou com a colaboração do Prof. Dr. Antonio G. S. Oliveira Filho e da Dra. Ana Paula de Lima Batista do Departamento de Química da Faculdade de Filosofia, Ciência e Letras de Ribeirão Preto (FFCLRP-USP).

As nanopartículas cúbicas e octaédricas são representantes das faces (100) e (111), respectivamente. A Figura 41, apresenta as curvas de energia potencial para a interação da glicose com cada tipo de NPs-Cu₂O. Os resultados indicam que a interação da glicose com a nanopartícula cúbica é maior do que com a octaédrica, 2,1 eV e 0,7 eV, respectivamente, ou seja, a interação da molécula de glicose é mais favorável com a superfície (100) do que com a (111) [3], [20].

Figura 41 (A-B) Perfis de energia para a interação da glicose com as superfícies das NPs- Cu_2O cúbicas (A, face (100)) e octaédricas (B, face (111)). Átomos de oxigênio estão em vermelho e os de cobre em marrom.

A integridade estrutural, bem como o desempenho eletrocatalítico das nanopartículas são seriamente afetados pela presença de água e oxigênio no meio. A Figura 42 apresenta imagens HRTEM e os resultados DFT para a interação de O_2 com as faces (100) cubo, e (111) octaedro. As imagens HRTEM confirmaram a oxidação parcial do Cu_2O para CuO . Os resultados DFT, por sua vez, corroboram as evidências experimentais e mostram que a interação da molécula de O_2 é maior com a superfície (100).

Figura 42 (A-F e H-M) Imagens HRTEM da evolução morfológica em função ao tempo dos cubos (A-F) e octaedros (H-M) depois de serem armazenados sob solução aquosa: (A e H) 1^o dia, (B e I) 3^o dia, (C e J) 7^o dia, (D e K) 14^o dia. (E e F) aproximação das estruturas crescendo na superfície dos cubos, que pelo espaçamento entre as franjas, corresponderia ao CuO de face cristalográfica (111). (L e M) corresponde ao octaedro que apresenta o mesmo crescimento de CuO na superfície (aproximadamente 2-4 nm). (G e N) apresentam os cálculos de energia potencial para a absorção de O₂ na superfície do Cu₂O cubos (G, de face (100)) e octaedros (N, de face (111)).

Baseado nas observações morfológicas, resultados eletroquímicos e simulações computacionais, infere-se que as variações detectadas nas atividades catalíticas e nas estabilidades são devido a presença de diferentes faces superficiais expostas para cada tipo de NPs-Cu₂O. A atividade eletrocatalítica é proporcional a quantidade de faces de tipo (100). Consequentemente, a estabilidade eletrocatalítica decresce maiormente na presença da face (100). Neste contexto é bem conhecido que a energia superficial associada para as faces

cristalográficas possuem a seguinte ordem $\gamma(110) > \gamma(100) > \gamma(111)$ [174], [175]. A transferência de elétrons do Cu_2O para uma molécula adsorvida é crucial para a detecção eletrocatalítica. Como a interação entre molécula e nanopartícula é favorecida na face (100), a estrutura cúbica tende a apresentar maior atividade para a glicose.

A fim de explicar a superior seletividade para a detecção de glicose na superfície (100) na presença de ascorbato e urato (espécies nas formas básicas dos ácidos ascórbico e úrico, respectivamente), foram determinados os mapas de potencial eletrostático para as nanopartículas cúbicas (Figura 43) e octaédricas (Figura 44). As nanopartículas octaédricas (111) mostram um excesso de carga superficial positiva [70], [90], [98]. Portanto, a carga líquida negativa tem que estar concentrada nos átomos interiores, a fim de manter a eletroneutralidade do sistema. Com os átomos das primeiras camadas concentram a densidade de carga positiva, a nanopartícula octaédrica interage melhor com o ascorbato e o urato, porque essas moléculas têm carga negativa. A glicose, por sua vez, será atraída por interações dipolo-dipolo. No cubo (100), as faces terminadas em oxigênio concentram uma densidade de carga negativa, o que desfavorece a adsorção do urato e do ascorbato. Essas espécies interagem melhor com as faces (100) do cubo que estão terminadas com Cu cuja densidade é positiva. A glicose por ser neutra, poderia interagir com ambas faces por interações dipolo-dipolo. Portanto, para a nanopartícula octaédrica, a adsorção do ascorbato e urato é favorecida (todas as faces concentram carga positiva), quando comparamos com a adsorção na nanopartícula cúbica. Como a adsorção/dessorção são processos delimitados pela interação da molécula com a superfície e tanto ascorbato e uratos são carregados negativamente, a distribuição de densidades positivas sobre a face (111) favorecem a interação dos octaedros com essas duas moléculas. O cubo que apresenta uma distribuição superficial neutra, não favorece essa mesma interação, conferindo assim uma seletividade própria para a glicose.

Figura 43 (A) Mapa de potencial eletrostático gerado a partir de cálculos DFT para a NPs-Cu₂O cúbica. Áreas avermelhadas correspondem à região negativa do potencial eletrostático, enquanto a azul à região positiva do potencial. As escalas são absolutas (eV). (B) Ilustração da NPs-Cu₂O cúbica: átomos de oxigênio estão em vermelho e os de cobre em marrom.

Figura 44 (A) Mapa de potencial eletrostático gerado a partir de cálculos DFT para a NPs-Cu₂O octaédrica. Áreas avermelhadas correspondem à região negativa do potencial eletrostático, enquanto a azul corresponde à região positiva do potencial. As escalas são absolutas (eV). (B) Ilustração da NPs-Cu₂O octaédrica: átomos de oxigênio estão em vermelho e os de cobre em marrom.

Os perfis j/E , mostrados na Figura 45, das estruturas propostas diferem-se entre si, como já foi discutido. A principal diferença está no pico de oxidação na região de 0,20 V para as estruturas cúbicas. Para uma melhor compreensão do processo, utilizou-se uma técnica de visão molecular, a espectroscopia na região do infravermelho na configuração de reflexão absorção (IRRAS) in situ. Para tanto, utilizou-se um eletrodo de Au ($d = 5$ mm) polido com alumina em uma politriz, foram empregadas na sequência com partículas de 1,00, 0,30, e 0,05 μm , para finalmente ser removido com sucessivos lavados com água. O contra eletrodo e o referência foram, respectivamente, uma tira de Au e $\text{Ag}|\text{AgCl}$, KCl_{sat} . O contra eletrodo circundava o eletrodo de trabalho para garantir campo elétrico uniforme durante toda a medida. Utilizou-se uma célula de camada fina com uma janela de ZnSe e soluções de NaOH 0,1 mol L⁻¹, glicose 0,1 mol L⁻¹, ácido ascórbico 0,01 mol L⁻¹ e ácido úrico 0,01 mol L⁻¹, sendo todos os analitos dissolvidos em solução de NaOH. As soluções foram desareadas por borbulhamento de N_2 , 20 min e o potencial controlado por um potenciostato Autolab.

A Figura 45 mostra a variação dos espectros para cubos (Figura 45A) e octaedros (Figura 45B) em função do potencial aplicado, sendo o espectro obtido em condições de circuito aberto utilizado como background.

Nos dois espectros observa-se um aumento das bandas relacionadas a água (3200 e 1600 cm^{-1}). Esse comportamento mostra que a molhabilidade das duas estruturas fica mais intensa conforme o potencial fica mais positivo. Nota-se, na Figura 45A, a partir de 0,20 V, o desprendimento de moléculas de SDS pelo decréscimo das bandas em 1420 e 1040 cm^{-1} , referentes a ωCH_2 e $\nu_{\text{S}}\text{S}=\text{O}_{(\text{ads})}$ [176], além do aumento das bandas em 1210 e 910 cm^{-1} , atribuídas a $\nu_{\text{a}}\text{S}=\text{O}$ e $\nu_{\text{S}}\text{S}-\text{O}$ do surfactante livre [176]. A dessorção do SDS, somada com a formação do CuO , observada em 600 cm^{-1} [99], [177], no mesmo potencial, justificam o salto da intensidade das bandas relacionadas a água.

Figura 45 Espectros IRRAS obtidos para as formas cubos (A) e octaedros (B) na presença de eletrólito suporte. Setas indicam o comportamento das bandas com a mudança de potencial (0.00 V – 0.90 V).

Relacionando os espectros da Figura 45A com o perfil j/E , c das partículas cúbicas, é possível atribuir o pico fino de oxidação observado a 0,20 V com a oxidação do Cu_2O a CuO e a dessorção do SDS simultânea. Essa relação é suportada pelo comportamento eletroquímico de eletrodos monocristalinos de Pt [178]–[180]. Essas superfícies apresentam picos finos e intensos na presença de ânions que se adsorvem ou dessorvem, como o (bi)sulfato. Esses picos não são observados na presença de perclorato, ânion que não apresenta esse tipo de interação com essas superfícies de Pt [178]–[180].

A Figura 45B possui um comportamento diferente. Bandas referentes a SDS livre, como as observadas em 1210 e 910 cm^{-1} na Figura 45A não foram observadas para as estruturas octaédricas, Figura 45B. Em 1230 cm^{-1} , observa-se uma banda fina. Essa banda encontra-se nas redondezas da banda atribuída ao $\nu_{\text{a}}\text{S}=\text{O}$ na Figura 45A, sugerindo estarem relacionadas com a mesma vibração. Porém, o deslocamento para maiores números de onda e a menor largura da banda, sugerem que seja relacionado ao $\nu_{\text{a}}\text{S}=\text{O}_{(\text{ads})}$, coerente com o já observado para SDS sobre superfícies de TiO_2 [176]. Essa hipótese é fortemente suportada pela largura da banda que, por ser fina, sugere baixos graus de liberdade, condizente com uma molécula adsorvida. O deslocamento da banda é justificado pelo deslocamento dos elétrons devido a interação eletrostática da espécie carregada com a superfície, alterando a constante de mola da vibração. A 0,50 V a banda em 1230 cm^{-1} apresenta um ombro em 1040 cm^{-1} (Figura 45B). Nessa mesma região, na Figura 45A, observa-se uma banda negativa, referida ao $\nu_{\text{s}}\text{S}=\text{O}_{(\text{ads})}$. Esse fato indica um rearranjo das moléculas de $\text{SDS}_{(\text{ads})}$.

Assim como os cubos, os octaedros também apresentam bandas referentes ao CuO na região de 600 cm^{-1} , Figura 45B. Porém, para essas formas o CuO já é observado a partir de 0,10 V, deixando a superfície (111) mais carregada positivamente, justificando o aumento da absorbância das bandas de água e o não desprendimento do surfactante. O perfil j/E , Figura 45, para os octaedros não apresenta nenhum pico de oxidação pronunciado, corroborando a hipótese de o pico em 0,20 V no perfil j/E dos cubos estar relacionado com a dessorção do SDS.

Para os octaedros, o perfil j/E já mostra correntes de oxidação a partir de -0,10 V. Justificando a presença das bandas de CuO a potenciais mais negativos que os cubos e o aumento gradual das bandas de água, ao contrário do observado para os cubos.

Para as duas formas, as medidas de IRRAS não verificaram bandas referentes ao CuOOH, mesmo atingindo potenciais tão positivos como 0,90 V. Sendo assim, a presença dessa espécie no mecanismo oxidativo de moléculas de interesse sugerido na literatura [181], é colocado em dúvida. Barragan *et al.* [182] investigaram esse processo utilizando eletrodos baseados em CuO e espectroscopia Raman. Nesse trabalho os autores também não observaram a formação de espécies de CuOOH. Os autores argumentam que a estabilidade das espécies de Cu^{III} é em potenciais mais positivos que a janela de estabilização de solventes aquosos, sugerindo que a presença dessas espécies apresentaria alta dependência de agentes complexantes [182]. Dessa forma, a não observação dessas espécies em solução contendo apenas NaOH sugere, porém não exclui, a possibilidade de serem espécies de Cu^{II} as envolvidas na oxidação das espécies de interesse. A identificação da espécie envolvida nesse processo foi verificada nos testes com glicose, ácido úrico e ascórbico, verificando a possibilidade de alguma dessas espécies estabilizar o Cu^{III}.

O primeiro analito analisado foi a glicose. Os experimentos foram realizados de maneira semelhante aos anteriores e os resultados apresentados na Figura 46.

Ao analisar os espectros da Figura 46, a primeira banda a chamar a atenção é a banda negativa em 972 cm⁻¹ na Figura 46A. Nenhuma banda foi tão intensa na Figura 46B. A banda negativa observada para os octaedros, Figura 46B, encontra-se deslocada em relação aos cubos, em 1070 cm⁻¹. Essa região, especialmente para os octaedros, deve estar relacionada ao SDS, $\nu_s S=O_{(ads)}$, como discutido na RR. A dessorção dessa espécie é reforçada pelas bandas positivas observadas em 1238 cm⁻¹ para a Figura 46A e 1187 cm⁻¹ para a Figura 46B, atribuídas ao $\nu_a S=O$. Porém, a intensidade da banda em 972 cm⁻¹ na Figura 46A não é justificada por esse motivo. Isso indica que essa banda também deve estar relacionada ao consumo de outra funcionalidade,

provavelmente $\nu\text{C-O}$ do $\text{CH}_2\text{-OH}$ da glicose [183], esperada para a região de 1059 cm^{-1} . O deslocamento para menores números de onda sugere que a glicose consumida estava adsorvida sobre o eletrodo [184].

A banda negativa em 972 cm^{-1} , Figura 46A, apresenta um ombro positivo em 1108 cm^{-1} , que pode ser atribuído ao $\nu\text{C-O}$ do CHCOH da glicose adsorvida, deslocado 23 cm^{-1} no sentido menos energético que o esperado para a molécula livre. Sendo assim, a molécula de glicose adsorve-se sobre a superfície livre (100) para ser oxidada em seguida.

A oxidação da glicose a gluconato é comprovada não apenas pelas bandas de consumo, como também pela banda de baixa intensidade em 1580 cm^{-1} para os cubos e 1536 e 1400 cm^{-1} para os octaedros. As duas acima de 1500 cm^{-1} são atribuídas ao $\nu_{\text{as}}\text{O-C-O}$ e a outra ao $\nu_{\text{s}}\text{O-C-O}$ [183]. A baixa intensidade da banda dos cubos é devido a possibilidade de dessorção da molécula oxidada, devido a repulsão eletrostática entre o gluconato e a superfície (100), ambos negativamente carregados. No caso dos octaedros, a superfície (111) apresenta carga positiva, o que favorece a atração do produto oxidado, possibilitando uma adsorção física e justificando o deslocamento da banda $\nu_{\text{as}}\text{O-C-O}$ para menores números de onda na Figura 46B.

A molhabilidade dos eletrodos possui um comportamento diferente. Enquanto as bandas relacionadas ao dobramento da água, 1657 cm^{-1} para os cubos, demonstram que com a variação do potencial para valores mais positivos o eletrodo trona-se mais hidrofóbico. O comportamento oposto é observado para os octaedros, bandas em 1680 e 3237 cm^{-1} .

Outras bandas interesse são as relacionadas a oxidação do Cu_2O . Na Figura 46A essas bandas estão as centradas em 570 e 3580 cm^{-1} , sendo relacionadas ao CuO e $\nu\text{O-H}$ do Cu(OH)_2 [99], [177]. A primeira já foi discutida na Figura 45, porém a segunda indica uma rota alternativa de oxidação do carboidrato.

Figura 46 Espectros IRRAS obtidos para as formas cubos (A) e octaedros (B) na presença de glicose. Setas indicam o comportamento das bandas com a mudança de potencial (0.00 V – 0.75 V).

Os octaedros (Figura 46B) apresentaram um comportamento diferente, as bandas de interesse são uma banda larga, centrada em 850 cm^{-1} , e seu ombro 680 cm^{-1} . A banda larga pode estar relacionada a duas vibrações distintas, seja $\nu\text{Cu-OH}$ de espécies como Cu(OH)_2 ou $\nu\text{CuO-OH}$ do CuOOH [185]. Porém, não é possível comprovar qual das duas pois a banda característica de CuOOH em 600 cm^{-1} [177] não foi observada. A banda centrada em 3580 cm^{-1} , referente ao $\nu\text{O-H}$ do Cu(OH)_2 não foi observada para os octaedros. O ombro em 680 cm^{-1} é atribuído a presença de CuO [99], [177].

Para uma melhor compreensão da seletividade demonstrada pelos cubos frente a glicose, o experimento foi repetido na presença de ácido ascórbico e úrico, como mostrado na Figura 47.

Para os interferentes, Figura 47, foram encontradas bandas referentes ao CuO [99], [177] em 654 cm^{-1} (Figura 47A), 679 cm^{-1} (Figura 47C), 663 cm^{-1} (Figura 47B) e 666 cm^{-1} (Figura 47D). O Cu(OH)_2 também foi verificado para as duas formas, aparecendo o $\nu\text{Cu-OH}$ em 807 cm^{-1} (Figura 47A), 879 cm^{-1} (Figura 47C), 777 cm^{-1} (Figura 47B) e 925 cm^{-1} (Figura 47D); além do $\nu\text{CuO-H}$ em 3787 cm^{-1} (Figura 47A), 3735 cm^{-1} (Figura 47C), 3733 cm^{-1} (Figura 47B) e 3753 cm^{-1} (Figura 47D). A molhabilidade do eletrodo, para os quatro casos, aumenta com a variação de potencial como pode ser observado pelo aumento das bandas referentes a $\delta\text{H}_2\text{O}$ na região de 1700 cm^{-1} e $\nu\text{H}_2\text{O}$ na região entre 3000 e 3500 cm^{-1} .

O ascorbato, Figura 47 A e B, é oxidado a dehidroascorbato somente no caso dos octaedros, Figura 47B, pois bandas referentes ao $\nu\text{O-H}$ do ascorbato, 3075 cm^{-1} foram observadas como negativas e bandas referentes ao $\nu\text{C=O}$ da espécie oxidada foram observadas, como ombros positivos e finos, em 1695 cm^{-1} [186] a partir de $0,35\text{ V}$. Novamente, a baixa largura da banda sugere que o produto da oxidação encontra-se adsorvido sobre a superfície (111), devido a atração eletrostática. Para o caso dos cubos, Figura 47A, é possível observar ainda duas hidroxilas, em 2919 e 2947 cm^{-1} , como esperado para o ascorbato [186], [187].

O SDS foi observado como dessorvido para as estruturas octaédricas, banda negativa em 1240 cm^{-1} , Figura 47B, referente ao $\nu_{\text{S}}\text{=O}_{(\text{ads})}$ e cúbicas, banda em 1232 cm^{-1} , Figura 47A, referente ao $\nu_{\text{S}}\text{=O}$ da molécula livre. A banda negativa observada na Figura 47A em 1530 cm^{-1} é referente ao $\nu\text{C}=\text{C}$ do ascorbato [186], [187]. Porém, por não terem sido observadas bandas referentes ao dehidroascorbato, essa variação deve estar relacionada com mudanças de conformação das moléculas mais próximas das faces (100).

Figura 47 Espectros IRRAS obtidos na presença de ácido ascórbico para as formas cubos (A) e octaedros (B). IRRAS na presença de ácido úrico para cubos (C) e octaedros (D). Setas indicam o comportamento das bandas com a mudança de potencial (0.00 V – 0.75 V).

Em relação ao sistema contendo ureato, as bandas de $\text{SDS}_{(\text{ads})}$ foram observadas em 1231 e 1236 cm^{-1} (Figura 47 C e D, na ordem). Porém, essas foram observadas como mais largas do que o esperado para uma espécie adsorvida, além de serem muito mais intensas no caso da Figura 47D. Essas variações observadas nos octaedros, Figura 47D, sugerem a influência do consumo de bandas relacionadas ao $\nu\text{C-N}$ [188], relacionadas ao consumo de grupos amina em uma possível geração de diiminas [189]. A verificação dessa última espécie deveria ser possível através da verificação da banda referente ao $\nu\text{C=N}$ na região entre 1650 e 1700 cm^{-1} [190]. Porém, nenhuma deformação na banda referente ao dobramento da água, região de 1600 cm^{-1} , foi observada. As diiminas são conhecidas por sua instabilidade em meio aquoso, gerando a formação rápida de álcoois imínicos [189]. Informações espectroscópicas vibracionais dessas espécies não são comuns na literatura. Porém, é possível inferir que a banda larga e de baixa intensidade centrada em 2592 cm^{-1} presente apenas para os octaedros, Figura 47D, deve ser referente ao $\nu\text{O-H}$ da hidroxila vicinal ao N. A diminuição do número de onda deve-se a diminuição da densidade eletrônica da ligação devido à proximidade do átomo de N. O alargamento da banda, por sua vez, deve estar relacionado às interações intermoleculares, como ligações de hidrogênio. Essa banda não foi verificada na presença dos cubos, Figura 47C, sugerindo que o urato não foi consumido nesse sistema.

5. Conclusão.

Conseguir um controle de geometria e face na síntese de NPs-Cu₂O, permitiu comprovar experimentalmente que eles determinam o perfil catalítico, assim como as propriedades das nanopartículas. Neste trabalho de doutorado, fomos capazes de determinar e estabelecer a estrutura que calçava melhor com um perfil de sensor não enzimático para detectar glicose em solução.

Os comportamentos eletrocatalíticos de cada estrutura sintetizada são decorrentes de uma influência significativa entre faces cristalográficas, onde a face (100) (cubos) apresentou maior sensibilidade, seletividade e reatividade na detecção de glicose. Compreende-se que a distribuição dos átomos de Cu e O na cela cristalográfica seria a determinante para explicar a sensibilidade e seletividade da face {100} em presença de espécies biológicas como glicose, ácido ascórbico e ácido úrico.

Como o foco do nosso projeto é estudar a influência das estruturas em reações catalíticas, obter geometrias finamente definidas, sem defeitos ou faces não esperadas, sintetizar estruturas bem definidas foi parte fundamental para garantir uma ótima resposta eletrocatalítica. Foi assim, que depois de conseguir dominar as condições de síntese e conservação, foi possível sintetizar estruturas cúbicas e preservá-las por um longo tempo, garantindo a integridade da face cristalográfica. No caso dos octaedros foi possível sintetizar estruturas com faces (111) limpas, e por último, foram obtidas estruturas esféricas bem definidas, tomando em consideração que esta estrutura é a mistura entre as faces (100) e (111) e dependendo das condições de trabalho uma das faces cresce mais rapidamente que a outra.

Por fim, realizando as comparações teóricas e experimentais sistemáticas sobre as atividades de detecção eletrocatalíticas da NPs-Cu₂O em função às estruturas geométricas sintetizadas foi possível determinar que para a escala de reatividade e seletividade seria: cubos >esferas >octaedros.

Mediante cálculos de DFT foi possível determinar as cargas superficiais para as estruturas cúbica e octaédricas. Confirmando que a seletividade está fortemente relacionada com a distribuição dos átomos de Cu e O, conferindo assim, uma carga superficial levemente positiva para as faces de tipo (111) e praticamente neutra para as estruturas com faces (100), assim as espécies aniônicas, tais como ascorbato e urato, serão atraídas por faces positivas, explicando assim a seletividade que as estruturas cúbicas apresentaram para glicose

Por outra parte, a maior estabilidade estrutural dos octaedros pode ser explicada, em função à adsorção mais fraca de O_2 nas faces cristalográficas de tipo (111), o que produz em menor grau a formação de CuO na superfície, caso contrário do que ocorre com os cubos, onde nas curvas de absorção de oxigênio foi observado que é altamente favorecida.

Acreditamos que nossos resultados fornecem valiosa informação para o desenvolvimento de novos sensores eletrocatalíticos que poderiam ser otimizados, já que só com o controle de estrutura das nanopartículas, pode-se controlar as propriedades de detecção para diversas espécies biológicas.

6. Referencias.

- [1] D. V. Talapin and E. V. Shevchenko, "Introduction: Nanoparticle chemistry," *Chem. Rev.*, vol. 116, no. 18, pp. 10343–10345, 2016.
- [2] F. J. Heiligtag and M. Niederberger, "The fascinating world of nanoparticle research," *Mater. Today*, vol. 16, no. 7–8, pp. 262–271, 2013.
- [3] A. G. M. Da Silva *et al.*, "The Fault in Their Shapes: Investigating the Surface-Plasmon-Resonance-Mediated Catalytic Activities of Silver Quasi-Spheres, Cubes, Triangular Prisms, and Wires," *Langmuir*, vol. 31, no. 37, pp. 10272–10278, 2015.
- [4] K. Lee, M. Kim, and H. Kim, "Catalytic nanoparticles being facet-controlled," *J. Mater. Chem.*, vol. 20, no. 19, pp. 3791–37, 2010.
- [5] R. Shi, J. Liang, Z. Zhao, A. Liu, and Y. Tian, "An electrochemical bisphenol A sensor based on one step electrochemical reduction of cuprous oxide wrapped graphene oxide nanoparticles modified electrode," *Talanta*, vol. 169, pp. 37–43, Jul. 2017.
- [6] Y. Fukaya and M. Goto, "Sustainable and safe energy supply with seawater uranium fueled HTGR and its economy," *Ann. Nucl. Energy*, vol. 99, pp. 19–27, Jan. 2017.
- [7] W. H. Wang, Y. Himeda, J. T. Muckerman, G. F. Manbeck, and E. Fujita, "CO₂ Hydrogenation to Formate and Methanol as an Alternative to Photo- and Electrochemical CO₂ Reduction," *Chem. Rev.*, vol. 115, no. 23, pp. 12936–12973, 2015.
- [8] A. M. El-Toni *et al.*, "Design, synthesis and applications of core–shell, hollow core, and nanorattle multifunctional nanostructures," *Nanoscale*, vol. 8, no. 5, pp. 2510–2531, 2016.
- [9] S. Raj, U. Sumod, S. Jose, and M. Sabitha, "Nanotechnology in cosmetics: Opportunities and challenges," *J. Pharm. Bioallied Sci.*, vol. 4, no. 3, p. 186, 2012.

- [10] L. Jiang *et al.*, "Surface-enhanced Raman scattering spectra of adsorbates on Cu₂O nanospheres: charge-transfer and electromagnetic enhancement," *Nanoscale*, vol. 5, no. 7, p. 2784, 2013.
- [11] T. You *et al.*, "Direct observation of p,p'-dimercaptoazobenzene produced from p-aminothiophenol and p-nitrothiophenol on Cu₂O nanoparticles by surface-enhanced Raman spectroscopy," *J. Raman Spectrosc.*, vol. 45, no. 1, pp. 7–14, Jan. 2014.
- [12] M. Muniz-Miranda, C. Gellini, and E. Giorgetti, "Surface-Enhanced Raman Scattering from Copper Nanoparticles Obtained by Laser Ablation," *J. Phys. Chem. C*, vol. 115, no. 12, pp. 5021–5027, Mar. 2011.
- [13] J. P. Wilcoxon and B. L. Abrams, "Synthesis, structure and properties of metal nanoclusters," *Chem. Soc. Rev.*, vol. 35, no. 11, p. 1162, 2006.
- [14] Y. Watanabe, X. Wu, H. Hirata, and N. Isomura, "Size-dependent catalytic activity and geometries of size-selected Pt clusters on TiO₂(110) surfaces," *Catal. Sci. Technol.*, vol. 1, no. 8, p. 1490, 2011.
- [15] T. J. A. Slater *et al.*, "Correlating Catalytic Activity of Ag–Au Nanoparticles with 3D Compositional Variations," *Nano Lett.*, vol. 14, no. 4, pp. 1921–1926, Apr. 2014.
- [16] S. Mostafa *et al.*, "Shape-Dependent Catalytic Properties of Pt Nanoparticles," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 132, no. 44, pp. 15714–15719, Nov. 2010.
- [17] A. G. M. da Silva *et al.*, "Controlling Size, Morphology, and Surface Composition of AgAu Nanodendrites in 15 s for Improved Environmental Catalysis under Low Metal Loadings," *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 7, no. 46, pp. 25624–25632, Nov. 2015.
- [18] M. Jin, H. Zhang, Z. Xie, and Y. Xia, "Palladium nanocrystals enclosed by {100} and {111} facets in controlled proportions and their catalytic activities for formic acid oxidation," *Energy Environ. Sci.*, vol. 5, no. 4, pp. 6352–6357, 2012.

- [19] M. Faraday, "The Bakerian Lecture: Experimental Relations of Gold (and Other Metals) to Light," *Philos. Trans. R. Soc. London*, vol. 147, pp. 145–181, Jan. 1857.
- [20] Y. Xia, Y. Xiong, B. Lim, and S. E. Skrabalak, "Shape-Controlled Synthesis of Metal Nanocrystals: Simple Chemistry Meets Complex Physics?," *Angew. Chemie Int. Ed.*, vol. 48, no. 1, pp. 60–103, Jan. 2009.
- [21] V. K. LaMer and R. H. Dinegar, "Theory, Production and Mechanism of Formation of Monodispersed Hydrosols," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 72, no. 11, pp. 4847–4854, Nov. 1950.
- [22] V. K. La Mer, "Nucleation in Phase Transitions.," *Ind. Eng. Chem.*, vol. 44, no. 6, pp. 1270–1277, Jun. 1952.
- [23] W. Ostwald, "Über die vermeintliche Isomerie des roten und gelben Quecksilberoxyds und die Oberflächenspannung fester Körper," *Zeitschrift für Phys. Chemie*, vol. 34U, no. 1, Jan. 1900.
- [24] H. Reiss, "The Growth of Uniform Colloidal Dispersions," *J. Chem. Phys.*, vol. 19, no. 4, pp. 482–487, Apr. 1951.
- [25] M. A. Watzky and R. G. Finke, "Nanocluster Size-Control and 'Magic Number' Investigations. Experimental Tests of the 'Living-Metal Polymer' Concept and of Mechanism-Based Size-Control Predictions Leading to the Syntheses of Iridium(0) Nanoclusters Centering about Four Sequential Magic," *Chem. Mater.*, vol. 9, no. 12, pp. 3083–3095, Dec. 1997.
- [26] W. W. Yu, L. Qu, W. Guo, and X. Peng, "Experimental Determination of the Extinction Coefficient of CdTe, CdSe, and CdS Nanocrystals," *Chem. Mater.*, vol. 15, no. 14, pp. 2854–2860, Jul. 2003.
- [27] F. V. Mikulec, M. Kuno, M. Bennati, D. A. Hall, R. G. Griffin, and M. G. Bawendi,

- “Organometallic Synthesis and Spectroscopic Characterization of Manganese-Doped CdSe Nanocrystals,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 122, no. 11, pp. 2532–2540, Mar. 2000.
- [28] A. L. Rogach, A. Eychmüller, S. G. Hickey, and S. V. Kershaw, “Infrared-Emitting Colloidal Nanocrystals: Synthesis, Assembly, Spectroscopy, and Applications,” *Small*, vol. 3, no. 4, pp. 536–557, Apr. 2007.
- [29] O. Schmelz, A. Mews, T. Basché, A. Herrmann, and K. Müllen, “Supramolecular Complexes from CdSe Nanocrystals and Organic Fluorophors,” *Langmuir*, vol. 17, no. 9, pp. 2861–2865, May 2001.
- [30] L. Cademartiri, E. Montanari, G. Calestani, A. Migliori, A. Guagliardi, and G. A. Ozin, “Size-Dependent Extinction Coefficients of PbS Quantum Dots,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 128, no. 31, pp. 10337–10346, Aug. 2006.
- [31] J. Jasieniak, L. Smith, J. van Embden, P. Mulvaney, and M. Califano, “Re-examination of the Size-Dependent Absorption Properties of CdSe Quantum Dots,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 113, no. 45, pp. 19468–19474, Nov. 2009.
- [32] H. Zheng, R. K. Smith, Y. -w. Jun, C. Kisielowski, U. Dahmen, and A. P. Alivisatos, “Observation of Single Colloidal Platinum Nanocrystal Growth Trajectories,” *Science* (80-.), vol. 324, no. 5932, pp. 1309–1312, Jun. 2009.
- [33] J. W. Mullin, *Crystallization*. Boston: butterworth-heinemann, 1997.
- [34] S. G. Kwon and T. Hyeon, “Formation Mechanisms of Uniform Nanocrystals via Hot-Injection and Heat-Up Methods,” *Small*, vol. 7, no. 19, pp. 2685–2702, Oct. 2011.
- [35] S. G. Kwon *et al.*, “Kinetics of Monodisperse Iron Oxide Nanocrystal Formation by ‘Heating-Up’ Process,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 129, no. 41, pp. 12571–12584, Oct. 2007.
- [36] R. Zhang, A. Khalizov, L. Wang, M. Hu, and W. Xu, “Nucleation and Growth of

- Nanoparticles in the Atmosphere," *Chem. Rev.*, vol. 112, no. 3, pp. 1957–2011, Mar. 2012.
- [37] L. Carbone and P. D. Cozzoli, "Colloidal heterostructured nanocrystals: Synthesis and growth mechanisms," *Nano Today*, vol. 5, no. 5, pp. 449–493, 2010.
 - [38] N. T. K. Thanh, N. Maclean, and S. Mahiddine, "Mechanisms of nucleation and growth of nanoparticles in solution," *Chem. Rev.*, vol. 114, no. 15, pp. 7610–7630, 2014.
 - [39] T. Sugimoto, "Formation of Monodispersed Nano- and Micro-Particles Controlled in Size, Shape, and Internal Structure," *Chem. Eng. Technol.*, vol. 26, no. 3, pp. 313–321, Mar. 2003.
 - [40] T. Sugimoto, "Underlying mechanisms in size control of uniform nanoparticles," *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 309, no. 1, pp. 106–118, May 2007.
 - [41] C. Burda, X. Chen, R. Narayanan, and M. A. El-sayed, "Chemistry and Properties of Nanocrystals of Different Shapes," *Am. Chem. Soc.*, vol. 105, pp. 1025–1102, 2005.
 - [42] H. Bao, W. Zhang, Q. Hua, Z. Jiang, J. Yang, and W. Huang, "Crystal-Plane-Controlled Surface Restructuring and Catalytic Performance of Oxide Nanocrystals," *Angew. Chemie Int. Ed.*, vol. 50, no. 51, pp. 12294–12298, Dec. 2011.
 - [43] Q. Hua *et al.*, "Crystal-Plane-Controlled Selectivity of Cu₂O Catalysts in Propylene Oxidation with Molecular Oxygen," *Angew. Chemie Int. Ed.*, vol. 53, no. 19, pp. 4856–4861, May 2014.
 - [44] M. H. Huang, S. Rej, and S.-C. Hsu, "Facet-dependent properties of polyhedral nanocrystals," *Chem. Commun.*, vol. 50, no. 14, p. 1634, 2014.
 - [45] S. Sun, H. Zhang, L. Tang, X. Zhang, and Z. Yang, "One-pot fabrication of novel cuboctahedral Cu₂O crystals enclosed by anisotropic surfaces with enhancing catalytic

- performance," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 16, no. 38, pp. 20424–20428, Aug. 2014.
- [46] K. Zhou and Y. Li, "Catalysis Based on Nanocrystals with Well-Defined Facets," *Angew. Chemie Int. Ed.*, vol. 51, no. 3, pp. 602–613, Jan. 2012.
- [47] H. Wang *et al.*, "Facile synthesis of AgBr nanoplates with exposed {111} facets and enhanced photocatalytic properties," *Chem. Commun.*, vol. 48, no. 2, pp. 275–277, 2012.
- [48] Y. Wang, H. Zhang, Y. Han, P. Liu, X. Yao, and H. Zhao, "A selective etching phenomenon on {001} faceted anatase titanium dioxide single crystal surfaces by hydrofluoric acid," *Chem. Commun.*, vol. 47, no. 10, p. 2829, 2011.
- [49] A. Gabriel and M. Da, "Interconnecting controlled synthesis, plasmonic and catalysis: from education to next generation of nanomaterials for triggering green transformation," Sao Paulo, 2017.
- [50] M. Leng *et al.*, "Polyhedral 50-Facet Cu₂O Microcrystals Partially Enclosed by {311} High-Index Planes: Synthesis and Enhanced Catalytic CO Oxidation Activity," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 132, no. 48, pp. 17084–17087, Dec. 2010.
- [51] Z.-Y. Zhou, N. Tian, J.-T. Li, I. Broadwell, and S.-G. Sun, "Nanomaterials of high surface energy with exceptional properties in catalysis and energy storage," *Chem. Soc. Rev.*, vol. 40, no. 7, p. 4167, 2011.
- [52] X. Wang *et al.*, "Controlled Synthesis and Enhanced Catalytic and Gas-Sensing Properties of Tin Dioxide Nanoparticles with Exposed High-Energy Facets," *Chem. - A Eur. J.*, vol. 18, no. 8, pp. 2283–2289, Feb. 2012.
- [53] K. Chanda, S. Rej, and M. H. Huang, "Investigation of facet effects on the catalytic activity of Cu₂O nanocrystals for efficient regioselective synthesis of 3,5-disubstituted isoxazoles," *Nanoscale*, vol. 5, no. 24, p. 12494, 2013.

- [54] K. Chen, S. Song, and D. Xue, "Faceted Cu₂O structures with enhanced Li-ion battery anode performances," *CrystEngComm*, vol. 17, no. 10, pp. 2110–2117, 2015.
- [55] R. Long *et al.*, "Tunable Oxygen Activation for Catalytic Organic Oxidation: Schottky Junction versus Plasmonic Effects," *Angew. Chemie Int. Ed.*, vol. 53, no. 12, pp. 3205–3209, Mar. 2014.
- [56] Y. Shang and L. Guo, "Facet-Controlled Synthetic Strategy of Cu₂O-Based Crystals for Catalysis and Sensing," *Adv. Sci.*, vol. 2, no. 10, pp. 1–22, Oct. 2015.
- [57] C. S. Tan, S. C. Hsu, W. H. Ke, L. J. Chen, and M. H. Huang, "Facet-dependent electrical conductivity properties of Cu₂O crystals," *Nano Lett.*, vol. 15, no. 3, pp. 2155–60, 2015.
- [58] M. H. Huang and P.-H. Lin, "Shape-Controlled Synthesis of Polyhedral Nanocrystals and Their Facet-Dependent Properties," *Adv. Funct. Mater.*, vol. 22, no. 1, pp. 14–24, Jan. 2012.
- [59] S. E. F. Kleijn, S. C. S. Lai, M. T. M. Koper, and P. R. Unwin, "Electrochemistry of nanoparticles," *Angew. Chemie - Int. Ed.*, vol. 53, no. 14, pp. 3558–3586, 2014.
- [60] S.-C. Wu, C.-S. Tan, and M. H. Huang, "Strong Facet Effects on Interfacial Charge Transfer Revealed through the Examination of Photocatalytic Activities of Various Cu₂O-ZnO Heterostructures," *Adv. Funct. Mater.*, vol. 27, no. 9, p. 1604635, Mar. 2017.
- [61] H. Liu *et al.*, "Scalable synthesis of hollow Cu₂O nanocubes with unique optical properties via a simple hydrolysis-based approach," *J. Mater. Chem. A*, vol. 1, no. 2, pp. 302–307, 2013.
- [62] Y. Bai *et al.*, "Controllably Interfacing with Metal: A Strategy for Enhancing CO Oxidation on Oxide Catalysts by Surface Polarization," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 136, no. 42, pp. 14650–14653, Oct. 2014.

- [63] M. Schreier *et al.*, "Efficient and selective carbon dioxide reduction on low cost protected Cu₂O photocathodes using a molecular catalyst," *Energy Environ. Sci.*, vol. 8, no. 3, pp. 855–861, 2015.
- [64] E. Pastor *et al.*, "Interfacial charge separation in Cu₂O/RuO_x as a visible light driven CO₂ reduction catalyst," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 16, no. 13, p. 5922, 2014.
- [65] K. Chanda, S. Rej, and M. H. Huang, "Facet-Dependent Catalytic Activity of Cu₂O Nanocrystals in the One-Pot Synthesis of 1,2,3-Triazoles by Multicomponent Click Reactions," *Chem. - A Eur. J.*, vol. 19, no. 47, pp. 16036–16043, Nov. 2013.
- [66] E. M. Zahran *et al.*, "Light-Activated Tandem Catalysis Driven by Multicomponent Nanomaterials," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 136, no. 1, pp. 32–35, Jan. 2014.
- [67] X.-W. Liu, "Selective Growth of Au Nanoparticles on (111) Facets of Cu₂O Microcrystals with an Enhanced Electrocatalytic Property," *Langmuir*, vol. 27, no. 15, pp. 9100–9104, Aug. 2011.
- [68] C. C. Yec and H. C. Zeng, "Synthetic Architecture of Multiple Core–Shell and Yolk–Shell Structures of (Cu₂O@) _n Cu₂O (_n = 1–4) with Centricity and Eccentricity," *Chem. Mater.*, vol. 24, no. 10, pp. 1917–1929, May 2012.
- [69] Q. Li *et al.*, "Structure-Dependent Electrocatalytic Properties of Cu₂O Nanocrystals for Oxygen Reduction Reaction," *J. Phys. Chem. C*, vol. 117, no. 27, pp. 13872–13878, Jul. 2013.
- [70] Y. Shang, D. Sun, Y. Shao, D. Zhang, L. Guo, and S. Yang, "A Facile Top-Down Etching To Create a Cu₂O Jagged Polyhedron Covered with Numerous {110} Edges and {111} Corners with Enhanced Photocatalytic Activity," *Chem. - A Eur. J.*, vol. 18, no. 45, pp. 14261–14266, Nov. 2012.
- [71] L. Tang *et al.*, "Facile hydroxyl-assisted synthesis of morphological Cu₂O architectures

- and their shape-dependent photocatalytic performances,” *New J. Chem.*, vol. 38, no. 10, pp. 4656–4660, Jul. 2014.
- [72] S. Wei, Y. Ma, Y. Chen, L. Liu, Y. Liu, and Z. Shao, “Fabrication of WO₃/Cu₂O composite films and their photocatalytic activity,” *J. Hazard. Mater.*, vol. 194, pp. 243–249, Oct. 2011.
- [73] L. Zhou, F. Shen, X. Tian, D. Wang, T. Zhang, and W. Chen, “Stable Cu₂O nanocrystals grown on functionalized graphene sheets and room temperature H₂S gas sensing with ultrahigh sensitivity,” *Nanoscale*, vol. 5, no. 4, p. 1564, 2013.
- [74] H. Meng, W. Yang, K. Ding, L. Feng, and Y. Guan, “Cu₂O nanorods modified by reduced graphene oxide for NH₃ sensing at room temperature,” *J. Mater. Chem. A*, vol. 3, no. 3, pp. 1174–1181, 2015.
- [75] Z.-G. Liu *et al.*, “Facet-Dependent Stripping Behavior of Cu₂O Microcrystals Toward Lead Ions: A Rational Design for the Determination of Lead Ions,” *Small*, vol. 11, no. 21, pp. 2493–2498, Jun. 2015.
- [76] Y. Shang, D. Zhang, and L. Guo, “CuCl-intermediated construction of short-range-ordered Cu₂O mesoporous spheres with excellent adsorption performance,” *J. Mater. Chem.*, vol. 22, no. 3, pp. 856–861, 2012.
- [77] J. Ren, W. Wang, S. Sun, L. Zhang, L. Wang, and J. Chang, “Crystallography Facet-Dependent Antibacterial Activity: The Case of Cu₂O,” *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 50, no. 17, pp. 10366–10369, Sep. 2011.
- [78] W. Fan *et al.*, “Differential Oxidative Stress of Octahedral and Cubic Cu₂O Micro/Nanocrystals to *Daphnia magna*,” *Environ. Sci. Technol.*, vol. 46, no. 18, pp. 10255–10262, Aug. 2012.
- [79] C. G. Morales-Guio, L. Liardet, M. T. Mayer, S. D. Tilley, M. Grätzel, and X. Hu,

- “Photoelectrochemical Hydrogen Production in Alkaline Solutions Using Cu₂O Coated with Earth-Abundant Hydrogen Evolution Catalysts,” *Angew. Chemie Int. Ed.*, vol. 54, no. 2, pp. 664–667, Nov. 2014.
- [80] S.-K. Li *et al.*, “Rapid synthesis of flower-like Cu₂O architectures in ionic liquids by the assistance of microwave irradiation with high photochemical activity,” *Dalt. Trans.*, vol. 40, no. 25, p. 6745, 2011.
- [81] J. Luo *et al.*, “Solution Transformation of Cu₂O into CuInS₂ for Solar Water Splitting,” *Nano Lett.*, vol. 15, no. 2, pp. 1395–1402, Feb. 2015.
- [82] L.-I. Hung, C.-K. Tsung, W. Huang, and P. Yang, “Room-Temperature Formation of Hollow Cu₂O Nanoparticles,” *Adv. Mater.*, vol. 22, no. 17, pp. 1910–1914, May 2010.
- [83] J. C. Park, J. Kim, H. Kwon, and H. Song, “Gram-Scale Synthesis of Cu₂O Nanocubes and Subsequent Oxidation to CuO Hollow Nanostructures for Lithium-Ion Battery Anode Materials,” *Adv. Mater.*, vol. 21, no. 7, pp. 803–807, Feb. 2009.
- [84] S. Deng *et al.*, “Reduced Graphene Oxide Conjugated Cu₂O Nanowire Mesocrystals for High-Performance NO₂ Gas Sensor,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 134, no. 10, pp. 4905–4917, Mar. 2012.
- [85] J. Zhu, Y. Shang, X. Sun, and L. Guo, “EG-Assisted hand-in-hand growth of prism-like Cu₂O nanorods with high aspect ratios and their thermal conductive performance,” *RSC Adv.*, vol. 4, no. 58, pp. 30610–30616, Jun. 2014.
- [86] J. Long *et al.*, “Photochemical synthesis of submicron- and nano-scale Cu₂O particles,” *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 333, no. 2, pp. 791–799, May 2009.
- [87] Y. Shang, Y.-M. Shao, D.-F. Zhang, and L. Guo, “Recrystallization-Induced Self-Assembly for the Growth of Cu₂O Superstructures,” *Angew. Chemie Int. Ed.*, vol. 53, no. 43, pp. 11514–11518, Oct. 2014.

- [88] A. Kelsall, S. Decalmer, K. McGuinness, A. Woodcock, and J. A. Smith, "Sex differences and predictors of objective cough frequency in chronic cough," *Thorax*, vol. 64, no. 5, pp. 393–398, May 2009.
- [89] A. E. Rakhshani, "Preparation, characteristics and photovoltaic properties of cuprous oxide—a review," *Solid. State. Electron.*, vol. 29, no. 1, pp. 7–17, Jan. 1986.
- [90] Y. Shang and L. Guo, "Facet-Controlled Synthetic Strategy of Cu₂O-Based Crystals for Catalysis and Sensing," *Adv. Sci.*, vol. 2, no. 10, p. 1500140, Oct. 2015.
- [91] W. C. Huang, L. M. Lyu, Y. C. Yang, and M. H. Huang, "Synthesis of Cu₂O nanocrystals from cubic to rhombic dodecahedral structures and their comparative photocatalytic activity," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 134, no. 2, pp. 1261–1267, 2012.
- [92] S. Sun and Z. Yang, "Recent advances in tuning crystal facets of polyhedral cuprous oxide architectures," *RSC Adv.*, vol. 4, no. 8, pp. 3804–3822, 2014.
- [93] G. Liu, H. G. Yang, J. Pan, Y. Q. Yang, G. Q. (Max) Lu, and H.-M. Cheng, "Titanium Dioxide Crystals with Tailored Facets," *Chem. Rev.*, vol. 114, no. 19, pp. 9559–9612, Oct. 2014.
- [94] J. Xu and D. Xue, "Five branching growth patterns in the cubic crystal system: A direct observation of cuprous oxide microcrystals," *Acta Mater.*, vol. 55, no. 7, pp. 2397–2406, Apr. 2007.
- [95] Z. Zhang, C. Zhong, Y. Deng, L. Liu, Y. Wu, and W. Hu, "The manufacture of porous cuprous oxide film with photocatalytic properties via an electrochemical–chemical combination method," *RSC Adv.*, vol. 3, no. 19, p. 6763, 2013.
- [96] J. Zeng *et al.*, "Controlling the Shapes of Silver Nanocrystals with Different Capping Agents," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 132, no. 25, pp. 8552–8553, Jun. 2010.
- [97] H. Zhang *et al.*, "Synthesis of Pd–Pt Bimetallic Nanocrystals with a Concave Structure

- through a Bromide-Induced Galvanic Replacement Reaction," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 133, no. 15, pp. 6078–6089, Apr. 2011.
- [98] D.-F. Zhang, H. Zhang, L. Guo, K. Zheng, X.-D. Han, and Z. Zhang, "Delicate control of crystallographic facet-oriented Cu₂O nanocrystals and the correlated adsorption ability," *J. Mater. Chem.*, vol. 19, no. 29, p. 5220, 2009.
- [99] M. Maity, S. K. Pramanik, U. Pal, B. Banerji, and N. C. Maiti, "Copper(I) oxide nanoparticle and tryptophan as its biological conjugate: A modulation of cytotoxic effects," *J. Nanoparticle Res.*, vol. 16, no. 1, 2014.
- [100] M. Long, L. Tan, H. Liu, Z. He, and A. Tang, "Novel helical TiO₂ nanotube arrays modified by Cu₂O for enzyme-free glucose oxidation.," *Biosens. Bioelectron.*, vol. 59C, pp. 243–250, Mar. 2014.
- [101] B. Yuan *et al.*, "Cu₂O/NiOx/graphene oxide modified glassy carbon electrode for the enhanced electrochemical oxidation of reduced glutathione and nonenzyme glucose sensor," *Electrochim. Acta*, vol. 104, pp. 78–83, 2013.
- [102] R. Khan *et al.*, "Glucose-assisted synthesis of Cu₂O shuriken-like nanostructures and their application as nonenzymatic glucose biosensors," *Sensors Actuators, B Chem.*, vol. 203, pp. 471–476, 2014.
- [103] Z. Z. MA, H. C. YU, Z. Y. WU, Y. WU, and F. B. XIAO, "A Highly Sensitive Amperometric Glucose Biosensor Based on a Nano-cube Cu₂O Modified Glassy Carbon Electrode," *Chinese J. Anal. Chem.*, vol. 44, no. 5, pp. 822–827, 2016.
- [104] Y. Zhang *et al.*, "CuO nanowires based sensitive and selective non-enzymatic glucose detection," *Sensors Actuators, B Chem.*, vol. 191, pp. 86–93, 2014.
- [105] L. Tang, J. Lv, C. Kong, Z. Yang, and J. Li, "Facet-dependent nonenzymatic glucose sensing properties of Cu₂O cubes and octahedra," *New J. Chem.*, vol. 40, no. 8, pp.

6573–6576, 2016.

- [106] V. R. Gonçalves, “Nanoestruturação de filmes finos para utilização em eletrodos enzimáticos,” Universidade de São Paulo, São Paulo, 2011.
- [107] J. Wang, “Amperometric biosensors for clinical and therapeutic drug monitoring: a review,” *J. Pharm. Biomed. Anal.*, vol. 19, no. 1–2, pp. 47–53, Feb. 1999.
- [108] S. Park, H. Boo, and T. D. Chung, “Electrochemical non-enzymatic glucose sensors,” *Anal. Chim. Acta*, vol. 556, no. 1, pp. 46–57, Jan. 2006.
- [109] M. M. Rahman, A. J. S. Ahammad, J.-H. Jin, S. J. Ahn, and J.-J. Lee, “A Comprehensive Review of Glucose Biosensors Based on Nanostructured Metal-Oxides,” *Sensors*, vol. 10, no. 5, pp. 4855–4886, May 2010.
- [110] D. Pletcher, “Electrocatalysis: present and future,” *J. Appl. Electrochem.*, vol. 14, no. 4, pp. 403–415, Jul. 1984.
- [111] L. D. Burke, “Premonolayer oxidation and its role in electrocatalysis,” *Electrochim. Acta*, vol. 39, no. 11–12, pp. 1841–1848, Aug. 1994.
- [112] T. J. A. Slater *et al.*, “Correlating Catalytic Activity of Ag–Au Nanoparticles with 3D Compositional Variations,” *Nano Lett.*, vol. 14, no. 4, pp. 1921–1926, Apr. 2014.
- [113] Z. Lin *et al.*, “Facile synthesis of Ru-decorated Pt cubes and icosahedra as highly active electrocatalysts for methanol oxidation,” *Nanoscale*, vol. 8, no. 25, pp. 12812–12818, 2016.
- [114] A. A. Rossini and J. S. Soeldner, “Insulin release is glucose anomeric specific in the human,” *J. Clin. Invest.*, vol. 57, no. 4, pp. 1083–1088, Apr. 1976.
- [115] R. J. Schaur, “Basic aspects of the biochemical reactivity of 4-hydroxynonenal,” *Mol. Aspects Med.*, vol. 24, no. 4–5, pp. 149–59.

- [116] Kathryn E. Toghill and Richard G. Compton, "Electrochemical Non-enzymatic Glucose Sensors: A Perspective and an Evaluation.pdf," *Int. J. Electrochem. Sci.*, vol. 5, no. August, pp. 1246–1301, 2010.
- [117] K.-S. Ryu, C. Kim, C. Park, and B.-S. Choi, "NMR Analysis of Enzyme-Catalyzed and Free-Equilibrium Mutarotation Kinetics of Monosaccharides," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 126, no. 30, pp. 9180–9181, Aug. 2004.
- [118] F. Largeaud, K. B. Kokoh, B. Beden, and C. Lamy, "On the electrochemical reactivity of anomers: electrocatalytic oxidation of α - and β -d-glucose on platinum electrodes in acid and basic media," *J. Electroanal. Chem.*, vol. 397, no. 1–2, pp. 261–269, Nov. 1995.
- [119] P. Yang, L. Wang, Q. Wu, Z. Chen, and X. Lin, "A method for determination of glucose by an amperometric bienzyme biosensor based on silver nanocubes modified Au electrode," *Sensors Actuators B Chem.*, vol. 194, pp. 71–78, Apr. 2014.
- [120] D. E. Pissinis, L. E. Sereno, and J. M. Marioli, "Characterization of glucose electro-oxidation at Ni and Ni–Cr alloy electrodes," *J. Electroanal. Chem.*, vol. 694, pp. 23–29, Apr. 2013.
- [121] S. Sun *et al.*, "A facile strategy for the synthesis of hierarchical CuO nanourchins and their application as non-enzymatic glucose sensors," *RSC Adv.*, vol. 3, no. 33, p. 13712, 2013.
- [122] J. Wang, D. F. Thomas, and A. Chen, "Nonenzymatic Electrochemical Glucose Sensor Based on Nanoporous PtPb Networks," *Anal. Chem.*, vol. 80, no. 4, pp. 997–1004, Feb. 2008.
- [123] C. Foster, J. Pillay, J. Metters, and C. Banks, "Cobalt Phthalocyanine Modified Electrodes Utilised in Electroanalysis: Nano-Structured Modified Electrodes vs. Bulk Modified Screen-Printed Electrodes," *Sensors*, vol. 14, no. 11, pp. 21905–21922, Nov. 2014.

- [124] S. Nantaphol, R. B. Channon, T. Kondo, W. Siangproh, O. Chailapakul, and C. S. Henry, "Boron Doped Diamond Paste Electrodes for Microfluidic Paper-Based Analytical Devices," *Anal. Chem.*, p. acs.analchem.6b05042, Mar. 2017.
- [125] R. R. Adzic, M. W. Hsiao, and E. B. Yeager, "Electrochemical oxidation of glucose on single crystal gold surfaces," *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.*, vol. 260, no. 2, pp. 475–485, Mar. 1989.
- [126] G. Kokkindis, J. M. Leger, and C. Lamy, "Structural effects in electrocatalysis," *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.*, vol. 242, no. 1–2, pp. 221–242, Feb. 1988.
- [127] M. W. Hsiao, "Electrochemical Oxidation of Glucose on Single Crystal and Polycrystalline Gold Surfaces in Phosphate Buffer," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 143, no. 3, pp. 759–767, 1996.
- [128] A. H. B. Dourado, A. P. de Lima Batista, A. G. S. Oliveira-Filho, P. T. A. Sumodjo, and S. I. Cordoba de Torresi, "L-Cysteine electrooxidation in alkaline and acidic media: a combined spectroelectrochemical and computational study," *RSC Adv.*, vol. 7, no. 13, pp. 7492–7501, 2017.
- [129] A. P. de Lima Batista, F. Zahariev, I. I. Slowing, A. A. C. Braga, F. R. Ornellas, and M. S. Gordon, "Silanol-Assisted Carbinolamine Formation in an Amine-Functionalized Mesoporous Silica Surface: Theoretical Investigation by Fragmentation Methods," *J. Phys. Chem. B*, vol. 120, no. 8, pp. 1660–1669, Mar. 2016.
- [130] D. Stodt, H. Noei, C. Hättig, and Y. Wang, "A combined experimental and computational study on the adsorption and reactions of NO on rutile TiO₂," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 15, no. 2, pp. 466–472, 2013.
- [131] F. Neese, "Software update: the ORCA program system, version 4.0," *Wiley Interdiscip. Rev. Comput. Mol. Sci.*, vol. 8, no. 1, p. e1327, Jan. 2018.

- [132] A. D. Boese and J. Sauer, "Accurate adsorption energies of small molecules on oxide surfaces: CO–MgO(001)," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 15, no. 39, p. 16481, 2013.
- [133] A. Kubas, D. Berger, H. Oberhofer, D. Maganas, K. Reuter, and F. Neese, "Surface Adsorption Energetics Studied with 'Gold Standard' Wave-Function-Based Ab Initio Methods: Small-Molecule Binding to TiO₂ (110)," *J. Phys. Chem. Lett.*, vol. 7, no. 20, pp. 4207–4212, Oct. 2016.
- [134] R. Raghav, P. Aggarwal, and S. Srivastava, "Tailoring oxides of copper-Cu₂O and CuO nanoparticles and evaluation of organic dyes degradation," 2016, p. 020078.
- [135] B. Prélôt *et al.*, "Morphology and surface heterogeneities in synthetic goethites," *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 261, no. 2, pp. 244–254, 2003.
- [136] M. D. Susman, Y. Feldman, A. Vaskevich, and I. Rubinstein, "Chemical deposition of Cu₂O nanocrystals with precise morphology control," *ACS Nano*, vol. 8, no. 1, pp. 162–174, 2014.
- [137] C. Vaida, H. Keul, and M. Moeller, "Tailor-made polyesters based on pentadecalactone via enzymatic catalysis," *Green Chem.*, vol. 13, no. i, pp. 889–899, 2011.
- [138] R. J. D. Tilley, *Understanding Solids: The Science of Materials*. Chichester, UK: John Wiley & Sons, Ltd, 2004.
- [139] W.-C. Huang, L.-M. Lyu, Y.-C. Yang, and M. H. Huang, "Synthesis of Cu₂O Nanocrystals from Cubic to Rhombic Dodecahedral Structures and Their Comparative Photocatalytic Activity," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 134, no. 2, pp. 1261–1267, Jan. 2012.
- [140] C.-H. Kuo and M. H. Huang, "Fabrication of Truncated Rhombic Dodecahedral Cu₂O Nanocages and Nanoframes by Particle Aggregation and Acidic Etching," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 130, no. 38, pp. 12815–12820, 2008.

- [141] T. D. Golden, M. G. Shumsky, Y. Zhou, R. A. VanderWerf, R. A. Van Leeuwen, and J. A. Switzer, "Electrochemical Deposition of Copper(I) Oxide Films," *Chem. Mater.*, vol. 8, no. 10, pp. 2499–2504, Jan. 1996.
- [142] W. Shang, X. Shi, X. Zhang, C. Ma, and C. Wang, "Growth and characterization of electro-deposited Cu₂O and Cu thin films by amperometric I–T method on ITO/glass substrate," *Appl. Phys. A*, vol. 87, no. 1, pp. 129–135, Feb. 2007.
- [143] N. B. M. Arifin, F. B. Mohamad, N. F. B. S. Anuar, N. B. Ahmad, N. H. M. Nor, and M. Izaki, "Cyclic Voltammetry Measurement for Cu₂O Based Homostructure Thin Film," *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.*, vol. 226, p. 012184, Aug. 2017.
- [144] H. Rahal, R. Kihal, A. M. Affoune, and S. Rahal, "Electrodeposition and characterization of Cu₂O thin films using sodium thiosulfate as an additive for photovoltaic solar cells," *Chinese J. Chem. Eng.*, vol. 26, no. 2, pp. 421–427, Feb. 2018.
- [145] K. Kardarian *et al.*, "Effect of Mg doping on Cu₂O thin films and their behavior on the TiO₂/Cu₂O heterojunction solar cells," *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 147, pp. 27–36, Apr. 2016.
- [146] L. Yu, L. Xiong, and Y. Yu, "Cu₂O Homojunction Solar Cells: F-Doped N-type Thin Film and Highly Improved Efficiency," *J. Phys. Chem. C*, vol. 119, no. 40, pp. 22803–22811, Oct. 2015.
- [147] I. Shown *et al.*, "Highly Efficient Visible Light Photocatalytic Reduction of CO₂ to Hydrocarbon Fuels by Cu-Nanoparticle Decorated Graphene Oxide," *Nano Lett.*, vol. 14, no. 11, pp. 6097–6103, Nov. 2014.
- [148] M. Pasta, F. La Mantia, and Y. Cui, "Mechanism of glucose electrochemical oxidation on gold surface," *Electrochim. Acta*, vol. 55, no. 20, pp. 5561–5568, Aug. 2010.
- [149] S. Park *et al.*, "Nonenzymatic continuous glucose monitoring in human whole blood

- using electrified nanoporous Pt.," *Biosens. Bioelectron.*, vol. 31, no. 1, pp. 284–91, Jan. 2012.
- [150] W. Z. Teo, A. Ambrosi, and M. Pumera, "Direct electrochemistry of copper oxide nanoparticles in alkaline media," *Electrochem. commun.*, vol. 28, pp. 51–53, Mar. 2013.
- [151] C. Li, Y. Su, S. Zhang, X. Lv, H. Xia, and Y. Wang, "An improved sensitivity nonenzymatic glucose biosensor based on a Cu₂O modified electrode.," *Biosens. Bioelectron.*, vol. 26, no. 2, pp. 903–7, 2010.
- [152] J. T. C. Barragan, S. Kogikoski, E. T. S. G. Da Silva, and L. T. Kubota, "Insight into the Electro-Oxidation Mechanism of Glucose and Other Carbohydrates by CuO-Based Electrodes," *Anal. Chem.*, vol. 90, no. 5, pp. 3357–3365, 2018.
- [153] G. L. Luque, M. C. Rodríguez, and G. a Rivas, "Glucose biosensors based on the immobilization of copper oxide and glucose oxidase within a carbon paste matrix.," *Talanta*, vol. 66, no. 2, pp. 467–71, Apr. 2005.
- [154] T. Alizadeh and S. Mirzagholidpur, "A Nafion-free non-enzymatic amperometric glucose sensor based on copper oxide nanoparticles–graphene nanocomposite," *Sensors Actuators B Chem.*, vol. 198, pp. 438–447, Jul. 2014.
- [155] W. Wang, L. Zhang, S. Tong, X. Li, and W. Song, "Three-dimensional network films of electrospun copper oxide nanofibers for glucose determination," *Biosens. Bioelectron.*, vol. 25, no. 4, pp. 708–714, Dec. 2009.
- [156] Z. Zhuang, X. Su, H. Yuan, Q. Sun, D. Xiao, and M. M. F. Choi, "An improved sensitivity non-enzymatic glucose sensor based on a CuO nanowire modified Cu electrode," *Analyst*, vol. 133, no. 1, pp. 126–132, 2008.
- [157] S. Sun, X. Zhang, Y. Sun, S. Yang, X. Song, and Z. Yang, "Hierarchical CuO nanoflowers: water-required synthesis and their application in a nonenzymatic glucose biosensor,"

Phys. Chem. Chem. Phys., vol. 15, no. 26, p. 10904, 2013.

- [158] Z. Yang, X. Yan, Z. Li, X. Zheng, and J. Zheng, "Synthesis of Cu₂O on AlOOH/reduced graphene oxide for non-enzymatic amperometric glucose sensing," *Anal. Methods*, vol. 8, no. 7, pp. 1527–1531, 2016.
- [159] Z. Ibupoto, K. Khun, V. Beni, X. Liu, and M. Willander, "Synthesis of Novel CuO Nanosheets and Their Non-Enzymatic Glucose Sensing Applications," *Sensors*, vol. 13, no. 6, pp. 7926–7938, 2013.
- [160] X. Yan *et al.*, "Size-controlled synthesis of Cu₂O nanoparticles on reduced graphene oxide sheets and their application as non-enzymatic glucose sensor materials," *J. Solid State Electrochem.*, vol. 19, no. 10, pp. 3195–3199, 2015.
- [161] X.-W. Liu *et al.*, "Ordered self-assembly of screen-printed flower-like CuO and CuO/MWCNTs modified graphite electrodes and applications in non-enzymatic glucose sensor," *J. Electroanal. Chem.*, vol. 763, pp. 37–44, 2016.
- [162] A. Ignatiev, X. Chen, N. Wu, Z. Lu, and L. Smith, "Nanostructured thin solid oxide fuel cells with high power density," *Dalton Trans.*, vol. 9226, no. 40, pp. 5501–6, 2008.
- [163] T. C. Damato, C. C. S. de Oliveira, R. a Ando, and P. H. C. Camargo, "A facile approach to TiO₂ colloidal spheres decorated with Au nanoparticles displaying well-defined sizes and uniform dispersion," *Langmuir*, vol. 29, no. 5, pp. 1642–9, Feb. 2013.
- [164] A. M. Cao, J. S. Hu, H. P. Liang, and L. J. Wan, "Self-assembled vanadium pentoxide (V₂O₅) hollow microspheres from nanorods and their application in lithium-ion batteries," *Angew. Chemie - Int. Ed.*, vol. 44, no. 28, pp. 4391–4395, 2005.
- [165] Y. Xia, H. Yang, and C. T. Campbell, "Nanoparticles for catalysis," *Acc. Chem. Res.*, vol. 46, no. 8, pp. 1671–1672, 2013.

- [166] F. L. Deepak, A. Mayoral, and M. J. Yacaman, "Faceted MoS₂ nanotubes and nanoflowers," *Mater. Chem. Phys.*, vol. 118, no. 2–3, pp. 392–397, Dec. 2009.
- [167] M. Fang *et al.*, "Hierarchical NiMo-based 3D electrocatalysts for highly-efficient hydrogen evolution in alkaline conditions," *Nano Energy*, vol. 27, pp. 247–254, Sep. 2016.
- [168] Y. Jiang *et al.*, "Yan Jiang, Xing Zhang, Qian-Qing Ge, Bin-Bin Yu, Yu-Gang Zou, Wen-Jie Jiang, Wei-Guo Song, * Li-Jun Wan, * and Jin-Song Hu *," 2014.
- [169] L.-C. Jiang and W.-D. Zhang, "A highly sensitive nonenzymatic glucose sensor based on CuO nanoparticles-modified carbon nanotube electrode," *Biosens. Bioelectron.*, vol. 25, no. 6, pp. 1402–7, Feb. 2010.
- [170] Y. Li, J. Liang, Z. Tao, and J. Chen, "CuO particles and plates: Synthesis and gas-sensor application," *Mater. Res. Bull.*, vol. 43, no. 8–9, pp. 2380–2385, Aug. 2008.
- [171] E. Reitz, W. Jia, M. Gentile, Y. Wang, and Y. Lei, "CuO Nanospheres Based Nonenzymatic Glucose Sensor," *Electroanalysis*, vol. 20, no. 22, pp. 2482–2486, Nov. 2008.
- [172] M. Pérez Sánchez, M. Barrera, S. González, R. M. Souto, R. C. Salvarezza, and A. J. Arvia, "Electrochemical behaviour of copper in aqueous moderate alkaline media, containing sodium carbonate and bicarbonate, and sodium perchlorate," *Electrochim. Acta*, vol. 35, no. 9, pp. 1337–1343, 1990.
- [173] T. S. Rodrigues, A. G. M. da Silva, R. S. Alves, I. C. de Freitas, D. C. Oliveira, and P. H. C. Camargo, "Controlling Reduction Kinetics in the Galvanic Replacement Involving Metal Oxides Templates: Elucidating the Formation of Bimetallic Bowls, Rattles, and Dendrites from Cu₂O Spheres," *Part. Part. Syst. Charact.*, no. September, p. 1700175, Sep. 2017.
- [174] Y. Xia, K. D. Gilroy, H.-C. Peng, and X. Xia, "Seed-Mediated Growth of Colloidal Metal Nanocrystals," *Angew. Chemie Int. Ed.*, vol. 56, no. 1, pp. 60–95, Jan. 2017.

- [175] A. G. M. da Silva, T. S. Rodrigues, S. J. Haigh, and P. H. C. Camargo, "Galvanic replacement reaction: recent developments for engineering metal nanostructures towards catalytic applications," *Chem. Commun.*, vol. 53, no. 53, pp. 7135–7148, 2017.
- [176] H. Li and C. P. Tripp, "Use of Infrared Bands of the Surfactant Headgroup to Identify Mixed Surfactant Structures Adsorbed on Titania," *J. Phys. Chem. B*, vol. 108, no. 47, pp. 18318–18326, Nov. 2004.
- [177] Y. Deng, A. D. Handoko, Y. Du, S. Xi, and B. S. Yeo, "In Situ Raman Spectroscopy of Copper and Copper Oxide Surfaces during Electrochemical Oxygen Evolution Reaction: Identification of Cu^{II} Oxides as Catalytically Active Species," *ACS Catal.*, vol. 6, no. 4, pp. 2473–2481, 2016.
- [178] B. Álvarez-Ruiz, R. Gómez, J. M. Orts, and J. M. Feliu, "Role of the Metal and Surface Structure in the Electro-oxidation of Hydrazine in Acidic Media," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 149, no. 3, p. D35, 2002.
- [179] A. Peremans and A. Tadjeddine, "Electrochemical deposition of hydrogen on platinum single crystals studied by infrared visible sum frequency generation," *J. Chem. Phys.*, vol. 103, no. 1995, pp. 7197–7203, 1995.
- [180] V. Climent and J. M. Feliu, "Surface Electrochemistry with Pt Single-Crystal Electrodes," 2017, pp. 1–57.
- [181] A. H. B. DOURADO, F. C. PASTRIÁN, and S. I. C. DE TORRESI, "The long and successful journey of electrochemically active amino acids. From fundamental adsorption studies to potential surface engineering tools.," *An. Acad. Bras. Cienc.*, Jan. 2018.
- [182] J. T. C. Barragan, S. Kogikoski, E. T. S. G. da Silva, and L. T. Kubota, "Insight into the Electro-Oxidation Mechanism of Glucose and Other Carbohydrates by CuO-Based Electrodes," *Anal. Chem.*, vol. 90, no. 5, pp. 3357–3365, Mar. 2018.

- [183] B. Beden, F. Largeaud, K. B. Kokoh, and C. Lamy, "Fourier transform infrared reflectance spectroscopic investigation of the electrocatalytic oxidation of D-glucose: Identification of reactive intermediates and reaction products," *Electrochim. Acta*, vol. 41, no. 5 SPEC. ISS., pp. 701–709, 1996.
- [184] M. Pasta, F. La Mantia, and Y. Cui, "Mechanism of glucose electrochemical oxidation on gold surface," *Electrochim. Acta*, vol. 55, no. 20, pp. 5561–5568, 2010.
- [185] G. Korotcenkov, S. Do Han, B. Cho, and V. Tolstoy, "Structural characterization and phase transformations in metal oxide films synthesized by Successive Ionic Layer Deposition (SILD) method," *Process. Appl. Ceram.*, vol. 3, pp. 19–28, 2009.
- [186] W. Lohmann, D. Pagel, and V. Penka, "Structure of ascorbic acid and its biological function," *Eur. J. Biochem.*, vol. 138, pp. 479–480, 1984.
- [187] J. Hvoslef, P. Klæboe, B. Pettersson, S. Svensson, J. Koskikallio, and S. Kachi, "Vibrational Spectroscopic Studies of L-Ascorbic Acid and Sodium Ascorbate.," *Acta Chem. Scand.*, vol. 25, pp. 3043–3053, 1971.
- [188] C. G. Kontoyannis, N. Bouropoulos, H. H. Dauaher, C. Bouropoulos, and N. V. Vagenas, "Analysis of Prostatic Stent Encrustation and of Entrapped Urinary Stone Using FT-IR and FT-Raman Spectroscopy," *Appl. Spectrosc.*, vol. 54, no. 2, pp. 225–229, Feb. 2000.
- [189] H. A. Marsh and G. Dryhurst, "Enzymatic and electrochemical oxidation of uric acid," *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.*, vol. 95, no. 1, pp. 81–90, Jan. 1979.
- [190] D. Pavia, G. Lampman, G. Kriz, and J. Vyvyan, *Introduction to Spectroscopy*, 4th ed. Cengage Learning, 2010.

7. Súmula Curricular.

Dados Pessoais

Nome	Fabián Andree Cerda Pastrían
Nascimento	25/10/1989 – Arica – Chile
	Universidade de São Paulo, Instituto de Química
	Laboratório de Materiais Eletroativos
Endereço Profissional	Av. Prof. Lineu Prestes, 748 – Bloco 5 Superior – Sala 577
	CEP: 05508-900, São Paulo, SP – Brasil
	Telefone: 11 30912350 Ramal: 22
Endereço Eletrônico	fabiancp@iq.usp.br
	fabian.cerda.pastrian@gmail.com

Formação acadêmica

2014 – atual

Doutorado Direto em Química (Físico-Química)

Instituto de Química – Universidade de São Paulo

Título: Relação entre nanomorfologia e reatividade de eletrodos não-enzimáticos modificados para a determinação de analitos de interesse biológico.

Orientador: Prof^a. Dr^a. Susana Inés Córdoba de Torresi

Bolsista: Capes

2008 – 2012

Graduação em Química (Bacharel)

Departamento de Química - Universidad de Tarapacá

Título: Estudio Físico Químico de Interacciones en la Mezcla de Polímero de Algina de Sodio y Policaprolactona.

Orientador: Prof. Dr. Cristian Castro Rodriguez

Formação complementar

- 2014** - Treinamento de configuração e Instalação do equipamento Multipotenciostato. (Carga horária: 16 hrs)
Instituto de Química – Universidade de São Paulo
- 2015** - Curso e treinamento de Microscopia Eletrônica de Varredura (Carga horária: 24 hrs)
Instituto de Química – Universidade de São Paulo
- 2016** - Curso Prático de Preparação de amostras para difração por Raios X. (Carga horária: 16 hrs)
Instituto de Química – Universidade de São Paulo
- 2017** - Curso de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica. (Carga horária: 3 hrs)
Instituto de Química – Universidade de São Paulo

Atividade Acadêmica

2012

Trabalho Termino de Curso (TCC)

Departamento de Química – Universidad de Tarapacá

Título: Estudio de Físico Químico de Interacción en la mezcla de polímeros de Alginato de Sodio y Policaprolactona

Orientador: Dr. Cristian Castro Rodríguez

Monitorias

- 2014** - Monitor da Disciplina Semestral de Físico-Química Experimental 2014
- 2014** - Monitor da Disciplina Semestral de Química Orgânica Experimental 2014
- 2015** - Monitor da Disciplina Semestral de Química Orgânica Experimental 2015
- 2016** - Monitor da 11ª Escola de Eletroquímica 2016
- 2017** - Monitor da 12ª Escola de Eletroquímica 2017

Outros Idioma

Inglês	-	Compreende: Bem; Fala: Bem; Escreve: Bem
Português	-	Compreende: Bem; Fala: Bem; Escreve: Bem
Espanhol	-	Nativo

Artigos Publicados em Periódicos Científicos

[1] A. H. B. DOURADO, **F. C. PASTRIÁN**, and S. I. C. DE TORRESI, "The long and successful journey of electrochemically active amino acids. From fundamental adsorption studies to potential surface engineering tools,," An. Acad. Bras. Cienc., Jan. 2018.

[2] **F. A. C. Pastrían** et al., "Why Could the Nature of Surface Facets Lead to Differences in the Activity and Stability of Cu₂O-Based Electrocatalytic Sensors?," ACS Catal., pp. 6265–6272, Jun. 2018.

Participação em Eventos Científicos

1.

1. PASTRIÁN, F. A. C.; TORRESI, S. I. C. ; CAMARGO, P. H. C. ; Anderson G. M. da Silva . DOES GEOMETRY MATTER IN NANOPARTICLE'S REACTIVITY TOWARDS GLUCOSE SENSING?. 2017. (Apresentação de Trabalho/Seminário). Apresentação em inglês
2. PASTRIÁN, F. A. C.; Anderson G. M. da Silva ; CAMARGO, P. H. C. ; TORRESI, S. I. C. . Nanopartículas de Óxido de Cobre (I) de tamanho e geometria controlada, para a construção de sensores não enzimáticos. 2015. (Apresentação de Trabalho/Congresso). Apresentação em português
3. PASTRIÁN, F. A. C.; Anderson G. M. da Silva ; CAMARGO, P. H. C. ; TORRESI, S. I. C. . Copper (I) Oxide nanoparticles of controlled size and geometry for building up non-enzymatic sensors. 2015. (Apresentação de Trabalho/Congresso). Apresentação em português

Participação em Eventos Científicos

1. The Brazilian Chemistry Society (SBQ) and the IUPAC ? International Union of Pure and Applied Chemistry. DOES GEOMETRY MATTER IN NANOPARTICLE'S REACTIVITY TOWARDS GLUCOSE SENSING?. 2017. (Congresso). Apresentação em Inglês
2. SBPMat 2016. Influence of crystallography on reactivity, selectivity and sensitivity of cuprous oxide nanoparticles. 2016. (Congresso). Apresentação em português
3. 38a Reuniao Anual da Sociedade Brasileira de Quimica. Nanopartículas de Oxido de Cobre (I) de tamanho e geometria controlada, para a construção de sensores não enzimáticos. 2015. (Congresso). Apresentação em português
4. XX Simposio brasileiro de Eletroquimica e Eletroanalitica. Copper Oxide nanoparticles (I) of controlled size and geometry, to constructing non-enzymatic sensors. 2015. (Congresso). Apresentação em português

Trabalhos Inscritos em Eventos Científicos e Apresentados por Outro Autor

1. International Society of Electrochemical (ISE)
Susana I. Córdoba de Torresi, Fabian A. Cerda Pastrian, Anderson Marques, Pedro H. C. Camargo
Tuning the electrocatalytic properties of Cu₂O nanoparticles by controlling size and geometry
Apresentação oral em inglês realizada por S.I. Córdoba de Torresi, Taiwan, República da China, 2015.

2. Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica (SIBEE)
Susana I. Córdoba de Torresi, Fabian A. Cerda Pastrian, Anderson Marques, Pedro H. C. Camargo
“Does geometry matter in nanoparticle’s reactivity towards different molecules?”
Apresentação oral em inglês realizada por S.I. Córdoba de Torresi, Uberlândia, Minas gerais Brasil, 2015.

3. Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica (SIBEE)
Susana I. Córdoba de Torresi, Fabian A. Cerda Pastrian, Anderson Marques, Pedro H. C. Camargo
“Does geometry matter in nanoparticle’s reactivity towards different molecules?”
Apresentação oral em inglês realizada por S.I. Córdoba de Torresi, Natal, Brasil, 2017.

4. Sociedade Brasileira de Química (SBQ)
Fabián A. C. Pastrián, Anderson G. M. da Silva, André H. B. Dourado, Ana P. de Lima Batista, Antonio G. S. de Oliveira-Filho, Jhon Quiroz, Daniela C. de Oliveira, Pedro H. C. Camargo, Susana I. Córdoba de Torresi*,
Why Could the Nature of Surface Facets Lead to Differences in the Activity and Stability of Cu₂O-Based Electrocatalytic Sensors?
Apresentação oral em inglês realizada por, Anderson G. M. da Silva, Foz de Iguaçu, Brasil, 2018.