

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

INSTITUTO DE QUÍMICA

NATÁLIA GOEDEL MEDEIROS

**SÍNTESE DE NANOFLORES DE ÓXIDO DE COBRE PARA SENSOR  
ELETROQUÍMICO DE GLICOSE**

Porto Alegre, Novembro de 2014.

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

INSTITUTO DE QUÍMICA

NATÁLIA GOEDEL MEDEIROS

**SÍNTESE DE NANOFLORES DE ÓXIDO DE COBRE PARA SENSOR  
ELETROQUÍMICO DE GLICOSE**

Trabalho de conclusão apresentado junto à atividade de ensino “Trabalho de Conclusão de Curso – QUI” do Curso de Química, como requisito parcial para a obtenção do grau de Bacharel em Química.

Prof(a). Dr(a). Jacqueline Arguello da Silva

Orientador

Porto Alegre, Novembro de 2014.

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço à minha orientadora Prof. Dr. Jacqueline Arguello da Silva por ter me dado a oportunidade de trabalhar com ela, por todos os ensinamentos, pela sua total dedicação e paciência, pela motivação e por me mostrar o quanto pode ser gratificante ser pesquisador. Obrigada por acreditar no meu potencial e por ter me tornado uma profissional melhor, assim como uma pessoa melhor.

Agradeço aos meus pais Marco Aurélio Pazzini Medeiros e Marquit Susana Goedel Medeiros e aos meus avós Edgar Carlos Goedel e Hertha Goedel por todo apoio que me foi dado durante esta jornada, sem isso não poderia estar onde estou e ter me tornado quem eu sou. Agradeço pela compreensão nas minhas ausências em encontros familiares e principalmente pelo incentivo pra seguir em frente e crescer cada vez mais. Obrigada por me ajudarem a alcançar meus objetivos e a realizar meus sonhos.

Agradeço ao meu namorado Marcelo Caetano Alexandre Marcelo por toda ajuda que me deu, pelo apoio e incentivo pra encarar uma área nova sem ter medo de fracassar, mas principalmente agradeço por aguentar meu mau-humor e desespero nessa reta final de TCC. Obrigada por acreditar em mim e estar sempre ao meu lado.

*“A tarefa não é tanto ver aquilo que ninguém viu,  
mas pensar o que ninguém ainda pensou sobre  
aquilo que todo mundo vê.”*

(Arthur Schopenhauer)

## RESUMO

Neste trabalho foi estudada a síntese de nanoestruturas de óxido de cobre sobre lâminas de cobre em diferentes temperaturas, a 22°C e a 2°C. Estas nanoestruturas foram caracterizadas por Difração de Raios X (DRX) e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). Foi observado o efeito da temperatura sob a síntese das nanoestruturas por meio das técnicas de DRX e MEV, tendo sido formada nanofolhas de  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  à temperatura de 2°C e nanoflores de  $\text{CuO}$  à temperatura de 22°C. Foram avaliadas as características eletroquímicas das nanoestruturas, assim como seu potencial para aplicação como sensor eletroquímico na detecção de glicose utilizando as técnicas de Voltametria cíclica (VC) e cronoamperometria. O objetivo do trabalho foi contribuir para o desenvolvimento tecnológico de dispositivos analíticos a partir de plataformas de nanoestruturas de óxido de cobre. O voltamograma cíclico em solução de  $\text{NaOH}$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  revelou o par redox correspondente à oxidação/redução do  $\text{CuO}$ , o qual apresentou efeito catalítico na oxidação de glicose. O eletrodo de  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  mostrou-se instável após as medidas eletroquímicas, pela mudança de coloração e morfologia. Uma curva de calibração para glicose foi construída utilizando o eletrodo de  $\text{CuO}$  a partir de dados obtidos por cronoamperometria em diferentes concentrações de glicose. A região linear de trabalho do eletrodo foi determinado como sendo de  $4,50 \times 10^{-5}$  a  $1,33 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  de glicose. Os limites de detecção (LD) e de quantificação (LQ) foram também determinados ( $\text{LD} = 6,87 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$  e  $\text{LQ} = 44,98 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$ ). Estes resultados mostram que as nanoestruturas sintetizadas podem ser utilizadas como uma nova plataforma nanoestruturada de óxido de cobre (II) para sensor eletroquímico de glicose.

**Palavras-chave:** Nanoestruturas, óxido de cobre (II), sensor eletroquímico, glicose.

## LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 – Representação das bandas de energia em isolantes, condutores e semicondutores.

FIGURA 2 – Estrutura cristalina do CuO.

FIGURA 3 – Representação esquemática da Lei de Bragg.

FIGURA 4 – Fotografia da célula eletroquímica utilizada.

FIGURA 5 – Típico voltamograma cíclico de um processo reversível.

FIGURA 6 – Triplicata dos eletrodos à temperatura de 2°C, após 96 horas.

FIGURA 7 – Triplicatas dos eletrodos (A) à 2°C e (B) à 22°C.

FIGURA 8 – Difratoograma de raios X dos compostos formados.

FIGURA 9 – Micrografias das nanoestruturas de Cu(OH)<sub>2</sub> (A-C) e do CuO (D-F).

FIGURA 10 – Imagens de microscopia e ilustração do mecanismo de crescimento das nanoestruturas.

FIGURA 11 – Perfil de varredura de voltametria cíclica do eletrodo modificado de CuO.

FIGURA 12 – Voltamogramas cíclicos na presença (linha vermelha) e na ausência (linha preta) de 5 mmol L<sup>-1</sup> de glicose sobre o eletrodo de CuO e de Cu(OH)<sub>2</sub> com velocidade de varredura de 10 mV s<sup>-1</sup>.

FIGURA 13 – Micrografia das nanoestruturas de Cu(OH)<sub>2</sub> antes (à esquerda) e após a medida eletroquímica (à direita).

FIGURA 14 – Voltamogramas cíclicos do eletrodo de CuO a diferentes concentrações de glicose em meio alcalino (pH= 13,0) e velocidade de varredura de 10 mV s<sup>-1</sup>.

FIGURA 15 – À esquerda, cronoamperogramas na presença (linha vermelha) e na ausência de glicose (linha preta). À direita a corrente catalítica em função do potencial.

FIGURA 16 – Cronoamperogramas em triplicatas do eletrodo de CuO realizados em potencial fixo de +0,300 V, com sucessivas adições de glicose em uma solução 0,1 mol L<sup>-1</sup> de NaOH.

FIGURA 17 – Curva analítica de calibração da glicose com seu respectivo desvio padrão.

FIGURA 18 – Cronoamperograma do teste de estabilidade.

FIGURA 19 - Voltamogramas cíclicos da triplicata do eletrodo de CuO.

## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO</b> .....	<b>7</b>
<b>2 OBJETIVOS</b> .....	<b>8</b>
2.1 OBJETIVOS GERAIS .....	8
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	8
<b>3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	<b>9</b>
3.1 SENSORES ELETROQUÍMICOS.....	9
3.2 ESCALA NANOMÉTRICA E PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS .....	10
3.3 PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DO ÓXIDO DE COBRE (II) .....	11
3.4 SÍNTESES DE NANOESTRUTURAS DE CuO E SUAS APLICAÇÕES.....	13
<b>3.4.1 Aplicação de sensor eletroquímico à base de CuO para detecção de glicose</b> .....	<b>17</b>
<b>4 MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	<b>19</b>
4.1 MATERIAIS E REAGENTES .....	19
4.2 SÍNTESE DAS NANOESTRUTURAS DE ÓXIDO DE COBRE.....	19
4.3 CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL .....	20
<b>4.3.1 Microscopia Eletrônica de Varredura</b> .....	<b>20</b>
<b>4.3.2 Difração de Raios X</b> .....	<b>21</b>
4.4 ANÁLISES ELETROQUÍMICAS.....	22
<b>4.4.1 Voltametria Cíclica</b> .....	<b>23</b>
<b>4.4.2 Cronoamperometria</b> .....	<b>24</b>
<b>5 RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	<b>26</b>
5.1 SÍNTESE.....	26
<b>5.1.1 Características visuais, estruturais e morfológicas das nanoestruturas obtidas à temperatura 22°C e à 2°C</b> .....	<b>26</b>
<b>5.1.2 Mecanismo de crescimento das nanoestruturas</b> .....	<b>31</b>
5.2 APLICAÇÃO PARA DETECÇÃO DE GLICOSE .....	33
<b>5.2.1 Efeito eletrocatalítico do CuO e características eletroquímicas das estruturas</b> .....	<b>33</b>
<b>5.2.2 Curva de calibração e determinação das figuras de mérito</b> .....	<b>37</b>
<b>6 CONCLUSÕES</b> .....	<b>41</b>
<b>7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b> .....	<b>42</b>

## 1 INTRODUÇÃO

Na construção de dispositivos eletroquímicos, as nanoestruturas são utilizadas com diversas finalidades, entre elas para imobilização de biomoléculas (DNA, enzimas), catálise das reações eletroquímicas, aumento das reações de transferência de elétrons, marcadores de biomoléculas, entre outros. No caso dos óxidos de cobre, estes têm sido amplamente utilizados, devido a sua reconhecida atividade eletrocatalítica, estabilidade e baixo custo. Assim, podemos encontrar na literatura relatos de sensores de gases, carboidratos, hidrazina, alcoóis, entre outros.

Nesses estudos, diferentes tipos de nanoestruturas de CuO, de óxidos mistos e nanocompósitos têm sido utilizados com o intuito de melhorar a sensibilidade, limite de detecção e seletividade. Na maioria dos casos, foi constatada que a maior relação superfície/volume aliadas às novas e incomuns propriedades físico-químicas, decorrentes da escala nanométrica, aumenta a área específica do eletrodo e favorece a cinética das reações eletródicas. Referente à síntese, vários métodos têm sido utilizados e desenvolvidos nos últimos tempos, entre eles a síntese hidrotérmica, precipitação química, deposição física de vapor, deposição química de vapor, eletrodeposição, entre outros. A escolha do método irá definir, maiormente, o tipo de nano ou microestruturas, tamanho, homogeneidade, entre outros parâmetros importantes que podem influenciar o desempenho analítico dos eletrodos construídos a partir desses óxidos. Fatores tais como tempo, temperatura e custo também devem ser levados em consideração na escolha do procedimento sintético.

A grande gama de aplicações e a variedade de morfologias que podem ser sintetizadas, assim como outras vantagens que oferecem a utilização de nanoestruturas de CuO, tem atraído grande interesse científico e tecnológico. Nesse sentido, este trabalho pretende contribuir para o desenvolvimento tecnológico de dispositivos analíticos a partir de plataformas de nanoestruturas de óxido de cobre.

## 2 OBJETIVOS

### 2.1 OBJETIVOS GERAIS

O trabalho visa o desenvolvimento de nanoestruturas de óxido de cobre como plataformas para sensores eletroquímicos, cuja aplicação resulte em dispositivos analíticos de alta sensibilidade, boa estabilidade e reprodutibilidade. Na preparação do material, é dada preferência a rotas sintéticas que envolvam o uso de poucos reagentes, seja de fácil execução e baixo custo.

### 2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- a) Sintetizar nanoestruturas de CuO e caracterizá-las estruturalmente por Difração de Raios X e morfologicamente pela Microscopia Eletrônica de Varredura.
- b) Propor um mecanismo de crescimento das nanoestruturas pelo método sintético utilizado.
- c) Avaliar as características eletroquímicas das nanoestruturas sintetizadas.
- d) Avaliar a adequação das nanoestruturas de CuO para aplicação como sensor de glicose.

### 3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1 SENSORES ELETROQUÍMICOS

Sensores eletroquímicos são dispositivos analíticos que respondem a variações específicas de potencial, condutância ou corrente elétrica como consequência da interação ou reação de oxidação/redução de uma espécie química (analito) com a superfície do eletrodo. O interesse por esses dispositivos tem crescido consideravelmente devido as suas características, tais como a possibilidade de coletar dados e obter informações com manipulação mínima do sistema estudado, a portabilidade, facilidade de automação, possibilidade de miniaturização e baixo custo<sup>1</sup>.

Os sensores eletroquímicos podem ser classificados em potenciométricos, amperométricos e condutométricos. Os sensores potenciométricos envolvem a medida do potencial da célula a uma corrente igual a zero. A relação entre o potencial e a concentração do analito é determinada através da Equação de Nernst. Os sensores amperométricos operam através da aplicação de um potencial fixo que permite a oxidação (ou redução) da substância a ser analisada. A resposta é gerada em termos de corrente, cuja intensidade é proporcional à concentração da espécie eletroativa. Nos sensores condutométricos, a maioria das reações envolve uma mudança na composição iônica da solução que altera a condutividade elétrica da solução e possui relação com a concentração do analito<sup>2</sup>.

Nos sensores amperométricos é importante destacar que as correntes medidas não somente provém dos processos de oxidação/redução do analito (corrente faradaica), mas também apresenta um componente capacitivo, associado a mudanças da capacitância da dupla camada elétrica durante variações de potencial (corrente capacitiva). Outra consideração importante é a seletividade do eletrodo, visto que o potencial é mantido constante durante a medição da corrente, em amostras complexas podem existir espécies químicas que também são eletroativas no potencial selecionado<sup>1</sup>.

Uma estratégia para superar os problemas de seletividade envolve a modificação da superfície eletródica. Esta modificação da superfície eletródica pode ser feita através do emprego de espécies químicas que conferem uma impressão

molecular, assim como através da utilização de diferentes eletrocatalisadores, para melhorar a capacidade de reconhecimento e/ou na amplificação de sinais de corrente, ao mesmo tempo em que pode tornar as determinações mais seletivas pelo efeito eletrocatalítico (diminuição da sobretensão dos processos eletródicos) ou pela restrição da passagem de espécies interferentes, empregando-se membranas apropriadas<sup>1</sup>.

Um avanço significativo no desenvolvimento de sensores eletroquímicos tem sido alcançado através da utilização de materiais nanoestruturados na preparação dos eletrodos modificados, especialmente pela maior relação área superficial/volume que permite uma maior área de contato eletrodo/eletrólito, e, por conseguinte, uma maior sensibilidade.

### 3.2 ESCALA NANOMÉTRICA E PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS

No que diz respeito à aplicação de nanomateriais, as características ópticas de nanopartículas de ouro e prata vem sendo utilizadas há séculos em esculturas e pinturas. Como exemplo, no belíssimo vitral na Catedral de Notre- Dame as cores guardam relação com o tamanho e forma das partículas (Ag- triangulares ~100 nm, amarelo; Au- esféricas ~100 nm, verde; Au- esféricas ~50 nm, azul claro; Ag- esféricas ~90 nm, Azul)<sup>3</sup>. Mas é a partir do século XX que o estudo e manipulação da matéria em escala atômica e molecular ganha considerável destaque. Os últimos avanços em áreas como a microscopia eletrônica e de tunelamento deram aos cientistas novas ferramentas para estudar os fenômenos que ocorrem naturalmente quando a matéria é organizada em nanoescala. Além disso, o fato de que a maioria dos processos biológicos ocorrerem nesta escala serve de modelos para construir novos processos nas áreas de medicina, tratamento de imagens, computação, impressão, catálise química, síntese de materiais, entre outros. A nanotecnologia não é simplesmente trabalhar em dimensões cada vez menores; mas também explorar e utilizar as propriedades físicas, ópticas, químicas e mecânicas dos materiais decorrentes do pequeno tamanho. Em essência, esses fenômenos são baseados em "efeitos quânticos"<sup>4</sup>.

Outra importante característica das nanoestruturas é o aumento da área superficial. Como a área superficial por massa do material aumenta, uma grande

quantidade do material pode entrar em contato com os materiais que o cercam, assim afetando a sua reatividade<sup>4</sup>.

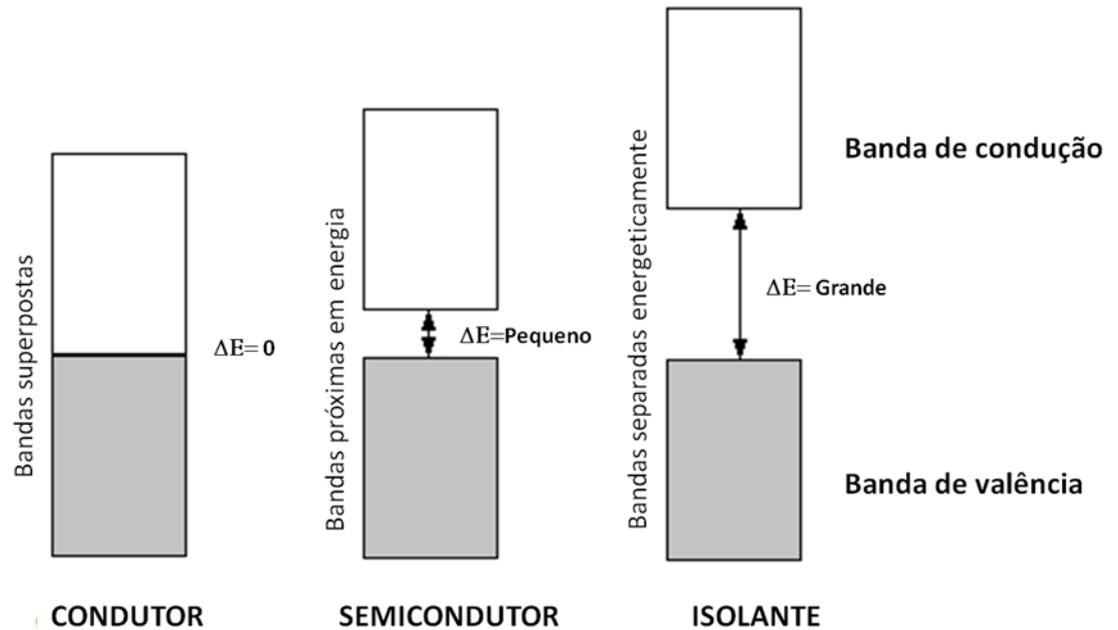
Para ter uma representação do aumento na área superficial podemos considerar que um cubo sólido de 1 cm de aresta apresenta 6 cm<sup>2</sup>. Se o mesmo cubo fosse dividido em pequenos cubos de 1 mm de aresta, produziria uma área superficial total de 60 cm<sup>2</sup>. E finalmente, se fosse dividido em cubos de 1 nm (10<sup>-9</sup> m), a área superficial total torna-se 6.000 m<sup>2</sup>. Em outras palavras, um único centímetro cúbico de nanopartículas cúbicas possui uma área superficial total de um terço maior que um campo de futebol<sup>4</sup>.

Devido às características únicas decorrentes da escala nanométrica, há uma demanda crescente pela produção e aplicação de diferentes tipos de materiais nanoestruturados nas mais diversas áreas. Neste estudo em particular o interesse está focado nas nanoestruturas do óxido de cobre que apresenta uma grande variedade de aplicações<sup>5</sup>, especialmente no desenvolvimento de capacitores eletroquímicos<sup>6</sup>, sensor para detecção de etanol<sup>7</sup>, sensor para metanol<sup>8</sup>, sensor para peróxido de hidrogênio<sup>9</sup>, sensor condutométrico para amônia<sup>10</sup>, sensor modificado com nanotubos de carbono para glicose<sup>11</sup>, aplicações em emissão de campo<sup>12</sup>, entre outras.

### 3.3 PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DO ÓXIDO DE COBRE (II)

O óxido de cobre (II), CuO, é conhecido por ser um semicondutor do tipo-p<sup>9</sup>. A classificação dos materiais em condutores, semicondutores e isolantes esta relacionada com a sua facilidade de conduzir a corrente elétrica. O que distingue cada um deles é a separação energética (band gap) entre a última banda ocupada pelos elétrons (banda de valência) e a primeira banda desocupada (banda de condução)<sup>13</sup>. Quanto menor o gap de energia será mais fácil de promover um elétron de uma banda para a outra e com isso aumentará a condutividade desse material. Os metais possuem sobreposição de bandas, o que permite a livre passagem de elétrons ( $\Delta E = 0$ ). Nos semicondutores e isolantes existe uma separação em energia entre os estados ocupados e os desocupados como está representada na Figura 1.

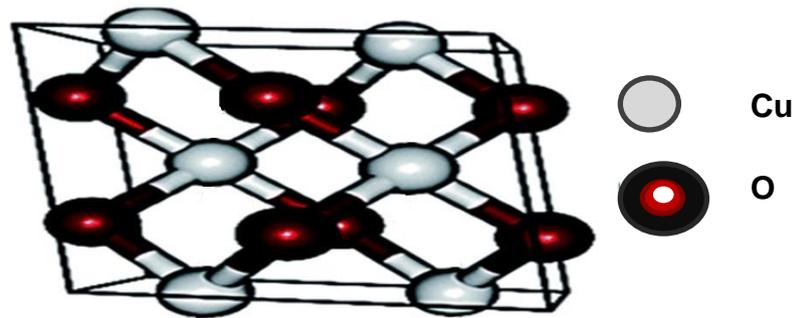
**Figura 1.** Representação das bandas de energia em isolantes, condutores e semicondutores.



Nos semicondutores o gap é relativamente pequeno se comparado com um isolante. A condução dos semicondutores está condicionada à energia de excitação dos elétrons, se o band gap for relativamente pequeno, os elétrons podem ser termicamente promovidos. O aumento da temperatura permite a passagem dos elétrons para a banda de condução, aumentando com isso a condutividade do material. À temperatura ambiente, as condutividades típicas dos semicondutores são intermediárias entre as dos metais e as dos isolantes. Os diferentes materiais apresentam um gap característico. O CuO possui band gap estreito de 1,2 a 2,6 eV<sup>5</sup>. A denominação tipo p ou tipo n se refere à dopagem com impurezas ou defeitos que introduzem níveis ocupados próximos da banda de condução (tipo n) ou níveis desocupados próximos da banda de valência (tipo p).

O mineral do óxido de cobre (II) é conhecido como tenorita. O CuO possui coloração preta e cristaliza na forma monoclinica. Como pode ser visto na Figura 2 o átomo de cobre é coordenado a quatro átomos de oxigênio coplanares situados nos vértices de um paralelograma retangular, que forma cadeias dividindo os limites. O átomo de oxigênio é coordenado a quatro átomos de cobre situados nos vértices de um tetraedro distorcido<sup>5</sup>.

**Figura 2.** Estrutura cristalina do CuO.



O óxido de cobre (II) é quimicamente estável em ar e em soluções aquosas diferente de outros óxidos metálicos e do próprio cobre<sup>9</sup>. Devido a suas propriedades químicas e físicas encontra uma ampla gama de aplicações, como supercondutores, em células solares, células combustíveis, catálise, eletrônicos, baterias e sensores<sup>5; 9; 14; 15</sup>, além do fato do cobre ser um metal bastante barato quando comparado a outros metais<sup>16</sup> e, portanto, a outros óxidos metálicos.

Com o advento da nanociência e da nanotecnologia, as nanoestruturas metálicas e de óxidos metálicos vem sendo amplamente exploradas devido as suas propriedades únicas que em muitos casos diferem significativamente do material macroscópico (bulk).

### 3.4 SÍNTESES DE NANOESTRUTURAS DE CuO E SUAS APLICAÇÕES

O óxido de cobre (II) é um óxido metálico com diversas propriedades físicas, químicas e eletroquímicas que o tornam adequado para o desenvolvimento de sensores. Frequentemente utilizado na degradação de contaminantes orgânicos pelo seu efeito fotocatalítico. Também é conhecido pelo seu efeito eletrocatalítico, possui propriedades antimicrobianas, pode ser utilizado em células solares, em aplicações de emissão de campo e em dispositivos eletrocromáticos<sup>5</sup>. A seguir, são descritos sucintamente alguns estudos reportados na literatura sobre a síntese e aplicação de diferentes tipos de nanoestruturas de CuO.

Nanofios de CuO foram sintetizados por Shao e colaboradores<sup>10</sup> e seu desempenho como sensor para amônia (NH<sub>3</sub>) e para sulfeto de hidrogênio (H<sub>2</sub>S) foi avaliado. Quanto ao mecanismo do seu funcionamento, foi concluído que o oxigênio adsorvido na superfície do eletrodo exerce um papel fundamental na resposta do

sensor. Em comparação com o material análogo, nanofios de  $\text{SnO}_2$ , houve um aumento apreciável da sensibilidade para amônia em concentrações abaixo de 100 ppm. A condutividade elétrica foi determinada e os sensores apresentaram respostas estáveis e reproduzíveis frente a gases poluentes.

Em outro estudo, Jiang e colaboradores<sup>17</sup> realizaram a síntese de nanoestruturas de  $\text{CuO}$  pelo método hidrotermal utilizando acetato de cobre (II) e hidróxido de sódio, sem o uso de nenhum modelo ou surfactante. Esses autores demonstraram que as nanoestruturas tipo-flor, tipo-pena e fusiforme das nanoestruturas podem ser controladas pelo ajuste na concentração dos reagentes, precipitantes, temperatura da reação e tempo de reação. O mecanismo de crescimento foi proposto para explicar a formação de nano-chapas de  $\text{CuO}$ . Foi constatado que estas nanoestruturas possuem um efeito fotocatalítico que pode ser utilizado na fotodegradação de efluentes orgânicos, pois atingiu 92,1% de fotodegradação do azul de metileno.

Por outro lado, Jia e colaboradores<sup>18</sup> também realizaram a síntese de nanoesferas de  $\text{CuO}$  pelo método de reação hidrotermal, porém utilizando acetato de cobre (II) e ureia. O tamanho das esferas de  $\text{CuO}$  pode ser facilmente e seletivamente controlado de centenas de nanômetros a alguns micrômetros simplesmente pelo ajuste da concentração dos reagentes. Baseados nos resultados obtidos, os autores também propuseram um mecanismo de crescimento para as nanoesferas formadas. As nanoesferas apresentaram uma excelente propriedade eletrocatalítica para peróxido de hidrogênio que provavelmente, é atribuído à alta área superficial e à melhora na transferência de elétrons. Por este motivo, pode ser considerado um material atrativo para aplicação em biossensores, pois o peróxido de hidrogênio é o produto de muitas reações enzimáticas catalisadas por várias oxidases.

Bozkurt e colaboradores<sup>19</sup> sintetizaram nanoestruturas de  $\text{CuO}$  pelo método químico de precipitação, estudando o efeito de diferentes reagentes, incluindo hidróxido de potássio mais amônia, amônia mais hidróxido de potássio, hidróxido de potássio ou de sódio com adição de  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , nas propriedades das estruturas e concluíram que a natureza dos reagentes utilizados modifica a morfologia das estruturas. Investigaram três diferentes surfactantes, um

zwitteriônico, um catiônico e outro aniônico, e constataram o efeito do surfactante sobre a estrutura formada.

Sobre o estudo de sínteses de diversas nanoestruturas de CuO e estudo de suas propriedades eletroquímicas pode-se destacar o trabalho Zhang e Huang<sup>6</sup> que sintetizaram nanoestruturas de CuO na forma de nanofolhas, nanopacotes e nanoflores através de um método químico simples por via úmida combinado com posterior processo de calcinação. Os materiais sintetizados foram testados como eletrodo pseudocapacitor, e foi encontrado que a morfologia das nanoestruturas pode influenciar significativamente as propriedades eletroquímicas do material. As nanofolhas de CuO exibiram uma maior eficiência de utilização e melhor propriedade para difusão de eletrólitos do que as nanoestruturas tipo pacote e tipo flor.

Em outro estudo, Pendashteh e colaboradores<sup>20</sup> observaram que várias morfologias de nanoestruturas de CuO (nanofios, nanoesferas e nanopartículas) podem ser obtidas mediante o controle de parâmetros reacionais pelo método químico assistido por ultrassom sem o uso de modelos ou surfactantes. Foi observado que possuem boa capacitância específica e por isso são promissores pseudocapacitores.

Uma rota sintética bastante simples para obtenção de nanoestruturas de CuO sobre lâmina de cobre metálico baseada em um método químico por via úmida à temperatura ambiente foi proposta por Jana e colaboradores<sup>21</sup>. Estas nanoestruturas foram obtidas por oxidação do cobre em meio alcalino, sem a necessidade de uso de surfactantes, modelo ou solvente orgânico. Com o controle do pH foi possível obter diferentes nanoestruturas, em forma de nanoagulhas, nanoflores auto-agregadas e nanoflocos, o que indica que o pH tem papel crucial no controle da morfologia das nanoestruturas formadas.

Liu e colaboradores<sup>16</sup> sintetizaram filmes finos de nanoestruturas de óxido de cobre (II) por eletrodeposição de complexos de cobre (II) e mostraram que este material é capaz de catalisar reações de geração de oxigênio, podendo ser utilizado como eletrocatalisador para oxidação de água.

Nanoestruturas híbridas também têm sido estudadas nos últimos anos. O grande atrativo destas estruturas são as propriedades novas ou melhoradas (efeito sinérgico) que podem surgir da junção de materiais com propriedades diferentes.

Zhang e Huang<sup>22; 23</sup> propuseram a síntese de nanocompósitos hierárquicos de  $\text{MnO}_2/\text{CuO}$  e  $\text{NiO}/\text{CuO}$  e o estudo de suas propriedades eletroquímicas. A síntese destes nanocompósitos foi realizada através do método hidrotermal com as nanoestruturas de  $\text{CuO}$  previamente formadas<sup>6</sup>. Os nanocompósitos hierárquicos de  $\text{MnO}_2/\text{CuO}$  sintetizados foram obtidos nas formas de nanofolhas e nonoflores. Estes materiais apresentaram propriedades superiores para difusão de eletrólitos, o que torna este material atrativo como supercapacitores de alta performance. Os nanocompósitos hierárquicos de  $\text{NiO}/\text{CuO}$  na forma de nanoflores apresentaram boa capacitância específica, boa habilidade de carregamento/descarregamento, assim como estabilidade de ciclos, com potencial de aplicação em sistemas de armazenamento de energia.

Guo e colaboradores<sup>24</sup> sintetizaram uma nova nanoestrutura híbrida que consiste de nanoesferas ocas de  $\text{CuO}$  suportadas em nanofios porosos de silício. O material apresentou boa atividade eletrocatalítica na oxidação de hidrazina com potencial para o desenvolvimento de um sensor eletroquímico com resposta rápida de menos de 3 segundos.

Um novo imunossensor eletroquímico para detecção ultrasensível de um carboidrato biomarcador de câncer de pâncreas foi proposto por Guo e colaboradores<sup>25</sup>, utilizando nanoestrutura híbrida tipo concha de  $\text{AuCu}_x\text{OS}$ , o qual apresentou alta atividade eletrocatalítica frente à redução de peróxido de hidrogênio como sinal analítico. Este imunossensor desenvolvido apresenta boa precisão, alta sensibilidade, estabilidade e reprodutibilidade aceitáveis, e foi aplicado para análise do soro sanguíneo com resultados satisfatórios.

O número de novos métodos sintéticos de nanoestruturas de  $\text{CuO}$ , assim como o estudo das propriedades dependentes das diferentes morfologias, têm crescido consideravelmente nos últimos tempos devido as suas qualidades atrativas aliadas ao baixo custo do material.

### **3.4.1 Aplicação de sensor eletroquímico à base de CuO para detecção de glicose**

No relatório Anual da Federação Internacional de Diabetes (IDF) de 2013 foi divulgado que o número de pessoas afetadas com diabetes chega a aproximadamente 382 milhões. O Brasil é o quarto país do mundo com mais de 10 milhões de pessoas que padecem desse distúrbio metabólico. A expectativa é que até 2035 surjam 200 milhões de novos casos em todo o mundo<sup>26</sup>. O mais alarmante é que 46% dos casos não são diagnosticados a tempo, sendo estes identificados somente após o surgimento de uma descompensação ou através das manifestações provenientes de complicações crônicas da doença.

O diagnóstico da diabetes é baseado na dosagem de glicose no sangue ou plasma. O exame pode ser realizado com apenas uma gota de sangue pela própria pessoa de maneira simples e rápida utilizando dispositivos portáteis (glicosímetro). Mas o diagnóstico da doença requer estudos mais profundos que deve ser realizado por um médico<sup>27</sup>.

Devido à importância do diagnóstico clínico da diabetes, a área de sensores para glicose está em constante expansão com o foco no desenvolvimento de dispositivos que permitam uma determinação rápida, fácil e confiável<sup>28</sup>. Nesse sentido, os biossensores enzimáticos à base de glicose oxidase têm ganhado considerável destaque pela sua seletividade. Entretanto, os biossensores apresentam algumas limitações, como a falta de estabilidade, a necessidade do processo de imobilização da enzima, o alto custo das enzimas, entre outros problemas associados à dificuldade de manipulação de enzimas. Por estes motivos os esforços têm se dirigido na busca de novos sensores não-enzimáticos para glicose. O óxido de cobre apresenta atividade eletrocatalítica na oxidação da glicose, característica que o torna um bom candidato para sensor. Diversas abordagens têm sido propostas, como por exemplo, sensor para glicose à base de nanocompósitos de CuO e nanotubos de carbono de parede simples<sup>11</sup>, à base de nanomateriais de CuO mesoporosos obtidos por síntese hidrotermal<sup>29</sup>, à base de nanofolhas de CuO obtidas por síntese hidrotermal com uso de modelo em substrato de vidro revestido com ouro<sup>30</sup> e à base de nanofolhas de CuO obtidas por método químico com uso de surfactante para o controle da forma das nanoestruturas<sup>31</sup>.

Desta forma, como já foi mencionado anteriormente, o objetivo do trabalho é propor uma nova plataforma nanoestruturada à base de CuO e avaliar o seu potencial para aplicação como sensor eletroquímico na detecção de glicose.

## 4 MATERIAIS E MÉTODOS

### 4.1 MATERIAIS E REAGENTES

Para a síntese foram utilizadas lâminas de cobre com pureza de 99,98% (Sigma-Aldrich, EUA), ácido clorídrico concentrado, água ultra-pura (18,2 MΩ cm, Milli Q), etanol absoluto, solução de hidróxido de amônio concentrado (Proquímios, Brasil), fita indicadora de pH (Macherey-Nagel, Alemanha) e hidróxido de sódio.

As medidas eletroquímicas foram realizadas em solução de hidróxido de sódio 0,1 mol L<sup>-1</sup> como eletrólito suporte. As soluções de glicose foram preparadas no mesmo dia em que foram utilizadas.

### 4.2 SÍNTESE DAS NANOESTRUTURAS DE ÓXIDO DE COBRE

A síntese das nanoestruturas de óxido de cobre foi realizada com base num método descrito na literatura<sup>21</sup>. As lâminas de cobre metálico (0,5 cm x 1,0 cm) foram tratadas previamente com uma solução de ácido clorídrico 4 mol L<sup>-1</sup> durante 15 minutos e subsequentemente lavadas com água ultra-pura, seguido de etanol absoluto, a fim de remover as impurezas presentes na superfície do metal, assim como camadas de óxido. Para a solução de imersão, foi preparada uma solução de hidróxido de sódio 0,0125 mol L<sup>-1</sup> e amônia 0,0975 mol L<sup>-1</sup> com pH=11,5. As lâminas de cobre previamente lavadas foram deixadas em contato a solução por períodos de tempo que variaram de 6 a 96 horas (Tabela 1). Cada experimento foi realizado em replicata à temperatura ambiente (22 °C) e outra deixada na geladeira (2 °C). Após o tempo de reação, as lâminas foram removidas da solução, lavadas com água ultra-pura e secas em forno mufla à 60 °C por 3 horas.

**Tabela 1.** Tempo de imersão de cada experimento.

Experimento	Tempo
1	6 h
2	15 h
3	24 h
4	68 h
5	96 h

Para a confecção dos eletrodos, foi escolhido o tempo de imersão de 96 horas devido ao recobrimento homogêneo e completo da lâmina. As dimensões da lâmina de cobre utilizadas foram de 0,5 cm x 2,0 cm.

#### 4.3 CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL

O material sintetizado foi caracterizado por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e a difração de raios X (DRX), que serão brevemente descritas a seguir.

##### 4.3.1 Microscopia Eletrônica de Varredura

A obtenção de uma imagem por um microscópio eletrônico de varredura é realizada através de um procedimento semelhante ao usado por um microscópio óptico convencional, mas em vez de usar fótons como num microscópio de luz visível, os microscópios eletrônicos usam elétrons. Nestes instrumentos, feixes de elétrons são acelerados através de uma diferença de potencial de 1 a 200 kV, e para focar os elétrons são empregados campos elétricos e magnéticos. Na microscopia eletrônica de varredura (MEV), o feixe é variado sobre a amostra, e o feixe refletido (espalhado) é usado para construir uma imagem pelo detector. A melhor resolução possível da técnica depende de quão colimado está o feixe incidente que é focado sobre a amostra, de como ele é movido sobre a amostra e quanto do feixe se espalha sobre a amostra antes de refletir. As amostras para a análise por MEV necessitam ser condutoras, pois de outra forma os elétrons podem se acumular na amostra e interagir com o próprio feixe de elétrons, resultando numa perda de definição da imagem. Desta forma, as amostras não-condutoras devem ser recobertas com uma fina camada de metal, geralmente ouro<sup>13</sup>.

Com o intuito de caracterizar a morfologia das nanoestruturas sintetizadas, foi realizada a análise de superfície através do equipamento Scanning Electron Microscope JEOL-JSM 6060, do Centro de Microscopia Eletrônica (CME) da UFRGS. Antes das análises de microscopia eletrônica de varredura, as amostra foram metalizadas com ouro.

### 4.3.2 Difração de Raios X

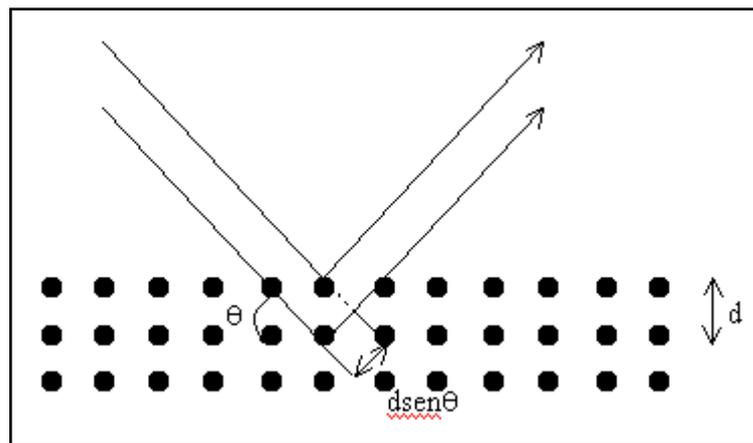
A difração é o fenômeno físico de interferência entre ondas, que ocorre devido à presença de um objeto no caminho destas. Os raios X são espalhados pelos elétrons dos átomos e a difração pode ocorrer para um arranjo periódico de centro espalhadores separados por distâncias semelhantes à do comprimento de onda da radiação (cerca de 100 pm), tais como os que existem nos cristais.

Os raios X interferem construtivamente quando o comprimento do caminho adicional  $2d \sin \theta$  for igual a um  $n$  múltiplo do comprimento de onda  $\lambda$  (Equação de Bragg), como mostra a Figura 3.

$$2d \sin \theta = n \lambda$$

Eq. 1

**Figura 3.** Representação esquemática da Lei de Bragg.



A intensidade da difração depende de detalhes da estrutura do cristal e da identidade dos átomos. A facilidade dos átomos espalharem os raios X depende de quantos elétrons eles possuem e das suas posições na célula unitária.

Um feixe de raios X, ao incidir sobre uma amostra policristalina, é espalhado em todas as direções. Cada plano de átomos separado por um espaçamento de rede diferente no cristal dá origem a um cone de intensidade de difração. Cada cone consiste de um conjunto de pontos distintos, mas muito próximos, e cada um deles representa a difração de um único cristalito da amostra. Como há um número muito grande de cristalitos, estes pontos se agrupam para formar o cone de difração. Para obtenção dos dados de difração de raios X numa forma útil para análise, as posições dos vários cones de difração precisam ser determinadas. Isto pode ser feito usando

um detector sensível à radiação de raios X. A ideia básica é determinar o ângulo de difração,  $\theta$ , dos vários cones de difração. O detector movimenta-se ao redor da amostra segundo um círculo, a sua trajetória corta os cones de difração em vários máximos de difração; as intensidades dos raios X detectados são registradas em função do ângulo do detector.

O número e as posições dos máximos de difração dependem dos parâmetros da célula, sistema cristalino, tipo de rede e comprimento de onda usados para coletar os dados; a intensidade dos picos depende dos tipos e posições dos átomos presentes. Quase todo sólido cristalino tem um padrão único de difração de raios X em termos das posições e intensidades das reflexões observadas. Nas misturas de compostos, cada fase cristalina presente contribui para o padrão de difração com seu próprio e único conjunto de linhas, e as intensidades relativas dos conjuntos de linhas da mistura depende das quantidades presentes e da capacidade da estruturas de espalharem os raios X.

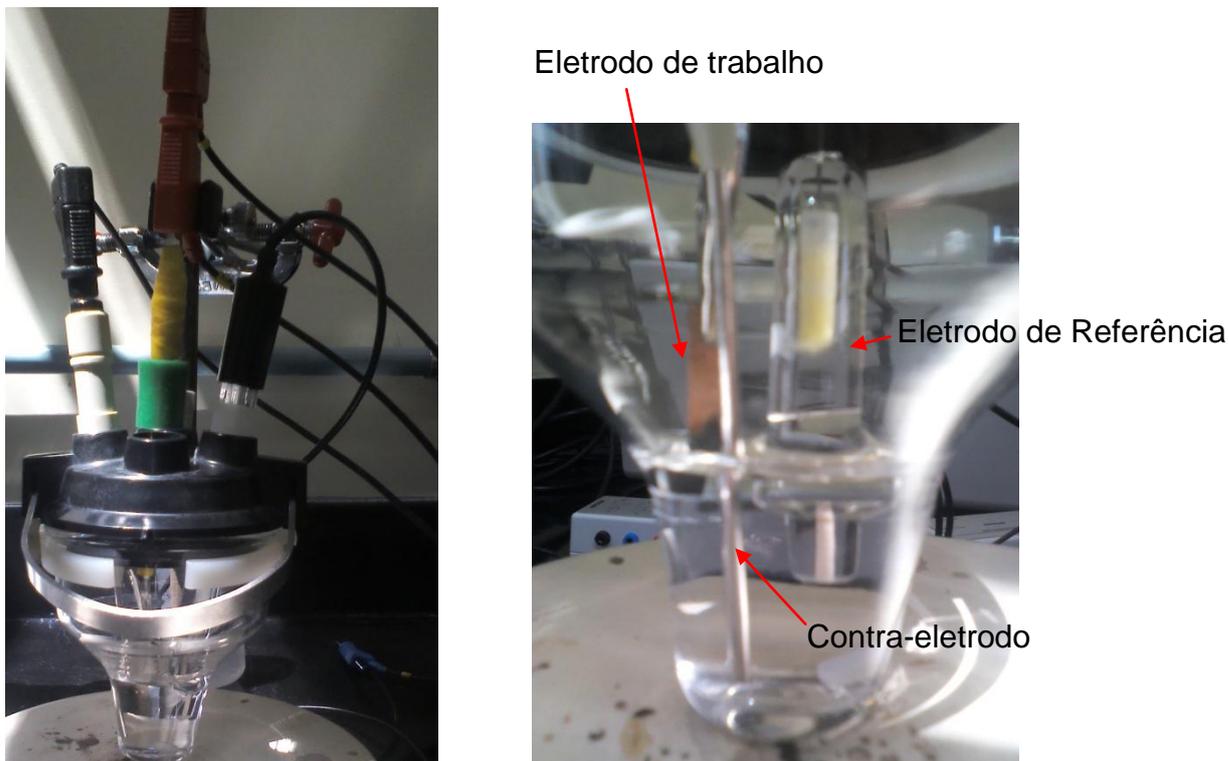
A capacidade da difração de raios X tem feito com que tenha se tornado a principal técnica para a caracterização de materiais inorgânicos sólidos policristalinos. Muitos conjuntos de dados de difração de pó de compostos orgânicos, organometálicos e inorgânicos foram compilados em um banco de dados, o qual pode ser utilizado como uma biblioteca de impressão digital para identificar um material desconhecido a partir somente do seu padrão de difração<sup>13</sup>.

Tendo em vista a importância da composição das nanoestruturas sintetizadas, foi realizada a análise de difração de raios X utilizando o difratômetro de Raios X Rigaku Dengi D-Max 2000, usando radiação Cu K<sub>a</sub>, gerando uma corrente e voltagem de 30 kV, 15 mA respectivamente, para se obter a composição exata das nanoestruturas formadas.

#### 4.4 ANÁLISES ELETROQUÍMICAS

As medidas eletroquímicas foram realizadas utilizando um potenciostato da marca Autolab modelo PGSTAT302N. A célula é apresentada na Figura 4, constituída de um sistema de três eletrodos, o eletrodo de trabalho sintetizado, um fio de platina como contra-eletrodo e o eletrodo de calomelano saturado como eletrodo de referência.

**Figura 4.** Fotografia da célula eletroquímica utilizada.



As técnicas eletroquímicas apresentam características vantajosas como simplicidade, elevada sensibilidade das determinações, custo moderado e portabilidade. A versatilidade das técnicas eletroquímicas também merece destaque visto que é possível controlar as reações eletródicas modificando a interface eletrodo-solução e selecionando-se criteriosamente o potencial aplicado à célula<sup>1</sup>. As técnicas de voltametria cíclica e cronoamperometria foram utilizadas na caracterização e avaliação da atividade eletrocatalítica dos eletrodos modificados.

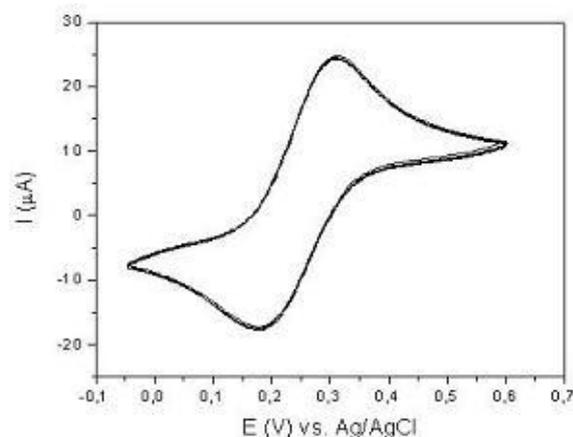
#### **4.4.1 Voltametria Cíclica**

A voltametria cíclica é a técnica mais comumente empregada para adquirir informações sobre os processos eletroquímicos. A eficiência desta técnica resulta de sua característica de rapidamente fornecer informações sobre a termodinâmica de processos redox, da cinética de reações heterogêneas de transferência de elétrons e sobre reações químicas acopladas a processos adsorptivos<sup>32</sup>.

O princípio básico da técnica consiste em aplicar uma varredura de potencial em função do tempo sobre o eletrodo de trabalho. A variação do potencial é iniciada em um valor no qual nenhuma reação ocorre. Com a variação de potencial para

regiões mais negativas ou positivas ocorrerá a redução ou oxidação do composto em solução, gerando um pico de corrente proporcional à concentração deste composto. Em um determinado potencial, o sentido de varredura é invertido. No caso de uma reação reversível, os produtos que tiverem sido gerados no sentido direto (e se localizam ainda próximos à superfície do eletrodo) serão oxidados ou reduzidos, gerando um par redox, como mostra a Figura 5. O tipo de voltamograma gerado depende do tipo de mecanismo redox que o composto em questão sofre no eletrodo, o que faz da voltametria cíclica uma ferramenta valiosa para estudos mecanísticos<sup>2; 32</sup>. Em alguns casos, o pico reverso não aparecerá ou apresentará uma forma diferente ou distorcida, indicativo de um processo irreversível ou quase reversível<sup>2</sup>. Esta técnica foi utilizada na avaliação do efeito eletrocatalítico do CuO sintetizado.

**Figura 5.** Típico voltamograma cíclico de um processo reversível.



#### 4.4.2 Cronoamperometria

Esta técnica consiste em aplicar um potencial fixo ao eletrodo de trabalho, no qual ocorre a oxidação (redução) do analito, e medir a corrente resultantes de adições consecutivas do analito na célula, sob agitação.

Originalmente não é utilizada a agitação durante as medidas cronoamperométricas, porém sabe-se que as correntes amperométricas dependem do gradiente de concentração que é estabelecido muito próximo do eletrodo durante a eletrólise (camada de difusão). Para entender os perfis de concentração/distância, deve-se considerar os dois tipos de fluxo líquido que podem existir em uma solução mantida sob agitação, o fluxo laminar e o fluxo turbulento. O fluxo laminar ocorre a

baixas velocidades e apresenta um movimento suave e regular. O fluxo turbulento acontece em altas velocidades e possui um movimento irregular e flutuante<sup>33</sup>.

Em uma célula eletroquímica agitada, tem-se uma região de fluxo turbulento no seio da solução distante do eletrodo e também uma região de fluxo laminar à medida que se aproxima do eletrodo. Na região do fluxo laminar, as camadas do líquido deslizam umas sobre as outras em uma direção paralela à superfície do eletrodo. A fina camada de solução nesta região é uma camada estagnada conhecida como camada de difusão de Nernst. É apenas nos limites da camada de difusão de Nernst que as concentrações de reagentes e produtos variam em função da distância da superfície do eletrodo e nos quais existe um gradiente de concentração<sup>33</sup>. Isto é, na região de fluxo laminar e de fluxo turbulento, a convecção mantém a concentração do reagente (analito) em seu valor original e a concentração do produto em níveis muito baixos, desta forma mantém-se a corrente, formando um patamar em função do tempo de medida. Esta técnica foi utilizada para construção da curva analítica e cálculos das figuras de mérito.

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 SÍNTESE

#### 5.1.1 Características visuais, estruturais e morfológicas das nanoestruturas obtidas à temperatura 22°C e à 2°C

O método sintético aplicado para a síntese das nanoestruturas de cobre foi escolhido dentre tantos outros encontrados na literatura por ser um método essencialmente simples em todos os aspectos, em relação ao manuseio, aos reagentes utilizados e principalmente por não necessitar de nenhum equipamento sofisticado, como autoclaves, aparelhos de ultrassom, micro-ondas, entre outros. O método proposto por Jana e colaboradores<sup>21</sup> foi a formação das nanoestruturas sobre uma lâmina de cobre metálico à temperatura ambiente, porém nada foi comentado sobre o efeito da temperatura durante a reação. Este aspecto do método instigou-nos a avaliar o efeito da temperatura nas estruturas, além de avaliar o tempo da síntese, que originalmente era de 96 horas, pois não havia nenhuma explicação sobre o tempo da síntese neste artigo.

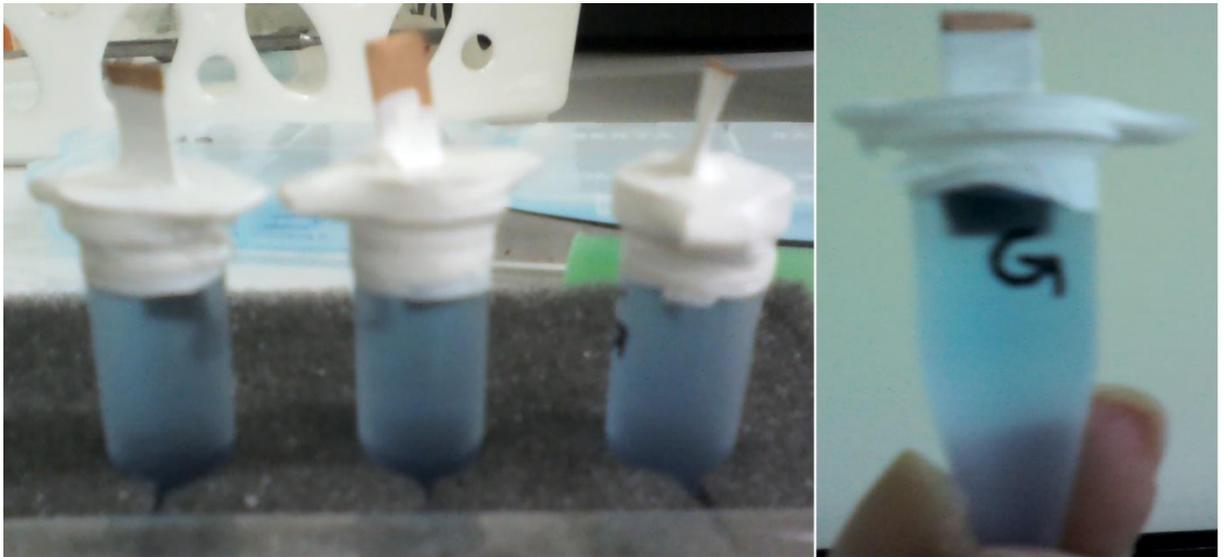
Foram realizados cinco experimentos idênticos com a variação do tempo da reação, cada um dos quais foi realizada uma replicata à temperatura 22°C e outra replicata à 2°C. O controle da temperatura foi realizado utilizando-se um bécker com água e com um termômetro imerso. Visualmente foi possível verificar que no primeiro experimento (6 horas) já houve reação sobre a lâmina de cobre, porém não levou a formação de uma coloração uniforme. O mesmo ocorreu para os experimentos 2, 3 e 4, à medida que se aumentava o tempo de reação o recobrimento era mais uniforme, porém não contínuo. Uma coloração uniforme foi observada apenas para o experimento 5, o qual a reação durou 96 horas, condição original proposta por Jana e colaboradores<sup>21</sup>. A partir destes resultados, os experimentos foram realizados por 96 horas.

Foi constatada diferença visual significativa nos produtos da reação à temperatura de 22°C e a 2°C. A primeira produziu um filme fino uniforme de coloração preta, condizendo com a característica deste óxido<sup>5</sup>, já a síntese realizada dentro da geladeira produziu um filme fino uniforme de coloração azul, o que indica

que não formou o CuO ou outro óxido de cobre. Mesmo após o processo de secagem na mufla, as cores dos filmes formados não mudaram.

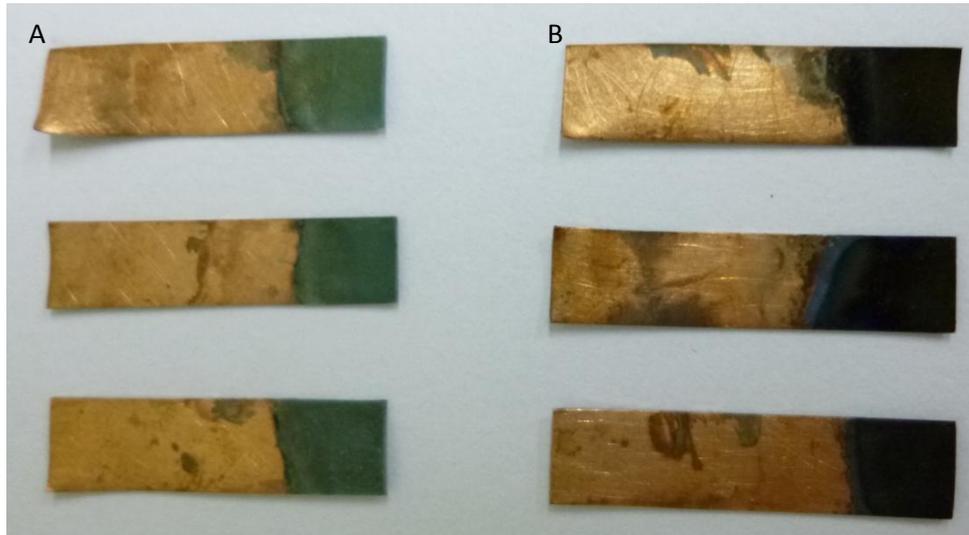
Na preparação dos eletrodos foi realizada em triplicata, nas duas temperaturas, porém as lâminas não foram imersas totalmente na solução, a fim de delimitar a área de formação do filme de óxido de cobre apenas na extremidade. A Figura 6 mostra como foi realizada a imersão parcial dos eletrodos.

**Figura 6.** Triplicata dos eletrodos à temperatura de 2°C, após 96 horas.



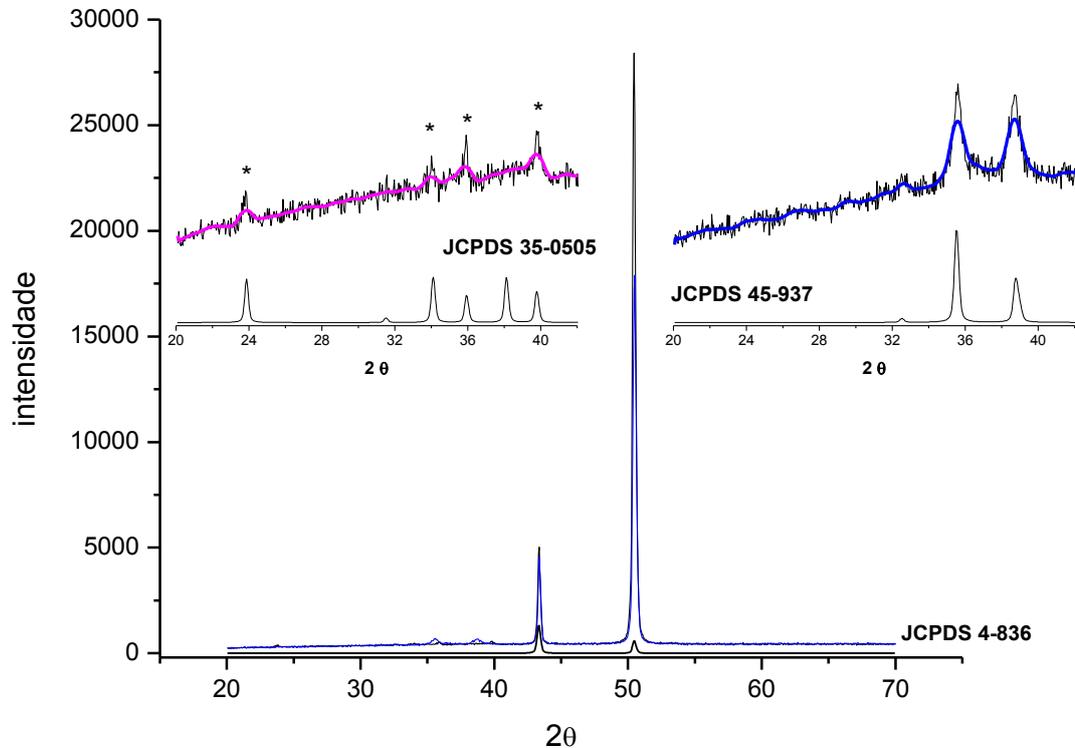
A imersão parcial das lâminas gerou filmes de coloração azul-esverdeado ao invés de azul na síntese realizada a 2°C, o que provavelmente indica a mudança da estrutura do filme formado. Na Figura 7 é possível observar a triplicata dos eletrodos obtidos e sua diferença na coloração.

**Figura 7.** Triplicatas dos eletrodos (A) à 2°C e (B) à 22°C.



Os filmes produzidos foram caracterizados pela técnica de Difração de Raios X. A Figura 8 mostra os difratogramas das duas estruturas formadas, a linha rosa é o difratograma da reação que procedeu-se à temperatura 2°C e a linha azul é o difratograma da reação que procedeu-se à 22°C. Os dois difratogramas apresentam dois picos bastante intensos em  $2\theta$  igual a  $43,36^\circ$  e em  $2\theta$  igual a  $50,47^\circ$ , que são picos característicos do cobre (JCPDS Nº 4-836), o que justifica as suas intensidades é o fato do filme formado sobre a lâmina de cobre ser muito fino. No difratograma do composto obtido à temperatura de 22°C pode-se verificar dois picos em  $2\theta$  igual a  $35,54^\circ$  e em  $38,70^\circ$ , que são picos característicos de óxido de cobre (II) (JCPDS Nº 45-937), assim comprovando a formação do CuO por este método. No difratograma do composto obtido pela reação a 2°C foi possível observar outros picos em  $2\theta$  igual a  $23,77^\circ$ ;  $34,00^\circ$ ;  $35,90^\circ$  e  $39,80^\circ$ , os quais identificam o hidróxido de cobre (II) (JCPDS Nº 35-0550) e que condiz com a coloração do composto obtido, pois o  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  é um composto de coloração azul-esverdeada.

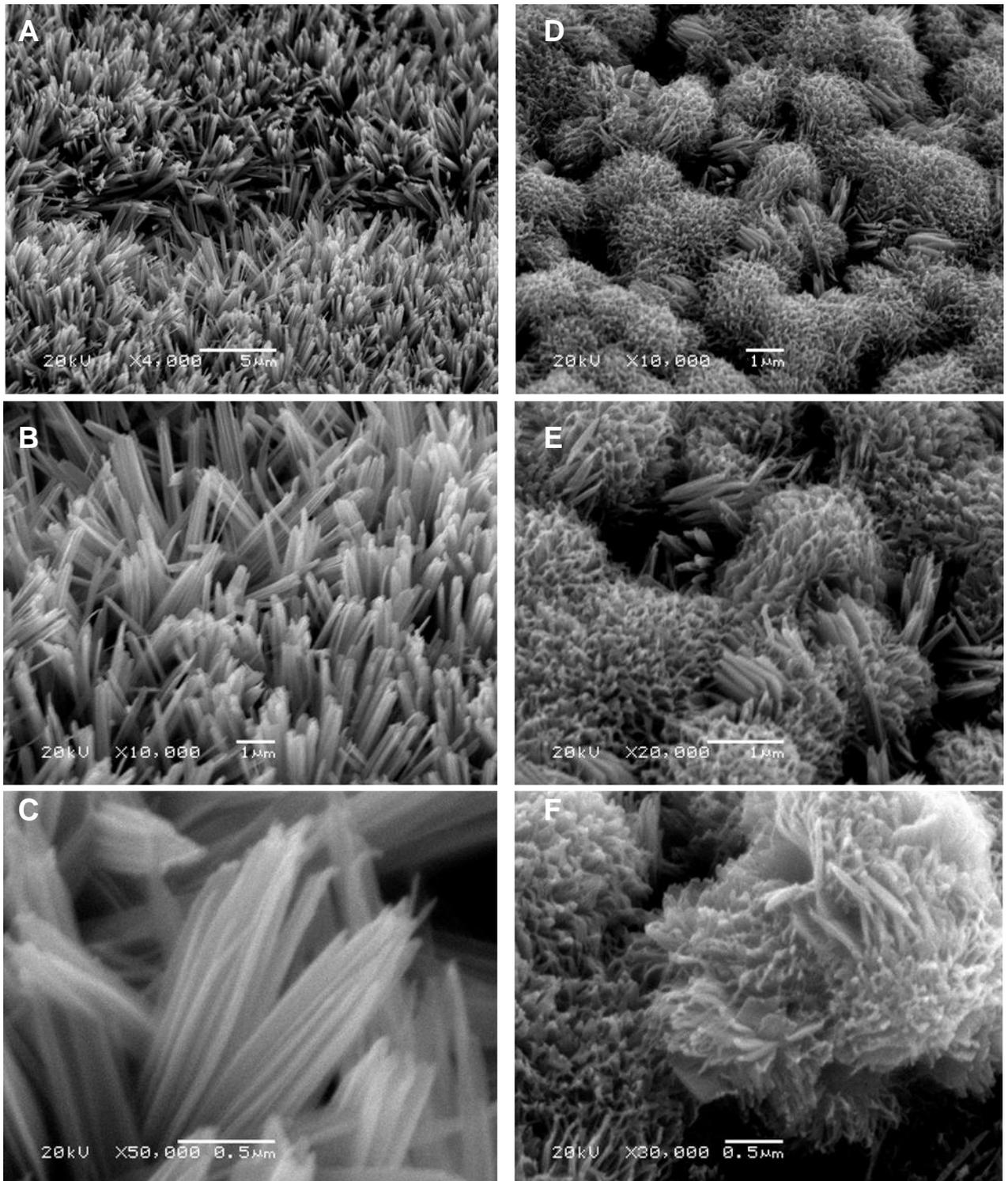
**Figura 8.** Difratoograma de raios X dos compostos formados.



Além da caracterização da composição dos filmes finos obtidos, foi realizada a caracterização morfológica deles por microscopia eletrônica de varredura, pois, como foi explicado anteriormente, a morfologia das nanoestruturas afetam as propriedades físico-químicas do composto.

As micrografias do  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  mostram a formação de nanoestruturas em forma de folhas totalmente uniformes e com o total recobrimento da lâmina de cobre (Figura 9 A-C). A Figura 9 (A-C) apresenta três micrografias, com aumento da magnificação de cima para baixo (4.000, 10.000 e 50.000 vezes). Na micrografia de maior magnificação, 50.000 vezes, é possível observar que cada nanofolha é formada de várias nanoagulhas, que se aglomeram e formam estas nanofolhas.

**Figura 9.** Micrografias das nanoestruturas de  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  (A-C) e do  $\text{CuO}$  (D-F).

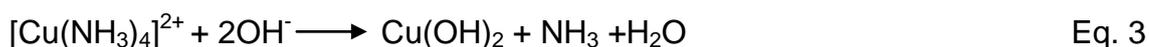


Já as micrografias do  $\text{CuO}$ , Figura 9 (D-F), mostram a formação de nanoflores, com recobrimento total e uniforme da lâmina de cobre. Micrografias com diferentes magnificações (10.000, 20.000 e 30.000 vezes, de cima para baixo). Por meio destas micrografias, principalmente pela de magnificação de 30.000 vezes, é possível afirmar que as nanoflores são formadas pela aglomeração de várias

nanoplacas. Song e colaboradores<sup>9</sup> também conseguiram sintetizar um filme fino de nanoflores de CuO sob o substrato de cobre metálico, porém o método utilizado por eles foi o método hidrotermal, método que requer uma autoclave para realizar a reação. Eles<sup>9</sup> também concluíram que as nanoflores são formadas por nanopétalas aglomeradas e unidas pela base no seu centro.

### 5.1.2 Mecanismo de crescimento das nanoestruturas

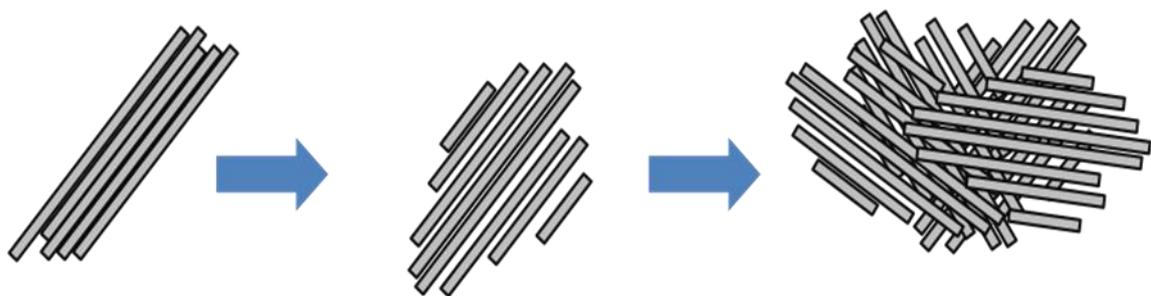
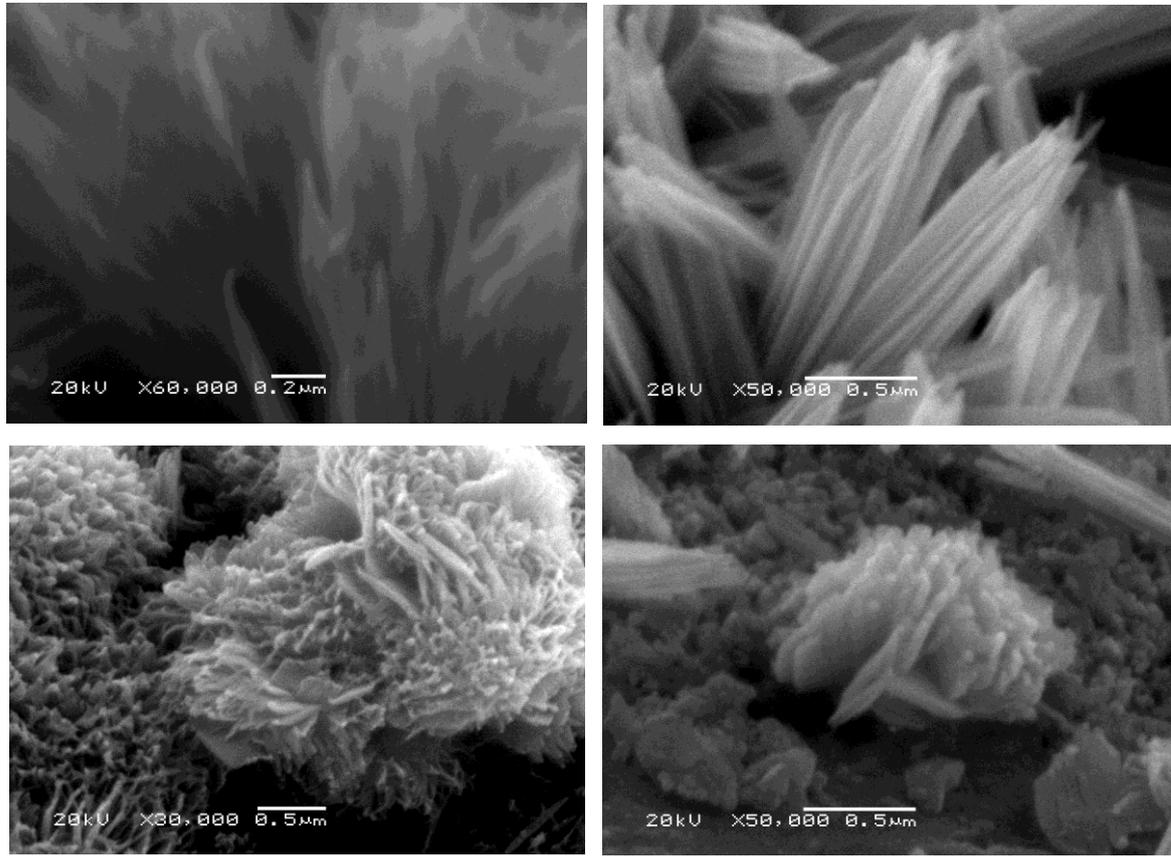
O mecanismo proposto na literatura para o crescimento das nanoestruturas de CuO à temperatura ambiente segue as três reações (Equações 2-4). Segundo o qual, na presença de uma solução alcalina, a lâmina de cobre libera íons  $\text{Cu}^{2+}$  na solução, que formam imediatamente um complexo  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$  com a adição de  $\text{NH}_3$ . Quando o NaOH é adicionado, o valor do pH aumenta para 11,5 e a estabilidade do  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$  diminui. O hidróxido de sódio produz imediatamente íons  $\text{OH}^-$  para formar a precipitação de um grande número de nanocristais de  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  que atuam como núcleos. Os núcleos de  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  inicialmente formados ficam presos sobre o substrato e o crescimento subsequente a partir dos núcleos resulta em nanoestruturas em forma de hastes com pontas afiadas, devido à sua taxa de crescimento anisotrópica. Na condição altamente alcalina o  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  fica desidratado e se transforma em CuO enquanto a morfologia ainda permanece.



Com base no mecanismo descrito na literatura, juntamente com as micrografias e os difratogramas obtidos foi possível esquematizar um mecanismo de crescimento das nanoestruturas. Primeiramente ocorre a formação das nanofolhas, que são o resultado da aglomeração de várias nanoagulhas, a qual a composição é o  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ . Na síntese realizada na geladeira, somente este processo acontece, provavelmente devido à baixa temperatura, de apenas 2°C, diminui a velocidade da reação e a reação de formação do óxido (Eq. 4) não chega a ocorrer. Na síntese realizada à temperatura ambiente, em torno de 22°C, após a formação das nanofolhas ocorre uma aglomeração destas, como se fossem nanoplacas. Esta aglomeração acontece de maneira aleatória em relação ao sentido, pois não há o uso de nenhum reagente

dirigente, modelador ou surfacante, assim formando nanoflores em toda a superfície do filme. Este mecanismo está ilustrado na Figura 10.

**Figura 10.** Imagens de microscopia e ilustração do mecanismo de crescimento das nanoestruturas.



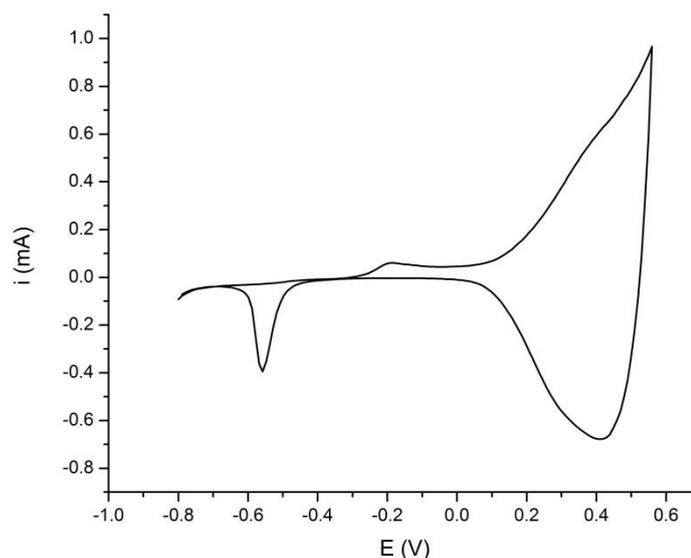
## 5.2 APLICAÇÃO PARA DETECÇÃO DE GLICOSE

### 5.2.1 Efeito eletrocatalítico do CuO e características eletroquímicas das estruturas

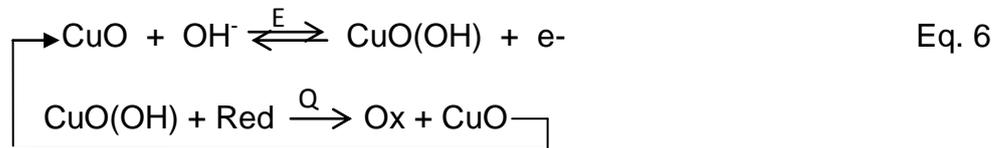
O comportamento eletroquímico das nanoestruturas de cobre foi avaliado com a técnica de voltametria cíclica. A concentração do eletrólito de suporte, o hidróxido de sódio, foi otimizada, afinal sabe-se que o efeito eletrocatalítico do CuO depende do meio alcalino. Para isso foram testados cinco concentrações diferentes na faixa de pH de 11,0 à 13,0, o pH que mostrou melhor resultado de corrente catalítica foi o pH=13,0 e por isso esta foi a condição utilizada em todas as medidas eletroquímicas. Nas primeiras medidas foram realizados alguns ciclos consecutivos a fim de estabilizar o eletrodo, somente na presença do eletrólito de suporte. Estes ciclos foram feitos em uma ampla janela de potencial (-0,800 a +0,550 V), pode-se observar o perfil do voltamograma cíclico na Figura 11. Este perfil de voltametria cíclica encontrado é muito similar com o reportado por Wang e colaboradores<sup>29</sup> para as suas nanoestruturas mesoporosas de CuO na mesma condição de pH, utilizando o NaOH como eletrólito de suporte. Em potenciais negativos pode ser observado o pico de redução do oxigênio (~ - 0,6 V) via 2 elétrons para formação de peróxido de hidrogênio, o qual é oxidado na varredura inversa (~ - 0,2 V).



**Figura 11.** Perfil de varredura de voltametria cíclica do eletrodo modificado de CuO.



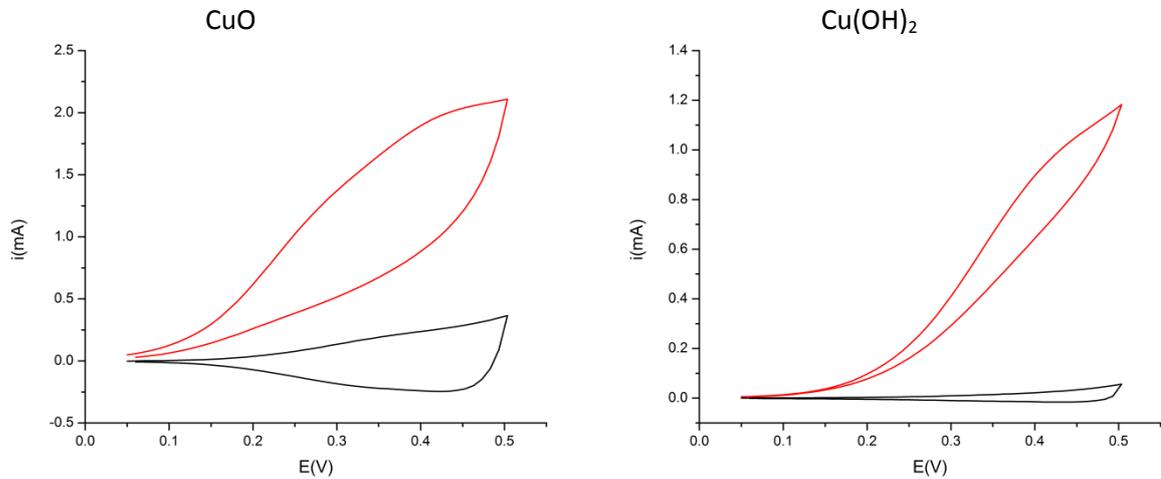
Embora, não seja bem definido, o par redox correspondente a oxidação/redução do CuO é observado a potencial próximo de 0,4 V. O potencial formal de redução para CuO/CuO(OH) em solução 1 mol L<sup>-1</sup> de NaOH reportado na literatura é de 0,56 V (versus Ag/AgCl)<sup>34</sup>.



A Eq. 6 é responsável pelo efeito eletrocatalítico, onde o CuO(OH) gerado na superfície do eletrodo irá reagir com a espécie em solução restaurando a espécie CuO em um mecanismo eletroquímico seguido de uma reação química (EQ). Na ausência do CuO não ocorre a oxidação da glicose ou de outros compostos orgânicos.

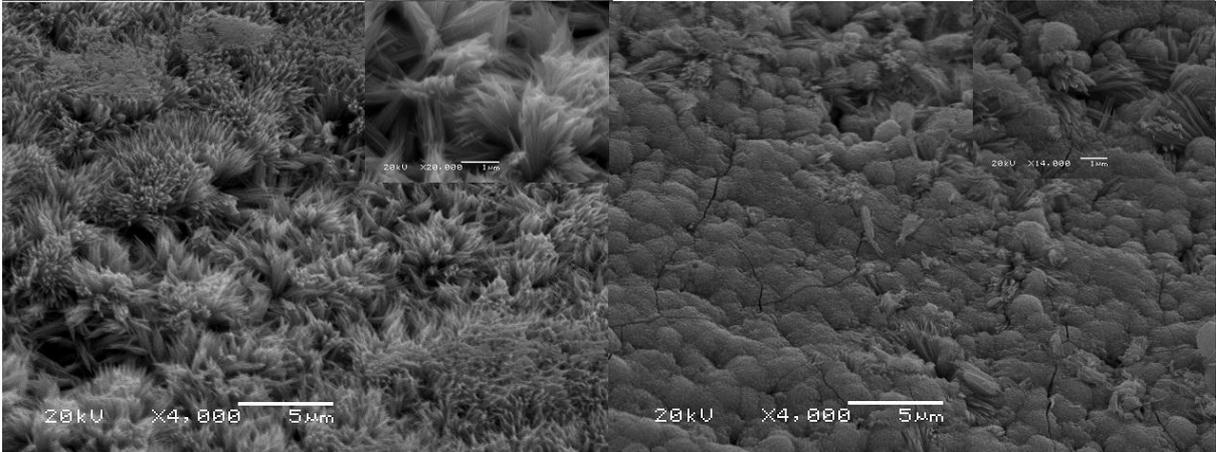
O efeito eletrocatalítico na oxidação da glicose foi avaliado nos dois eletrodos. Os voltamogramas cíclicos são apresentados na Figura 12. Em ambos os casos foi possível observar um aumento significativo da corrente na presença de 5 mmol L<sup>-1</sup> de glicose, porém de forma mais acentuada no eletrodo de CuO. A faixa em que ocorre o efeito catalítico está de acordo com o trabalho realizado por Zhao e colaboradores<sup>31</sup> que utilizaram eletrodo de carbono vítreo modificado com nanofolhas de CuO em Nafion nas mesmas condições de concentração do eletrólito de suporte. Já as nanoestruturas de CuO sintetizadas por Bozkurt e colaboradores<sup>19</sup> através do método de precipitação química com auxílio de surfactantes, a glicose é oxidada na faixa de potencial entre +0,800 a +1,200 V, mostrando um deslocamento significativo do potencial no sentido positivo em relação às nanoflores do presente trabalho.

**Figura 12.** Voltamogramas cíclicos na presença (linha vermelha) e na ausência (linha preta) de 5 mmol L<sup>-1</sup> de glicose sobre o eletrodo de CuO e de Cu(OH)<sub>2</sub> com velocidade de varredura de 10 mV s<sup>-1</sup>.



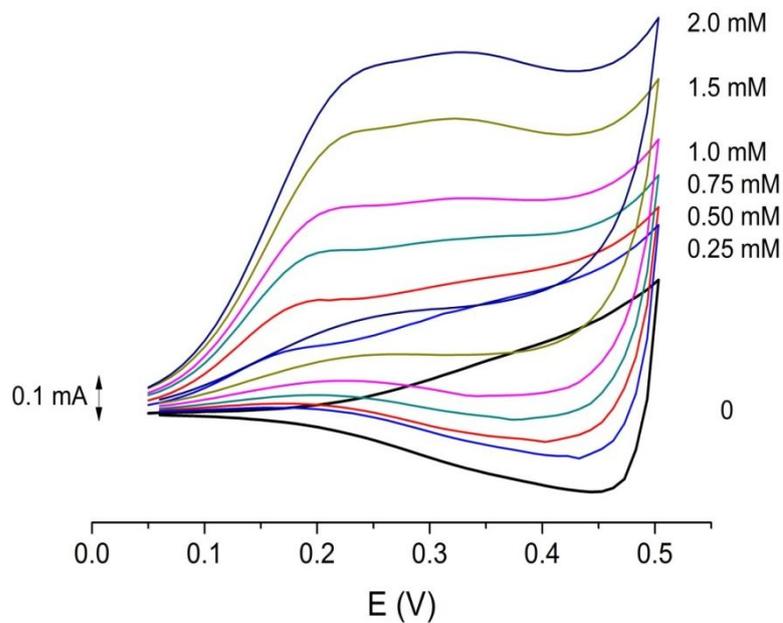
A partir dos voltamogramas cíclicos dos dois eletrodos é possível observar que o eletrodo de CuO apresenta uma maior resposta eletrocatalítica que o eletrodo de Cu(OH)<sub>2</sub> (1,3 mA e 0,5 mA, respectivamente, no potencial de +0,300 V). Para o eletrodo de Cu(OH)<sub>2</sub>, as diferenças na resposta eletroquímica foram acompanhadas de uma mudança da coloração azul-esverdeada para a coloração preta após as medidas. Esta mudança não foi apenas de coloração mas também de morfologia, como pode ser observado na Figura 13, que apresenta a micrografia deste eletrodo antes e após o uso na célula eletroquímica. É possível observar que as nanoestruturas de coloração azul-esverdeada possuíam a forma de nanofolhas como foi descrito na seção anterior, porém após o uso do eletrodo, as nanoestruturas mudaram completamente a sua forma e a nova forma é muito similar às nanoestruturas de CuO formadas, além disso possuem a mesma coloração, preta. Por estes motivos pode-se inferir que durante o uso na célula eletroquímica ocorre uma reação que transforma o Cu(OH)<sub>2</sub> em CuO. Segundo Zhao e colaboradores<sup>31</sup> o hidróxido de cobre é uma fase metaestável que pode facilmente se transformar no mais estável CuO, logo o resultado obtido é concordante com a literatura. Assim, somente o eletrodo de CuO foi utilizado no estudo para detecção de glicose.

**Figura 13.** Micrografia das nanoestruturas de  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  antes (à esquerda) e após a medida eletroquímica (à direita).

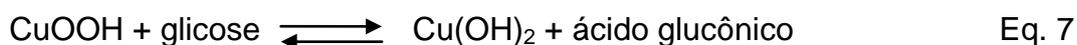


Na Figura 14 são apresentados voltamogramas cíclicos a diferentes concentrações de glicose (0- 2,0 mmol L<sup>-1</sup>) através dos quais pode ser apreciado claramente o efeito eletrocatalítico do CuO. Conforme aumenta a concentração de glicose há um aumento da corrente anódica (varredura no sentido positivo) e diminuição da corrente catódica (varredura no sentido negativo).

**Figura 14.** Voltamogramas cíclicos do eletrodo de CuO a diferentes concentrações de glicose em meio alcalino (pH= 13,0) e velocidade de varredura de 10 mV s<sup>-1</sup>.



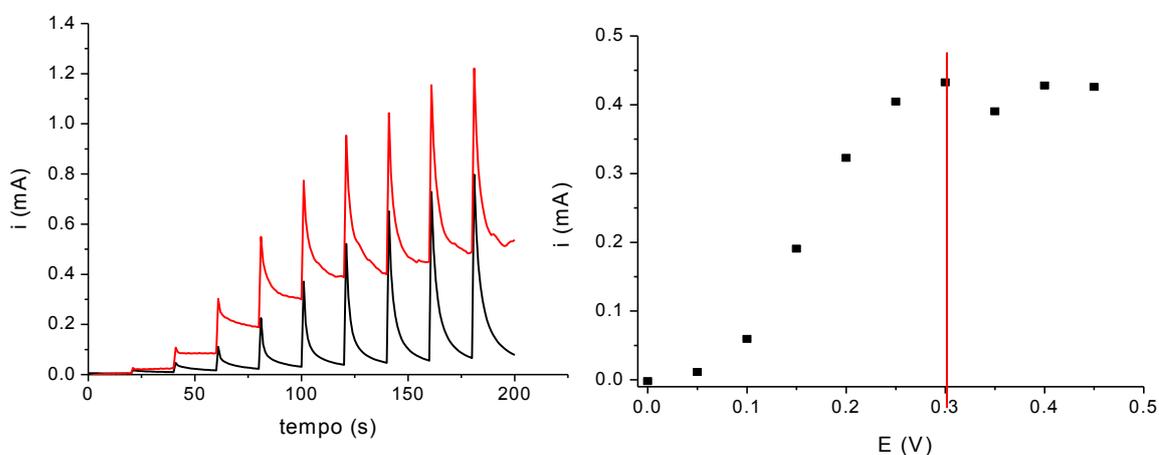
Segundo Ortiz e colaboradores<sup>35</sup> o mecanismo da eletro-oxidação da glicose (e de outros compostos orgânicos) no meio alcalino requer a presença de óxido, hidróxido e/ou grupos de oxi-hidróxido. De acordo com esta hipótese, o processo de oxidação de glicose por eletrodos de Cu ou compósitos de Cu começa com um valor correspondente ao potencial de formação de espécies CuOOH e começa o processo de oxidação com a espécie de Cu(III) formada. Foi sugerido que, a glicose é oxidada sobre os eletrodos de compósito de Cu ou Cu através da reação com CuOOH para formar Cu(OH)<sub>2</sub>:



### 5.2.2 Curva de calibração e determinação das figuras de mérito

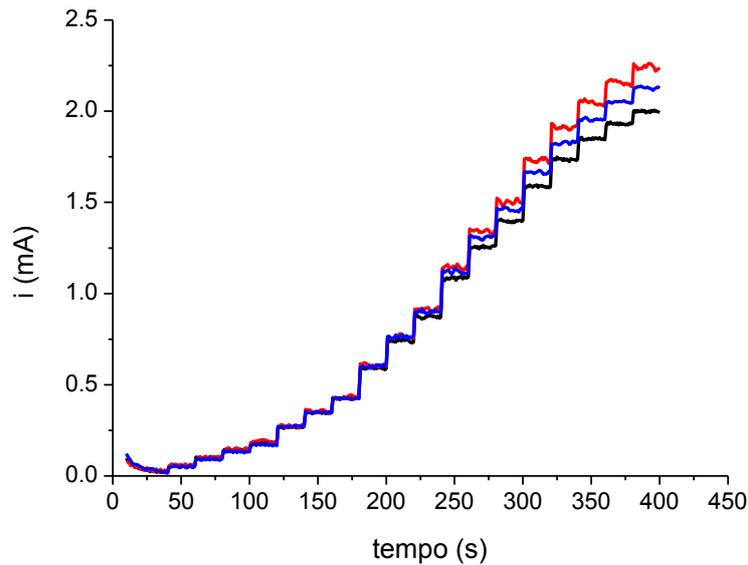
O desempenho dos eletrodos na detecção de glicose foi testado mediante suas respostas amperométricas. Foi utilizada a técnica de cronoamperometria e a análise foi realizada através de sucessivas adições de glicose em uma solução 0,1 mol L<sup>-1</sup> de NaOH (pH=13,0), com aplicação do potencial de +0,300 V fixo ao eletrodo, sob constante agitação. O valor do potencial foi escolhido a partir da medida da corrente catalítica em função do potencial aplicado (0 a 0,45 V). A figura 15 representa os cronoamperogramas na presença (linha vermelha) e na ausência de glicose (linha preta). A diferença entre essas correntes em função do potencial aplicado permitiu avaliar o potencial mais adequado para efetuar a determinação analítica.

**Figura 15.** À esquerda, cronoamperogramas na presença (linha vermelha) e na ausência de glicose (linha preta). À direita a corrente catalítica em função do potencial.



Uma resposta amperométrica bem definida, estável e rápida foi obtida, como pode ser observado na Figura 16.

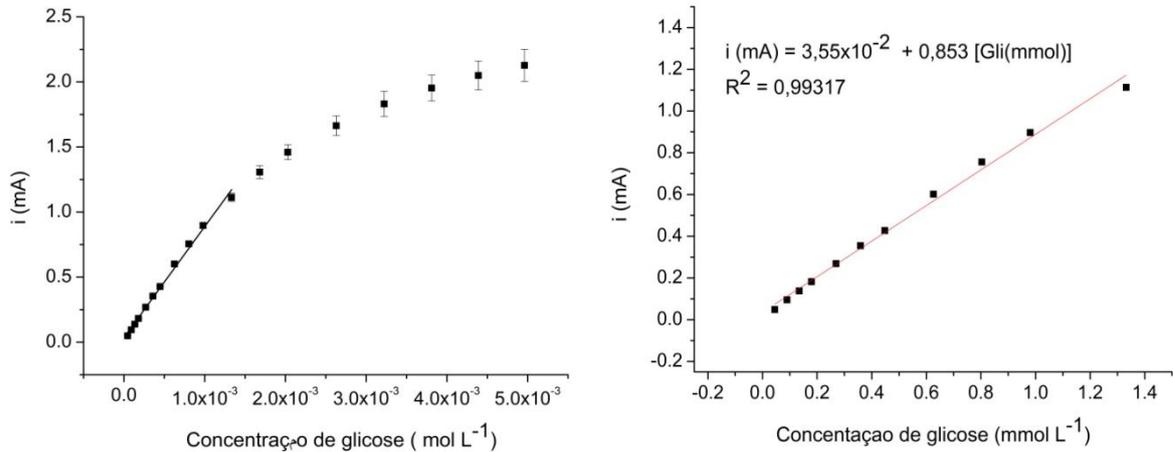
**Figura 16.** Cronoamperogramas em triplicatas do eletrodo de CuO realizados em potencial fixo de +0,300 V, com sucessivas adições de glicose em uma solução 0,1 mol L<sup>-1</sup> de NaOH.



Em comparação com o trabalho de Zhao e colaboradores<sup>31</sup> o potencial aplicado para eletro-oxidação da glicose foi significativamente menor, pois os autores utilizaram o potencial de +0,700 V, o que torna as nanoflores, sintetizadas no presente trabalho, mais atrativas devido ao baixo potencial aplicado e por consequência o uso minimizado de energia.

A partir dos dados obtidos do cronoamperograma foi construída a curva analítica de calibração, apresentada na Figura 17, a qual mostra que a região linear de trabalho do eletrodo está entre  $4,50 \times 10^{-5}$  a  $1,33 \times 10^{-3}$  mol L<sup>-1</sup> de glicose ( $R^2 = 0,99317$ ) com uma sensibilidade  $0,853 \mu\text{A}/\mu\text{M}$ .

**Figura 17.** Curva analítica de calibração da glicose com seu respectivo desvio padrão.



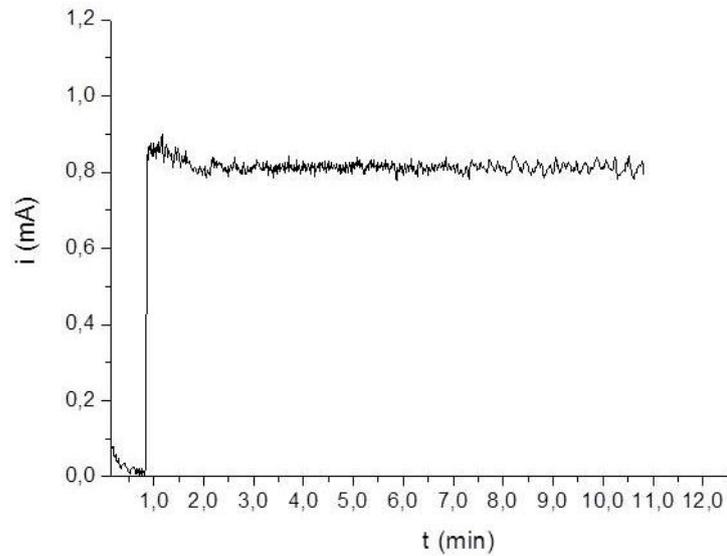
O limite de detecção (LD) foi calculado considerando três vezes o desvio padrão do branco ( $N= 8$ ) e dividindo pelo coeficiente angular da curva analítica, Eq. 8.

$$LD = \frac{3 \sigma}{\beta} \quad \text{Eq. 8}$$

O LD obtido foi de  $6,87 \mu\text{mol L}^{-1}$ . O limite de quantificação (LQ) foi determinado experimentalmente como sendo  $44,98 \mu\text{mol L}^{-1}$ .

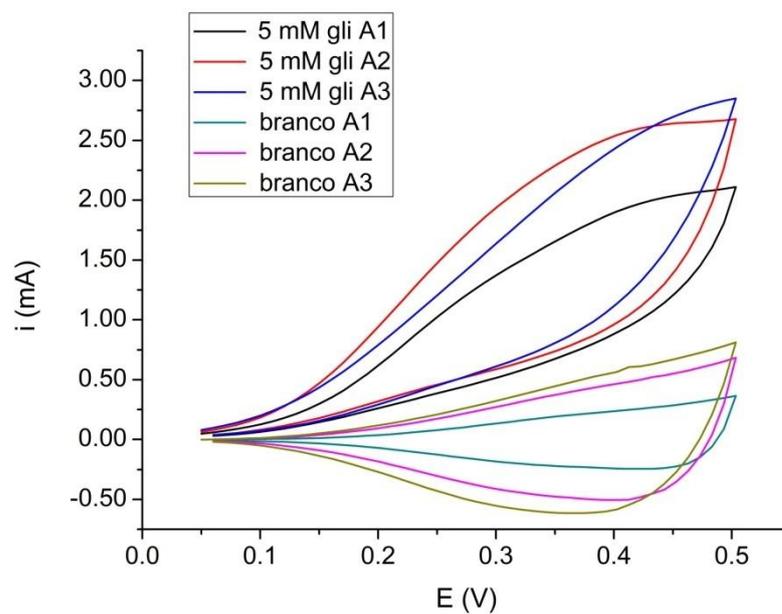
A estabilidade do eletrodo de CuO foi avaliada através da medida da corrente a um potencial fixo de  $+0,300 \text{ V}$  durante 10 minutos na presença de  $5 \text{ mmol L}^{-1}$  de glicose. A Figura 18 apresenta o cronoamperograma e mostra que o eletrodo nanoestruturado de CuO apresenta boa estabilidade na determinação de glicose, pois houve pouca variação da corrente no tempo analisado.

**Figura 18.** Cronoamperograma do teste de estabilidade.



Também foi investigada a reprodutibilidade dos eletrodos de CuO sintetizados. Os eletrodos foram sintetizados em triplicata, os três foram testados nas mesmas condições, concentração do eletrólito de suporte foi  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  de NaOH ( $\text{pH} = 13,0$ ) e concentração de  $5 \text{ mmol L}^{-1}$  de glicose, como mostrado na Figura 19. É possível observar que os voltamogramas foram reprodutíveis, com alguma variação na corrente entre as triplicatas, porém isso se deve a variações nas áreas dos eletrodos. Desta forma, os eletrodos de CuO mostraram-se reprodutíveis.

**Figura 19.** Voltamogramas cíclicos da triplicata do eletrodo de CuO.



## 6 CONCLUSÕES

A síntese de nanoestruturas à base de cobre demonstrou ser dependente ao efeito da temperatura, foram obtidas duas nanoestruturas distintas, nanofolhas à 2°C e nanoflores à 22°C, cujas composições são diferentes, a primeira formada por  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  e a segunda por  $\text{CuO}$ . A partir das micrografias eletrônica de varredura foi possível propor um mecanismo de crescimento destas nanoestruturas.

Por meio da técnica de voltametria cíclica foi observado o efeito eletrocatalítico do  $\text{CuO}$ . Observou-se a reação do eletrodo de nanofolhas de  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  após algumas medidas voltamétricas, ao passo que o eletrodo de  $\text{CuO}$  mostrou-se estável e reprodutivo.

A cronoamperometria permitiu a construção da curva de calibração para detecção de glicose, a qual possui faixa linear de  $4,50 \times 10^{-5}$  a  $1,33 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  de glicose. A concentração de glicose no sangue varia de 70 à 99 mg/dl, que corresponde a  $3,9 \times 10^{-3}$  à  $5,5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  para uma glicemia em jejum normal, pode variar de 100 à 125 mg/dl, que corresponde à  $5,6 \times 10^{-3}$  à  $6,9 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ , para uma glicemia em jejum alterada (pré-diabetes) e é maior ou igual a 126 mg/dl, maior ou igual a  $7,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  para a diabetes. Com isso é possível utilizar o eletrodo sintetizado para detecção de glicose em amostras de sangue com uma pequena diluição ou com o aumento da área do eletrodo, pois a faixa de concentração da glicose na amostra real está um pouco acima, mas muito próxima da faixa linear de trabalho do eletrodo. Além disso, obtiveram-se as figuras de mérito ( $\text{LD} = 6,87 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$  e  $\text{LQ} = 44,98 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$ ) que mostram que o eletrodo sintetizado pode ser utilizado como uma nova plataforma nanoestruturada para aplicação na detecção de glicose.

## 7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- <sup>1</sup> LOWINSOHN, D.; BERTOTTI, M. Electrochemical sensors: Fundamentals and applications in microenvironments. **Química Nova**, v. 29, n. 6, p. 1318-1325, 2006. Disponível em: < <http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-33845707072&partnerID=40&md5=089005363ad8a0b540f97d0eef535824> >.
- <sup>2</sup> EGGINS, B. R. **Chemical sensors and biosensors**. Chichester, Inglaterra: John Wiley & Sons, 2002.
- <sup>3</sup> HORIKOSHI, S.; SERPONE, N. **Microwaves in Nanoparticle Synthesis**. First Edition. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2013.
- <sup>4</sup> Nano. gov: National Nanotechnology Initiative. Disponível em: < <http://www.nano.gov/> >. Acesso em: 01 novembro 2014.
- <sup>5</sup> ZOOLFAKAR, A. S. et al. Nanostructured copper oxide semiconductors: A perspective on materials, synthesis methods and applications. **Journal of Materials Chemistry C**, v. 2, n. 27, p. 5247-5270, 2014. Disponível em: < <http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-84902993302&partnerID=40&md5=e0b4a3aafa1836102fb48d8d78c53b7a> >.
- <sup>6</sup> ZHANG, Y. X. et al. Controlled synthesis of hierarchical CuO nanostructures for electrochemical capacitor electrodes. **International Journal of Electrochemical Science**, v. 8, n. 6, p. 8645-8661, 2013. Disponível em: < <http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-84878973584&partnerID=40&md5=e876abebcb280991b2eb4a34abdd819e> >.
- <sup>7</sup> ZHANG, Y. B. et al. Enhanced ethanol gas-sensing properties of flower-like p-CuO/n-ZnO heterojunction nanorods. **Sensors and Actuators, B: Chemical**, v. 202, p. 500-507, 2014. Disponível em: < <http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-84903179443&partnerID=40&md5=2e85e1ebd107cafb7ad297c4e3a70f4b> >.
- <sup>8</sup> TIONG, T. Y. et al. Enhancement of CuO and ZnO nanowires methanol sensing properties with diode-based structure. **Sensors and Actuators, B: Chemical**, v. 202, p. 1322-1332, 2014. Disponível em: < <http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-84904162433&partnerID=40&md5=68a6a7635085e75aa9589683d05b7c08> >.
- <sup>9</sup> SONG, M. J.; HWANG, S. W.; WHANG, D. Non-enzymatic electrochemical CuO nanoflowers sensor for hydrogen peroxide detection. **Talanta**, v. 80, n. 5, p. 1648-1652, 2010. Disponível em: < <http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-75749132343&partnerID=40&md5=2d0ea9cfc5f4e833b018d0ae25232da8> >.
- <sup>10</sup> SHAO, F. et al. Copper (II) oxide nanowires for p-type conductometric NH<sub>3</sub> sensing. **Applied Surface Science**, v. 311, p. 177-181, 2014. Disponível em: <

<http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-84903376151&partnerID=40&md5=840c3de8e644f8f3f64db10a09cc148d> >.

- 11 QUOC DUNG, N. et al. A high-performance nonenzymatic glucose sensor made of CuO-SWCNT nanocomposites. **Biosensors and Bioelectronics**, v. 42, n. 0, p. 280-286, 2013. ISSN 0956-5663. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0956566312007191> >.
- 12 DAS, S. et al. Template free synthesis of mesoporous CuO nano architects for field emission applications. **Journal of Nanoscience and Nanotechnology**, v. 13, n. 4, p. 2722-2728, 2013. Disponível em: < <http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-84876901826&partnerID=40&md5=2866612cd85e12a179d5607281c23957> >.
- 13 SHRIVER, D. F. et al. **Química inorgânica**. 4 ed. Porto Alegre: Bookman, 2008.
- 14 MOURA, A. P. et al. Structure and growth mechanism of CuO plates obtained by microwave-hydrothermal without surfactants. **Advanced Powder Technology**, v. 21, n. 2, p. 197-202, 2010. Disponível em: < <http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-77950975549&partnerID=40&md5=a341c4da2dc56c3595306b8fb6506c93> >.
- 15 VOLANTI, D. P. et al. The role of hierarchical morphologies in the superior gas sensing performance of CuO-based chemiresistors. **Advanced Functional Materials**, v. 23, n. 14, p. 1759-1766, 2013. Disponível em: < <http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-84875819149&partnerID=40&md5=5e5639382a4c8f272583a123259385d2> >.
- 16 LIU, X. et al. Nanostructured copper oxide electrodeposited from copper(II) complexes as an active catalyst for electrocatalytic oxygen evolution reaction. **Electrochemistry Communications**, v. 46, p. 1-4, 2014. Disponível em: < <http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-84902458398&partnerID=40&md5=0aab42993010589b8efa3458cc07f59a> >.
- 17 JIANG, T. et al. Controllable fabrication of CuO nanostructure by hydrothermal method and its properties. **Applied Surface Science**, v. 311, n. 0, p. 602-608, 2014. ISSN 0169-4332. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0169433214011441> >.
- 18 JIA, W. et al. Spherical CuO synthesized by a simple hydrothermal reaction: Concentration-dependent size and its electrocatalytic application. **Materials Research Bulletin**, v. 44, n. 8, p. 1681-1686, 2009. ISSN 0025-5408. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0025540809001172> >.
- 19 BOZKURT, G.; BAYRAKÇEKEN, A.; ÖZER, A. K. Synthesis and characterization of CuO at nanoscale. **Applied Surface Science**, v. 318, n. 0, p. 244-250, 2014. ISSN 0169-4332. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0169433214009003> >.

- 20 PENDASHTEH, A.; RAHMANIFAR, M. S.; MOUSAVI, M. F. Morphologically controlled preparation of CuO nanostructures under ultrasound irradiation and their evaluation as pseudocapacitor materials. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 21, n. 2, p. 643-652, 2014. Disponível em: < <http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-84888129588&partnerID=40&md5=dd97fc8902cb462149ca2451df324335> >.
- 21 JANA, S. et al. CuO nanostructures on copper foil by a simple wet chemical route at room temperature. **Materials Research Bulletin**, v. 45, n. 6, p. 693-698, 2010. ISSN 0025-5408. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0025540810000656> >.
- 22 ZHANG, Y. X.; LI, F.; HUANG, M. One-step hydrothermal synthesis of hierarchical MnO<sub>2</sub>-coated CuO flower-like nanostructures with enhanced electrochemical properties for supercapacitor. **Materials Letters**, v. 112, n. 0, p. 203-206, 2013. ISSN 0167-577X. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0167577X13012676> >.
- 23 HUANG, M. et al. Hierarchical NiO nanoflake coated CuO flower core-shell nanostructures for supercapacitor. **Ceramics International**, v. 40, n. 4, p. 5533-5538, 2014. Disponível em: < <http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-84895064902&partnerID=40&md5=0e9e1066b607abcea2ce495b2920349b> >.
- 24 GUO, Z. et al. Hollow CuO nanospheres uniformly anchored on porous Si nanowires: Preparation and their potential use as electrochemical sensors. **Nanoscale**, v. 4, n. 23, p. 7525-7531, 2012. Disponível em: < <http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-84870945403&partnerID=40&md5=95d87e4fbf48c930ef089c56babe9aa7> >.
- 25 GUO, A. et al. An electrochemical immunosensor for ultrasensitive detection of carbohydrate antigen 199 based on Au@Cu<sub>2</sub>O yolk-shell nanostructures with porous shells as labels. **Biosensors and Bioelectronics**, v. 63, n. 0, p. 39-46, 2015. ISSN 0956-5663. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0956566314005090> >.
- 26 International Diabetes Federation Annual Report 2013. 2013. Disponível em: < <http://www.idf.org/publications/annual-report> >. Acesso em: 13 novembro.
- 27 Sociedade Brasileira de Diabetes: Diagnóstico de Diabetes. 2014. Disponível em: < <http://www.diabetes.org.br/diagnostico-de-diabetes> >. Acesso em: 06 novembro.
- 28 SOARES, A. H. Diabetes: Novos tratamentos abrem perspectivas para controle da doença 2014. Disponível em: < <http://www.diabetes.org.br/artigos-sobre-diabetes/diabetes-novos-tratamentos-abrem-perspectivas-para-controle-da-doenca> >. Acesso em: 06 novembro.
- 29 WANG, M. F. et al. Mesoporous CuO: Alternative enzyme-free glucose sensing structure with excellent kinetics of electrode process. **Analytical Methods**, v. 4, n. 10, p. 3174-3179, 2012. Disponível em: < <http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-84866979250&partnerID=40&md5=8bf3f5bde1536218daefc1684d0358bb> >.

- 30 IBUPOTO, Z. H. et al. The synthesis of CuO nanoleaves, structural characterization, and their glucose sensing application. **Applied Physics Letters**, v. 102, n. 10, 2013. Disponível em: < <http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-84875126872&partnerID=40&md5=680389b5c723e548afdde4f04de1f76b> >.
- 31 ZHAO, Y. et al. Room temperature synthesis of 2D CuO nanoleaves in aqueous solution. **Nanotechnology**, v. 22, n. 11, 2011. Disponível em: < <http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-79951840732&partnerID=40&md5=0cf39d1cc29a944ecbd1ea23ff6c4f21> >.
- 32 PACHECO, W. F. et al. Voltametrias: Uma Breve Revisão Sobre os Conceitos. **Revista Virtual de Química**, v. Vol. 5, No 4, p. 516-537, 2013.
- 33 HASSAN, H. B.; HAMID, Z. A. Electrodeposited Cu-CuO composite films for electrochemical detection of glucose. **International Journal of Electrochemical Science**, v. 6, n. 11, p. 5741-5758, 2011. Disponível em: < <http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-84855263077&partnerID=40&md5=1850a6f0017ded03e1f3a36007074553> >.
- 34 XIE, Y.; HUBER, C. O. Electrocatalysis and amperometric detection using an electrode made of copper oxide and carbon paste. **Analytical Chemistry**, v. 63, n. 17, p. 1714-1719, 1991. Disponível em: < <http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-0000075158&partnerID=40&md5=2ed2ca90d4d5c7945b84c9a93ee7f257> >.
- 35 ORTIZ, R. et al. Necessity of oxygenated surface species for the electrooxidation of methanol on iridium. **Journal of Physical Chemistry**, v. 100, n. 20, p. 8389-8396, 1996. Disponível em: < <http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-0030134734&partnerID=40&md5=708fbf58c9b012829a0fe2d61ceda46b> >.