

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA – UNESP

Instituto de Química - Câmpus de Araraquara

Gustavo Favero Oliveira

**NANOESTRUTURAÇÃO DE ELETRODOS DE OURO INTENSIFICADO POR
PLASMÔNICA**

Araraquara

2026



Gustavo Favero Oliveira

**NANOESTRUTURAÇÃO DE ELETRODOS DE OURO INTENSIFICADO POR
PLASMÔNICA**

Trabalho de conclusão de curso
apresentado à Universidade Estadual
Paulista (UNESP), Instituto de Química,
Araraquara, para obtenção do título de
Bacharel em química.

Orientador(a): Prof. Dr. André Henrique
Baraldi Dourado

Araraquara

2026

O48n

Oliveira, Gustavo Favero

Nanoestruturação de eletrodos de ouro
intensificado por plasmônica / Gustavo Favero
Oliveira. -- Araraquara, 2026

38 p. : tabs., fotos

Trabalho de conclusão de curso (Bacharelado -
Química) - Universidade Estadual Paulista (UNESP),
Instituto de Química, Araraquara

Orientador: André Henrique Baraldi Dourado

1. Eletroquímica. 2. Eletrodos. 3. Hidrogênio como
combustível. 4. Ouro. 5. Voltametria. I. Título.

Gustavo Favero Oliveira

**NANOESTRUTURAÇÃO DE ELETRODOS DE OURO INTENSIFICADO
POR PLASMÔNICA**

**Trabalho de Conclusão de Curso
apresentado à Universidade
Estadual Paulista (UNESP) Instituto
de Química, Araraquara, para
obtenção do título de Bacharel em
Química.**

Data da defesa: 19 de Junho de 2026

Banca Examinadora:

Documento assinado digitalmente
 **ANDRE HENRIQUE BARALDI DOURADO**
Data: 29/06/2026 11:25:59-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr. André Henrique Baraldi Dourado

Documento assinado digitalmente
 **JULIANA FERREIRA DE BRITO**
Data: 24/06/2026 08:58:47-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Profa. Dra. Juliana Ferreira de Brito

Documento assinado digitalmente
 **DENIS RICARDO MARTINS DE GODOI**
Data: 29/06/2026 11:01:27-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr. Denis Ricardo Martins de Godoi

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar, expresso minha gratidão à minha família, em especial ao meu irmão, Murilo, por ser uma constante fonte de motivação para que eu nunca desista dos meus objetivos e sonhos, e ser uma inspiração em minha trajetória. Estendo este agradecimento aos meus pais, Marta e Diógenes.

Agradeço ao meu orientador, Prof. Dr. André Henrique Baraldi Dourado, pela oportunidade, apoio e conhecimento.

Agradeço imensamente aos amigos que fiz na faculdade, Marcela, Lucas e Fabio, que hoje considero como parte da minha família. Eles estiveram ao meu lado em todos os momentos, e sem o apoio deles eu não teria alcançado este ponto, assim como minha namorada, Larissa, que também conheci através da faculdade e foi meu maior apoio em momentos desafiadores, me ouvindo sempre com paciência e amor.

“No human is limited.”

(KIPCHOGE, 2019)

RESUMO

Na busca de novas tecnologias energéticas, explorar reações redox para converter matérias-primas renováveis abundantes na terra em combustíveis de valor agregado se tornou um estudo importante. Isso ocorre porque as fontes de energia renováveis dependem das condições climáticas, como a energia fotovoltaica e a eólica. Por causa disso, o armazenamento de energia é essencial. Nesse sentido, o uso da eletrólise da água assistida por plasmônica, utilizando eletrodos de Au nanoestruturados, pode produzir hidrogênio como combustível solar, uma forma de armazenar quimicamente energia renovável. Os plasmons são o resultado da interação de algumas nanoestruturas metálicas com ondas eletromagnéticas em frequência ressonante. Essa ressonância cria elétrons localizados oscilantes (plasmons – ressonância plasmônica de superfície localizada – LSPR) e por tais movimentos, esses elétrons são excitados e geram os chamados portadores de carga quente. No presente trabalho propomos a utilização de processos eletroquímicos, que permitem alto nível de controle pelas variáveis elétricas, como corrente e potência. Foi investigada a nanoestruturação de eletrodos de Au. Os experimentos foram executados com base em um planejamento fatorial, considerando as variáveis eletroquímicas. A literatura mostra que para a região de adsorção de sulfato há um incremento de área, devido a uma nanoestruturação superficial. Utilizando o plano fatorial é possível relacionar múltiplas variáveis ao mesmo tempo e obter um modelo matemático que possa relacionar essas variáveis de entrada com a saída, a resposta plasmônica verificada por espectroeletroquímica *in situ* na região UV-vis. Com os resultados obtidos, pudemos observar um aumento na área superficial do eletrodo, conforme esperado. Este incremento de área é resultado dos ciclos de corrosão-redeposição observados em uma janela de potencial, e estimulados pela adsorção-dessorção do ânion. Como consequência, o eletrodo se tornou nanoestruturado e, por isso, ativo plasmônico, conforme observado por medições espectroeletroquímica *in situ* na região UV-Vis.

Palavras-chave: eletroquímica, nanoestruturação, plasmônica.

ABSTRACT

In the search for new energy technologies, exploring redox reactions to convert abundant renewable raw materials on Earth into value-added fuels has become an important area of study. This is because renewable energy sources depend on climatic conditions, such as photovoltaic and wind power. Therefore, energy storage is essential. In this sense, the use of plasmonics-assisted water electrolysis, using nanostructured Au electrodes, can produce hydrogen as a solar fuel, a way to chemically store renewable energy. Plasmons are the result of the interaction of some metallic nanostructures with electromagnetic waves at resonant frequencies. This resonance creates oscillating localized electrons (plasmons – localized surface plasmonic resonance – LSPR), and through these movements, these electrons are excited and generate so-called hot charge carriers. In this work, we propose the use of electrochemical processes, which allow a high level of control over electrical variables such as current and potential, and are a low-cost process. We investigated the nanostructuring of Au electrodes. The experiments were performed based on a factorial design, considering the electrochemical variables. The literature shows that for the sulfate adsorption region there is an increase in area due to surface nanostructuring. Using the factorial design, it is possible to relate multiple variables simultaneously and obtain a mathematical model that can relate these input variables to the output, the plasmonic response verified by *in situ* spectroelectrochemistry in the UV-Vis region. With the results obtained, we were able to observe an increase in the electrode's surface area, as expected. This area increase is a result of the corrosion-redeposition cycles observed in a potential window, and stimulated by the adsorption-desorption of the anion. As a consequence, the electrode became nanostructured and, therefore, plasmonically active, as observed by *in situ* spectroelectrochemical measurements in the UV-Vis region.

Keywords: electrochemistry, nanostructuring, plasmonics.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Rotas tecnológicas para a produção de hidrogênio	13
Figura 2 – Ressonância plasmônica de superfície localizada (LSPR).....	19
Figura 3 – Perturbação triangular com os fenômenos capacitivos e faradaicos	26
Figura 4 – Varredura cíclica	28
Figura 5 – Voltamograma segundo a IUPAC	28
Figura 6 – Voltametria de pulso diferencial	29
Figura 7 – Espectro eletromagnético	31
Figura 8 – Voltametria sulfato região de adsorção/dessorção	33
Figura 9 – Gráfico de Pareto para verificação da influência das variáveis	34
Figura 10 – Voltametria completa do sulfato	37
Figura 11 – Gráfico de Pareto para verificação da influência das variáveis	37
Figura 12 – Espectro UV-Vis processos capacitivos do sulfato	39
Figura 13 – Espectro UV-Vis processos faradaicos	39
Figura 14 – Gráfico de Pareto voltametria de pulso diferencial	40
Figura 15 – Voltametria completa do cloreto	41
Figura 16 – Gráfico de Pareto para verificação da influência das variáveis	42
Figura 17 – Nanoestruturação do eletrodo de ouro após experimentos com HCl	42
Figura 18 – Espectro UV-Vis experimento HCl	43

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Quantificação da Área para cada experimento	35
--	----

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	12
1.1 Motivação	12
1.2 Hidrogênio	12
1.3 Plasmônica	18
2 OBJETIVOS	22
3 MATERIAIS E MÉTODOS	23
3.1 Materiais e Reagentes	24
3.2 Voltametria	27
3.3 Espectroeletroquímica na Região do UV-Vis	30
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES	33
5 CONCLUSÕES	40
REFERÊNCIAS	

1 INTRODUÇÃO

1.1 MOTIVAÇÃO

O cenário energético global atravessa uma reestruturação impulsionada pela urgência em mitigar as mudanças climáticas. Tal movimento visa, prioritariamente, reduzir a dependência de combustíveis fósseis como petróleo, gás natural e carvão mineral. Estes são identificados como o principal vetor do agravamento do aquecimento global e das mudanças climáticas. Diante desse cenário, a transição para fontes renováveis e de baixa emissão de carbono se tornou um objetivo central em agendas políticas e científicas. Essa centralidade reflete-se em iniciativas como a Agenda 2030 da Organização das Nações Unidas (ONU). Adotada por diversos países, a agenda estabelece 17 Objetivos de Desenvolvimento Sustentável (ODS), com destaque para o ODS 7 (Energia Limpa e Acessível) e o ODS 13 (Ação Contra a Mudança Global do Clima), ambos fundamentais para a transição energética (Brasil, [s.d.]).

A matriz elétrica brasileira, em 2024, atingiu o patamar de 88,2% advindos de fontes renováveis (Brasil, [s.d.]). Esse avanço tem como destaque a expansão das fontes eólicas e fotovoltaicas, que juntas passaram a representar 24% da geração total de eletricidade no país (Brasil, [s.d.]). Contudo, essa mudança no modelo tradicional do setor elétrico introduz desafios como a irregularidade na produção de energia dessas fontes. Diferente das hidrelétricas, que possuem reservatórios para armazenamento, as gerações solar e eólica dependem de condições climáticas momentâneas. Essa intermitência gera uma volatilidade na oferta que nem sempre atende à demanda energética.

É nesse hiato que o hidrogênio verde tem ganhado espaço, sendo visto como “energia do futuro” (Lara; Richter, 2023) e um dos meios mais relevantes para a descarbonização e substituição de combustíveis fósseis (Souza *et al.*, 2025), por se tratar de um combustível universal, leve e de elevada densidade energética.

1.2 HIDROGÊNIO

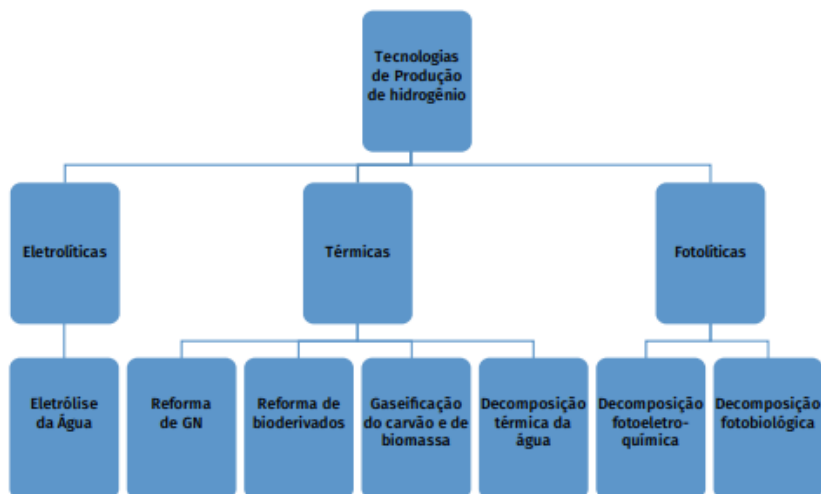
A primeira pessoa a tentar compreender o Hidrogênio foi Henry Cavendish em 1766 (West, 2014). Ele o produziu adicionando metais, como Zinco, Ferro e Estanho, a soluções ácidas. Segundo Kendall (2022) o gás já havia sido

anteriormente produzido por Robert Boyle em 1671. Isso ocorreu através da dissolução do ferro em ácidos diluídos e observou que os vapores eram altamente inflamáveis, mas o confundiu com ar comum. Em 1784, Cavendish publicou um artigo mostrando que quando o gás é queimado produz água (West, 2014). Porém, o nome “Hidrogênio”, do grego “hydro” que significa água e “genes” que significa “gerador”, foi dado por Antoine Lavoisier em 1783 (Sciencedirect, [s.d.]).

O Hidrogênio é o elemento mais simples da tabela periódica, encontrado na forma gasosa através de H_2 (Silva, 2016). Sendo um gás incolor, inodoro, insípido e não tóxico, ele possui uma densidade energética cerca de 3 vezes maior que a gasolina e 7 vezes maior que a do carvão, mostrando-se promissor no cenário energético global, reduzindo os gases de efeito estufa (Souza *et al.*, 2025).

A produção de H_2 pode ser dividida em três rotas tecnológicas: Térmica, Eletrolítica e Fotolítica, ilustradas pela Figura 1.

Figura 1 - Rotas tecnológicas para a produção de hidrogênio

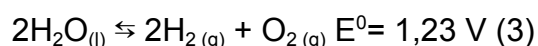
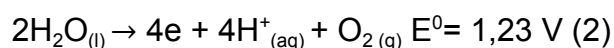
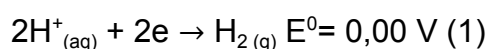


Fonte: Castro *et al.* (2023, p. 22)

As rotas térmicas baseiam-se na conversão termoquímica de matérias-primas como combustíveis fósseis, biomassa ou metano, por meio de processos como reforma a vapor, gaseificação e pirólise. Essas tecnologias apresentam elevado grau de maturidade industrial e alta eficiência, porém muitas delas ainda estão associadas à emissão de CO_2 , dependendo da matéria-prima

empregada e da utilização de tecnologias de captura de carbono. Em contrapartida, as rotas fotolíticas utilizam diretamente a energia luminosa para promover a decomposição da água, podendo ocorrer por processos fotoeletroquímicos, fotocatalíticos ou fotobiológicos envolvendo algas e bactérias fotossintéticas. Apesar do grande potencial associado ao aproveitamento direto da radiação solar, essas tecnologias ainda apresentam baixa eficiência e reduzido grau de maturidade tecnológica, permanecendo majoritariamente em escala experimental (Castro *et al.*, 2023).

Entre essas alternativas, às rotas eletrolíticas vêm recebendo destaque crescente devido à possibilidade de produção de hidrogênio de elevada pureza a partir da água e de fontes renováveis de energia elétrica. Para efeitos deste trabalho, o foco será na rota eletrolítica, baseada no processo de eletrólise da água, um processo que permite converter energia elétrica em energia química, armazenada na molécula de hidrogênio (H₂). Baseia-se em reações de oxirredução não espontâneas promovidas pela aplicação de uma corrente elétrica externa. A semirreação de desprendimento de hidrogênio (RDH), que ocorre no cátodo (pólo negativo), forma Hidrogênio (H₂) através da redução da água. A outra semirreação, a de desprendimento de oxigênio (RDO), observada no ânodo (polo positivo), produz Oxigênio (O₂) pela oxidação da água. À combinação dessas duas semirreações dá-se o nome de eletrólise da água (Silva, 2016). As reações que ocorrem no processo de eletrólise da água são mostradas nas equações (1) a (3).

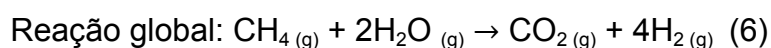
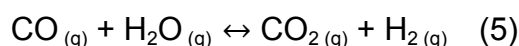
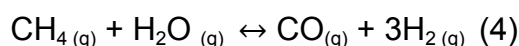


A eletrólise da água consiste em um processo eletroquímico não espontâneo empregado na produção de hidrogênio e oxigênio gasosos, por meio da aplicação de corrente elétrica. É um processo que apresenta alto custo operacional devido à elevada demanda de energia elétrica necessária para sua realização. Essa energia pode ser proveniente tanto de fontes não renováveis

quanto de fontes renováveis. A forma não renovável se dá através de fontes elétricas advindas de combustíveis fósseis, já a forma renovável se dá através de fontes renováveis, como a eólica e a solar, e esta segunda forma citada vem sendo utilizada atualmente para tornar o processo de eletrólise mais viável (Silva, 2016).

A depender da rota tecnológica utilizada e de seu grau de neutralidade para a produção do hidrogênio, este pode ser classificado por cores, além de facilitar o entendimento. Segundo Castro *et al.*, (2023), a classificação segue:

- Hidrogênio Cinza: É produzido principalmente a partir do metano (CH_4), um combustível fóssil, por meio de processos termoquímicos, como a reforma a vapor do metano. Nesse processo, o metano reage com vapor de água em altas temperaturas, gerando hidrogênio e dióxido de carbono (CO_2), como mostrado nas equações (4) a (6). O CO_2 formado é geralmente liberado na atmosfera, contribuindo para o aumento das emissões de gases de efeito estufa. Uma tonelada deste hidrogênio pode gerar aproximadamente dez toneladas de CO_2 (Lara; Richter, 2023). É um tipo de hidrogênio já utilizado em larga escala pela indústria, segundo Souza *et al.* (2025) a produção global de hidrogênio é majoritariamente composta por hidrogênio cinza, que corresponde a mais de 94% das aproximadamente 70 milhões de toneladas produzidas anualmente.



- Hidrogênio Preto: Feito a partir da gaseificação do carvão preto, como o antracito, e é uma variação do Hidrogênio Cinza. Segundo Blasio (2024), é um processo que gera grande emissão de CO_2 na atmosfera, cerca de 19 toneladas de CO_2 por tonelada de H_2 .

- Hidrogênio Marrom: Produzido a partir do lignito, por meio de processos termoquímicos de gaseificação. De maneira semelhante ao hidrogênio preto, esse método utiliza combustíveis fósseis como matéria-prima e resulta na

emissão de grandes quantidades de dióxido de carbono (CO_2), contribuindo significativamente para o aumento das emissões de gases de efeito estufa.

- Hidrogênio Azul: O processo de obtenção, assemelha-se ao cinza, com a reforma do metano. Porém, o CO_2 gerado é capturado e armazenado por meio de tecnologias de captura, utilização e armazenamento de carbono (CCUS – *Carbon Capture, Utilization and Storage*), reduzindo assim a intensidade de emissões de gases estufa associadas à produção. Ainda que apresente emissões de carbono inferiores às do hidrogênio cinza, o hidrogênio azul continua dependente de combustíveis fósseis, sendo frequentemente considerado uma alternativa intermediária de transição entre o hidrogênio cinza e o hidrogênio verde. Além disso, projeta-se que esse tipo de hidrogênio possa desempenhar um papel relevante na matriz energética futura, com estimativas indicando que poderá representar entre 10% e 18% da demanda global de energia até 2050 (Souza *et al.*, 2025).

- Hidrogênio Turquesa: apresenta menor emissão de carbono em comparação às rotas anteriormente discutidas. É produzido principalmente através do metano por meio da pirólise, processo no qual ocorre a decomposição do metano em hidrogênio e carbono sólido. Diferentemente de outras rotas baseadas em combustíveis fósseis, nas quais o carbono é liberado na forma de dióxido de carbono (CO_2), nesse processo o carbono é gerado como subproduto sólido (Lara; Richter, 2023). À medida que as cores associadas às rotas de produção do hidrogênio se tornam mais claras, observa-se, de maneira geral, uma redução na intensidade de carbono do processo. Entretanto, apesar de representar um avanço em relação às fontes fósseis convencionais, ainda não pode ser considerado totalmente livre de carbono.

- Hidrogênio Rosa: Produzido por meio da eletrólise da água, utilizando a energia nuclear como fonte de energia externa para o processo. Trata-se de uma alternativa considerada limpa, uma vez que não há emissão direta de dióxido de carbono durante a produção, porém não é classificada como renovável devido à origem nuclear da energia utilizada (Blasio, 2024).

- Hidrogênio Verde (H_2V): É produzido por meio da eletrólise da água utilizando fontes de energia renováveis, como energia eólica e solar, para fornecer a energia necessária ao processo. Devido à ausência de emissões diretas de dióxido de carbono durante sua produção, é considerado uma das alternativas

mais promissoras para a redução dos impactos do aquecimento global (Lara; Richter, 2023).

Diante deste panorama, o presente trabalho se dedica ao estudo do Hidrogênio Verde, mais especificamente, a tornar este combustível viável e competitivo economicamente frente às rotas fósseis. Contudo, é necessário superar as limitações cinéticas da eletrólise da água. Tais limitações residem na elevada barreira de energia de ativação das semi-reações, particularmente o desprendimento de oxigênio (RDO), que impõem uma velocidade de reação lenta e a necessidade de sobrepotenciais elevados. É nesse cenário que a nanoestruturação plasmônica atua como uma ferramenta de otimização energética.

O H₂V, como dito anteriormente, é produzido através de um processo eletroquímico chamado de eletrólise da água quando utilizado energia elétrica renovável, como por exemplo energia solar, eólica, etc. Termodinamicamente, a decomposição da água em hidrogênio e oxigênio exige uma variação de energia livre de Gibbs (ΔG) positiva, o que significa que o sistema requer trabalho externo para que a decomposição ocorra. O potencial termodinâmico teórico para a eletrólise da água é de 1,23 V, como mostrado na equação 3, em condições padrões das Condições Normais de Temperatura e Pressão (CNTP): 25° e 1 atm (Gebremariam; Jovanovic; Pasti, 2023). Porém, este potencial empiricamente é insuficiente devido ao sobrepotencial da RDO, que ocasiona uma cinética lenta na reação, exigindo aplicar um potencial muito superior ao mínimo termodinâmico teórico, resultando em perdas energéticas. Eletrocatalisadores eficientes são fundamentais para RDH e RDO, uma vez que contribuem para o aumento da eficiência de conversão energética e para a redução do sobrepotencial do sistema (Gebremariam; Jovanovic; Pasti, 2023). Nesse contexto, diversas técnicas de caracterização física, como Difração de Raios X (DRX), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de Fotoelétrons Excitada por Raios X (XPS), vêm sendo amplamente empregadas na investigação e otimização de materiais eletrocatalíticos. Essas técnicas permitem obter informações detalhadas sobre propriedades estruturais, morfológicas e eletrônicas dos materiais, possibilitando compreender os fatores responsáveis pela atividade catalítica e auxiliando no desenvolvimento de novos eletrocatalisadores capazes de minimizar as barreiras cinéticas do processo

(Silva *et al.*, 2024), mas uma forma ainda pouco analisada na literatura, é o uso da plasmônica no processo.

1.3 PLASMÔNICA

A plasmônica constitui um campo interdisciplinar em rápido avanço que integra de forma harmoniosa a fotônica com as nanoestruturas metálicas. Em sua essência fundamental, a plasmônica dedica-se ao estudo da geração, propagação e detecção de ressonâncias de plasmons de superfície (Mazulquim, 2016). Estas consistem em oscilações coletivas e coerentes de elétrons livres presentes em um metal, induzidas pela interação do campo elétrico oscilante da radiação eletromagnética incidente com a superfície do metal. Sob incidência luminosa, o campo elétrico externo promove o deslocamento coletivo desses elétrons em relação à rede positiva do material, gerando oscilações coerentes da densidade eletrônica superficial. Quando a frequência da radiação incidente coincide com a frequência natural de oscilação dos elétrons livres do metal, ocorre o fenômeno de ressonância plasmônica de superfície, resultando em intensa amplificação local do campo eletromagnético próximo à superfície metálica (Anker *et al.*, 2008; Maier, 2007). Essas oscilações eletrônicas sincronizadas, denominadas plasmons, permitem o controle e a manipulação da luz na nanoescala, promovendo elevada concentração de campos eletromagnéticos e a geração de portadores de carga energéticos. Dessa forma, a plasmônica tem se destacado como uma área promissora na óptica e na ciência dos materiais, especialmente em aplicações relacionadas à catálise aprimorada, sensores e conversão de energia solar (Mazulquim, 2016).

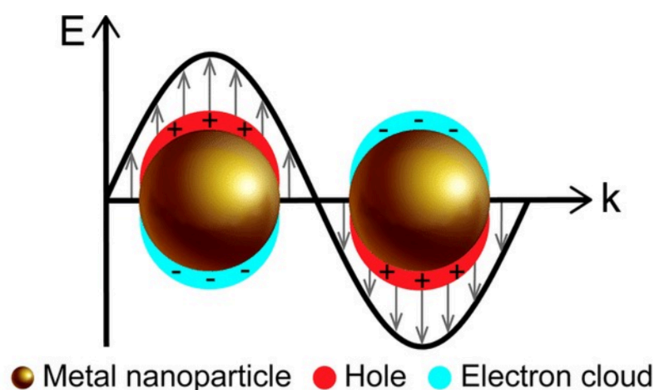
As nanoestruturas que fundamentam a plasmônica baseiam-se em metais que apresentam propriedades ópticas singulares, como alumínio (Al), cobre (Cu), prata (Ag) e Ouro (Au), porém cada metal apresenta diferentes respostas plasmônicas associadas às suas propriedades eletrônicas e ópticas. Para maior eficiência o ideal seria um metal plasmônico com alta frequência de plasma (regularidade natural de oscilação coletiva dos elétrons livres do material quando perturbados por um campo eletromagnético externo), baixa frequência de amortecimento (perda de energia que ocorrem dentro da banda de condução do metal) e, crucialmente, uma baixa probabilidade de transições interbandas de

baixa energia, que são fatores físicos que determinam o quão bem um metal interage com a luz (Blaber; Arnold; Ford, 2010). O alumínio (Al), por exemplo, devido sua alta polarizabilidade, possui uma alta frequência de movimento dos elétrons mas uma alta sobreposição com transições interbanda, a prata (Ag) é o metal plasmônico com menor perda conhecida na região visível e ultravioleta próximo (UV-Vis), porém é instável, o cobre (Cu) também se mostra muito instável com alta susceptibilidade à oxidação, já o ouro (Au) não tem uma performance óptica tão alta como a da prata, mas tem uma resposta adequada e é um material estável, o permitindo ser utilizado em diversas aplicações, o que o leva a ser um dos sistemas plasmônicos mais investigados (Grasseschi; Santos, 2020; Kolwas; Derkachova, 2020; Qu *et al.*, 2025).

Embora relacionados, plasma e plasmon não são sinônimos. O termo plasma refere-se ao conjunto de elétrons livres presentes no material metálico, enquanto os plasmons correspondem às oscilações coletivas quantizadas desses elétrons (Barnes; Dereux; Ebbesen, 2003; Maier, 2007; Novotny; Hecht, 2012).

Um fenômeno central e de grande relevância no campo da plasmônica é a Ressonância Plasmônica de Superfície Localizada, ou LSPR (do inglês: Localized Surface Plasmon Resonance). A LSPR ocorre quando o campo eletromagnético de uma radiação de comprimento de onda coerente com o tamanho da nanopartícula interage com os elétrons da banda de condução de uma nanopartícula metálica, resultando em uma oscilação coerente e coletiva. O decaimento não radiativo desses plásmons, resulta na geração de pares elétron-buraco excitados, conhecidos como portadores de carga “quentes”.

Figura 2 - Ressonância plasmônica de superfície localizada (LSPR) em nanopartículas plasmônicas.



Fonte: Adaptado de Lin *et al.* (2021).

Esses portadores podem ser transferidos para espécies adsorvidas na superfície do catalisador, promovendo a ocupação de orbitais antiligantes e o enfraquecimento de ligações químicas envolvidas nas etapas elementares da reação. Como consequência, ocorre a redução da barreira energética de ativação e do sobrepotencial necessário para processos eletrocatalíticos, como RDH e RDO. Além da transferência de portadores quentes, mecanismos como intensificação do campo eletromagnético local e efeitos fototérmicos também podem contribuir para o aumento da atividade eletrocatalítica plasmônica (Bhattarail *et al.*, 2020; Butt, 2023; Ou *et al.*, 2021; Zhao *et al.*, 2021). Ou *et al.* (2020) demonstraram que os portadores de carga gerados durante a excitação plasmônica podem ser aproveitados pelo circuito externo mesmo em condições nas quais não há ocorrência expressiva de reação eletroquímica, produzindo corrente elétrica por meio do chamado efeito plasm-elétrico.

No mesmo estudo, os autores observaram que a presença desses portadores está relacionada à redução do sobrepotencial da reação de redução de oxigênio, evidenciando que os LSPRs podem atuar não apenas no aumento da densidade de portadores disponíveis para os processos eletroquímicos, mas também na facilitação das etapas reacionais envolvidas. Além disso, o trabalho ressalta que o decaimento dos plasmons pode provocar aquecimento localizado da superfície, influenciando a cinética das reações eletroquímicas (Barbillon, 2019; Cortés *et al.*, 2020; Gargiulo *et al.*, 2019; Wang *et al.*, 2018). Apesar disso, os autores indicam que a contribuição associada ao aumento de temperatura é menos relevante do que aquela decorrente da ação direta dos portadores “quentes”. Para distinguir esses efeitos, foi desenvolvido um modelo capaz de separar as contribuições térmicas das contribuições eletrocatalíticas do sistema, permitindo avaliar com maior precisão o papel desempenhado pelos portadores gerados via LSPR. De acordo com os autores, o desempenho da eletrocatalise plasmônica é favorecido quando os efeitos térmicos são reduzidos, tornando mais eficiente o aproveitamento dos transportadores de carga produzidos durante a excitação plasmônica. A geração de LSPR pode ser observada em todo espectro eletromagnético, mas o ponto chave da (eletro)catalise plasmônica é que esse processo ocorra na faixa do visível, permitindo o uso da luz solar como geradora dos LSPRs. A partir desse princípio, materiais como Au (Cortés *et al.*, 2020; Gargiulo *et al.*, 2019; Saada *et al.*, 2021), Ag (Corson *et al.*, 2020; Cortés *et al.*,

2020; Ou *et al.*, 2020) e Cu (Barbillon, 2019; Gargiulo *et al.*, 2019), são recorrentes na literatura.

Eletrodos metálicos podem ser envelhecidos eletroquimicamente, promovendo modificações morfológicas e estruturais na superfície que resultam na formação de nanoestruturas, como demonstrado por Kang *et al.* (2010). Essas alterações estruturais influenciam diretamente as propriedades eletrocatalíticas e plasmônicas dos materiais, uma vez que a resposta associada à LSPR é fortemente dependente da geometria, rugosidade e organização superficial das nanoestruturas metálicas. Nesse contexto, processos de envelhecimento eletroquímico aplicados a materiais plasmonicamente ativos, como o ouro (Au), tornam-se particularmente relevantes para o desenvolvimento de eletrodos nanoestruturados com propriedades ópticas e eletrocatalíticas otimizadas. Embora essa abordagem já seja empregada na literatura, ainda há limitações quanto à compreensão quantitativa dos mecanismos envolvidos na nanoestruturação eletroquímica e de seus efeitos sobre a atividade plasmônica e eletrocatalítica.

Assim, este trabalho tem como objetivo investigar a nanoestruturação eletroquímica de eletrodos de ouro e propor um modelo para o controle desse processo. A relevância desse estudo está diretamente relacionada ao potencial de aplicação desses materiais em processos fotoeletrocatalíticos assistidos por plasmônica, como a eletrólise da água para produção de hidrogênio. Nesses sistemas, a utilização de eletrodos plasmônicos nanoestruturados permite o aproveitamento da radiação visível para intensificar processos eletrocatalíticos, favorecendo a conversão e o armazenamento de energia renovável na forma de ligações químicas. Dessa forma, o hidrogênio produzido por rotas sustentáveis pode atuar como um vetor energético promissor, frequentemente denominado “combustível solar”, devido à sua capacidade de armazenar energia proveniente da radiação solar em forma química. Segundo (Lara; Richter, 2023), “cada quilograma de hidrogênio verde contém aproximadamente 2,4 vezes mais energia do que o gás natural, e produz zero emissões de gases de efeito estufa”. Assim, a integração entre nanoestruturação eletroquímica, plasmônica e produção sustentável de hidrogênio representa uma estratégia promissora para o desenvolvimento de tecnologias voltadas à conversão e armazenamento de energia renovável.

2 OBJETIVOS

Investigar a nanoestruturação de eletrodos de Ouro (Au), e propor um modelo para o controle do processo.

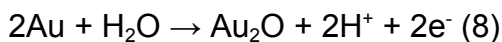
3 MATERIAIS E MÉTODOS

A modificação da morfologia superficial de um eletrodo de ouro de um estado maciço para uma arquitetura nanoestruturada é um processo governado fundamentalmente pela natureza dos ânions presentes no eletrólito e pela dinâmica de oxidação-redução imposta pelo sistema (Behjati; Koper, 2025).

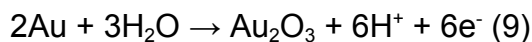
O ácido sulfúrico é amplamente utilizado como eletrólito para procedimentos de tratamento de superfície de eletrodo de ouro (Zakaria *et al.*, (2024)). Em meio sulfúrico, a superfície do Au apresenta regiões voltamétricas características associadas à adsorção de espécies oxigenadas e à formação de óxidos superficiais. Em potenciais próximos de 1,2–1,4 V vs. ERH ocorre inicialmente a adsorção de hidroxilas sobre a superfície metálica, representada simplificada pela equação 7:



Em potenciais mais positivos, entre aproximadamente 1,4–1,6 V vs. ERH, ocorre a formação de espécies de óxidos superficiais, como Au_2O , representado pela equação 8:



Já em potenciais superiores, próximos de 1,6–1,8 V vs. ERH, observa-se a formação de óxidos mais estáveis e espessos, como Au_2O_3 , representado pela equação 9:



Acima dessa região ocorre o início significativo da reação de desprendimento de oxigênio (RDO).

Esses processos ocorrem em faixas de potencial bem definidas e apresentam elevada sensibilidade à concentração do eletrólito, sendo observado que o aumento da concentração de H_2SO_4 promove aumento significativo das densidades de corrente associadas aos picos redox do ouro, devido à intensificação dos processos de oxidação superficial e formação de espécies oxigenadas (Burke *et al.*, 2005; Zhang *et al.*, 2015). Além disso, a polarização anódica em meio sulfúrico favorece a formação de filmes passivos finos

constituídos por espécies de Au^+ e Au^{3+} , associados a compostos como Au_2O_3 e $\text{Au}(\text{OH})_3$, que recobrem temporariamente a superfície do eletrodo e participam diretamente da dinâmica de oxidação e redução do metal. Esses filmes apresentam espessura nanométrica e podem ser reduzidos em etapas subsequentes do ciclo eletroquímico, o que evidencia a natureza reversível desses processos superficiais e sua relevância para estudos de modificação da superfície do ouro em experimentos de voltametria cíclica em ácido sulfúrico (Zhang *et al.*, 2015). Nesse contexto, o ácido sulfúrico (H_2SO_4) foi escolhido como um dos eletrólitos devido ao seu comportamento bem estabelecido em estudos eletroquímicos envolvendo ouro.

A utilização de ácido clorídrico (HCl) como eletrólito também é amplamente investigada na literatura devido à sua capacidade de atuar como modulador da morfologia e da dinâmica superficial durante a nanoestruturação de eletrodos de ouro. Nesse sistema, os íons cloreto adsorvem-se especificamente sobre a superfície metálica e promovem a formação de complexos solúveis de ouro, como AuCl_2^- e AuCl_4^- , estabilizando as espécies oxidadas formadas durante os processos eletroquímicos. Essa estabilização favorece a dissolução do ouro e altera significativamente os mecanismos de reorganização superficial do eletrodo. Além de aumentar a taxa de dissolução anódica, a presença de cloreto eleva a mobilidade superficial dos átomos de ouro e modifica os mecanismos dominantes de transporte de massa na interface eletrodo/solução. A atuação conjunta desses efeitos, incluindo adsorção específica, complexação e aumento da mobilidade superficial, permite controlar a cinética de formação e a topografia das nanoestruturas obtidas, tornando o HCl uma importante ferramenta para ajuste fino da arquitetura superficial de eletrodos plasmônicos de ouro (Behjati; Koper, 2025).

3.1 MATERIAIS E REAGENTES

Para a execução dos experimentos, foram utilizados como eletrólitos ácido sulfúrico (H_2SO_4) e ácido clorídrico (HCl), ambos na concentração de $0,5 \text{ mol L}^{-1}$, fornecidos por Sigma Aldrich. Como eletrodos de trabalho, foram empregadas placas comerciais de ouro (Au), previamente preparadas por polimento mecânico, em que o eletrodo foi lixado mecanicamente com lixas finas de granulometria

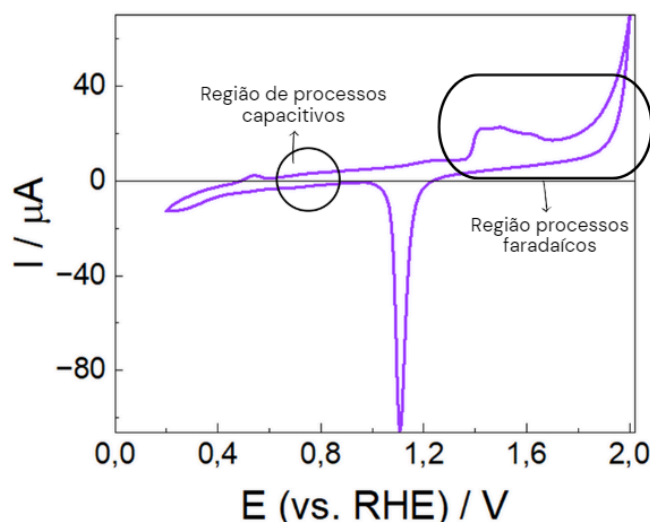
4000. Aplicaram-se movimentos circulares em “8” para garantir a uniformidade da face eletródica, resultando em uma superfície de alto brilho. Em seguida, os eletrodos foram submetidos a tratamento eletroquímico por voltametria cíclica em uma célula eletroquímica convencional de três eletrodos, composta por eletrodo de trabalho (placas de ouro), eletrodo de referência de hidrogênio (bolha de H_2) e eletrodo auxiliar de fio de platina (Pt). A voltametria cíclica consiste na aplicação de varreduras sucessivas de potencial em uma determinada faixa, promovendo processos controlados de oxidação e redução na superfície do eletrodo. Esse procedimento favorece a remoção de impurezas adsorvidas, a formação e redução de óxidos superficiais do ouro e a reorganização da superfície eletródica, contribuindo para maior reprodutibilidade experimental e padronização superficial dos eletrodos. As medidas de voltametria cíclica e os espectros na região do ultravioleta-visível (UV-Vis) foram obtidos utilizando um potenciostato Autolab 302N.

Os experimentos foram conduzidos a partir de um planejamento experimental do tipo fatorial. Essa abordagem consiste em uma metodologia empregada para analisar, de forma simultânea, a influência de diversos fatores, variáveis independentes e dependentes, sobre uma determinada resposta. Essa abordagem possibilita não apenas a análise dos efeitos individuais dos fatores, mas também a identificação dos efeitos de interação entre eles. Nesse contexto, a análise de dados aliada à experimentação torna o processo de compreensão dos métodos de análise estatística mais eficiente, especialmente aqueles voltados à otimização de sistemas. Essa metodologia emprega um Gráfico de Pareto para a triagem das variáveis mais relevantes de um sistema, um passo crucial para otimizar os estudos (Vicentini *et al.*, 2011).

Um Gráfico de Pareto é a junção de um gráfico de barras e um gráfico de linha que permite identificar, de maneira visual e estatística, quais variáveis, por exemplo, concentração de reagente, pH e temperatura, são responsáveis pela maior variabilidade nos resultados de um sistema experimental ou método analítico. Neste estudo, o Gráfico de Pareto foi aplicado para avaliar a influência das variáveis limite superior de potencial, limite inferior, número de ciclos e velocidade de varredura, cujas definições e parâmetros operacionais serão detalhados oportunamente na seção de Resultados e Discussões. (Clinical excellence commission, [s.d.]).

Utilizando essa abordagem, foi possível determinar a influência de diversas variáveis de controle como natureza do eletrólito (H_2SO_4 e HCl), variáveis elétricas relacionadas ao programa de perturbação de potencial, como janela de potencial e velocidade de varredura para perturbações triangulares; tempo e frequência de pulsos e amplitude de saltos de potencial para perturbações em degrau. Os planos experimentais consideram, em uma perturbação triangular de potencial, a presença desses fenômenos capacitivos de adsorção e dessorção de ânions na nanoestruturação do eletrodo, através da consideração de janelas de potenciais na presença e ausência deles, além de diferentes velocidades de varredura. Em seguida, planos fatoriais que considerem os processos faradaicos intrínsecos do Au, como sua oxidação e redução, além da presença de reações faradaicas como o desprendimento de O_2 foram consideradas.

Figura 3 - Perturbação triangular com os fenômenos capacitivos e faradaicos.



Fonte: elaborada pelo Autor (2025).

A quantificação da nanoestruturação do eletrodo foi medida pelo aumento de área eletroquimicamente ativa, ou ECSA (do inglês: Electrochemically Active Surface Area), além do acompanhamento por espectroeletroquímica na região do ultravioleta-visível (UV-Vis), na qual as bandas plasmônicas do ouro são esperadas. Quanto mais essas forem deslocadas no sentido do vermelho (próximo aos 600 nm), maiores partículas, e o inverso para deslocamentos no sentido do azul (próximo aos 450 nm). Além disso, a distribuição de tamanhos

também foi possível de ser acompanhada, pois quanto mais estreita for a banda, menor será a distribuição de tamanhos. Procedimentos análogos foram considerados para todos os eletrólitos (H_2SO_4 e HCl). Caso haja uma janela de potencial na qual ocorram processos capacitivos associados à adsorção de íons, esses serão analisados individualmente e, em seguida, será acrescentada a investigação sobre o processo de oxidação/redução do Au e do desprendimento de O_2 para a nanoestruturação do eletrodo. O único eletrólito no qual é esperado um processo além dos citados para o ácido sulfúrico é o HCl . O ânion Cl^- é conhecido por complexar com certa facilidade, com o Au, o que se espera ser um fator que contribua positivamente para a nanoestruturação do eletrodo (Xu *et al.*, (2018).

Com essas abordagens, será possível explorar melhor os processos descritos por meio das técnicas de Voltametria e UV-Vis.

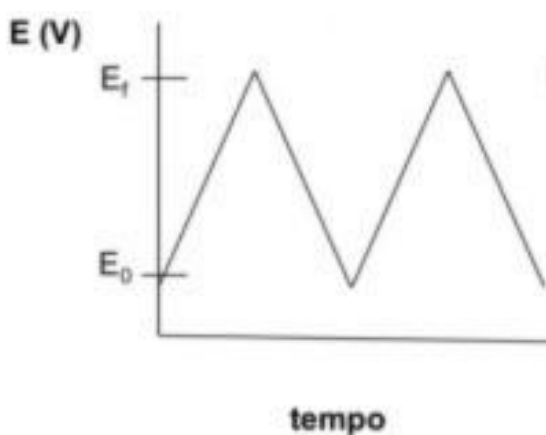
3.2 VOLTAMETRIA

A voltametria é uma técnica eletroquímica empregada para investigar as propriedades de oxirredução de espécies químicas em solução, permitindo a obtenção de informações sobre a cinética e a termodinâmica das reações de transferência de elétrons, bem como a relação entre potencial, corrente e tempo durante a eletrólise em uma célula eletroquímica. O procedimento voltamétrico, classificado como dinâmico, por ser operado na presença de uma corrente elétrica ($i > 0$), envolve o uso de uma célula composta por três eletrodos: o eletrodo de trabalho (ET), que entra em contato com o analito para viabilizar a transferência de carga; o eletrodo de referência (ER), que garante um potencial fixo durante a medição; e o contra eletrodo (CE), por onde a corrente flui. Existem diferentes tipos de voltametrias, definidos pela forma de aplicação do potencial e pelo modo de aquisição da corrente, fatores que influenciam a sensibilidade e a seletividade do método. Além disso, variações nas etapas experimentais, como pré-concentração do analito e direção da varredura de potencial, determinam a técnica mais adequada conforme as informações desejadas sobre o sistema eletroquímico (Pacheco *et al.*, 2013).

A técnica de voltametria cíclica (CV), técnica mais comumente utilizada, consiste na aplicação de uma perturbação de potencial na forma de onda

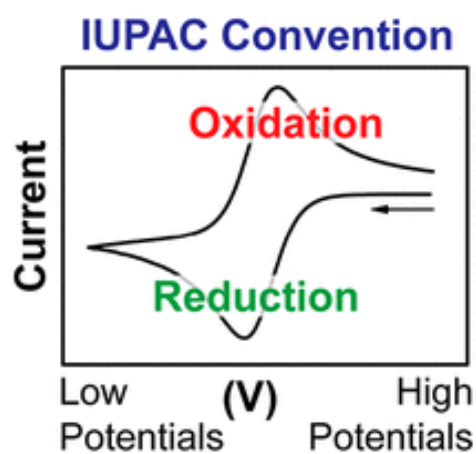
triangular, na qual o potencial varia linearmente com o tempo até um ponto de reversão e posteriormente retorna ao valor inicial (Figura 4). Essa varredura origina picos de corrente distintos associados a processos de oxidação e redução de espécies eletroativas. A primeira varredura, denominada varredura direta, corresponde ao sentido inicial de aplicação do potencial, podendo ocorrer tanto para regiões mais positivas quanto mais negativas, dependendo da janela de potencial definida experimentalmente. Após atingir o potencial de reversão, ocorre a varredura inversa, correspondente ao retorno do potencial no sentido oposto. O resultado é registrado em um gráfico de corrente versus potencial, denominado voltamograma, que, segundo a convenção da IUPAC, apresenta picos de oxidação e redução cujas coordenadas de pico (corrente e potencial) indicam a reversibilidade da reação e permitem identificar intermediários e produtos formados no eletrodo (Figura 5) (Egrishi *et al.*, 2018; Kissinger; Heineman, 1983).

Figura 4 - Varredura cíclica



Fonte: Pacheco *et al.* (2013)

Figura 5 - Voltamograma segundo a IUPAC

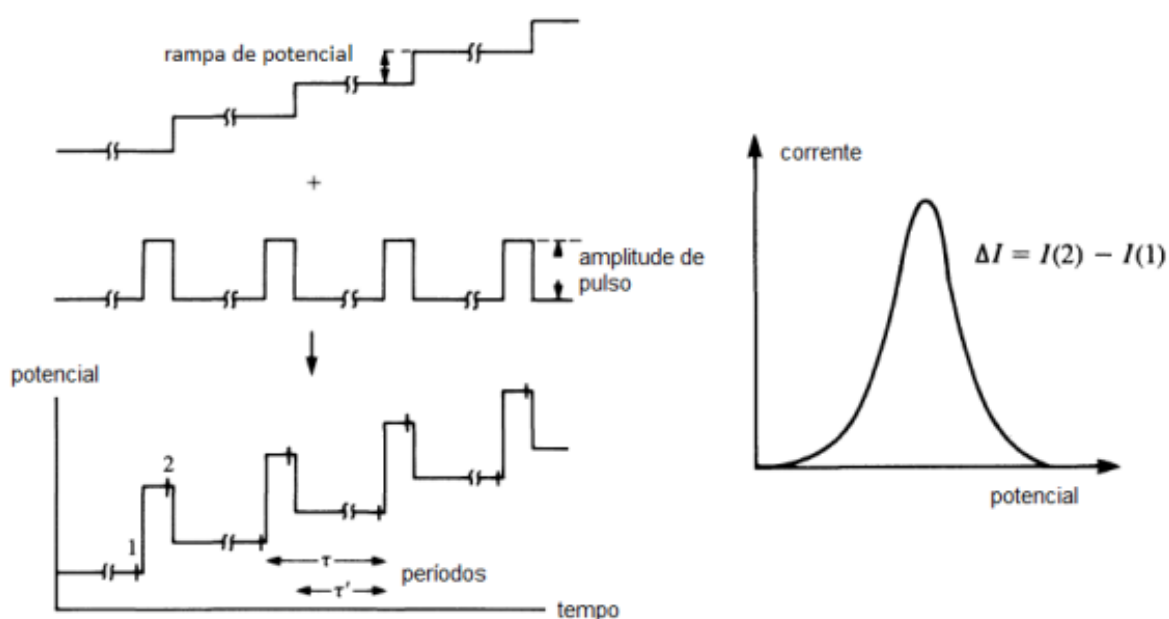


Fonte: Elgrishi *et al.* (2018).

Existem também as técnicas de pulso, que geram 2 tipos de voltametrias, a de pulso diferencial e a de onda quadrada. As técnicas voltamétricas de pulso representam um avanço significativo na eletroanálise, fundamentando-se na aplicação de degraus de potencial, fixos ou variáveis, em substituição à varredura linear contínua. Diferente da voltametria de varredura linear, em que a corrente total medida sofre grande interferência do ruído proveniente da corrente capacitiva, as técnicas de pulso exploram o fato de a corrente capacitiva se extinguir mais rapidamente que a componente faradaica após a perturbação do

potencial. Especificamente na Voltametria de Pulso Diferencial (DPV), aplica-se uma rampa de potencial linearmente crescente sobreposta por pulsos de pequena amplitude (entre 10 e 100 mV), geralmente aplicados ao final do tempo de vida da gota de mercúrio. O sinal analítico é obtido através de uma amostragem dupla: a corrente é medida imediatamente antes da aplicação do pulso e novamente próximo ao seu final. A resposta registrada é a diferença entre essas duas medidas ($I = S_2 - S_1$), o que resulta em voltamogramas com formato de pico gaussiano. Essa forma de aquisição diferencial permite que a corrente capacitiva seja efetivamente compensada e minimizada, proporcionando um aumento expressivo na sensibilidade e permitindo atingir limites de detecção da ordem de 10^{-7} a 10^{-8} mol L⁻¹, superando largamente as técnicas clássicas (Aleixo, 2003; Pacheco *et al.*, 2013).

Figura 6 - Voltametria de pulso diferencial



Fonte: Pacheco *et al.* (2013)

Considerando o escopo metodológico deste trabalho, priorizou-se o detalhamento teórico das técnicas de voltametria cíclica e DPV, visto que estas constituíram a base experimental para a obtenção e interpretação dos resultados apresentados. No entanto, é pertinente ressaltar que o campo da eletroanálise abrange outras modalidades importantes, tais como:

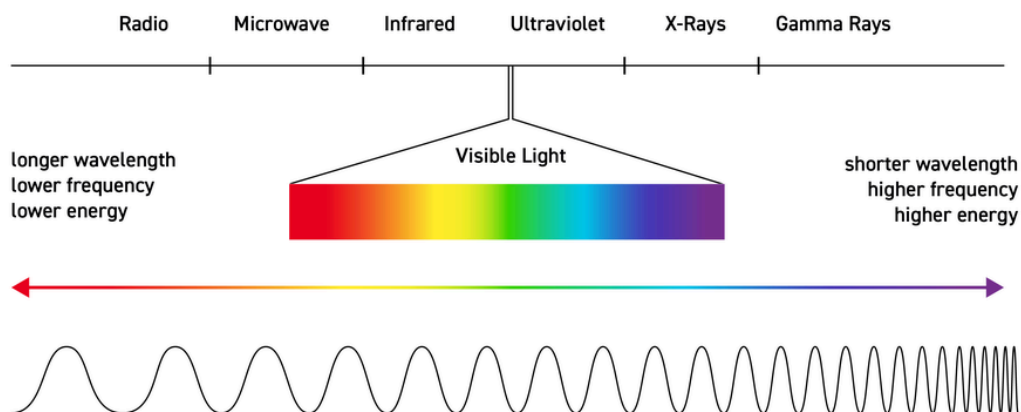
- Voltametria de Varredura Linear (LSV): Onde o potencial varia linearmente com o tempo, embora apresente menor sensibilidade comparada às técnicas de pulso.
- Voltametria de Onda Quadrada (SWV): Caracterizada por sua extrema rapidez na aquisição de dados e sensibilidade comparável à DPV.
- Voltametria de Redissolução (Anódica ou Catódica): Que utiliza uma etapa prévia de deposição para concentrar o analito no eletrodo, permitindo atingir limites de detecção ainda menores.
- Voltametria Adsorviva de Redissolução (AdSV): Na qual a pré-concentração ocorre por meio da adsorção da espécie na superfície do eletrodo, sendo aplicada quando o analito não reage eletroliticamente com o material do eletrodo (Pacheco *et al.*, 2013).

3.3 ESPECTROELETROQUÍMICA NA REGIÃO DO UV-VIS

A espectroeletroquímica na região do ultravioleta-visível (UV-Vis) combina técnicas eletroquímicas e espectrofotométricas, permitindo o monitoramento simultâneo de processos redox e das alterações ópticas associadas às espécies envolvidas. Técnicas espectrofotométricas, particularmente na região do UV-Vis, são amplamente utilizadas em análises devido às suas inerentes figuras analíticas de mérito, que caracterizam o desempenho das técnicas instrumentais. Nesse contexto, análises na região do visível apresentam elevada sensibilidade, rapidez e confiabilidade, tornando-se adequadas para acompanhar modificações estruturais e eletrônicas em sistemas eletroquímicos. A espectroeletroquímica UV-Vis possibilita, portanto, a investigação de processos interfaciais, formação de intermediários e mudanças na morfologia de superfícies, uma vez que variações espectrais podem ser correlacionadas diretamente com a aplicação de potencial elétrico. Dessa forma, essa abordagem constitui uma ferramenta poderosa para estudos mecanísticos e para a caracterização de materiais, especialmente quando se deseja compreender a evolução de propriedades ópticas e eletroquímicas de maneira integrada (Santos *et al.*, 2022). O desenvolvimento da espectroscopia de absorção UV-Vis tem sido muito explorada ao longo dos últimos anos. A espectroscopia se trata do estudo da interação da matéria com a radiação eletromagnética, e a de UV-Vis, se baseia no estudo das regiões visível (400-700 nm) e ultravioleta (200-400 nm) do espectro eletromagnético. A energia associada a essa radiação é inversamente proporcional ao comprimento de onda,

conforme descrito pela relação de Planck-Einstein (Equações (10) a (11)), possuindo magnitude suficiente para promover transições eletrônicas em diversas classes de moléculas orgânicas e inorgânicas (Skoog; Holler; Crouch *et al.*, 2017).

Figura 7 - Espectro eletromagnético



Fonte: Nist (2021)

$$E = h \cdot \nu \quad (10)$$

$$\nu = \frac{c}{\lambda} \quad (11)$$

$$E = h \cdot \frac{c}{\lambda} \quad (12)$$

A absorção de radiação na região UV-Vis ocorre quando a energia do fóton incidente coincide com a diferença energética entre dois estados eletrônicos de uma espécie química. Esse fenômeno resulta na promoção de elétrons de um estado de energia mais baixo, como o fundamental, para um de energia mais alta, estado excitado.

A interpretação quantitativa dos espectros de absorção UV-Vis baseia-se na Lei de Lambert-Beer, que estabelece uma relação linear entre a absorbância da radiação incidente e a concentração da espécie absorvente. Essa relação é expressa pela equação $A = \epsilon \cdot b \cdot c$, em que “A” representa a absorbância, “ ϵ ” o coeficiente de absortividade molar, “b” o caminho óptico e “c” a concentração da espécie em solução. Em experimentos espectroeletróquímicos, essa lei permite

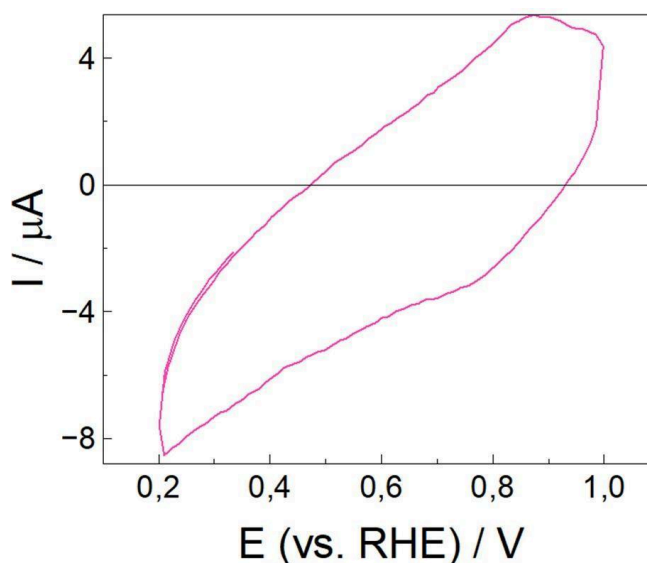
quantificar as variações de concentração das espécies formadas ou consumidas durante a aplicação de potencial, possibilitando a análise cinética e o cálculo de parâmetros relevantes. Assim, a Lei de Lambert-Beer constitui a base para o monitoramento quantitativo em espectroeletróquímica UV-Vis, desde que as condições de linearidade sejam respeitadas (Harris, 2020; Skoog; Holler; Crouch *et al.*, 2017).

Diante dos fundamentos apresentados, a espectroeletróquímica na região UV-Vis foi empregada neste trabalho como ferramenta para investigar de forma mais aprofundada a modificação estrutural do eletrodo de ouro e sua interação com os processos eletroquímicos envolvidos.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Inicialmente, empregou-se um eletrodo de ouro (Au) em uma solução de $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de H_2SO_4 . Assim, investigou-se a influência dos processos de adsorção/dessorção (capacitivos) de sulfato, um procedimento já consolidado na literatura para o aumento da área superficial de filmes finos de ouro. O perfil voltamétrico é mostrado na Figura 8.

Figura 8 - Voltametria sulfato região de adsorção/dessorção.

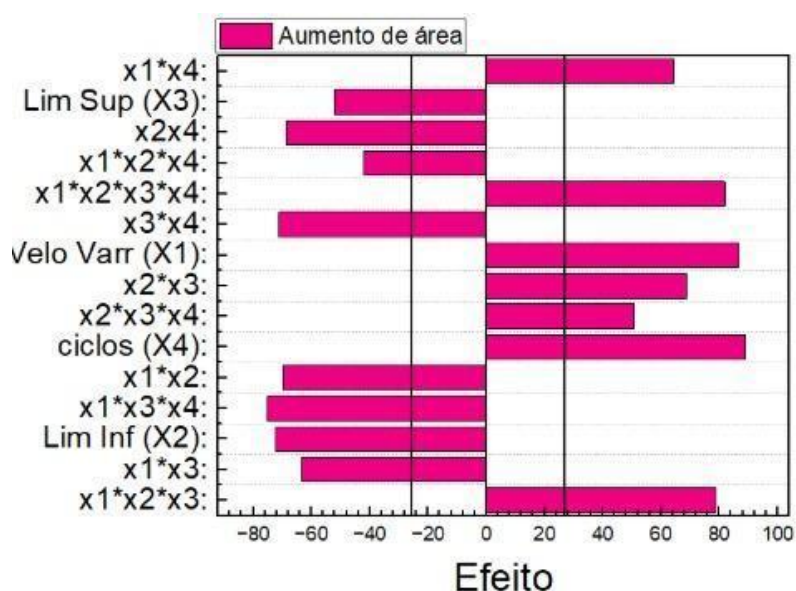


Fonte: elaborada pelo Autor (2025).

A Figura 8 ilustra as regiões de adsorção, aproximadamente em 0,8 V, no sentido positivo de varredura e dessorção do sulfato, próxima a - 0,8 V, sentido negativo. A Figura 9, a seguir, mostra um gráfico de pareto que foi obtido após a medição do aumento da área eletroquimicamente ativa dos experimentos realizados de processos capacitivos. O Gráfico de Pareto, através da mistura de um gráfico de barras e linhas, mostra quais as variáveis mais influentes no processo no caso do aumento de área. As barras quantificam esse aumento, mostrando o valor para cada variável, sendo as principais: Velocidade de Varredura (Velo Varr X1) que significa a velocidade com a qual o ciclo está sendo feito; número de Ciclos (Ciclos X4) realizados na voltametria; limite superior (Lim Sup X3) que seria todo o potencial do meio para cima, potenciais mais positivos e limite inferior (Lim Inf X2) sendo todo o potencial do meio para baixo, potenciais mais negativos. E as linhas, chamadas de linhas de tendência, representam o ponto de virada entre a

influência e a não influência, ou seja, as barras que ultrapassam a linha são influentes, e as que não ultrapassam, não são influentes para o aumento de área. Portanto, uma vez que a interpretação dos resultados se baseou no aumento de área, as variáveis que ultrapassaram essa linha de tendência são consideradas as mais influentes no aumento da área do eletrodo de Au, enquanto que, as variáveis que ultrapassam a linha do lado direito são diretamente proporcionais, ou seja, quanto maior ela é, maior o aumento. Já aquelas que ultrapassam a linha pelo lado esquerdo, são inversamente proporcionais, ou seja, quanto mais negativas, maior o aumento de área.

Figura 9 - Gráfico de Pareto para verificação da influência das variáveis.



Fonte: elaborada pelo Autor (2025).

Conforme a análise da Figura 9, todas as variáveis demonstraram influência no aumento de área, sendo Velocidade de Varredura (X1) e Ciclos (X4) diretamente proporcionais e Limite inferior (X2) e Limite superior (X3) inversamente proporcionais. Para meios quantitativos, a média do aumento de área para os experimentos realizados para esta região (processos capacitivos), foi de 115,10%. No total, para a obtenção dos dados deste primeiro procedimento, foram realizados 20 experimentos. A Tabela 1 abaixo mostra a quantificação da área de cada experimento pré e pós ciclo, ou seja, para a quantificação da área e obtenção do Gráfico de Pareto (Figura 9) foi feita a medição da área do eletrodo de ouro de cada experimento antes da ciclagem eletroquímica (Área pré Ciclo) e

a medição pós ciclagem eletroquímica (Área pós Ciclo). Com isso, foi possível calcular em porcentagem do quanto houve de aumento efetivo na área do eletrodo.

Tabela 1 - Quantificação da Área para cada experimento. (continua)

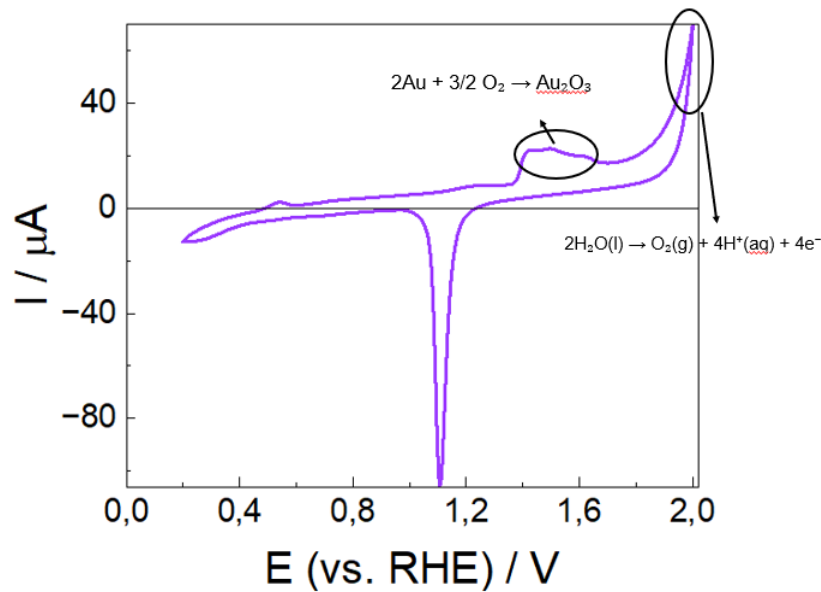
	Área pós Ciclo	Área pré Ciclo	Resultado
1	4,13E-06	6,86E-06	60%
2	1,38E-05	1,80E-05	76%
3	2,08E-06	4,51E-06	46%
4	3,57E-06	2,71E-06	132%
5	2,51E-06	4,00E-06	63%
6	8,45E-06	9,64E-06	88%
7	9,06E-06	9,92E-06	91%
8	4,78E-06	7,73E-06	62%
9	9,39E-06	9,86E-06	95%
10	7,18E-06	1,13E-0,6	638%
11	1,02E-05	9,16E-06	111%
12	5,68E-06	5,92E-06	96%
13	1,74E-06	3,55E-06	49%

Tabela 1 - Quantificação da Área para cada experimento. (conclusão)

14	6,35E-06	6,02E-06	105%
16	1,70E-06	1,80E-06	95%
17	6,47E-06	5,23E-06	124%
18	6,84E-06	9,57E-06	71%
19	5,92E-06	6,32E-06	94%
20	5,32E-06	5,88E-06	91%
MÉDIA			115%

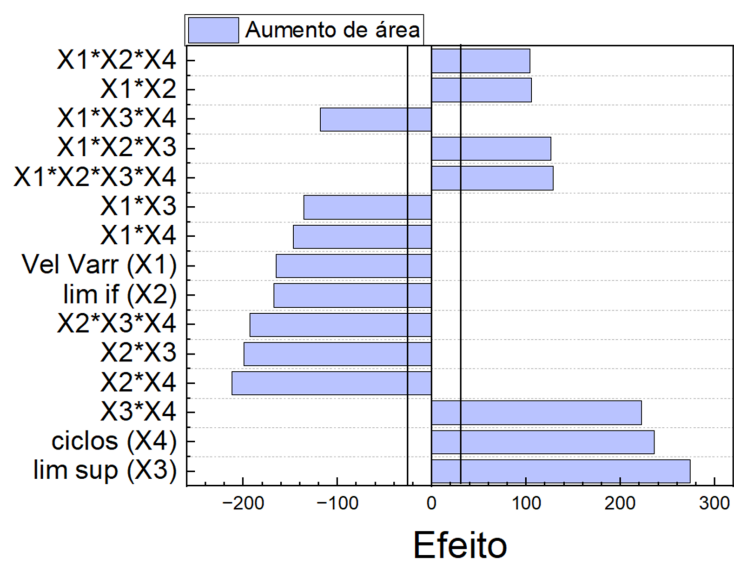
Fonte: elaborada pelo Autor (2025).

Dessa forma, como todas as variáveis se mostraram influentes no processo, para o objetivo deste trabalho, este resultado não se mostrou satisfatório pois não havia um meio de comparação, ou seja, não havia ainda dados e respostas relevantes para entender como as variáveis se comportam e assim propor um modelo. Diante disso, um segundo experimento foi conduzido, abrangendo um intervalo de potencial mais amplo (Figura 10). Esta nova abordagem permitiu a avaliação não apenas das regiões de adsorção/dessorção, mas também de processos faradaicos, como a formação de óxidos de ouro, demonstrado na Figura 6 pela reação: $2\text{Au} + 3/2 \text{O}_2 \rightarrow \text{Au}_2\text{O}_3$, e o desprendimento de oxigênio, demonstrado pela reação: $2\text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightarrow \text{O}_2(\text{g}) + 4\text{H}^+(\text{Aq}) + 4\text{e}^-$.

Figura 10 - Voltametria completa do sulfato.

Fonte: elaborada pelo Autor (2025).

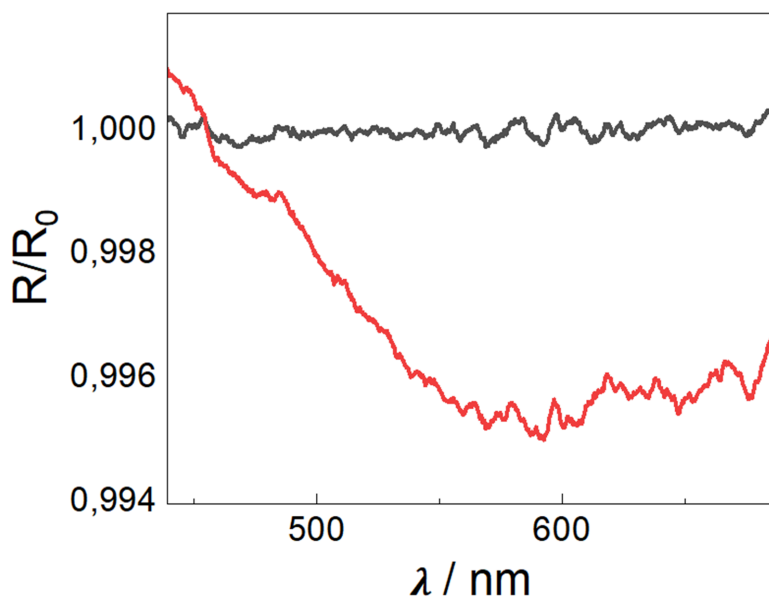
Similarmente ao primeiro experimento, um novo Gráfico de Pareto foi gerado para a triagem das variáveis (Figura 11). A partir da análise da Figura 11 e das linhas de tendência, verificou-se que, assim como na Figura 9, todas as variáveis exercem influência. Dessa forma, agora é possível realizar uma comparação detalhada dos dados obtidos.

Figura 11 - Gráfico de Pareto para verificação da influência das variáveis.

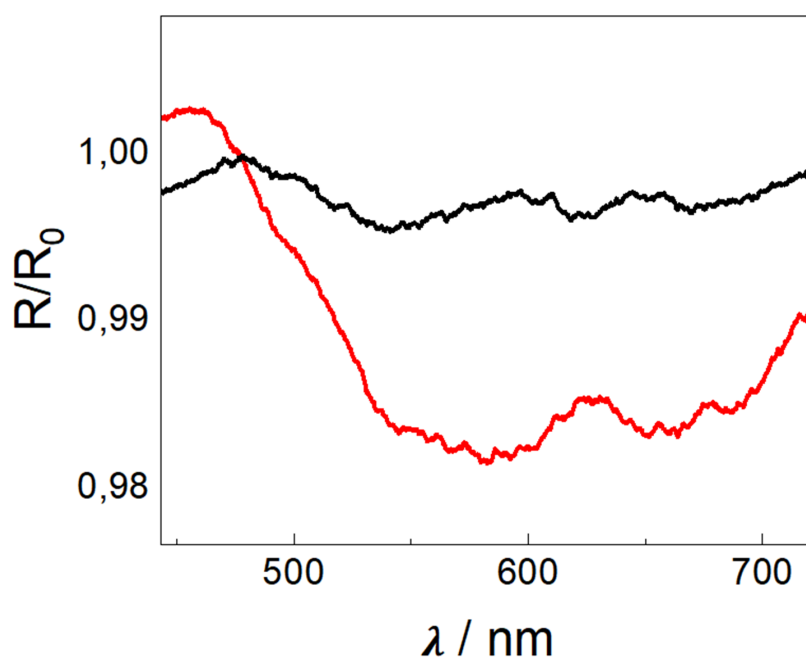
Fonte: elaborada pelo Autor (2025).

Ao comparar as Figura 9 e 11, observa-se que o Limite Superior (Lim Sup), representado por X3 em ambos os gráficos, alterou sua proporcionalidade de inversa na Figura 9 para diretamente proporcional na Figura 11. Essa inversão de proporcionalidade indica que, no cenário da Figura 9, um Lim Sup menor seria necessário para o aumento da área, enquanto que, na Figura 11, o inverso se aplica: o aumento do Lim Sup levaria ao incremento da área. Essa mudança na proporcionalidade corrobora a influência da ampliação da janela de potencial, evidenciando que os processos faradaicos são cruciais para o aumento da área do eletrodo. Antagonicamente, o Limite Inferior (Lim Inf), representado por X2 em ambos os gráficos, manteve-se inversamente proporcional. Isso significa que, quanto mais negativo for esse limite, maior será o aumento de área, e deixá-lo mais negativo o aproxima da região de adsorção/dessorção do sulfato. Portanto, a análise desses resultados sugere que a influência na área é maximizada pela combinação de processos capacitivos e faradaicos durante a varredura eletroquímica do sulfato, resultando em um aumento de área mais pronunciada.

Para corroborar a interpretação dos resultados, foram realizadas medições de espectroeletroquímica na região do ultravioleta-visível (UV-Vis). Nos espectros obtidos, nota-se que, no primeiro (Figura 12), referente à região de processos capacitivos (adsorção/dessorção), o aumento de área é evidenciado pela nanoestruturação superficial, observada por uma banda deslocada na região verde/vermelha, próxima a 600 nm. Entretanto, a largura da banda sugere uma distribuição de tamanhos de nanopartículas mais heterogênea, indicando um controle menos preciso do processo. Em contraste, a Figura 13, que corresponde à região dos processos faradaicos, revela duas bandas mais proeminentes e estreitas do que as observadas na Figura 12. Isso denota uma distribuição de tamanho das nanopartículas mais restrita, implicando um maior controle do processo, além de um aumento mais significativo na área devido ao surgimento de outra banda mais deslocada para o vermelho.

Figura 12 - Espectro UV-Vis processos capacitivos do sulfato.

Fonte: elaborada pelo Autor (2025).

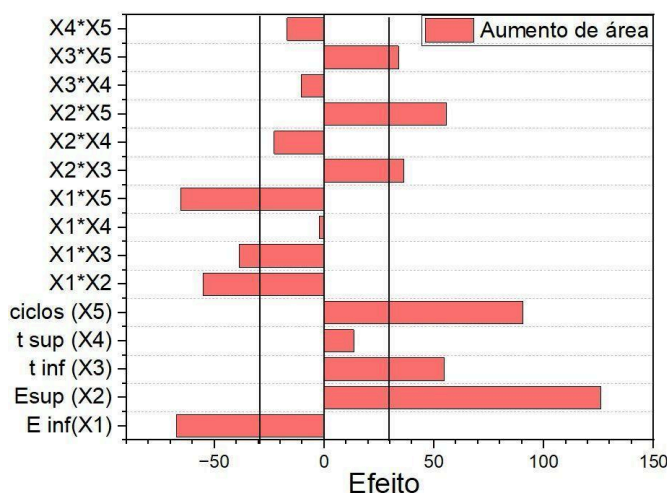
Figura 13 - Espectro UV-Vis processos faradaicos.

Fonte: elaborada pelo Autor (2025).

Um outro experimento, também utilizando a solução de $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de H_2SO_4 foi conduzido, utilizando pulsos de potencial em vez de voltametria cíclica. Dada a maior velocidade da voltametria de onda quadrada em comparação com a

voltametria cíclica, o objetivo foi analisar a influência da medição em pulsos de alta frequência na nanoestruturação.

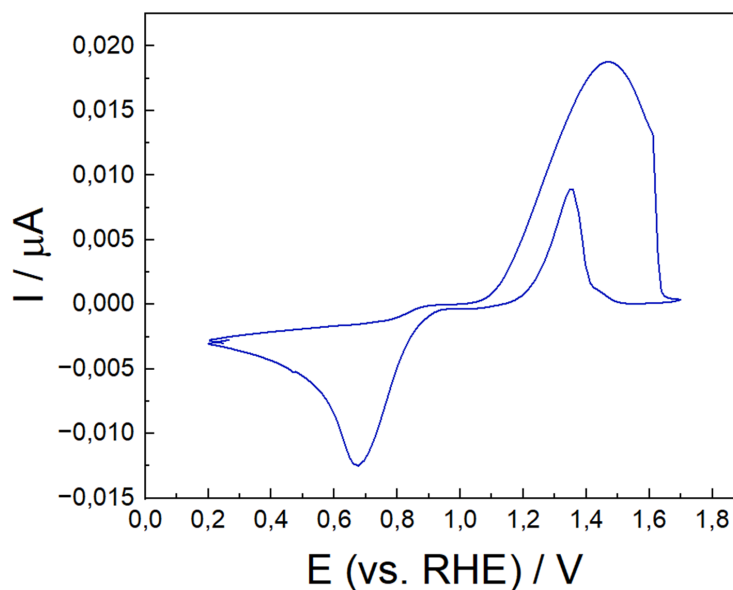
Figura 14 - Gráfico de Pareto voltametria de pulso diferencial.



Fonte: elaborada pelo Autor (2025).

A análise do Gráfico de Pareto (Figura 14) para este procedimento revelou que os potenciais inferior (X1) e superior (X2) são influentes no processo, mas de forma inversamente proporcional, ou seja, devem ser menores para se obter um maior aumento de área. Por outro lado, o número de ciclos (X5) mostrou-se diretamente proporcional, indicando que um maior número de ciclos e pulsos elétricos durante a medição resulta em um aumento mais significativo da área.

Para aprofundar a investigação de outros processos e propor um modelo para o controle da nanoestruturação, foram realizados experimentos adicionais, seguindo um novo planejamento fatorial, com uma solução $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de HCl.

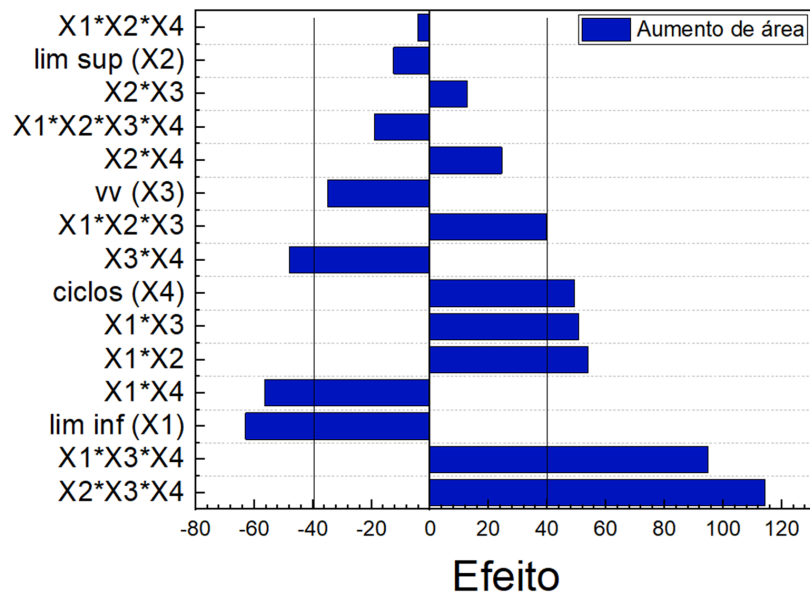
Figura 15 - Voltametria completa do cloreto.

Fonte: elaborada pelo Autor (2025).

Na varredura de potencial do cloreto (Figura 15), utilizou-se toda a janela de potencial, abrangendo processos de oxidação do cloreto no pico máximo representados pela equação $2\text{Cl}^- \rightarrow \text{Cl}_2 + 2\text{e}^-$, próximo a $0,020 \mu\text{A}$ e $1,5 \text{ V}$, e processos de redução do gás cloro (Cl_2) para íons cloreto (Cl^-) no pico mínimo, aproximadamente em $0,012 \mu\text{A}$ e $0,7 \text{ V}$, representado pela reação $\text{Cl}_2 + \text{e}^- \rightarrow \text{Cl}^-$. Neste caso, avaliou-se a influência de óxidos de ouro com cloreto e ouro puro com cloreto. A análise do Gráfico de Pareto (Figura 16) revelou que o limite inferior, representado por X1, demonstrou ser inversamente proporcional, ou seja, quanto menor seu valor, maior o aumento de área. Este limite inferior engloba o processo de redução do gás cloro a íons cloreto, o que leva à conclusão de que este processo é indispensável para o aumento da área. Além disso, o limite superior, representado por X2, isoladamente não se mostrou influente no processo, pois não ultrapassou a linha de tendência. No entanto, em conjunto com a velocidade de varredura (X3) e o número de ciclos (X4), tornou-se diretamente proporcional, indicando que um aumento na quantidade de ciclos na varredura de potencial, combinado com uma maior velocidade e o processo de oxidação do cloreto, resulta em um aumento expressivo da área. Isso é consistente, dado que o ânion Cl^- é conhecido por complexar facilmente com o Au, fator que já se esperava contribuir positivamente para a nanoestruturação do

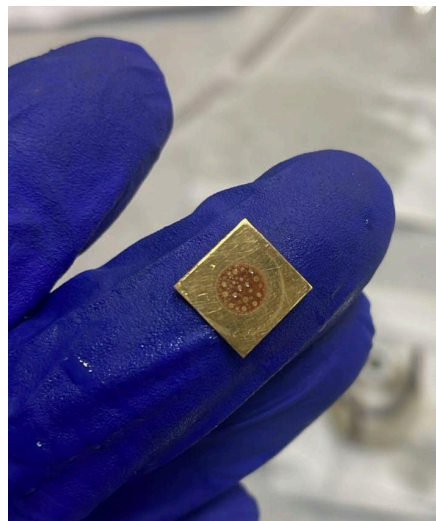
eletrodo. De fato, durante os experimentos com a solução de HCl, o eletrodo de ouro apresentou coloração avermelhada ao final do procedimento (Figura 17).

Figura 16 - Gráfico de Pareto para verificação da influência das variáveis.



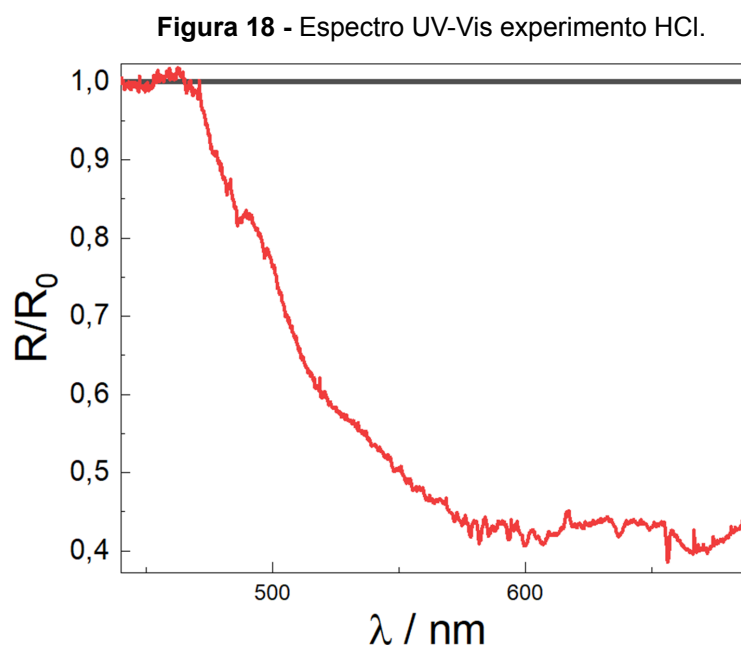
Fonte: elaborada pelo Autor (2025).

Figura 17 - Nanoestruturação do eletrodo de ouro após experimentos com HCl.



Fonte: elaborada pelo Autor (2025).

Visualmente, a tonalidade avermelhada sugeriu uma nanoestruturação pronunciada. Para confirmação, foram realizadas medições de espectroeletrônica na região do ultravioleta-visível (UV-Vis).



Fonte: elaborada pelo Autor (2025).

O espectro UV-Vis (Figura 18) confirmou a intensidade da nanoestruturação em comparação com as obtidas em meio de sulfato. Isso é atribuído à banda altamente pronunciada e aos pequenos picos ao longo dessa banda, indicando que nanopartículas absorvem radiação em todo o espectro do vermelho (600 nm). Adicionalmente, as bandas mais finas demonstram um maior controle do processo, com uma distribuição de tamanho menor entre as nanopartículas.

5 CONCLUSÕES

Embora o objetivo do trabalho tenha sido propor um modelo para o processo, ainda não foi possível alcançar este objetivo, sendo necessário realizar mais experimentos e entender ainda outros tipos de comportamento do eletrodo frente a outras condições eletroquímicas. Mas com os experimentos realizados já foi possível realizar conclusões e obter entendimentos sobre o processo.

A princípio, foi possível determinar quais variáveis de entrada tiveram influência na de saída que seria a Área Eletroquimicamente Ativa da Superfície (ECSA, em inglês). Além disso, foram verificadas quais regiões para cada eletrólito (H_2SO_4 e HCl) são mais influentes para o processo, sendo para o H_2SO_4 uma junção dos processos faradaicos com os processos capacitivos, e para o HCl a região de redução do gás cloro a íons cloreto se mostrou indispensável para o processo, além da junção de três variáveis: Limite Superior, velocidade de varredura e o número de ciclos. Acrescenta-se que, devido a fácil complexação do ânion Cl^- com o Au , o controle do processo se tornou muito mais difícil, apesar da nanoestruturação ter se apresentado superior, para fins do objetivo do trabalho, a solução de HCl passará a ser feita em segundo plano, pois o HCl é uma solução mais agressiva e acabou danificando outros materiais. Devido a isso, os próximos passos serão feitos com a solução de H_2SO_4 ou algum outro eletrólito, explorando outras regiões do espectro, de forma isolada ou em conjunto, em diferentes velocidades, mais ou menos números de ciclos, para então poder entender o processo e conseguir propor o modelo.

Por fim, para a voltametria de pulso diferencial se verificou que um maior número de ciclos e pulsos elétricos durante a medição resulta em um aumento mais significativo da área, portanto, também será um processo mais investigado nos próximos passos.

REFERÊNCIAS

ALEIXO, L. M. **Voltametria: Conceitos e Técnicas**. Campinas: Unicamp, Instituto de Química, 2003. (Chemkeys: Liberdade para aprender).

BARBILLON, G. Plasmonics and its applications. **Materials**, v. 12, n. 9, 2019.

BARNES, W. L.; DEREUX, A.; EBBESEN, T. W. Surface plasmon subwavelength optics. **Nature**, v. 424, p. 824-830, 2003. DOI: 10.1038/nature01937.

BEHJATI, S.; KOPER, M. T. M. Effect of trace amounts of chloride on roughening of Au(111) single-crystal electrode surface in sulfuric acid solution during oxidation–reduction cycles. **ACS Electrochemistry**, v. 1, n. 7, p. 1082-1092, 2025. DOI: 10.1021/acselectrochem.4c00226. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acselectrochem.4c00226>. Acesso em: 15 mar. 2026.

BHATTARAI, J. K.; MARUF, H. U.; STINE, K. J. Plasmonic-active nanostructured thin films. **Processes**, v. 8, n. 1, p. 115, 2020. DOI: 10.3390/pr8010115.

BLABER, M. G.; ARNOLD, M. D.; FORD, M. J. A review of the optical properties of alloys and intermetallics for plasmonics. **Journal of Physics: Condensed Matter, Bristol**, 2010. DOI: 10.1088/0953-8984/22/14/143201. Disponível em: [arXiv Plasmonics Review](https://arxiv.org/abs/1005.1224). Acesso em: 10 maio 2026.

BLASIO, N. de. **The colors of hydrogen**. Cambridge: Belfer Center for Science and International Affairs, Harvard Kennedy School, 2024. Disponível em: <https://www.belfercenter.org/sites/default/files/2024-07/De%20Blasio%20Colors%20of%20Hydrogen%20Handout.pdf>. Acesso em: 12 mar. 2026.

BRASIL. Governo Federal. **Agenda 2030 na Estratégia Federal de Governo Digital**. Brasília, DF: Governo Digital, [s.d.]. Disponível em: <https://www.gov.br/governodigital/pt-br/estrategias-e-governanca-digital/EFGD/agenda-2030-na-efgd>.

BRASIL. Ministério de Minas e Energia. **Brasil avança na renovabilidade das matrizes em 2024, aponta Balanço Energético Nacional**. Disponível em: <https://www.gov.br/mme/pt-br/assuntos/noticias/brasil-avanca-na-renovabilidade-das-matrizes-em-2024-aponta-balanco-energetico-nacional>. Acesso em: 28 fev. 2026.

BURKE, L. D.; NUGENT, P. F.; O'MULLANE, A. P. Growth of surface oxides on gold electrodes under well-defined potential, time and temperature conditions. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 577, n. 1, p. 125-131, 2005. DOI: 10.1016/j.jelechem.2004.12.007.

BUTT, A. Insight into plasmonics: resurrection of modern-day science (invited). **Computer Optics**, v. 48, p. 5-17, 2023.

CASTRO, N. de; LEAL, L. M.; COSTA, V. J. da; FREITAS, J. V.; OLIVEIRA, L. **A economia do hidrogênio: transição, descarbonização e oportunidades para o Brasil**. Rio de Janeiro: GESEL, 2023. Disponível em: https://gesel.ie.ufrj.br/wp-content/uploads/2023/04/livro_economia_do_h2.pdf. Acesso em: 8 mar. 2026.

CLINICAL EXCELLENCE COMMISSION. **Pareto charts & 80-20 rule**. [s.l.], [s.d.].

CORSON, E. R.; KAS, R.; KOSTECKI, R.; URBAN, J. J.; SMITH, W. A.; MCCLOSKEY, B. D.; KORTLEVER, R. In situ ATR-SEIRAS of carbon dioxide reduction at a plasmonic silver cathode. **Journal of the American Chemical Society**, v. 142, n. 27, p. 11750-11762, 2020. DOI: 10.1021/jacs.0c01953.

CORTÉS, E.; BESTEIRO, L. V.; ALABASTRI, A.; BALDI, A.; TAGLIABUE, G.; DEMETRIADOU, A.; NARANG, P. Challenges in plasmonic catalysis. **ACS Nano**, v. 14, n. 12, p. 16202-16219, 2020.

ELGRISHI, N.; ROUNTREE, K. J.; MCCARTHY, B. D.; ROUNTREE, E. S.; EISENHART, T. T.; DEMPSEY, J. L. A practical beginner's guide to cyclic voltammetry. **Journal of Chemical Education**, v. 95, n. 2, p. 197-206, 2018. DOI: 10.1021/acs.jchemed.7b00361.

FERNÁNDEZ-ARIAS, P.; ANTÓN-SANCHO, Á.; LAMPROPOULOS, G.; VERGARA, D. Emerging trends and challenges in pink hydrogen research. **Energies**, v. 17, n. 10, p. 2291, 2024. DOI: 10.3390/en17102291. Disponível em: <https://doi.org/10.3390/en17102291>. Acesso em: 29 maio 2026.

GEBREMARIAM, G. K.; JOVANOVIĆ, A. Z.; PAŠTI, I. A. The effect of electrolytes on the kinetics of the hydrogen evolution reaction. **Hydrogen**, v. 4, n. 4, p. 49, 2023. DOI: 10.3390/hydrogen4040049.

GRASSESCHI, D.; SANTOS, D. P. dos. Nanomateriais plasmônicos: parte I. Fundamentos da espectroscopia de nanopartículas e sua relação com o efeito SERS. **Química Nova**, v. 43, n. 10, p. 1463-1481, 2020.

HARRIS, D. C.; LUCY, C. A. **Quantitative chemical analysis**. 10. ed. New York: W. H. Freeman/Macmillan Learning, 2020.

KENDALL, K. Green hydrogen in the UK: progress and prospects. **Clean Technologies**, v. 4, p. 345-355, 2022. DOI: 10.3390/cleantechnol4020020.

KISSINGER, P. T.; HEINEMAN, W. R. Cyclic voltammetry. **Journal of Chemical Education**, v. 60, n. 9, p. 702, 1983. DOI: 10.1021/ed060p702.

LARA, D. M.; RICHTER, M. F. Hidrogênio verde: a fonte de energia do futuro. **Novos Cadernos NAEA**, v. 26, n. 1, 2023. DOI: 10.18542/ncn.v26i1.12746.

LIN, L.; BI, X.; GU, Y.; WANG, F.; YE, J. Surface-enhanced Raman scattering nanotags for bioimaging. **Journal of Applied Physics**, v. 129, n. 19, p. 191101, 2021. DOI: 10.1063/5.0047578.

MAIER, S. A. **Plasmonics: fundamentals and applications**. New York: Springer, 2007.

MAZULQUIM, D. B. **Projeto e fabricação de nanoestruturas plasmônicas para aplicações em óptica difrativa**. 2016.

NATIONAL INSTITUTE OF STANDARDS AND TECHNOLOGY (NIST). **Electromagnetic spectrum graphic**. Gaithersburg, 2021. Disponível em: <https://www.nist.gov/image/electromagnetic-spectrum-graphic>. Acesso em: 28 maio 2026.

NOVOTNY, L.; HECHT, B. **Principles of nano-optics**. 2. ed. Cambridge: Cambridge University Press, 2012.

OU, W.; ZHOU, B.; SHEN, J.; LO, T. W.; LEI, D.; LI, S.; ZHONG, J.; LI, Y. Y.; LU, J. Thermal and nonthermal effects in plasmon-mediated electrochemistry at nanostructured Ag electrodes. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 59, n. 17, p. 6790-6793, 2020.

PACHECO, W. F.; SEMAAN, F. S.; ALMEIDA, V. G. K.; RITTA, A. G. S. L.; AUCÉLIO, R. Q. Voltametrias: uma breve revisão sobre os conceitos. **Revista Virtual de Química**, v. 5, n. 4, p. 516-537, 2013.

QU, Y.; LIANG, J.; YAN, W.; WU, Q.; ZHU, J.; ZHOU, L. Low-loss plasmonics based on alkali metals: from fundamentals to applications: tutorial. **Advanced Optics and Photonics**, v. 17, p. 1-44, 2025.

SAADA, T. N.; PANG, L.; KUMAR, K. S.; DOURADO, A. H. B.; GERMANO, L. D.; VICENTINI, E. D.; BATISTA, A. P. L.; OLIVEIRA-FILHO, A. G. S. de; DUMEIGNIL, F.; PAUL, S.; WOJCIESZAK, R.; MELINTE, S.; SANDU, G.; PETRETTO, G.; RIGNANESE, G.-M.; BRAGA, A. H.; ROSADO, T. F.; MEZIANE, D.; BOUKHERROUB, R.; CÓRDOBA DE TORRESI, S. I.; SILVA, A. G. M. da; SZUNERITS, S. The importance of the shape of Cu₂O nanocrystals on plasmon-enhanced oxygen evolution reaction in alkaline media. **Electrochimica Acta**, v. 390, p. 138810, 2021.

SADOVNIK, P. **O papel das políticas públicas para a expansão do hidrogênio verde no Brasil. 2025**. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Administração) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2025.

SANTOS, G. R.; PAULINO, G. S. P.; BORGES, G. P. I.; SANTIAGO, A. F.; SILVA, G. A. da. Avanços analíticos baseados em modelos de calibração de primeira ordem e espectroscopia UV-Vis para avaliação da qualidade da água: uma revisão – parte 1. **Química Nova**, v. 45, n. 3, p. 314-323, 2022.

SCIENCEDIRECT. **Hydrogen: an overview**. ScienceDirect Topics. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/topics/chemical-engineering/hydrogen>. Acesso em: 8 mar. 2026.

SILVA, I. A. da. Hidrogênio: combustível do futuro. **Ensaio e Ciência: Ciências Biológicas, Agrárias e da Saúde**, v. 20, n. 2, p. 122-126, 2016.

SILVA, J. I. G. da; ANDRADE, E. T. C. de; SOARES, C. C.; SILVA, M. de K. H. da; ANDRADE, E. de A.; SANTOS, F. C. dos; SILVA, S. de T. da; SOUSA, F. A. de. Eletrolise da água: desafios e avanços em catalisadores para produção de hidrogênio verde. **Observatório de la Economía Latinoamericana**, v. 22, n. 8, e6452, 2024. DOI: 10.55905/oelv22n8-207. Disponível em: [ResearchGate - Eletrolise da água: desafios e avanços em catalisadores para produção de hidrogênio verde](#). Acesso em: 2 jun. 2026.

SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; CROUCH, S. R. **Princípios de análise instrumental**. 7. ed. São Paulo: Cengage Learning, 2017.

SOUZA, A. S. et al. Hidrogênio: o combustível da transição energética. **Revista Virtual de Química**, v. 17, n. 4, p. 541-555, 2025.

VICENTINI, F. C.; CARLOS, L.; FIGUEIREDO-FILHO, S.; JANEGITZ, B. C.; SANTIAGO, A.; PEREIRA-FILHO, R.; FATIBELLO-FILHO, O. Planejamento fatorial e superfície de resposta: otimização de um método voltamétrico para a determinação de Ag(I) empregando um eletrodo de pasta de nanotubos de carbono. **Química Nova**, v. 34, n. 5, p. 825-830, 2011.

WANG, C.; SHI, Y.; YANG, D. R.; XIA, X. H. Combining plasmonics and electrochemistry at the nanoscale. **Current Opinion in Electrochemistry**, v. 7, p. 95-102, 2018.

WEST, J. B. Henry Cavendish (1731–1810): hydrogen, carbon dioxide, water, and weighing the world. **American Journal of Physiology - Lung Cellular and Molecular Physiology**, v. 307, n. 1, p. L1-L6, 2014.

ZHANG, W.; BAS, A. D.; GHALI, E.; CHOI, Y. Passive behavior of gold in sulfuric acid medium. **Transactions of Nonferrous Metals Society of China**, v. 25, p. 2037-2046, 2015. DOI: 10.1016/S1003-6326(15)63813-4.

ZHAO, J.; ZHANG, Q.; LI, W.; LIU, Z.; ZHENG, W.; ZHANG, L.; WANG, L.; JIANG, Z.; LUO, M.; YANG, J.; WANG, L. Localized surface plasmon resonance for

enhanced electrocatalysis. **Chemical Society Reviews**, v. 50, n. 12, p. 7064-7113, 2021. DOI: 10.1039/D1CS00237F