



UNIVERSIDADE
ESTADUAL DE LONDRINA

EDSON ARCHELA

**AVALIAÇÃO DA ATIVIDADE
FOTOELETROCATALÍTICA E ELETROCATALÍTICA DE
ELETRODOS BASEADOS EM ÓXIDOS DE ZINCO E
COBRE (I) ELETRODEPOSITADOS**

Londrina

2019

EDSON ARCHELA

**AVALIAÇÃO DA ATIVIDADE
FOTOELETROCATALÍTICA E ELETROCATALÍTICA DE
ELETRODOS BASEADOS EM ÓXIDOS DE ZINCO E
COBRE (I) ELETRODEPOSITADOS**

Tese apresentada à Universidade Estadual de Londrina, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Química, Curso de Doutorado em Química – Associação Ampla UEL/UEPG/UNICENTRO, para a obtenção do título de Doutor.

Orientador: Prof. Dr. Luiz Henrique Dall’Antonia

Londrina
2019

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor, através do Programa de Geração Automática do Sistema de Bibliotecas da UEL

ED24 Archela, Edson Archela.
Avaliação da atividade fotoeletrocatalítica e eletrocatalítica de eletrodos baseados em óxidos de zinco e cobre(I) eletrodepositados. / Edson Archela Archela. - Londrina, 2019.
109 f. : il.

Orientador: Luiz Henrique Dall'Antonia Dall'Antonia.
Tese (Doutorado em Química) - Universidade Estadual de Londrina, Centro de Ciências Exatas, Programa de Pós-Graduação em Química, 2019.
Inclui bibliografia.

1. fotoeletrocatalise - Tese. 2. eletrocatalise - Tese. 3. eletrodeposição - Tese. 4. semicondutores - Tese. I. Dall'Antonia, Luiz Henrique Dall'Antonia. II. Universidade Estadual de Londrina. Centro de Ciências Exatas. Programa de Pós-Graduação em Química. III. Título.

CDU 54

EDSON ARCHELA

**AVALIAÇÃO DA ATIVIDADE FOTOELETROCATALÍTICA E
ELETROCATALÍTICA DE ELETRODOS BASEADOS EM ÓXIDOS DE
ZINCO E COBRE (I) ELETRODEPOSITADOS**

Tese apresentada à Universidade Estadual de Londrina, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Química, Curso de Doutorado em Química – Associação Ampla UEL/UEPG/UNICENTRO, para a obtenção do título de Doutor.

BANCA EXAMINADORA

Orientador: Prof. Dr. Luiz Henrique Dall’Antonia
Universidade Estadual de Londrina – UEL

Profa. Dra. Roberta Antigo Medeiros
Universidade Estadual de Londrina – UEL

Prof. Dr. Alexandre Urbano
Universidade Estadual de Londrina – UEL

Prof. Dr. Dimas Augusto Morozin Zaia
Universidade Estadual de Londrina – UEL

Prof. Dr. Roberto de Matos
Universidade Estadual de Londrina – UEL

Londrina, 27 de fevereiro de 2019.

AGRADECIMENTOS

Ao Professor Dr. Luiz Henrique Dall'Antonia, pela paciente e constante dedicação na orientação deste trabalho e, sobretudo, pela amizade.

A todos os amigos do Laboratório de Eletroquímica e Materiais, que conviveram comigo e trocaram conhecimentos diversos, pela cumplicidade e apoio.

Ao Laboratório de Microscopia Eletrônica e Microanálise (LMEM) da Universidade Estadual de Londrina pelo auxílio na obtenção das micrografias apresentadas neste trabalho, em especial ao funcionário Osvaldo Capello.

Ao Laboratório de Difração de Raios X da Universidade Estadual de Londrina pelo auxílio na obtenção e análise dos espectros de difração de raios X utilizados neste trabalho, em especial ao funcionário Dr. Paulo Rogério Catarini da Silva.

À minha família pelo apoio e paciência dispendidos no decorrer desta caminhada.

Muito Obrigado.

*"Success consists of going from failure to failure
without loss of enthusiasm."*

Winston Churchill

*"E ainda que tivesse o dom de profecia, e conhe-
cesse todos os mistérios e toda a ciência, e ainda
que tivesse toda a fé, de maneira tal que trans-
portasse os montes, e não tivesse amor, nada seria."*

1 Coríntios 13:2

ARCHELA, Edson. **Avaliação da atividade fotoeletrocatalítica e eletrocatalítica de eletrodos baseados em óxidos de zinco e cobre (I) eletrodepositados**. 2019. 109 f. Tese (Doutorado em Química) – Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2019.

RESUMO

No presente trabalho foi realizado o estudo de obtenção, caracterização e aplicação de eletrodos de óxido de zinco (ZnO), óxido cuproso (Cu₂O) e do eletrodo heterojuntado de ZnO/Cu₂O utilizando como método de deposição, a eletrodeposição sobre lâmina de ITO. Diferentes técnicas de caracterização utilizadas, como a difratometria de raios X, reflectância difusa, voltametria cíclica, foram utilizadas a fim de comprovar o sucesso de obtenção dos filmes propostos e avaliar suas propriedades físico-químicas. Este trabalho encontra-se dividido em duas partes, onde são estudadas diferentes aplicações para os filmes propostos. Os filmes de ZnO, Cu₂O e ZnO/Cu₂O foram utilizados como fotoeletrocatalisadores para a oxidação do corante azul de metileno. No filme heterojuntado foi possível observar uma sinergia entre os filmes de ZnO e Cu₂O produzindo uma melhora na atividade fotoeletrocatalítica do mesmo. A utilização do filme na fotoeletrooxidação do corante de azul de metileno apresentou boa taxa de descoloração, o que sugere que o filme composto possa ser utilizado como fotoeletrocatalisador de outros compostos orgânicos. Em outra parte do trabalho foi estudada a eletrodeposição de Cu₂O sobre lâmina de ITO utilizando pulsos de potencial de onda quadrada. A caracterização confirmou o sucesso da eletrodeposição com apenas Cu₂O sendo depositado sobre a superfície da lâmina. O filme foi então testado como sensor para H₂O₂, apresentando atividade eletrocatalítica para a oxidação do peróxido de hidrogênio em meio alcalino. A construção da curva analítica apresentou sensibilidade de 323,5 $\mu\text{A L mmol}^{-1} \text{cm}^{-2}$, limite de detecção de 0,574 $\mu\text{mol L}^{-1}$, limite de quantificação de 1,91 $\mu\text{mol L}^{-1}$. O filme ainda foi utilizado para a determinação da concentração de H₂O₂ de uma amostra de enxaguante bucal, o que indica seu promissor potencial como eletrodo de trabalho para sensores de H₂O₂, já que sua obtenção é de baixo custo, simples e rápida.

Palavras-chave: Óxido cuproso. Peróxido de hidrogênio. Eletrocatalise. Azul de metileno. Semicondutores.

ARCHELA, Edson. **Semiconductor devices from zinc and copper oxides**. 2019. 109 p. Thesis (Doctor's Degree Thesis) – State University of Londrina, Londrina, 2019.

ABSTRACT

In this work the obtention, characterization and application of zinc oxide (ZnO), cuprous oxide (Cu₂O) and the heterojunction ZnO/Cu₂O was studied. The deposition method utilized was the electrodeposition onto ITO soda lime glass. Different techniques was used for characterization and evaluations of the film's quality as, X ray diffractometry, diffuse reflectance and cyclic voltammetry. This work is divided in two parts that study different applications and obtentions methods for the oxide films. The ZnO, Cu₂O and ZnO/Cu₂O films were used as photoelectrocatalysts for the blue methylene oxidation where it was noticeable a synergy between the ZnO and Cu₂O films in the ZnO/Cu₂O electrode. The application of the obtained films for the photoelectrooxidation of blue methylene showed good discoloration rate which implies the possibility of use this material as a photoelectrocatalyst of other dyes as well. In the second part of this work the electrodeposition of Cu₂O onto ITO was studied using square waves potential pulses. Films characterization confirmed that all the oxide deposited was Cu₂O. The as deposited film was then tested as a electrocatalyst for H₂O₂ oxidation em alkali media. The analytical curve showed sensibility equals to 323.5 $\mu\text{A L mmol}^{-1} \text{cm}^{-2}$, detection limit of 0.574 $\mu\text{mol L}^{-1}$, quantification limit of 1.91 $\mu\text{mol L}^{-1}$. The film was yet used, with success, for the H₂O₂ concentration in a sample of mouthwash. The easiness of electrode manufacture, the low cost and time consumption in the production and sensing phases prove this electrode as a promising material for H₂O₂ sensing.

Keywords: Cuprous oxide. Hydrogen peroxide. Electrocatalysis. Methylene blue. Semiconductors.

LISTA DE FIGURAS

1.1	Representação das energias de <i>band gap</i> de metais, semicondutores e isolantes.	15
1.2	Ilustração da absorção de radiação eletromagnética por um elétron e sua promoção para a banda de condução.	16
3.1	Curva de emissão de radiação eletromagnética para um corpo quente (3200 K), de acordo com a equação de Planck.	22
3.2	Estrutura do azul de metileno.	25
3.3	Difratogramas de raios X de ângulo baixo dos filmes finos de ZnO, Cu ₂ O, ZnO/Cu ₂ O eletrodepositados sobre substrato de ITO.	27
3.4	Espectro Raman para os filmes finos de ZnO, Cu ₂ O, ZnO/Cu ₂ O eletrodepositados sobre substrato de ITO.	28
3.5	Imagens de microscopia eletrônica de varredura dos filmes (a) ZnO, (b) Cu ₂ O e (c) ZnO/Cu ₂ O.	29
3.6	Espectrograma de reflectância difusa para o filme (a) Cu ₂ O, (b) ZnO e (c) ZnO/Cu ₂ O.	30
3.7	Plotagem de Tauc para o filme (a) Cu ₂ O, (b) ZnO e (c) ZnO/Cu ₂ O.	31
3.8	Plotagem de Kubelka-Munk para espectrometria de refletância difusa obtida para o filme (a) Cu ₂ O, (b) ZnO e (c) ZnO/Cu ₂ O.	32
3.9	Fotocronoamperograma de eletrodo de filme fino em solução de 1,0 mol L ⁻¹ de Na ₂ SO ₄ sob luz intermitente irradiada por uma lâmpada dicrômica, sob potencial controlado de 0,2 V vs. Ag/AgCl (3 mol L ⁻¹): (a)ZnO, (b)Cu ₂ O, (c)ZnO/Cu ₂ O. Inset: Detalhes da estabilidade e decaimento da densidade de fotocorrente. . .	34
3.10	Variações espectrais para a descoloração do azul de metileno (10 µmol L ⁻¹) sob a ação fotoeletrocatalítica do filme de ZnO/Cu ₂ O. Medidas realizadas em temperatura ambiente sob potencial fixo de 0,2 V e radiação eletromagnética na região do visível.	35
3.11	Mecanismo de desmetilação do corante Azul de Metileno.	37
3.12	Curva de descoloração do azul de metileno (10,0 µmol L ⁻¹) em diferentes tempos de degradação. Eletrodos foram imersos em solução de 1,0 mol L ⁻¹ com aplicação de potencial de 0,2 V vs Ag/AgCl.	37
4.1	Representação de 1 ciclo de eletrodeposição com pulsos de potências de meio segundo em -0,5 V e meio segundo em 0,0 V.	47
4.2	Fotografia do filme de ITO modificado com Cu ₂ O. Preparado como descrito em 4.2.3	49

4.3	Padrão de difração de raios-X para nanocristais de Cu_2O	50
4.4	Representação de uma cela unitária do Cu_2O eletrodepositado, onde os átomos de oxigênio estão na coloração verde e os de cobre, marrom (GOLDEN <i>et al.</i> , 1996).	52
4.5	Espectro de FT-IR para uma região de 50 a 300 cm^{-1} obtidos utilizando filme de Cu_2O eletrodepositado por 30 min	53
4.6	Espectrograma de reflectância difusa para o filme de óxido cuproso.	54
4.7	Plotagem de Kubelka-Munk para espectrometria de reflectância difusa obtida para o filme de óxido cuproso.	56
4.8	Plotagem de Tauc para o filme fino de Cu_2O	57
4.9	Efeito da velocidade de varredura na voltametria cíclica realizada em solução de ferrocianeto de potássio 5 mmol L^{-1} e $\text{KOH } 0,5\text{ mol L}^{-1}$ utilizando o eletrodo de Cu_2O como eletrodo de trabalho. Com velocidades de varredura de 30, 50, 70, 90, 110, 130, 150 e 170 mV/s . Resultado numa equação de reta com $y = 14,42x - 0,87$ e erro quadrático obtido para a curva apresentada foi de 0,9978.	58
4.10	Espectro de impedância para o filme de Cu_2O . Frequências de $10^6 - 0,01\text{ Hz}$ com 10 mV de amplitude, utilizando solução de $\text{KCL } 0,1\text{ mol L}^{-1}$ e 5 mmol L^{-1} $\text{K}_4[\text{FeCN}_6]$. Onde W a impedância de Warburg e CPE um elemento de fase constante.	60
4.11	Segundo ciclo de um voltamograma cíclico realizado em solução de $\text{KOH } 0,1\text{ mol L}^{-1}$ com velocidade de varredura de 50 mV s^{-1} para o filme eletrodepositado de Cu_2O	61
4.12	Voltamogramas cíclicos realizados em solução de $\text{KOH } 0,1\text{ mol L}^{-1}$ (branco) e $\text{KOH } 0,1\text{ mol L}^{-1}$ mais 1 mmol L^{-1} H_2O_2 , com velocidade de varredura de 50 mV s^{-1}	61
4.13	Voltamogramas de onda quadrada obtidos utilizando o filme de Cu_2O depositado sobre ITO em solução de $\text{KOH } 0,1\text{ mol L}^{-1}$ com adições de H_2O_2 abrangendo a faixa de concentração de $0,1$ a $0,8\text{ mmol L}^{-1}$	63
4.14	Curva analítica para adições de H_2O_2 sobre 5 mL de $\text{KOH } 0,1\text{ mol L}^{-1}$	64
4.15	Voltamogramas de onda quadrada obtidos com o filme de Cu_2O e adições de H_2O_2 sobre uma amostra real de enxaguante bucal.	68
4.16	Curva analítica por adição de padrão para 5 adições de $36\text{ }\mu\text{mol L}^{-1}$ de H_2O_2 sobre amostras reais de enxaguante buca.	69

LISTA DE TABELAS

3.1	Reagentes utilizados neste capítulo, purezas e marcas.	21
3.2	Picos de difração observados para os filmes de ZnO, Cu ₂ O e ZnO/Cu ₂ O apresentados na Figura 3.3.	26
3.3	Análise atômica quantitativa da composição do filme de ZnO/Cu ₂ O realizada por fluorescência de raios X.	29
3.4	Valores das constantes de velocidade (k_{obs}) para a descoloração do azul de metileno (10 $\mu\text{mol L}^{-1}$) sob irradiação luminosa. Todas as medidas foram realizadas em temperatura ambiente e potencial de 0,2 V vs Ag/AgCl.	36
4.1	Comparação dos potenciais de redução de alguns dos mais fortes agentes oxidantes conhecidos	41
4.2	Concentração de peróxido de hidrogênio presente em alguns produtos comercialmente disponíveis.	42
4.3	Reagentes utilizados neste capítulo, purezas e marcas.	46
4.4	Planos de refração observados por difratometria de raios-x para o filme eletrodepositado de óxido cuproso.	51
4.5	Diferentes valores para n de acordo com o tipo de transição eletrônica.	55
4.6	Valores utilizados para o cálculo da área eletroativa através da Equação 4.19.	59
4.7	Parâmetros investigados e selecionados para a voltametria de onda quadrada dos filmes de Cu ₂ O.	62
4.8	Resultados da curva analítica de H ₂ O ₂ obtida por voltametria de onda quadrada para o filme de Cu ₂ O.	64
4.9	Comparação entre sensores não enzimáticos de H ₂ O ₂	66
4.10	Resultados do estudo de repetibilidade inter e intradia do filme de Cu ₂ O como sensor de H ₂ O ₂	67
4.11	Resultados da curva analítica por adição de padrão para uma amostra real de enxaguante bucal obtida por voltametria de onda quadrada para o filme de Cu ₂ O.	67

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AO	auto-oxidação da antraquinona
CV	carbono vítreo
DPR	desvio padrão relativo
EBE	exciton binding energy
EIE	espectroscopia de impedância eletroquímica
FTO	óxido de estanho dopado com flúor
ITO	óxido de índio dopado com estanho
JCPDS	Joint Committee on Powder Diffraction Standards
LDD	limite de detecção
LDQ	limite de quantificação
LEDs	Light emitting diodes
MCP	micro cubos porosos
MEV	microscopia eletrônica de varredura
N-grafeno	grafeno dopado com nitrogênio
NF	nanofios
NW	nanowall
OCR	óxido de carbono reduzido
OGR	óxido de grafeno reduzido
PBS	tampão fosfato salino
POA	processos oxidativos avançados
PQC	pontos quânticos de carbono
UV	ultravioleta
VOQ	voltametria de onda quadrada

SUMÁRIO

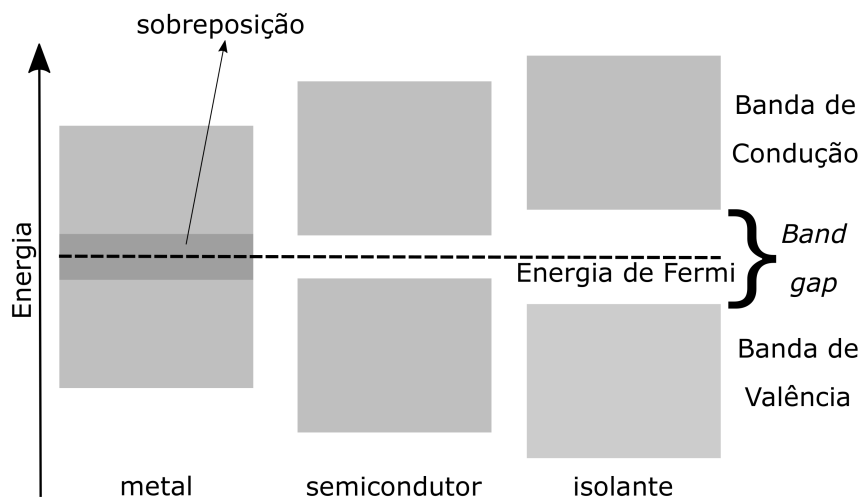
1	Introdução	15
2	Objetivos	18
3	Capítulo I - Foeletrodos de ZnO/Cu₂O: caracterização e avaliação de suas propriedades fotoeletrouímicas	19
3.1	Introdução	19
3.2	Materiais e Métodos	20
3.2.1	Reagentes	20
3.2.2	Instrumentação	21
3.2.3	Limpeza do ITO	22
3.2.4	Obtenção do filme de ZnO e Cu ₂ O	23
3.2.5	Testes de descoloração	24
3.2.6	Cálculos e geração de gráficos	25
3.3	Resultados e Discussões	25
3.3.1	Caracterização física	25
3.3.2	Descoloração	35
3.4	Conclusão	38
4	Capítulo II - Síntese de Cu₂O por eletrodeposição de único passo e sua utilização como sensor livre de enzimas para a determinação de H₂O₂	39
4.1	Introdução	39
4.2	Materiais e Métodos	45
4.2.1	Reagentes	45
4.2.2	Instrumentação	46
4.2.3	Preparação do eletrodo de trabalho	47
4.2.4	Procedimento analítico	47
4.2.5	Padronização do KMnO ₄	48
4.2.6	Determinação da pureza da solução estoque de H ₂ O ₂	48
4.2.7	Método de referência	48
4.3	Resultados e Discussões	49
4.3.1	Eletrodeposição do óxido cuproso	49
4.3.2	Caracterização do Cu ₂ O	50
4.3.3	Cu ₂ O como sensor de H ₂ O ₂	62
4.3.4	Titulometria permanganométrica	70
4.4	Conclusão	70

5	Conclusões	71
A	Apêndice	72
A.1	Código, em Python 3.6, utilizado para geração das Figuras presentes no Capítulo 3	72
A.2	Código, em Python 3.6, utilizado para geração das Figuras presentes no Capítulo 4	88
A.2.1	Plotagem de voltametrias cíclicas em diferentes velocidades de varredura e cálculo da área ativa, referente à Figura 4.9.	88
A.2.2	Cálculos de concentrações obtidos por Titulometria.	93
A.2.3	Cálculos e plotagem da curva analítica para oxidação de H ₂ O ₂ (Figura 4.14).	94
A.2.4	Plotagem da difratometria de raios X (Figura 4.3) e calculo do tamanho médio dos cristalitos (Equação 4.16).	98
	Referências	100

1 INTRODUÇÃO

Materiais semicondutores possuem valores de condutividade entre metais e isolantes. Isto ocorre pois o *band gap* presente entre as bandas de valência e condução é suficiente para permitir a transferência dos elétrons que absorvem energia proveniente de perturbações externas, como um fóton de luz que colida com este elétron (ROMEIRO *et al.*, 2018). Na Figura 1.1 é apresentado um diagrama ilustrativo evidenciando as diferenças de energia *band gap* entre as classes de materiais.

Figura 1.1: Representação das energias de *band gap* de metais, semicondutores e isolantes.

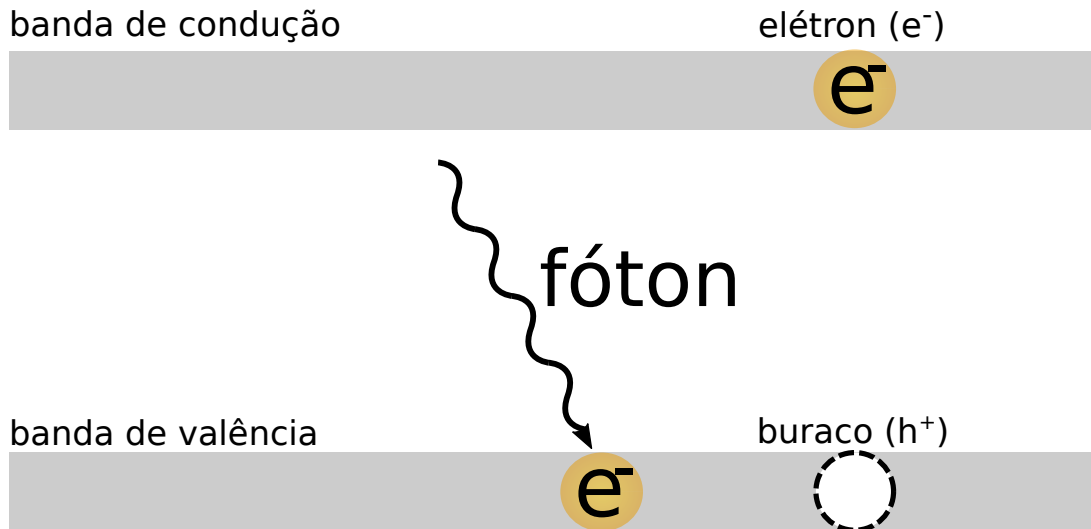


Fonte: Adaptado de Romeiro *et al.* (2018).

Foi Braun, em 1874 (SHING, 2017) quem primeiro observou as propriedades dos semicondutores, quando estudava o sulfeto de chumbo (PbS), que contém um *band gap* de 0,4 eV. Em seu estudo Braun notou uma resposta corrente-voltagem assimétrica e não linear, comportamento comum para os sulfetos, semicondutores. Somente em 1947 aconteceu a primeira importante aplicação dos semicondutores como transistor bipolar, desenvolvido por John Bardeen e Walter H. Brattain (SHING, 2017). Desde então houve um grande desenvolvimento de novos materiais semicondutores, sendo estes aplicados de diversas formas em computadores, celulares, LEDs, monitores e televisores. Também amplamente utilizado na fabricação de sensores, capazes de detectar e quantificar compostos químicos em tempo real e com elevada sensibilidade.

Muitos óxidos de metais possuem propriedades semicondutoras. Isto se deve à capacidade destes óxidos produzirem portadores de carga (h^+/e^-) através da absorção de fótons que possuam energia igual ou maior que a de *band gap* promovendo, portanto, os elétrons da banda de valência para a banda de condução (LUCILHA, 2015) (Figura 1.2).

Figura 1.2: Ilustração da absorção de radiação eletromagnética por um elétron e sua promoção para a banda de condução.



Fonte: Adaptado de Berardo (2015).

A catálise heterogênea é um importante processo industrial no qual reagentes e produtos estão em fases diferentes do catalisador. Isto porque permite a separação entre produto e catalisador com extrema facilidade. A maioria dos processos de heterocatálise estudados envolvem a presença das fases, líquido e sólido, pertencentes ao reagente/produto e catalisador, respectivamente. O processo de catálise envolve, portanto, a difusão dos reagentes para a superfície do catalisador, a adsorção destas espécies. Além disso, como o processo ocorre sobre a superfície do catalisador, sua área superficial é extremamente importante, o que torna vantajosa a utilização de materiais de escala nanométrica (WANG *et al.*, 2017b).

Dentre os diferentes processos catalíticos, os processos eletrocatalíticos tem chamado atenção, pois, aliado ao processo natural de catálise o processo eletrocatalítico utiliza da energia elétrica para favorecer reações redox na superfície do eletrodo, catalisador, acelerando consideravelmente os processos redox (RODUNER, 2017).

A eletrocatalise é amplamente utilizada na conversão de energia eletroquímica nas células combustíveis, em baterias, no meio ambiente, como sensores, oxidação de contaminantes entre outras aplicações em engenharia, biologia e no campo analítico. Dois dos grandes problemas do desenvolvimento da sociedade, a falta de energia e a poluição ambiental, podem vir a ser solucionados através dos processos eletrocatalíticos por meio do desenvolvimento de técnicas eficientes de conversão de energia. As velocidades das reações redox que ocorrem na interface podem ser facilmente controladas pelo potencial aplicado. Porém, quanto maior o potencial aplicado nos eletrodos maior o gasto energético envolvido no processo eletrocatalítico e menor a seletividade do processo. Desta forma, a diminuição do potencial aplicado leva não somente à um gasto energético menor como também maior seletividade ao processo. Logo,

um ponto chave no desenvolvimento dos processos eletrocatalíticos é a seleção do material e estrutura do eletrodo utilizado, uma vez que as reações ocorrem após adsorção das espécies. Outros fatores como a natureza dos produtos formados e sua desorção também podem influenciar grandemente nos processos eletrocatalíticos (SUN, 2017).

O óxido de zinco (ZnO) tem sido amplamente estudado por possuir baixo custo, alto potencial redox, permitindo sua utilização como eletrodo em uma ampla faixa de potenciais, baixa toxicidade e alta abundância. Este óxido possui um *band gap* elevado de 3,37 eV e, também, uma elevada energia para separação do par elétron/buraco (EBE) de 60 meV. Como resultado, o ZnO absorve uma ampla região do espectro ultravioleta (UV) (QI *et al.*, 2017), que pode ser aplicado na degradação de compostos orgânicos. Isto porque possui alta mobilidade de carga, o que faz com que a transferência de elétrons seja rápida, aumentando a eficiência quântica (CHANDIRAN *et al.*, 2014).

Na tentativa de diminuir os pontos negativos do óxido de zinco pesquisadores vêm realizando vários estudos envolvendo a dopagem do óxido com metais nobres (LIQIANG *et al.*, 2006; GÜY; ÖZACAR, 2016; TÜRKYILMAZ; GÜY; ÖZACAR, 2017), construção de heterojunções (YI *et al.*, 2015; WANG *et al.*, 2016; ANNADURAI; ETHIRAJALU; RAMAKRISHNAN, 2017) e acoplamento com materiais carbonáceos (AL-ASADI *et al.*, 2017; SAMPAIO *et al.*, 2018; STROYUK *et al.*, 2017).

Uma das principais razões para o estudo do óxido cuproso, ou óxido de cobre (I), é a facilidade no controle morfológico durante seu processo de deposição (PANG *et al.*, 2018). O óxido de cobre (I) é um semicondutor do *tipo-p* com *band gap* de cerca de 2,1 eV que possui baixa toxicidade, baixo custo e alto coeficiente de absorção da luz visível. Possui estrutura cúbica pertencente ao grupo espacial Pn3m (224) com parâmetro de rede $a = 4,27 \text{ \AA}$. Possui o orbital $3d^{10}$ completamente ocupado. Suas propriedades químicas e físicas são fortemente dependentes da técnica de preparação utilizada (BRANDT *et al.*, 2017), podendo até apresentar-se como semicondutor do tipo-n em alguns casos (JAYATHILEKEA; SIRIPALA; JAYANETTI, 2008; SCANLON; WATSON, 2010).

Esta pesquisa estuda a utilização de diferentes semicondutores compostos de óxidos de zinco e/ou óxidos de cobre (I), apresentado em dois capítulos.

No primeiro capítulo avalia-se a utilização de um eletrodo heterojuntado de ZnO/Cu₂O como fotoeletrocatalisador para a descoloração de azul de metileno irradiado por luz visível.

No segundo capítulo discute-se a síntese do Cu₂O por eletrodeposição utilizando a técnica de pulso de onda quadrada e sua aplicação como sensor na determinação de H₂O₂ em amostra de enxaguante bucal.

2 OBJETIVOS

- Estudar os óxidos semicondutores de zinco e cobre (I), eletrodepositados sobre lâmina de óxido de índio dopado com estanho (ITO) em suas diferentes técnicas de deposição e aplicações;
- Avaliar a capacidade de descoloração fotoeletrocatalítica de azul de metileno pelo filme de ZnO/Cu₂O eletrodepositado sobre ITO;
- Realizar a eletrodeposição do Cu₂O, sobre lâmina de ITO, por técnica de pulso de onda quadrada.
- Utilizar o eletrodo de ITO/Cu₂O como sensor de peróxido de hidrogênio e aplicá-lo em uma amostra real de enxaguante bucal.

3 CAPÍTULO I - FOTOELETRODOS DE ZnO/Cu₂O: CARACTERIZAÇÃO E AVALIAÇÃO DE SUAS PROPRIEDADES FOTOELETROQUÍMICAS

3.1 Introdução

Dispositivos fotocatalíticos e fotoeletrocatalíticos têm despertado grande interesse nos últimos anos devido ao fato de estarem presentes em dispositivos solares, para produção de gás hidrogênio, degradação de poluentes orgânicos, em meio aquoso, e na geração de energia elétrica limpa (KUMAR; RAO, 2015; LEI *et al.*, 2014; SANG *et al.*, 2017; LIANG *et al.*, 2010). Os sistemas fotoeletrocatalíticos podem ser divididos em duas classes: eletrodos do tipo-n, ou fotoanodos, como TiO₂ (PAUŠOVÁ *et al.*, 2017), ZnO (LUCILHA *et al.*, 2016), CdS (PAREEK; GOPALAKRISHNAN; BORSE, 2016) e BiVO₄ (SILVA *et al.*, 2015; SILVA *et al.*, 2016); eletrodos do tipo-p, fotocátodos, ainda pouco explorados, mas que possuem alguns estudos que utilizaram NiO (SILVA *et al.*, 2015), Cu₂O (LIANG *et al.*, 2010; XU *et al.*, 2012) e CaFe₂O₄ (IDA *et al.*, 2010).

O óxido de zinco (ZnO) é classificado com um semicondutor do tipo-n com um *band gap* de 3,37 eV (DIKICI, 2017; GROMYKO *et al.*, 2017). Este vem sendo amplamente utilizado como material fotoeletrocatalítico e fotocatalítico em células solares, LEDs, fotosensores e fotocátalise, devido à sua alta estabilidade química em meio aquoso, alta mobilidade eletrônica, baixo custo, baixa toxicidade e por ser obtido em diferentes formas nanométricas (DIKICI, 2017; LUCILHA *et al.*, 2016; GROMYKO *et al.*, 2017; JANOTTI; WALLE, 2009). Por exemplo, Lucilha e colaboradores (2016) sintetizaram nanocristais de ZnO e Ag-ZnO para aplicações de fotocátalise heterogênea. Os resultados obtidos mostraram que o Ag-ZnO é capaz de descolorir uma solução de corante diazo (*direct red 23*) com o dobro da velocidade quando comparado ao ZnO, o que pode ser atribuído ao aumento da área superficial, bem como, a diminuição da recombinação dos portadores de cargas fotogerados.

Dentre as técnicas capazes de formar o semicondutor de ZnO estão a deposição por vapor químico (WANG *et al.*, 2005), evaporação térmica (FENG *et al.*, 2010), processos hidrotermais (PEI *et al.*, 2009), sol-gel (POPA *et al.*, 2013), pirólise química (DEDOVA *et al.*, 2013), processo de eletrodeposição (GROMYKO *et al.*, 2017; BADRE *et al.*, 2007), entre outros. Os processos de eletrodeposição são atrativos por serem rápidos, simples, de baixo custo operacional e permitirem o fácil controle da espessura do filme eletrodepositado. Além disto, os filmes formados são, geralmente, nanoestruturados, um requisito bastante importante para as aplicações fotoeletrocatalíticas (GROMYKO *et al.*, 2017).

Como semicondutor do tipo-p, o óxido de cobre (Cu₂O), possui deficiência de átomos de oxigênio em sua rede cristalina, tornando-o positivamente carregado (LIANG *et al.*, 2010; BRANDT *et al.*, 2014; MOHARAM *et al.*, 2016). Este material possui uma energia de *band gap* igual a 2 eV e uma eficiência teórica de conversão de energia luminosa em energia

elétrica de cerca de 20% (LIU *et al.*, 2016). Como a banda de condução e de valência do Cu_2O são muito próximas do potencial redox da água, este material é um excelente candidato para ser utilizado como eletrodo em sistemas de produção de hidrogênio por oxidação direta da água através da absorção da luz irradiada sobre o eletrodo (ZHAO *et al.*, 2015; TRAN *et al.*, 2012). As técnicas comumente utilizadas na produção de Cu_2O nanoestruturados são várias: oxidação térmica (JEONG *et al.*, 2008), deposição por vapor químico (GROZDANOV, 1994), evaporação plasmática (FIGUEIREDO *et al.*, 2008), pulverização reativa (ZHU *et al.*, 2009) e eletrodeposição (LIANG *et al.*, 2010; XU *et al.*, 2012; MOHARAM *et al.*, 2016).

A separação efetiva das cargas fotogeradas é a chave para um fotoeletrodo, fotoanodo ou fotocátodo, com alta eficiência quântica. Um fotoeletrodo de melhor eficiência tende a gerar sistema fotoeletroquímicos com melhores propriedades fotoeletrocatalíticas (SILVA *et al.*, 2016). A combinação de materiais semicondutores fotoativos pode levar a uma melhor separação das cargas fotogeradas e a supressão da recombinação do par elétron/buraco (SILVA *et al.*, 2015). Desta forma, a heterojunção dos semicondutores n-ZnO e p- Cu_2O para formar uma heterojunção do tipo p-n pode gerar melhores propriedades fotocatalíticas que as observadas para estes filmes sozinhos; isto é, a heterojunção pode produzir um efeito sinérgico. Desta forma, trabalhos previamente publicados estudaram esta heterojunção em dispositivos fotoeletrocatalíticos.

Bai *et al* (2015) produziram um fotocátodo composto por ZnO/ Cu_2O -NW através dos métodos de oxidação química e crescimento hidrotermal. Comparado com o Cu_2O -NW apenas o filme proposto mostrou possuir maiores propriedades fotoeletrocatalíticas, fotocorrente ($-4,55 \text{ mA cm}^{-2}$) e estabilidade sob irradiação contínua.

Lahmar *et al* (2017) sintetizaram, sobre óxido de estanho dopado com flúor (FTO), p- Cu_2O /n-ZnO heterojuntado, por um método de eletrodeposição contendo dois passos. O eletrodo obtido apresentou longa vida para os elétrons fotogerados e alta eficiência para a separação do par elétron/buraco, de acordo com medidas realizadas por espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) e a corrente fotogerada.

Este trabalho estudou a síntese e caracterização dos filmes de ZnO, Cu_2O e ZnO/ Cu_2O , eletrodepositados diretamente sobre o eletrodo de trabalho. Os filmes foram, então, utilizados como fotoeletrocatalisadores para a oxidação do corante azul de metileno, uma molécula teste para futuros estudos de degradação de poluentes por fotoeletrocatalise.

3.2 Materiais e Métodos

3.2.1 Reagentes

Todos os reagentes utilizados foram de grau analítico, sem purificação prévia, como recebidos (Tabela 3.1). As soluções foram preparadas com água ultrapura, purificadas com o equipamento Milli-Q (Millipore®Plus) com resistividade maior que $18,00 \text{ M}\Omega\text{cm}$. O corante, azul de metileno, utilizado possui classificação C.I. 52015 e é do tipo catiônico.

Em todos os estudos eletroquímicos foi utilizado, como eletrólito suporte uma

solução aquosa de tampão fosfato (PBS) $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, com pH igual a 7,4.

Tabela 3.1: Reagentes utilizados neste capítulo, purezas e marcas.

Reagente	Pureza	Marca
Azul de metileno ($\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{ClN}_3\text{S} \cdot 3 \text{ H}_2\text{O}$)	min 82,0 %	Merck
$\text{ZnNO}_3 \cdot 6 \text{ H}_2\text{O}$	99,4 %	Synth
Na_2HPO_4	98,0 %	Synth
NaH_2PO_4	99,0 %	Synth
NaCl	min 99,0 %	Vetec
H_2O_2	min 29,0 %	Synth
NaOH	min 98,0 %	Sigma
Ác. cítrico ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$)	99,5 %	Fmaia

3.2.2 Instrumentação

As medidas de difração de raios X foram realizadas utilizando o difratômetro da PANalytical, modelo X'Pert PRO MPD, com radiação $\text{CuK}\alpha$ ($1,5418 \text{ \AA}$) acoplado a um filtro de Ni, a fim de diminuir a radiação desfavorável $\text{CuK}\beta$. A tensão aplicada foi de 40 kV e a corrente utilizada de 30 mA. A faixa de leitura compreende os valores de 10° até 80° , com passo angular de $0,05^\circ \text{ s}^{-1}$. As análises de fluorescência de raios X foram realizadas com o aparelho Shimadzu EDX-720 com colimador de 5 mm, atmosfera de argônio e dois canais: 50 kV e 15 kV. Para estas análises a utilização do ITO como referência teve por objetivo eliminar a composição do vidro e filme presente na lâmina de ITO, fornecendo um resultado específico para os filmes estudados. Desta forma, todas as lâminas de ITO utilizadas pertenceram ao mesmo lote. As microscopias eletrônicas de varredura (MEV) foram obtidas com o equipamento da Quanta 200-FEI com voltagem de 30 kV. O espalhamento Raman foi obtido com o espectrômetro Renishaw 3000, com laser de 523 nm como fonte excitadora. A resolução espectral de 2 cm^{-1} e média de 256 varreduras foi utilizada como parâmetro. A absorção ótica do espectro emitido foi determinada com o equipamento Shimadzu UV-2600 PC abrangendo os comprimentos de onda de 200 a 800 nm. A espectrometria de reflectância difusa, feita com o equipamento UV-Vis Shimadzu UV-3101 PC, foi utilizada para a determinação da energia *band gap* (E_g) dos filmes estudados. Para tal, utilizou-se uma esfera integradora e uma faixa de comprimento de onda de 200 a 800 nm.

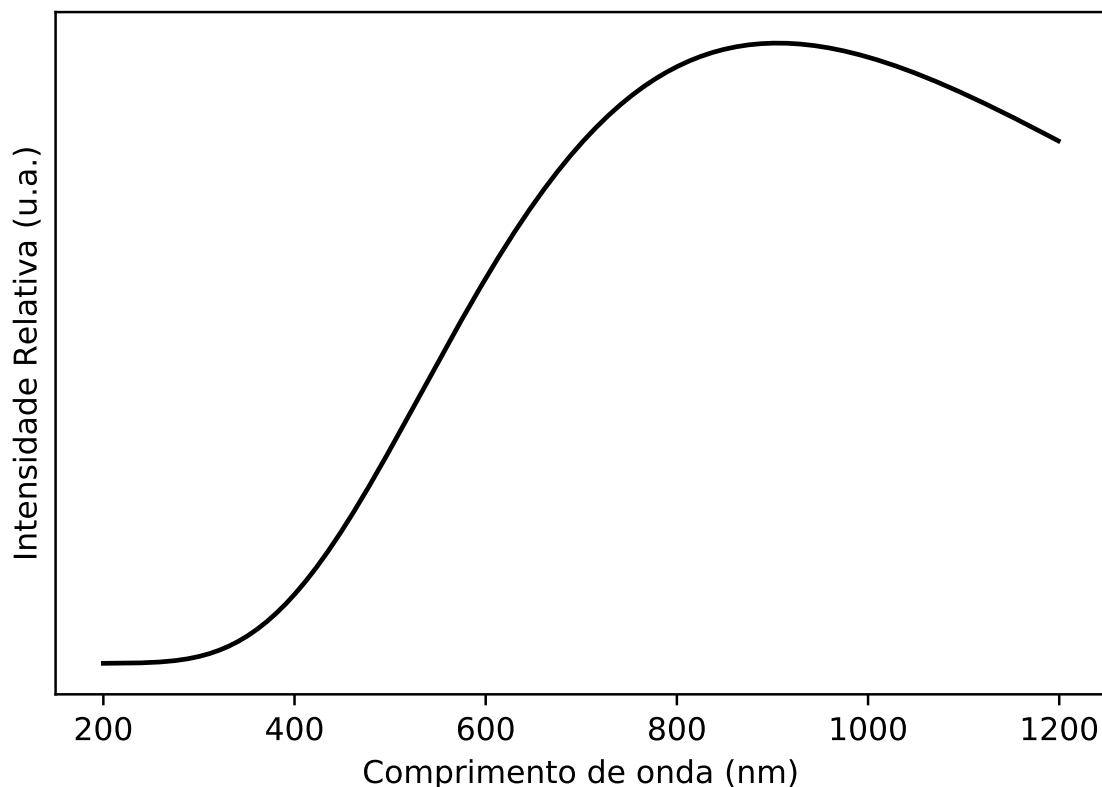
As medidas eletroquímicas foram realizadas em cela convencional de 3 eletrodos, composta por eletrodo de platina como contraeletrodo, Ag/AgCl , $\text{KCl } 3 \text{ mol L}^{-1}$ como eletrodo de referência e os filmes finos de ZnO , Cu_2O e $\text{ZnO/Cu}_2\text{O}$ como eletrodo de trabalho. O

contraeletrodo possui comprimento de 10 cm por 0,5 cm de diâmetro, os eletrodos de trabalho, que foram eletrodepositados sobre lâmina de ITO, possuem área geométrica de 1 cm². A radiação luminosa utilizada no sistema foi proporcionada por uma lâmpada dicróica da marca Philips com potencial de 50 W e voltagem de 12 V. Esta fonte luminosa opera com o filamento em temperatura próxima a 3200 K, o que, de acordo com a equação de Planck (3.1), produz baixa emissão na região do UV e possui pico de radiação eletromagnética em 1200 nm, como apresentado na Figura 3.1. A fonte luminosa esteve sempre focada em direção à parte dianteira dos eletrodos. Todas as medidas eletroquímicas foram realizadas com o potenciostato/galvanostato Autolab 302N, versão 4.9.

$$B_{\lambda}(T) = \frac{2hc^2}{\lambda^5} \frac{1}{e^{hc/\lambda kT} - 1}, \quad (3.1)$$

onde $B_{\lambda}(T)$ é a intensidade da radiação emitida, c a velocidade da luz, h a constante de Planck e k a constante de Boltzmann.

Figura 3.1: Curva de emissão de radiação eletromagnética para um corpo quente (3200 K), de acordo com a equação de Planck.



3.2.3 Limpeza do ITO

Os filmes foram produzidos por eletrodeposição sobre eletrodo de óxido de estanho dopado com índio (ITO) por método adaptado de procedimentos previamente publi-

cados (LIANG *et al.*, 2010; XU *et al.*, 2012; GROMYKO *et al.*, 2017; BRANDT *et al.*, 2014; JEONG *et al.*, 2008; LAHMAR *et al.*, 2017; AHMED *et al.*, 2013). Antes da eletrodeposição dos filmes, os substratos (lâminas de ITO), foram lavados com hidróxido de sódio (1 mol L^{-1}) e H_2O_2 (30%). Após a lavagem foram enxaguados em acetona e água ultrapura. Após a limpeza os filmes foram secos em temperatura ambiente.

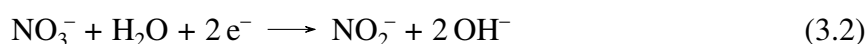
3.2.4 Obtenção do filme de ZnO e Cu₂O

Para a construção dos eletrodos o processo de eletrodeposição foi escolhido por sua simplicidade, baixo custo e facilidade no controle da espessura dos filmes. Os filmes foram depositados através de métodos adaptados de literaturas amplamente conhecidas (LIANG *et al.*, 2010; XU *et al.*, 2012; GROMYKO *et al.*, 2017; BRANDT *et al.*, 2014; JEONG *et al.*, 2008; LAHMAR *et al.*, 2017; AHMED *et al.*, 2013).

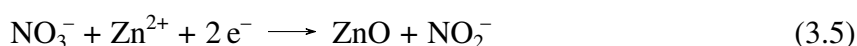
3.2.4.1 Eletrodeposição de ZnO

O filme de ZnO foi obtido pelo processo de eletrodeposição através da imersão da lâmina de ITO em solução contendo 5 mmol L^{-1} de nitrato de zinco hexahidratado e nitrato de potássio $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ com aplicação de um potencial fixo igual a $-1,15 \text{ V}$, aplicado por 20 min a $70 \text{ }^\circ\text{C}$. O filme resultante foi então seco em mufla por 1 h a $100 \text{ }^\circ\text{C}$.

Esta eletrodeposição foi iniciada com a formação do ânion nitrato, que leva à produção da hidroxila e conseqüente aumento do pH na região da interface eletrodo/solução. Conseqüentemente, iniciou-se um processo de deposição de hidróxido de zinco, que posteriormente foi convertido em óxido de zinco, durante secagem em mufla. As equações envolvidas no processo de eletrodeposição estão apresentadas abaixo.



Equação global:



3.2.4.2 Eletrodeposição de Cu₂O

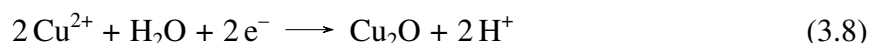
O filme de Cu₂O foi obtido, também, pelo processo de eletrodeposição pela imersão do eletrodo em solução contendo sulfato de cobre hexahidratado e ácido cítrico $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, com pH ajustado para 11 através da adição de hidróxido de sódio $0,1 \text{ mol L}^{-1}$,

e aplicação de potencial de $-0,4\text{ V}$ aplicados por 20 min a $60\text{ }^\circ\text{C}$. O filme resultante foi então seco em mufla por 1 h a $100\text{ }^\circ\text{C}$.

Esta eletrodeposição ocorre em duas etapas: primeiro, a redução dos íons bivalentes de cobre para Cu^+ ; em seguida, é precipitado o óxido cuproso (MCSHANE; CHOI, 2009). As equações químicas que representam o processo de eletrodeposição estão abaixo.



Equação global:



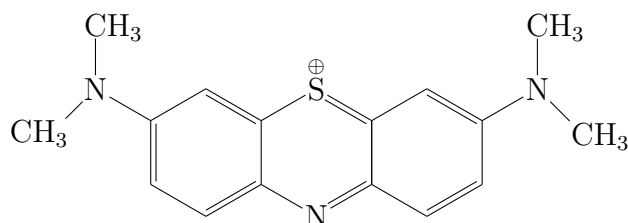
3.2.4.3 Heterojunção ZnO/Cu₂O

Para obtenção do filme heterojuntado de ZnO/Cu₂O foi realizada primeiro a eletrodeposição de ZnO sobre a lâmina de ITO. E, em seguida, a deposição de Cu₂O sobre o filme de ZnO previamente obtido. A ordem escolhida teve como justificativa os potenciais elétricos utilizados na eletrodeposição de cada um dos filmes. Como o potencial para a eletrodeposição do óxido de zinco é mais baixo, se a ordem fosse invertida resultaria na redução do Cu₂O a cobre metálico.

3.2.5 Testes de descoloração

Os testes de descoloração de azul de metileno foram realizados em solução de PBS $0,1\text{ mol L}^{-1}$ e azul de metileno (Figura 3.2) $10\text{ }\mu\text{mol L}^{-1}$. A fotoeletrocatalise do azul de metileno foi realizada por cronoamperometria com aplicação de potencial elétrico de $0,2\text{ V}$ aplicados por 120 min. Durante o processo de degradação, alíquotas de solução foram retiradas nos tempos de 0, 10, 20, 40, 60, 90, 120 min e, então, colocadas em cubetas de quartzo a fim de determinar a porcentagem relativa de azul de metileno restante por meio de medidas de espectrofotometria. As medias utilizadas foram realizadas no pico de absorção em 665 nm . As medias espectrofotométricas foram realizados pelo espectrofotômetro da Ocean Optics modelo USV-4000 com 5 varreduras e tempo de integração de 20 ms.

Figura 3.2: Estrutura do azul de metileno.



Fonte: Adaptado de Longhinotti *et al.* (1996).

3.2.6 Cálculos e geração de gráficos

Os gráficos espectroscópicos e eletroquímicos, bem como os cálculos matemáticos realizados no decorrer deste capítulo foram gerados em programa escrito em Python 3.6 e se encontram no Apêndice A.1.

3.3 Resultados e Discussões

3.3.1 Caracterização física

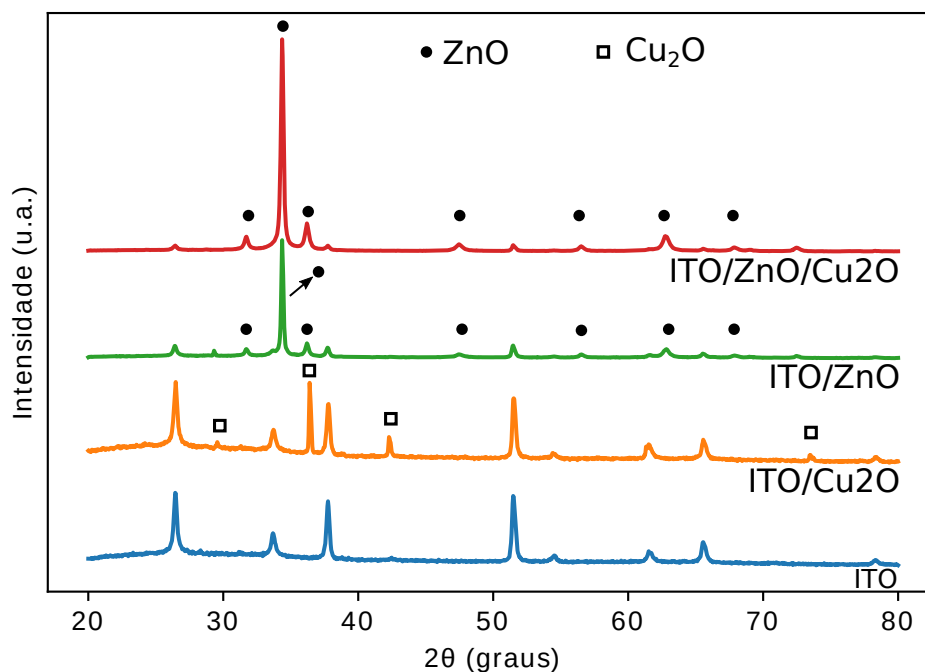
Os difratogramas de raios X obtidos para os filmes de ZnO, Cu₂O e ZnO/Cu₂O são apresentados na Figura 3.3. Em todos os difratogramas é possível observar os picos de difração do ITO. Os picos observados para o Cu₂O são correspondentes ao sistema cúbico, com grupamento espacial Pn-3m (224) e parâmetro de rede $a = b = c = 4,258 \text{ \AA}$, obtidos por comparação com o padrão cristalográfico (*software* PCPDFWIN, versão 2.4, JCODS-ICDD, cartão 77-0199). Para o ZnO, foram identificados picos de difração que indicam um sistema hexagonal, que pertence ao grupamento espacial P63mc (186), com parâmetros de rede $a = b = 3,2498 \text{ \AA}$ e $c = 5,2066 \text{ \AA}$ obtidos por comparação com o padrão cristalográfico correspondente à carta 36-1451 (obtido no software supracitado). Os valores dos picos observados e seus respectivos planos cristalográficos estão apresentados na Tabela 3.2.

Tabela 3.2: Picos de difração observados para os filmes de ZnO, Cu₂O e ZnO/Cu₂O apresentados na Figura 3.3.

Óxido	Ângulo (2θ)	Face
Cu ₂ O	36,5	(111)
	42,3	(200)
	61,5	(220)
	73,6	(311)
ZnO	34,3	(002)
	36,2	(101)
	62,8	(103)
	67,8	(112)

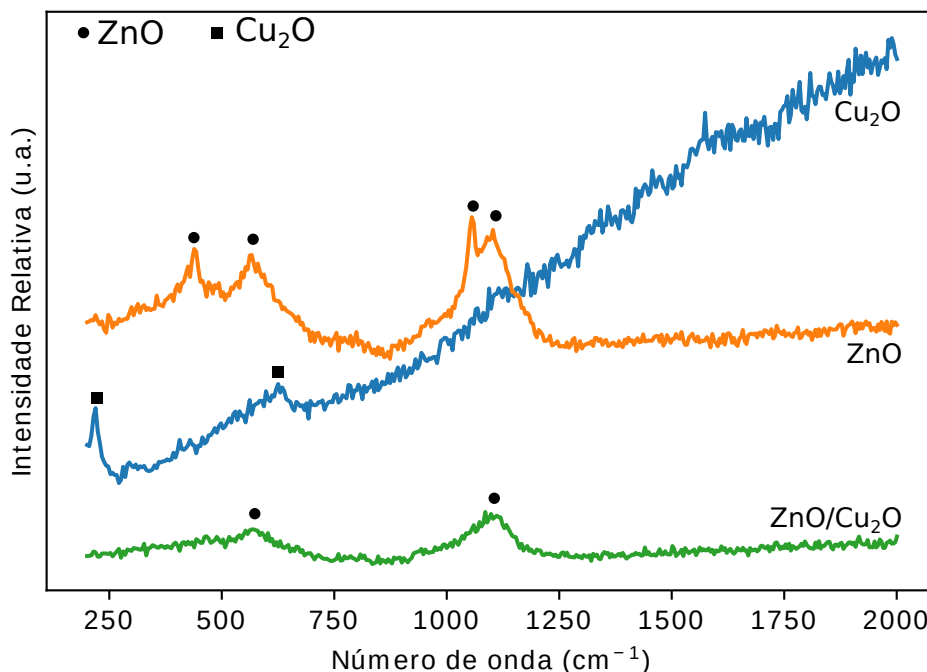
Os padrões de difração identificados condizem com os trabalhos previamente publicados (DIKICI, 2017; GROMYKO *et al.*, 2017; BRANDT *et al.*, 2014; MOHARAM *et al.*, 2016; JEONG *et al.*, 2008; AHMED *et al.*, 2013). Para o filme heterojuntado, apenas os picos de difração do ZnO puderam ser observados. Isso pode ter ocorrido devido à maior intensidade de difração dos picos de ZnO ou, ainda, devido à menor quantidade de Cu₂O presente sobre a superfície do ZnO.

Figura 3.3: Difratogramas de raios X de ângulo baixo dos filmes finos de ZnO, Cu₂O, ZnO/Cu₂O eletrodepositados sobre substrato de ITO.



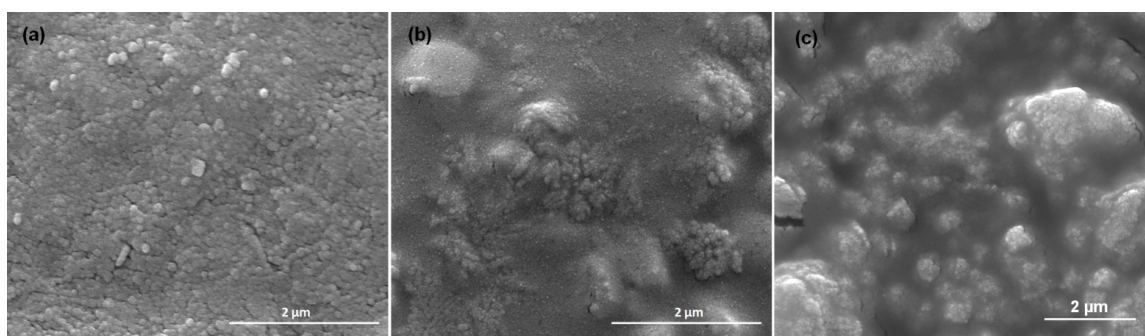
Os espectros de espalhamento Raman dos filmes de ZnO, Cu₂O e ZnO/Cu₂O estão apresentados na Figura 3.4. Para o filme de Cu₂O foi possível observar uma banda em 212 cm⁻¹ e outra em 628 cm⁻¹. Este resultado corrobora com os estudos previamente publicados (KUMAR; RAI; SHARMA, 2016; YU *et al.*, 2013; LUPAN *et al.*, 2016). No espectro Raman do filme de ZnO foi possível observar uma banda em 567 cm⁻¹, associada com o espalhamento de primeira ordem dos modos vibracionais de ZnO (A₁(LO)) (CHARPENTIER *et al.*, 2011; BUNDESMANN *et al.*, 2003), e outras em 439 cm⁻¹ e 563 cm⁻¹ típicas de estruturas do tipo wurtizita associadas ao modo E₂⁽²⁾ (BUNDESMANN *et al.*, 2003). Ainda, outras duas bandas associadas com os modos vibracionais 2LO são observadas em 1059 cm⁻¹ e 1104 cm⁻¹ (ROY *et al.*, 2003). Para o filme heterojuntado apenas, são observadas duas bandas pertencentes ao ZnO em 563 cm⁻¹ e 1104 cm⁻¹. Neste caso, as bandas de Cu₂O não aparecem. Estes resultados corroboram aqueles obtidos por DRX uma vez que em ambos não é possível identificar a fase Cu₂O no filme de ZnO/Cu₂O.

Figura 3.4: Espectro Raman para os filmes finos de ZnO, Cu₂O, ZnO/Cu₂O eletrodepositados sobre substrato de ITO.



As imagens de micrografia eletrônica de varredura dos filmes de ZnO, Cu₂O e ZnO/Cu₂O estão apresentadas na figura 3.5. A superfície do filme de ZnO é bastante homogênea, sendo formada por partículas de formato arredondado (Figura 3.5a); Para o filme de Cu₂O é notada a presença de conglomerados de partículas esféricas com baixa homogeneidade (Figura 3.5b); Já o filme heterojuntado (ZnO/Cu₂O) apresenta estrutura bastante similar ao filme de Cu₂O (Figura 3.5c). Embora a baixa uniformidade dos filmes seja um fator pouco desejado para dispositivos eletrônicos, a rugosidade extra pode ser uma vantagem em dispositivos fotoeletrocatalíticos, promovendo uma maior área superficial. A alta rugosidade do filme leva a uma maior adsorção das moléculas, nas regiões mais profundas, que se pode traduzir em maior eficiência fotoeletrocatalítica. Adicionalmente, a baixa uniformidade pode gerar regiões de potencial elétrico diferenciadas, podendo favorecer reações discretas.

Figura 3.5: Imagens de microscopia eletrônica de varredura dos filmes (a) ZnO, (b) Cu₂O e (c) ZnO/Cu₂O.



A Figura 3.6 apresenta o espectro de refletância difusa adquirido para os filmes estudados. A borda fundamental de absorção para o filme fino de ZnO inicia em 290 nm onde, então, aparecem duas bandas de absorção em 337 nm e 383 nm, comportamento típico de materiais compostos por filmes finos (GROMYKO *et al.*, 2017). Para o Cu₂O, a borda fundamental de absorção inicia em 450 nm, que corresponde a uma zona do espectro visível de radiação eletromagnética. Outra banda de absorção, em 340 nm pode ser associada à presença do substrato, ITO. Em relação ao ZnO/Cu₂O é possível observar a presença de duas bandas, uma em 417 nm, relacionada à contribuição do ZnO, e outra em 513 nm devido à presença de CuO. Neste caso, a banda de absorção de ZnO é deslocada para um maior comprimento de onda, enquanto que a de Cu₂O deslocada para um comprimento de onda menor, o que é um comportamento típico de eletrodos heterojuntados de filmes finos (JEONG *et al.*, 2008).

Embora não tenha sido possível observar a presença de Cu₂O no filme heterojuntado, ZnO/Cu₂O, nos testes de difração de raios X e espectrofotometria Raman, a presença deste composto pode ser facilmente confirmada nos teste de fluorescência de raios X. A Tabela 3.3 mostra a composição, em termos percentuais, do filme heterojuntado. Os valores observados foram calculados pelo software do próprio equipamento.

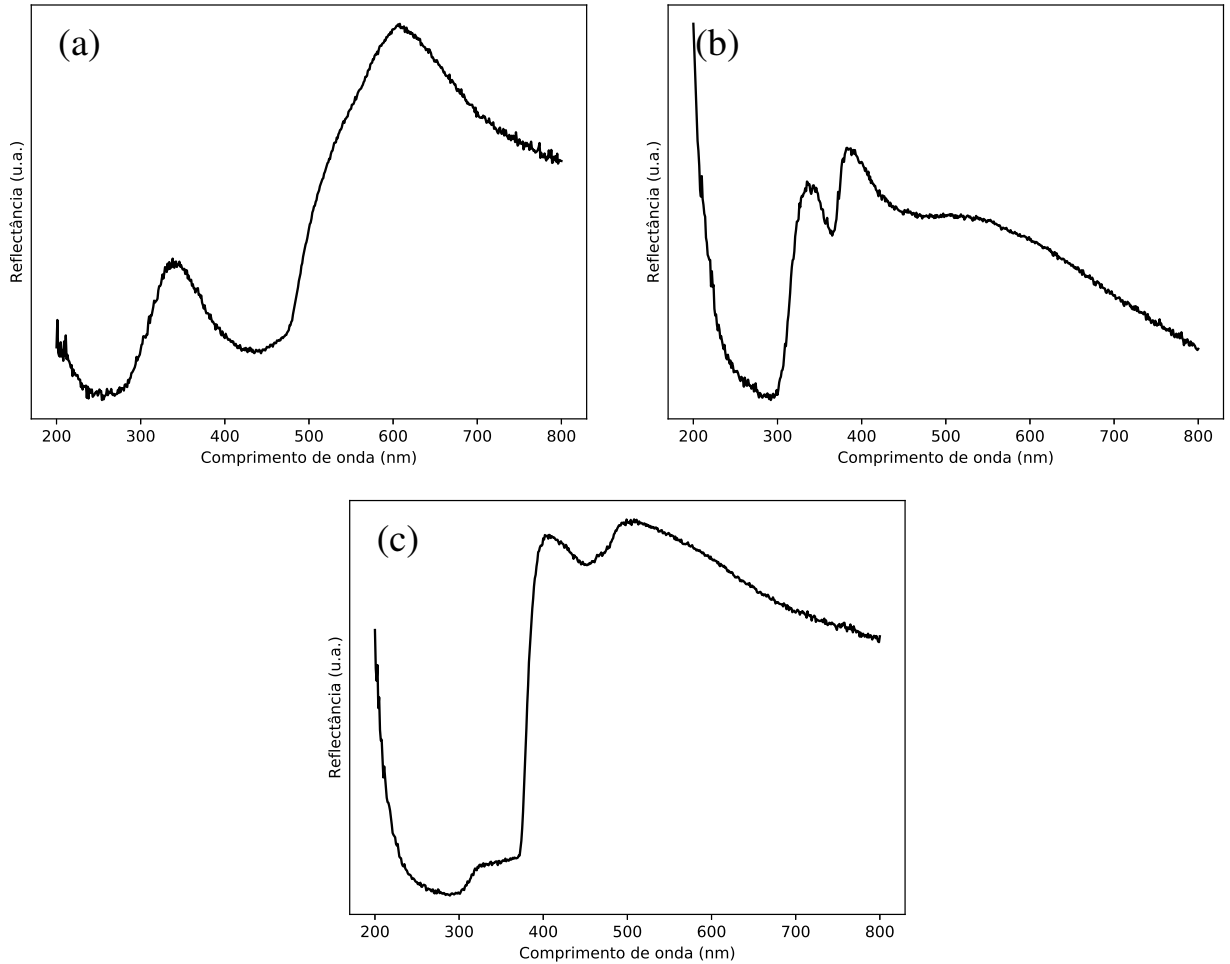
Tabela 3.3: Análise atômica quantitativa da composição do filme de ZnO/Cu₂O realizada por fluorescência de raios X.

Filme	Compostos	Concentração (%)	Desvio padrão	Linha
ZnO/Cu ₂ O	Zn	92,451	0,088	ZnKa
	S	5,695	0,091	SKa
	Cu	1,854	0,013	CuKa

Considerando as transições observadas como sendo transições diretas de *band gap* em todas as amostras (GROMYKO *et al.*, 2017; JEONG *et al.*, 2008; TEZCAN; MAHMOOD; KARDAŞ, 2018; MESSAOUDI *et al.*, 2016) e, utilizando o método proposto por Wood e Tauc (Equação 3.9) foi possível plotar o gráfico de Tauc, que associa a energia dos fótons absorvidos com os valores de *band gap*, e calcular o valor do *band gap* para cada um dos filmes

estudados (Figura 3.7).

Figura 3.6: Espectrograma de reflectância difusa para o filme (a) Cu_2O , (b) ZnO e (c) $\text{ZnO}/\text{Cu}_2\text{O}$.



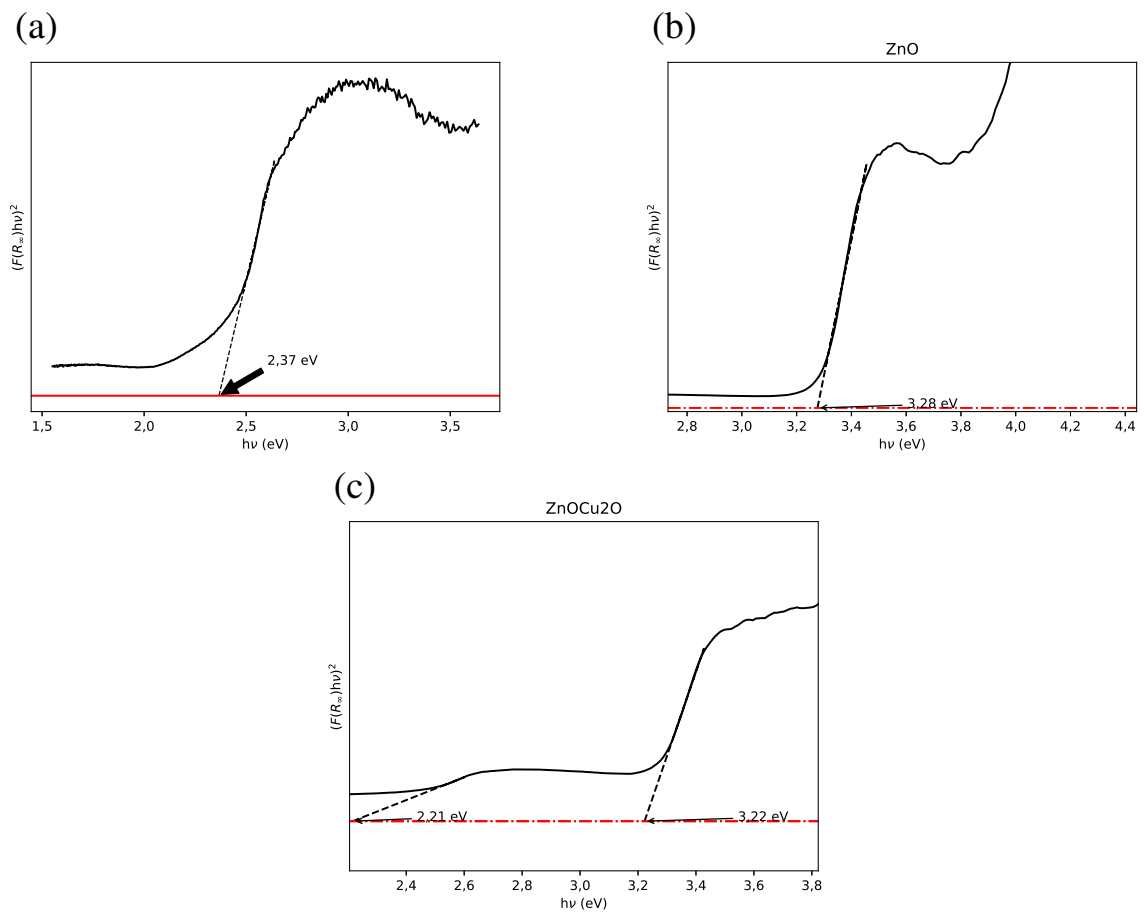
$$\alpha \hbar\nu = A(\hbar\nu - E_g)^n, \quad (3.9)$$

onde, A é uma constante, $\hbar\nu$ é a energia do fóton, α o valor da absorção, E_g o valor da energia de *band gap* permitido e n uma constante associada ao tipo de transição eletrônica, o valor de n utilizado nos cálculos foi de 2, correspondente a transições diretas permitidas (MATHEW; MATHEWS; SEBASTIAN, 2001). Para utilização dos valores de refletância e da Equação 3.9 foi necessária a conversão do valor de $R\%$ para o de absorção. Para tal, a equação de Kubelka-Munk (3.10) foi utilizada.

$$F(R_\infty) = \frac{K}{S} = \frac{(1 - R_\infty)^2}{2R_\infty} \quad (3.10)$$

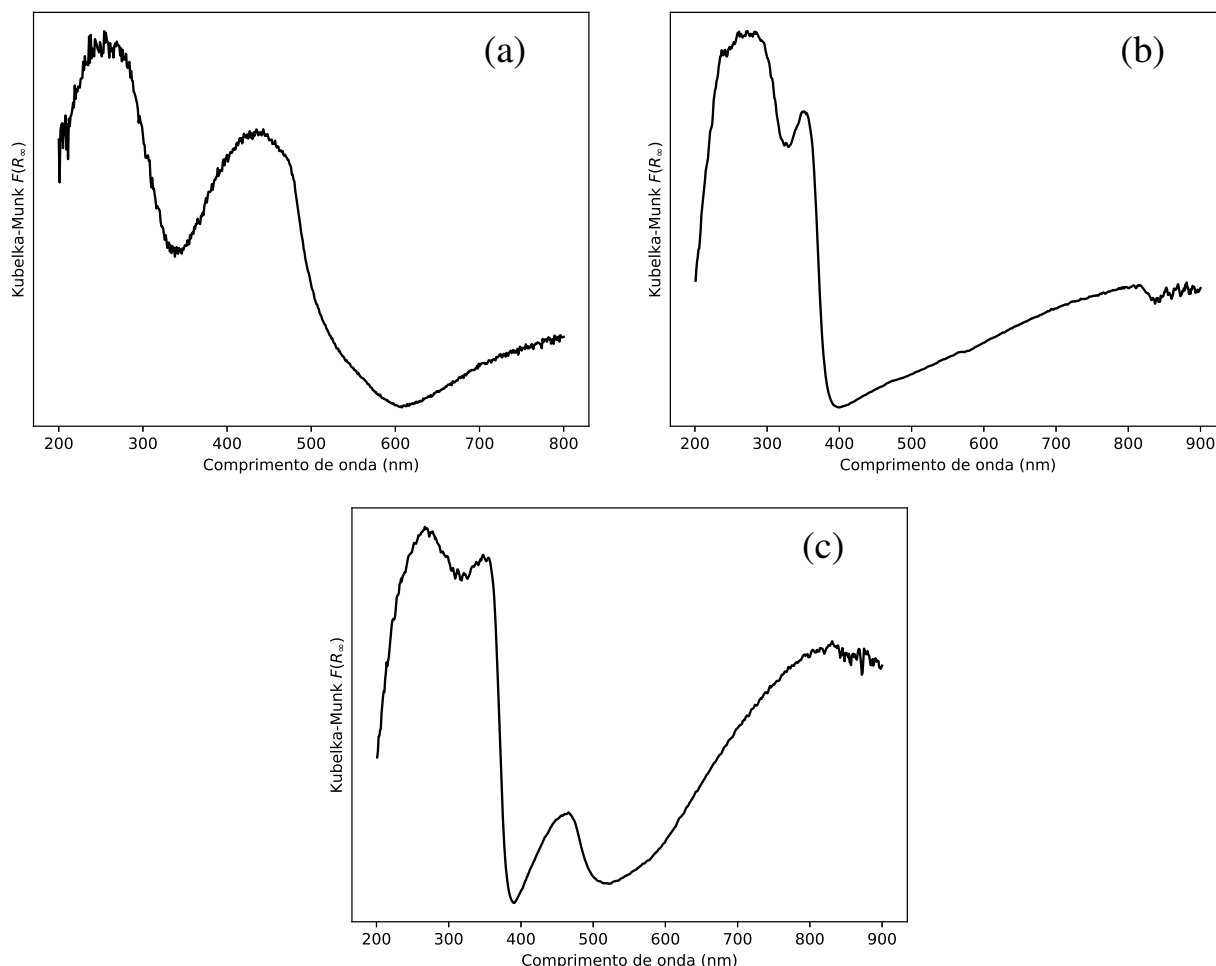
onde, K é a absorção, S o espalhamento e R_∞ o valor da refletância para uma espessura suficiente que torne o valor da refletância inalterado no caso de aumento da espessura do filme (HECHT, 1976).

Figura 3.7: Plotagem de Tauc para o filme (a) Cu_2O , (b) ZnO e (c) $\text{ZnO}/\text{Cu}_2\text{O}$.



A Figura 3.8 apresenta a conversão de $R(\%)$ para $F(R_\infty)$ que apresenta a absorção calculada para cada uma das amostras estudadas.

Figura 3.8: Plotagem de Kubelka-Munk para espectrometria de refletância difusa obtida para o filme (a) Cu_2O , (b) ZnO e (c) $\text{ZnO}/\text{Cu}_2\text{O}$.

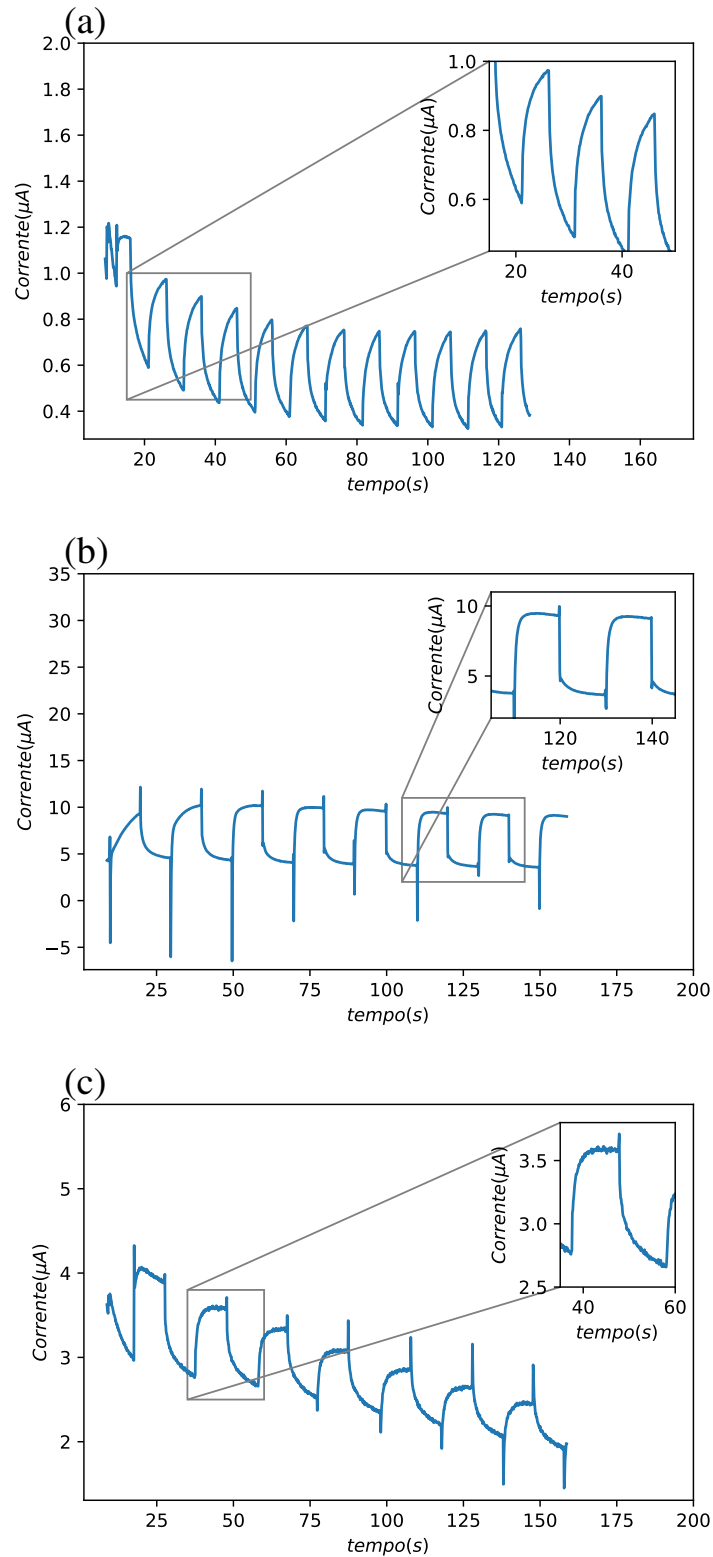


O valor encontrado de *band gap* para o filme estudado utilizando a Equação 4.17 é igual a 2,3 eV para o Cu_2O , 3,2 eV para o ZnO e 3,2 eV para o $\text{ZnO}/\text{Cu}_2\text{O}$. Os resultados estão em concordância com trabalhos previamente publicados (GROMYKO *et al.*, 2017; JEONG *et al.*, 2008; TEZCAN; MAHMOOD; KARDAŞ, 2018; MESSAOUDI *et al.*, 2016).

A estabilidade da corrente fotoinduzida foi avaliada através da técnica cronamperométrica na presença de solução de $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ de Na_2SO_4 sob luz intermitente irradiada por uma lâmpada dicrômica. O fotoamperograma apresentado na Figura 3.9a apresenta o perfil de decaimento da fotocorrente para o eletrodo de ZnO , onde é observável um decréscimo de 40% na corrente fotoinduzida durante os primeiros 80 segundos. Após este tempo, o valor da corrente, obtida pela subtração entre a corrente observada sob iluminação e no escuro, é igual a $0,43 \mu\text{A}$. Este perfil de decaimento da fotocorrente também é observado no eletrodo de $\text{ZnO}/\text{Cu}_2\text{O}$ (Figura 3.9c) onde o decaimento da fotocorrente induzida também é de 40% e o valor

de corrente obtida igual a $0,57 \mu\text{A}$. O filme de Cu_2O , Figura 3.9b, apresenta um decaimento de fotocorrente induzida de apenas 7% durante todo o estudo cronoamperométrico e uma corrente maior do que as obtidas para os outros dois filmes, igual a $5,7 \mu\text{A}$. A corrente fotoinduzida do Cu_2O ganha estabilidade sob irradiação. Este comportamento é semelhante ao observado no filme heterojuntado e diferente do ZnO .

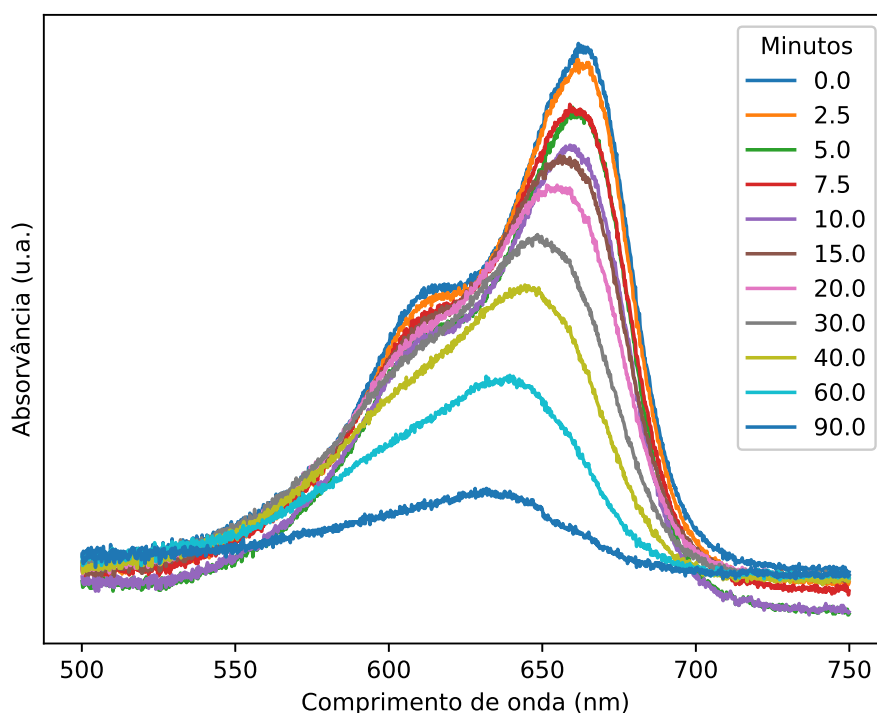
Figura 3.9: Fotocronoamperograma de eletrodo de filme fino em solução de $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ de Na_2SO_4 sob luz intermitente irradiada por uma lâmpada dicrômica, sob potencial controlado de $0,2 \text{ V vs. Ag/AgCl}$ (3 mol L^{-1}): (a) ZnO , (b) Cu_2O , (c) $\text{ZnO/Cu}_2\text{O}$. **Inset:** Detalhes da estabilidade e decaimento da densidade de fotocorrente.



3.3.2 Descoloração

Os estudos fotoeletrocatalíticos (Figura 3.10) para a degradação do azul de metileno sob irradiação de luz visível apresentaram uma maior eficiência na descoloração quando se utilizou o filme heterojuntado ZnO/Cu₂O. Foi possível observar um deslocamento da banda de absorção em 664 nm para 641 nm, processo que pode ser explicado pela desmetilação do corante, que ocorre através da desprotonação da metila ligada ao nitrogênio pelo radical OH⁻ (SERAFIM *et al.*, 2014a; MARBÁN; VU; VALDÉS-SOLÍS, 2011). A Figura 3.11 ilustra a reação de desmetilação do azul de metileno.

Figura 3.10: Variações espectrais para a descoloração do azul de metileno (10 μmol L⁻¹) sob a ação fotoeletrocatalítica do filme de ZnO/Cu₂O. Medidas realizadas em temperatura ambiente sob potencial fixo de 0,2 V e radiação eletromagnética na região do visível.



A utilização do potencial elétrico aplicado ao sistema em conjunto com o efeito fotoelétrico induzido no filme semicondutor tem como resultado uma eficiência aumentada devido a maior densidade de carga gerada e decréscimo da recombinação dos pares elétron/buraco. Além disto, o filme composto por ZnO/Cu₂O possui um efeito de heterojunção p-n que produz uma eficiência ainda maior na degradação do corante azul de metileno, como observado na Tabela 3.4.

O estudo cinético da reação de descoloração do azul de metileno é apresentado na Figura 3.12. O perfil de decaimento das curvas de descoloração indicam que o processo deve ser de pseudo-primeira ordem, assim sendo devem seguir a Equação 3.11. Como, segundo a

Tabela 3.4: Valores das constantes de velocidade (k_{obs}) para a descoloração do azul de metileno ($10 \mu\text{mol L}^{-1}$) sob irradiação luminosa. Todas as medidas foram realizadas em temperatura ambiente e potencial de $0,2 \text{ V vs Ag/AgCl}$.

Filme	k_{obs} (10^{-3}min^{-1})	Descoloração (%)
Cu ₂ O	28,6	50
ZnO	24,3	43
ZnO/Cu ₂ O	50,1	91

equação de Beer-Lambert, o valor da absorvância é diretamente proporcional ao da concentração do analito é possível plotar o gráfico da Figura 3.12 como $\ln(abs/abs_0)$. Desta forma, o valor da constante de velocidade (k_{obs}) pode ser facilmente encontrada, como observado na literatura (PAREEK; GOPALAKRISHNAN; BORSE, 2016; SILVA *et al.*, 2015). Os valores das constantes de velocidade calculadas são apresentados na Tabela 3.4. A partir dos resultados infere-se que a heterojunção p-n presente no filme de ZnO/Cu₂O produz uma eficiência maior que aquela observada nos filmes de ZnO e Cu₂O.

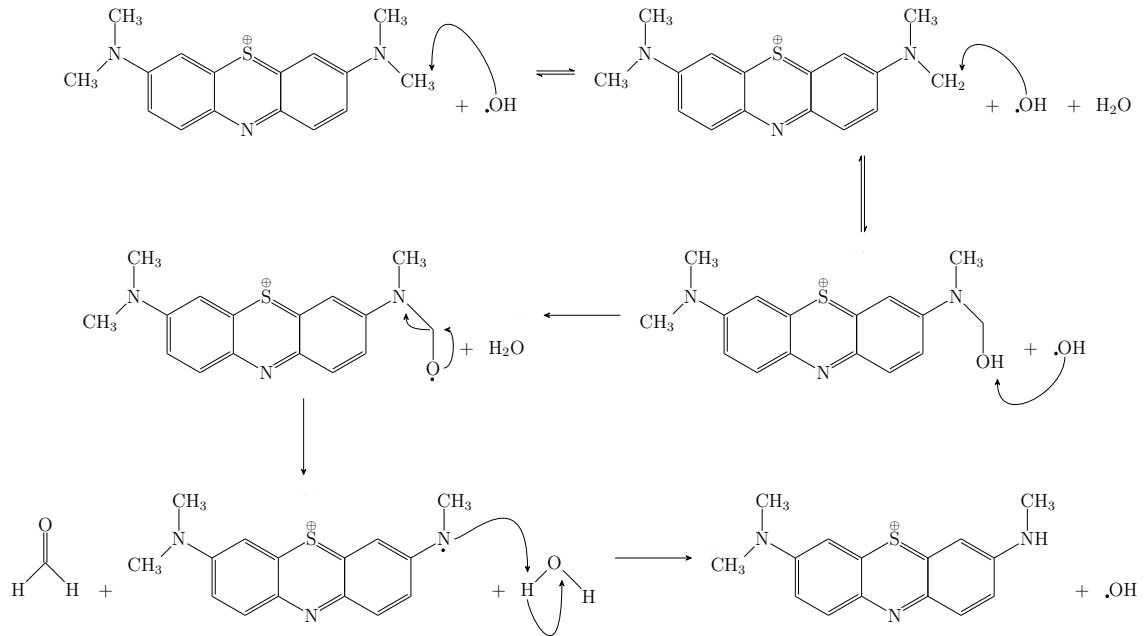
$$\ln[A] = \ln[A]_0 - k_{obs}t, \quad (3.11)$$

onde $[A]_0$ é a concentração da espécie A no início do processo, k_{obs} a constante de velocidade observada e t o tempo decorrido.

O potencial aplicado ao sistema mais os elétrons fotogerados e a heterojunção p-n, presente no filme de ZnO/Cu₂O cooperam para a geração de pares de elétrons/buraco que, por sua vez, são responsáveis pela oxidação de moléculas de água e produção dos radicais hidroxil, que atacam o grupamento cromóforo do azul de metileno resultando em sua descoloração.

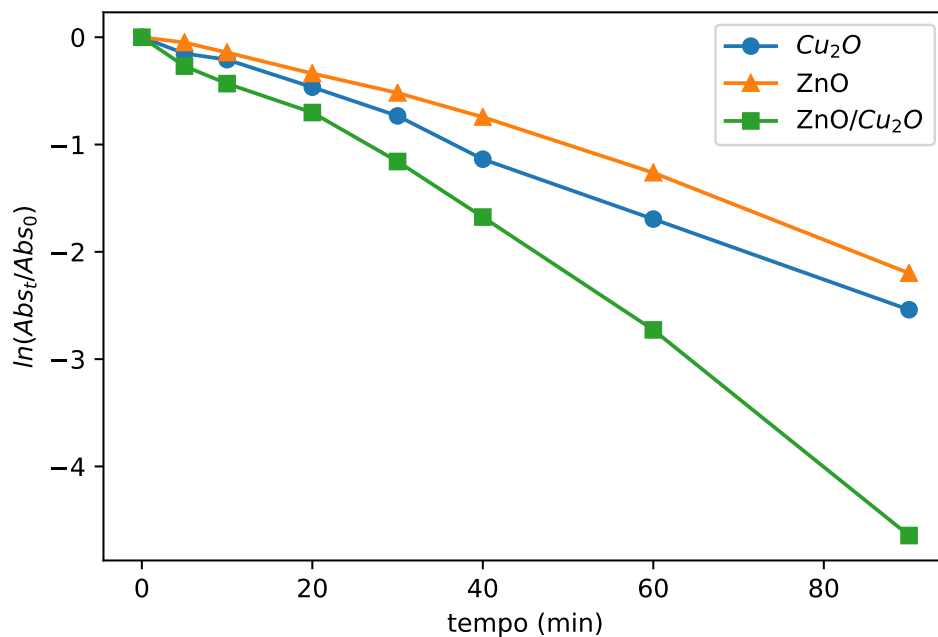
Cui e seu grupo (2011) obtiveram uma descoloração de 98% do azul de metileno utilizando uma matrix de nanobastões de ZnO sobre um filme fino de Cu₂O, que é um resultado melhor do que o apresentado nesta tese. Em outro trabalho, Hajji e seu grupo (2014) utilizando o processo de eletrodeposição, como o apresentado neste trabalho, obtiveram um eletrodo de filme fino ZnO/Cu₂O. Os autores citados obtiveram uma resposta de degradação para o azul de metileno de 78%, resultado inferior aos 91% observados no presente trabalho.

Figura 3.11: Mecanismo de desmetilação do corante Azul de Metileno.



Fonte: Serafim *et al.* (2014b).

Figura 3.12: Curva de descoloração do azul de metileno ($10,0 \mu\text{mol L}^{-1}$) em diferentes tempos de degradação. Eletrodos foram imersos em solução de $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ com aplicação de potencial de $0,2 \text{ V vs Ag/AgCl}$.



3.4 Conclusão

Os filmes de Cu_2O , ZnO eletrodepositados foram caracterizados por difração de raios X e espectroscopia Raman apresentando resultados semelhantes aos observados na literatura. No filme eletrodepositado de $\text{ZnO}/\text{Cu}_2\text{O}$ não foi possível observar a fase de Cu_2O nos espectros de difração de raios X e Raman. Porém é possível observar a presença de átomos de cobre na análise de fluorescência de raios X e, ainda, é possível notar o *band gap* referente ao óxido cuproso no filme heterojuntado.

Estes, apresentaram boa resposta fotoeletrocatalítica para a descoloração do corante azul de metileno. Porém, o filme heterojuntado de $\text{ZnO}/\text{Cu}_2\text{O}$ apresentou uma resposta consideravelmente melhor, em relação aos outros filmes estudados. Este resultado pode ser explicado pela presença da heterojunção p-n deste filme que diminui o processo de recombinação dos pares elétrons/buraco.

Sobretudo, os resultados apresentados mostram que os filmes eletrodepositados sobre lâminas de ITO por metodologia simples e prática são um importante avanço metodológico com potencial tecnológico para serem utilizados na preservação ambiental, mais especificamente, na descontaminação de águas superficial e de descarte.

4 CAPÍTULO II - SÍNTESE DE Cu_2O POR ELETRODEPOSIÇÃO DE ÚNICO PASSO E SUA UTILIZAÇÃO COMO SENSOR LIVRE DE ENZIMAS PARA A DETERMINAÇÃO DE H_2O_2

4.1 Introdução

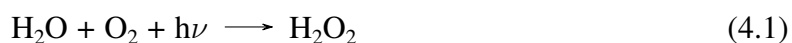
O peróxido de hidrogênio (H_2O_2) pode ser considerado um dos compostos mais versáteis utilizado em aplicações industriais. Foi descoberto em 1818 por Thenard e aplicado como alvejante em materiais naturais como penas, palha, marfim e cabelo humano. Em 1877 sua função como desinfetante foi descoberta por Kingzett. Em 1881 foi construída a primeira fábrica para produção em larga escala (OFFERMANN; DITTRICH; STEINER, 2000). Atualmente o H_2O_2 é amplamente utilizado nas indústrias têxteis, de papel e celulose nos processos de branqueamento, o que corresponde a 60% do volume produzido (HAGE; LIENKE, 2006).

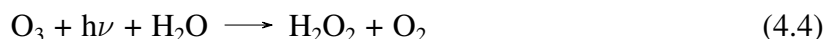
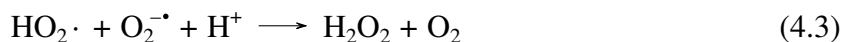
Outro uso bastante frequente para o H_2O_2 é sua utilização na fabricação de compostos como percarbonato de sódio ($\text{Na}_2\text{H}_3\text{CO}_6$) que funcionam como armazenadores de peróxido. Isto porque são sólidos bastante estáveis, ao contrário do H_2O_2 que se decompõe com facilidade (MCKILLOP; SANDERSON, 1995). Estes compostos normalmente são utilizados em detergentes que prometem uma ação de branqueamento. O monitoramento da concentração de H_2O_2 é de grande importância para as indústrias de alimentos e medicamentos uma vez que as enzimas oxidases têm como principal produto o peróxido de hidrogênio (SCHRECK; DÖRNENBURG; KNORR, 1996; MATTOS *et al.*, 2003). Os processos oxidativos avançados (POA), que se baseiam na utilização de radicais hidroxila ($\cdot\text{OH}$) para a oxidação de vários compostos poluentes, também fazem do uso do H_2O_2 um dos principais componentes do processo (NOGUEIRA; JARDIM, 1998).

Adicionalmente, a presença do H_2O_2 no meio ambiente está ligada diretamente ao volume de chuva, temperatura, intensidade de radiação solar, presença de espécies químicas SO_4^{2-} , NO_3^- e H^+ etc.

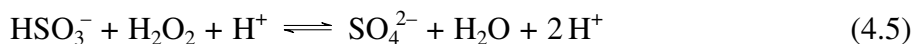
Price e colaboradores (PRICE; WORSFOLD; MANTOURA, 1992) identificaram uma relação direta entre a concentração de peróxido de hidrogênio e a profundidade de águas naturais como, água de mar superficial e profunda e água da chuva. Concluíram que a formação do H_2O_2 nestas águas está diretamente relacionada com a incidência de raios solares (DENG; ZUO, 1999; PRICE; WORSFOLD; MANTOURA, 1992).

VIONE *et al.* (2003) em seu trabalho de review destacam algumas das reações de formação de H_2O_2 na atmosfera:



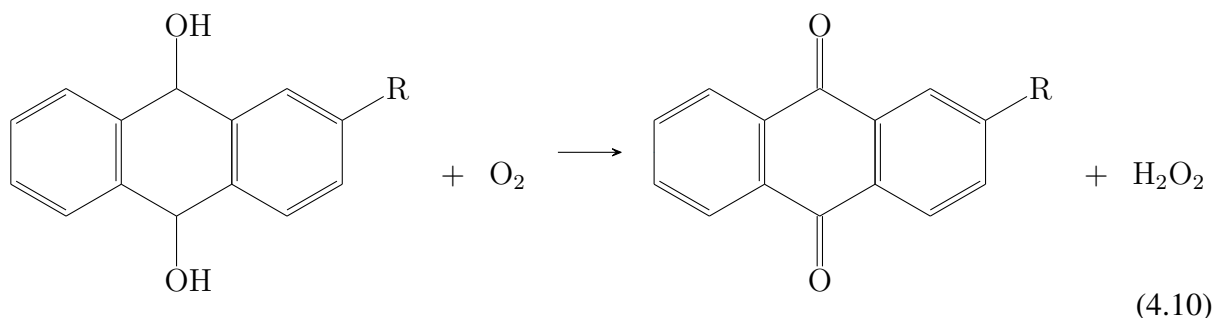
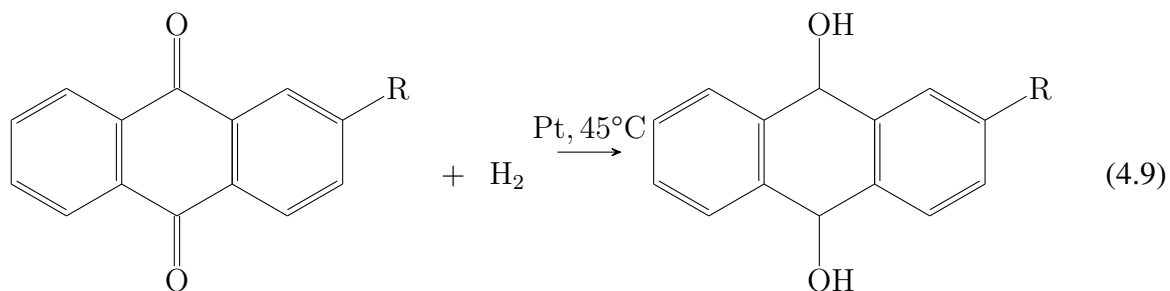


Ainda, o peróxido desempenha um importante papel na formação de chuva ácida convertendo os gases SO_2 e NO_x ($x=2,3$) em ácidos de acordo com as reações abaixo (MATTOS *et al.*, 2003)



O fato de encontrarmos maiores concentrações atmosféricas de H_2O_2 próximos a zonas industrializadas e em períodos de alta incidência de radiação solar corrobora as reações apresentadas acima (PEÑA *et al.*, 2001).

Industrialmente o peróxido de hidrogênio pode ser produzido via auto-oxidação da antraquinona (AO) (LI *et al.*, 2017) embora processos como a oxidação de álcoois primários e secundários (CHARLES, 1949) e processos eletroquímicos (FOLLER; BOMBARD, 1995) também sejam utilizados. As equações 4.9 e 4.10 representam o processo da AO (LI *et al.*, 2017).



O H_2O_2 é tão importante, assim, devido ao fato de ser um poderoso agente oxidante que pode, ainda, produzir $\cdot\text{OH}$, o oxidante mais poderoso depois do flúor. A tabela 4.1 apresenta a lista de alguns dos mais fortes agentes oxidantes conhecidos (MATTOS *et al.*, 2003).

Seu líquido é incolor, transparente e com odor característico. É completamente

Tabela 4.1: Comparação dos potenciais de redução de alguns dos mais fortes agentes oxidantes conhecidos

Agente Oxidante	Potencial de redução (volt)
Flúor	3,06
Radical hidróxido	2,80
Oxigênio atômico	2,42
Ozônio	2,08
Hipocloreto	1,36
Peróxido de hidrogênio	1,78
Dióxido de cloro	1,27
Oxigênio molecular	1,23

Fonte: BARRERA-DÍAZ *et al.* (2014)

miscível em água e é, normalmente, comercializado em diferentes concentrações. A taxa de decomposição do peróxido de hidrogênio aumenta 2,5 vezes a cada 10 °C de incremento de temperatura. Portanto, o armazenamento sobre refrigeração e ao abrigo da luz diminuem a taxa de decomposição do H₂O₂. Soluções com concentrações menores do que 8 % (m/v) apresentam baixa periculosidade e são encontradas em produtos diários como os apresentados na tabela 4.2. Soluções com concentração entre 8 e 27,5 % (m/v), de uso industrial, podem causar danos temporários quando expostas de forma contínua ao operador, em caso de incêndio a evolução de O₂, devido à decomposição térmica do H₂O₂, pode alimentar as chamas. Soluções com concentrações entre 27,5 e 52 % (m/v) podem causar danos aos tecidos cutâneos quando em contato e se tornam altamente instáveis em altas temperaturas. Soluções com concentrações entre 52 e 91 % apresentam elevada toxicidade, podendo causar a morte. São altamente corrosivas e podem sofrer decomposição explosiva em altas temperaturas. Soluções com concentrações maiores que 91 % são normalmente utilizadas em propulsores de foguetes por liberarem rapidamente O₂ em altas temperaturas (MATTOS *et al.*, 2003).

Assim, o desenvolvimento de sensores capazes de identificar e quantificar o peróxido de hidrogênio (H₂O₂) é de grande importância para as ciências ambientais e biológicas. O H₂O₂ está presente, em pequenas concentrações, na atmosfera, no ambiente marinho e também é amplamente utilizado na indústria para branqueamento, limpeza e desinfecção. Os resíduos dos processos citados são descartados no meio ambiente em grandes quantidades. Além disto, o peróxido de hidrogênio é produzido pela atividade de quase todas as enzimas oxidases, o que permite o estudo da atividade de diversas enzimas, quantificação de substratos, como glicose (WOLFBEIS *et al.*, 2002). Sensores capazes de medir a glicose, ou seus subprodutos, como o

Tabela 4.2: Concentração de peróxido de hidrogênio presente em alguns produtos comercialmente disponíveis.

Produto	Concentração % (m/v)
creme dental	0,5
detergentes para lentes de contato	2
detergentes para branqueamento	5
loções para tratamento de cabelos	7,5

peróxido de hidrogênio, ganham especial importância quando analisamos o caso da diabetes, que é a principal causa de mortalidade no mundo. O diabético precisa monitorar constantemente a concentração de glicose de seu sangue e, portanto, necessita de sensores de baixo custo, confiáveis e rápidos (WANG *et al.*, 2017a).

Outra aplicação, dentro da indústria de higiene, ocorre na fabricação de alguns enxaguantes bucais e pastas de dente. Nestas, o peróxido de hidrogênio é utilizado como branqueador. Embora os mecanismos pelos quais este processo ocorre não sejam completamente elucidados, acredita-se que a alta capacidade oxidante do H_2O_2 promova uma descoloração das substâncias adsorvidas à superfície do dente. O controle da concentração de H_2O_2 nestas amostras é de grande importância uma vez que é sabido que altas concentrações de H_2O_2 causam um comprometimento dos tecidos orgânicos da boca, como a quebra da cadeia peptídica dos aminoácidos ali presentes (KAWAMOTO; TSUJIMOTO, 2004; POLYDOROU *et al.*, 2018).

A Farmacopéia Brasileira recomenda que a análise do H_2O_2 seja realizada através de titulação redox (ANVISA, 2010). Titulações iodométricas, permanganométricas e com sulfato de cério são também bastante conhecidas e estudadas. Porém, o fato destes métodos serem destrutivos, utilizarem de soluções de alta periculosidade e possuírem elevado erro levou à pesquisa de melhores técnicas para a determinação do H_2O_2 (SOUZA, 2015).

Dentre as diversas técnicas existentes para determinação do H_2O_2 , como quimioluminescência (DIAZ; PEINADO; MINGUEZ, 1998; LEI *et al.*, 2003; CARMINE *et al.*, 1994; ROCHA *et al.*, 2005; SHENG *et al.*, 2017), fluorescência (ABBAS *et al.*, 2010; JAHANIAN; AKBARINEJAD; ALIZADEH, 2017), cromatografia (YAMAMOTO; AMES, 1987; PINKERNELL; EFFKEMANN; KARST, 1997; HONG *et al.*, 1998; TOYO'OKA; KASHIWAZAKI; KATO, 2003) e espectrofotometria (LOBNIK; ČAJLAKOVIĆ, 2001; TANNER; WONG, 1998; SUNIL; NARAYANA, 2008; HSU *et al.*, 2015), as técnicas eletroquímicas (BAI *et al.*, 2017; MOLLARASOULI *et al.*, 2017; ROSTAMI; AZIZI; GHASEMI, 2017; LI *et al.*, 2017; QI; ZHENG, 2016) se destacam por possuírem baixo limite de detecção, comparável às técnicas de cromatografia, e possuírem resposta quantificável com rapidez e simplicidade operacional. O controle do potencial aplicado durante a leitura das amostras permite, muitas vezes, a quantifica-

ção de diferentes compostos em uma única leitura sem a necessidade de tratamento adicional da amostra (LOURENÇÃO *et al.*, 2009).

A utilização das técnicas eletroquímicas para quantificação de espécies deve levar em conta importantes fatores como a faixa de potencial de trabalho, a condutividade elétrica do meio e do eletrodo de trabalho utilizado, a reprodutibilidade tanto de síntese do eletrodo de trabalho como da resposta do mesmo frente ao analito, custo de fabricação e toxicidade (MEDEIROS, 2011). As técnicas eletroanalíticas se destacam por possuírem alta sensibilidade, operação simples, baixo custo e possibilidade de detecção em tempo real.

Uma vez que a resposta do eletrodo é fortemente dependente das reações redox que ocorrem na superfície, ou na interface do eletrodo de trabalho, a natureza do mesmo é de crucial importância para determinar a qualidade e usabilidade do sensor (GALLI *et al.*, 2006).

A utilização de sensores eletroquímicos baseados em enzimas oferece sensores com alta sensibilidade e seletividade. Porém, a imobilização e estabilização das enzimas sobre os eletrodos é complexa; a atividade enzimática é afetada pela temperatura, pH, umidade, presença de elementos tóxicos, deterioração etc., o que leva à perda de resposta e baixa reprodutibilidade do sensor que as utilize (TOGHILL; COMPTON, 2010; CHEN *et al.*, 2014). Desta forma, a utilização de sensores inorgânicos, com alta área superficial, prometem melhorar a precisão dos sensores (XU *et al.*, 2013) pois espera-se um aumento da resposta catalítica do material. Materiais de escala nanométrica possuem propriedades únicas, de acordo com seu tamanho e forma. Esses possuem alta área superficial, o que proporciona uma melhora na atividade catalítica para redução do peróxido de hidrogênio (QI; ZHENG, 2016).

O número de publicações envolvendo sensores eletroquímicos livres de enzimas subiu drasticamente desde os anos 1990 (CHEN *et al.*, 2014). Dentre os vários sensores propostos, os de H_2O_2 normalmente apresentam a oxidação direta do analito sobre o eletrodo. Os estudos se concentram, então, na procura de materiais que sejam economicamente viáveis, que sejam facilmente obtidos, apresentem elevada estabilidade e baixa perda de resposta por envenenamento do eletrodo ao longo do tempo.

É sabido que metais nobres como Au, Pt e Pd são amplamente utilizados como sensores na determinação eletrocatalítica de H_2O_2 . Porém, o preço elevado e a baixa abundância desses metais levam à busca de compostos alternativos (ZHAO *et al.*, 2016).

Com o objetivo de produzir eletrodos sensíveis e reprodutíveis, mas, também, de baixo custo e que utilizem matéria prima abundante, é quem tem sido pesquisados metais, ligas e óxidos de metais para essa finalidade (CHEN *et al.*, 2014).

O óxido de cobre I (Cu_2O), um semicondutor do tipo p, tem sido um excelente candidato para ser utilizado como sensor por possuir alta atividade catalítica, estabilidade estrutural, baixo custo, baixa toxicidade e pode ser obtido com facilidade (WANG *et al.*, 2017a).

Li *et al.* (2011) desenvolveram um sensor eletroquímico livre de enzimas depositando Nafion impregnado de nanopartículas de Cu_2O sobre um eletrodo de carbono vítreo pelo método de *casting*; produzindo, como resultado, um sensor para H_2O_2 com sensibilidade

de $3,693 \mu\text{A L } \mu\text{mol}^{-1} \text{ cm}^{-2}$ e limite de detecção de $0,39 \mu\text{mol L}^{-1}$. O processo de deposição envolve duas etapas, de síntese das nanopartículas de Cu_2O pela agitação de solução de polivinilpirrolidona, N,N-dimetilformamida e acetato de cobre.

Li *et al.* (2017) construíram um sensor de H_2O_2 composto por óxido de grafeno reduzido (OGR)/Ag-Au/ Cu_2O . As leituras de voltametria cíclica mostraram uma boa atividade electrocatalítica para a redução do H_2O_2 que apresentou faixa linear compreendendo os valores de $0,05$ a $50,75 \text{ mmol.L}^{-1}$, sensibilidade de $0,14 \mu\text{A L mmol}^{-1} \text{ cm}^{-2}$ e limite de detecção de $0,1 \mu\text{mol L}^{-1}$.

Luo *et al.* (2014) reportam o desenvolvimento de um sensor para H_2O_2 com faixa linear abrangendo as concentrações de $0,4 \mu\text{mol L}^{-1}$ até $0,01 \text{ mol L}^{-1}$, sensibilidade de $870,4 \mu\text{A L mmol}^{-1} \text{ cm}^{-2}$ e limite de detecção de $0,2 \mu\text{mol L}^{-1}$. O eletrodo utilizado no sensor foi produzido através da técnica de eletrodeposição de Cu recoberto de Cu_2O sobre eletrodo de carbono vítreo. A deposição é realizada utilizando uma solução contendo cloreto de cobre, ácido láctico e dodecilsulfato de sódio.

Chirizzi *et al.* (2016) relatam a produção de um sensor de peróxido de hidrogênio composto por $\text{CuO@Cu}_2\text{O-NF/PVA/CV}$ envolvendo 3 etapas distintas. O sensor produzido apresentou faixa linear de 1 - $3000 \mu\text{mol L}^{-1}$, com sensibilidade de $2,793 \mu\text{A L mmol}^{-1} \text{ cm}^{-2}$ e limite de detecção de $0,35 \mu\text{mol L}^{-1}$.

Qi e Zheng (2016) produziram Ag/ Cu_2O por um complexo processo químico que então foi depositado por *casting* sobre um eletrodo de carbono vítreo para formar um sensor de peróxido de hidrogênio com sensibilidade de $88,9 \mu\text{A L mmol}^{-1} \text{ cm}^{-2}$, limite de detecção de $0,7 \mu\text{mol L}^{-1}$ e faixa linear compreendendo as concentrações entre $2 \mu\text{mol L}^{-1}$ e 13 mmol L^{-1} .

Jiang *et al.* (2014) relatam um sensor de H_2O_2 com abrangência linear de $5 \mu\text{mol L}^{-1}$ a $3,57 \text{ mmol L}^{-1}$, sensibilidade de $26,67 \mu\text{A L mmol}^{-1} \text{ cm}^{-2}$ e limite de detecção de $0,8 \mu\text{mol L}^{-1}$ composto por $\text{Cu}_2\text{O/N-grafeno/Nafion/CV}$.

Chen *et al.* (2015) produziram com sucesso um nanocompósito de Au/ Cu_2O através de uma reação redox de único passo e em temperatura ambiente. A produção das nanopartículas de Cu_2O , porém, se deu a 55°C com tempo gasto de $3,5 \text{ h}$. O tempo total de síntese do nanocompósito é de cerca de 4 h . O nanocompósito foi então depositado sobre eletrodo de carbono vítreo com auxílio de uma solução etanólica de Nafion dando resultado a um sensor de H_2O_2 com sensibilidade de $292,89 \text{ mA L mmol}^{-1} \text{ cm}^{-2}$ e limite de detecção de $1,05 \mu\text{mol L}^{-1}$ para uma concentração que abrangeu as concentrações de H_2O_2 de $25 \mu\text{mol L}^{-1}$ a $11,2 \text{ mmol L}^{-1}$.

Zhang *et al.* (2009) desenvolveram um método para obtenção de microcubos porosos de Cu_2O que foram preparados por rota ultrassônica e posteriormente depositados sobre eletrodo de carbono vítreo com auxílio de uma solução contendo Nafion dando origem ao eletrodo $\text{Cu}_2\text{O MCP/Nafion/CV}$ que foi utilizado como sensor de peróxido de hidrogênio cujos dados de sensibilidade, limite de detecção e faixa linear são iguais a $50,6 \mu\text{A L mmol}^{-1} \text{ cm}^{-2}$, $1,5 \mu\text{mol L}^{-1}$ e $5 \mu\text{mol L}^{-1} - 1,5 \text{ mmol L}^{-1}$, respectivamente.

Xu *et al.* (2013) estudaram três abordagens para a deposição de Cu_2O -OCR. A abordagem utilizando a técnica de adsorção física apresentou o melhor resultado para a redução catalítica do peróxido de hidrogênio. O eletrodo desenvolvido respondeu linearmente para as concentrações de 0,03 a 12,8 mmol L^{-1} , sensibilidade de 20,7 $\mu\text{A L mmol}^{-1} \text{cm}^{-2}$ e limite de detecção 21,7 $\mu\text{mol L}^{-1}$.

Li *et al.* (2015) desenvolveram um electrocatalizador para as reações redox do peróxido de hidrogênio baseados em um filme nanoestruturado de pontos quânticos de carbono(PQC)/ Cu_2O octaédrico. O filme proposto apresentou uma resposta linear para a faixa de concentração de 5 $\mu\text{mol L}^{-1}$ a 5,3 mmol L^{-1} , com sensibilidade de 298 $\mu\text{A L mmol}^{-1} \text{cm}^{-2}$ e limite de detecção de 2,8 $\mu\text{mol L}^{-1}$.

Wen, Long e Tang (2017) produziram um eletrodo composto por Cu_2O em formato de flocos e nanotubos de TiO_2 para utilizarem como sensor de H_2O_2 . O eletrodo proposto apresentou boa resposta electrocatalítica para a redução do peróxido. A curva analítica apresentou linearidade entre as concentrações de 0,5 a 8 mmol L^{-1} , sensibilidade de 412,11 $\mu\text{A L mmol}^{-1} \text{cm}^{-2}$ e limite de detecção de 90,5 $\mu\text{mol L}^{-1}$.

Este capítulo apresenta o estudo da obtenção do Cu_2O sobre ITO por uma síntese simples, utilizando eletrodeposição e sem adição de elementos de alto custo (i.e. Ag, Au, grafeno etc.), de um único passo, formando um filme fino, com espessura que pode ser controlado de acordo com o tempo de eletrodeposição. O eletrodo sintetizado foi utilizado como sensor de H_2O_2 apresentados resultados comparáveis à outras técnicas de maior complexidade e custo. Para a eletrodeposição, este trabalho apresenta uma técnica de eletrodeposição pulsada nunca antes utilizada como eletrodo de trabalho em sensores para determinação da concentração de peróxido de hidrogênio, em amostras sintetizadas ou reais.

4.2 Materiais e Métodos

4.2.1 Reagentes

Todos os reagentes utilizados são de grau analítico e foram utilizados sem purificação prévia, ou seja, como recebidos. Todas as soluções utilizaram água ultrapura, purificadas com o equipamento Milli-Q (Millipore®Plus) com resistividade maior que 18,20 $\text{M}\Omega \text{cm}$, em sua preparação.

A Tabela 4.3 apresenta a marca e pureza dos reagentes utilizados neste capítulo.

Em todos os estudos electroquímicos foram utilizados, como electrólito suporte, soluções aquosas de 0,1 mol L^{-1} KOH. A pureza do H_2O_2 utilizado neste trabalho foi avaliada pelo método da titulação permanganométrica em meio fortemente ácido.

Tabela 4.3: Reagentes utilizados neste capítulo, purezas e marcas.

Reagente	Pureza	Marca
H ₂ O ₂	min 29,0 %	Synth
C ₃ H ₆ O ₃	min 84,5 %	Anidrol
C ₂ Na ₂ O ₄	99,5 %	Vetec
CuSO ₄ · 5 H ₂ O	98,0–102,0 %	Synth
KOH	min 85,0 %	Fmaia
KCl	99,0–100,5 %	Fmaia
H ₂ SO ₄	95,0–98,0 %	Fmaia
K ₄ Fe(CN) ₆ · 3 H ₂ O	min 99 %	Carlo Erba
NaOH	min 98,0 %	Sigma

4.2.2 Instrumentação

Os estudos eletroquímicos foram realizados com a utilização de um potenciostato/galvanostato Autolab-128N cujos testes foram feitos em uma cela eletroquímica (com volume de reagente igual a 5 mL) contendo 3 eletrodos. O eletrodo de referência utilizado foi de Ag/AgCl, 3,0 mol L⁻¹ KCl; o contraeletrodo foi um fio de Pt com área ativa maior que a do eletrodo de trabalho; para o eletrodo de trabalho foi utilizado filme de óxido de cobre (I).

As medidas de difração de raios X foram realizadas em difratômetro fabricado pela PANalytical, modelo X'Pert PRO MPD com radiação de CuK α e a técnica de difração de raios X com ângulo rasante. A tensão e corrente aplicados foram, respectivamente, de 40 kV e 30 mA. O ângulo de incidência da fonte de raios X foi igual a 6° e a amplitude de leitura (2 Θ) abrangeu os ângulos de 20° até 80°, com passo angular de 0,04° e tempo de integração de 5 s.

A determinação da energia de lacuna (*band gap*, E_g) dos filmes eletrodepositados foi calculada a partir de dados obtidos pelo espectrômetro de refletância UV-Vis Shimadzu UV-3101 PC.

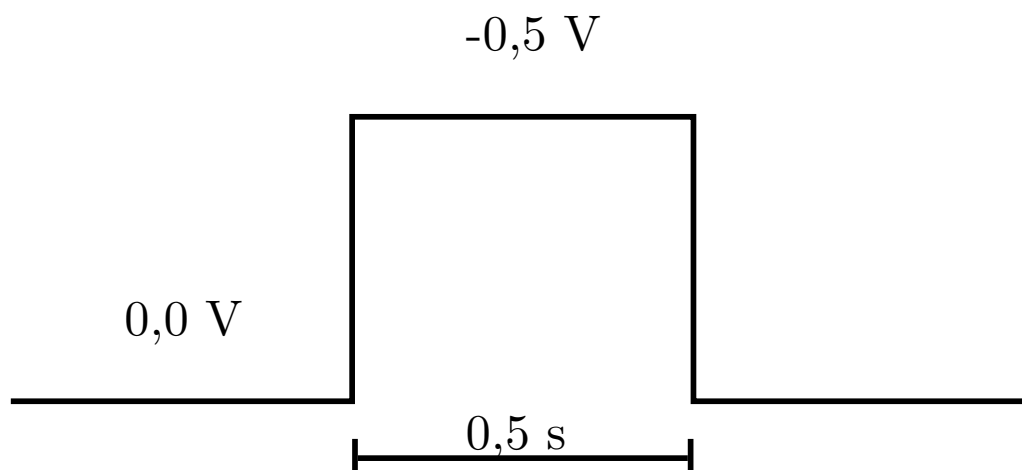
Os espectros de FT-IR das amostras foram realizados abrangendo a região do infravermelho médio, 50 a 300 cm⁻¹, utilizando um espectrofotômetro FT-IR da Bruker modelo Vertex 70. A resolução de 8 cm⁻¹ e 16 varreduras foram utilizados para a aquisição dos dados.

Os cálculos matemáticos e a geração de figuras dos espectros de difração de raios X, espectros de refletância difusa e experimentos eletroquímicos foram gerados por programa escrito em Python 3.6 apresentados no Apêndice A.2.

4.2.3 Preparação do eletrodo de trabalho

Todos os filmes foram depositados sobre lâmina de vidro recoberta com filme de óxido de estanho dopado com índio (ITO). Em etapa prévia à deposição a lâmina de ITO foi limpa e hidrofílica seguindo os procedimentos reportados na literatura (HEDGES; RICHARDSON; RUSSELL, 2004). A eletrodeposição foi realizada com os eletrodos imersos em solução aquosa de ácido láctico 3 mol L^{-1} e sulfato de cobre $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ com pH ajustado para 10 com NaOH 4 mol L^{-1} . A temperatura durante a etapa de eletrodeposição foi mantida em 60°C . Para este procedimento, pulsos de potencial de onda-quadrada foram aplicados utilizando os potências de $0,0 \text{ V}$ e $-0,5 \text{ V}$ com frequência de 1 Hz por 120 s . Depois da etapa de eletrodeposição os filmes foram lavados com água ultra pura e deixados para secagem ao ar por 24 h . A Figura 4.1 traz a representação de 1 ciclo e meio de eletrodeposição, com cada ciclo levando 1 segundo para ser completado.

Figura 4.1: Representação de 1 ciclo de eletrodeposição com pulsos de potências de meio segundo em $-0,5 \text{ V}$ e meio segundo em $0,0 \text{ V}$.



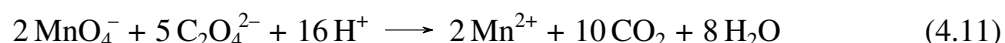
4.2.4 Procedimento analítico

Todos os procedimentos eletroanalíticos foram executados em temperatura ambiente (20 ± 2) $^\circ\text{C}$. A utilização dos filmes de Cu_2O como sensor eletroquímico para H_2O_2 foi realizada através da construção de sucessivas medidas de voltametria de onda quadrada (VOQ), que posteriormente foram utilizadas para construção de uma curva analítica, relacionando a concentração de H_2O_2 e a resposta amperométrica do eletrodo. Os parâmetros utilizados durante a VOQ foram otimizados visando uma melhor definição dos picos observados. Por fim, a curva analítica foi construída pela adição de pequenas quantidades de H_2O_2 ao eletrólito suporte. O limite de detecção (LDD) foi determinado como igual a três vezes a média do desvio padrão de 10 leituras da solução contendo apenas eletrólito suporte como apresentado em literatura específica (GUIDELINE, 2005). De maneira similar, o limite de quantificação (LDQ) foi calculado como o

valor igual a 10 vezes a média do desvio padrão de 10 leituras da solução contendo apenas o eletrólito suporte. A repetibilidade do filme proposto foi avaliada calculando-se o desvio padrão relativo (DPR) das respostas amperométricas para duas concentrações de H_2O_2 tanto intradia ($n=10$) como interdía ($n=5$).

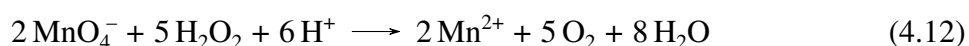
4.2.5 Padronização do KMnO_4

A padronização da solução estoque de permanganato de potássio foi realizada utilizando o padrão primário oxalato de sódio ($\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$). Para o referido procedimento 1,7327 g de $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ foram diluídos em um balão volumétrico de 50 mL. Desta solução 5 mL foram adicionados a 20 mL de solução de H_2SO_4 2 mol L^{-1} e titulados com 2,1 mL de solução de permanganato de potássio previamente preparada. Durante a titulação foi necessário o uso de um agitador magnético e chapa aquecedora, para agitar e aquecer a solução a, aproximadamente, 40°C , para acelerar a cinética da reação química. A Equação 4.11 apresenta a relação estequiométrica dos reagentes utilizados. Como resultado, a solução estoque apresentou uma concentração igual a $0,2450 \text{ mol L}^{-1}$. A titulação foi realizada em triplicata.



4.2.6 Determinação da pureza da solução estoque de H_2O_2

Para a determinação da pureza real da solução estoque de H_2O_2 foi utilizada a técnica de permanganometria. A solução de permanganato de potássio previamente padronizada foi utilizada como titulante. Da solução estoque de H_2O_2 foram pesados 5,9267 g e diluídos em balão volumétrico de 100 mL. Desta solução foram retirados 5 mL e adicionados a 20 mL de solução de H_2SO_4 2 mol L^{-1} , a solução resultante foi utilizada na titulação. Nesta titulação também fez-se necessário a utilização do agitador magnético e chapa aquecedora, como na etapa anterior, para acelerar a cinética das reações. A Equação 4.12 apresenta a relação estequiométrica para as reações envolvida neste processo de titulação. A titulação foi realizada em triplicata, onde todas as repetições apresentaram o mesmo resultado. Como resultado, a solução estoque de peróxido de hidrogênio apresenta pureza de 34,45 %.



4.2.7 Método de referência

A titulação permanganométrica do peróxido de hidrogênio foi utilizada de forma a validar o método proposto para determinação da concentração de peróxido de hidrogênio. Para tal, uma solução de $0,25 \text{ mol L}^{-1}$ de KMnO_4 foi padronizada com o padrão primário

$\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ em meio fortemente ácido (2 mol L^{-1} de H_2SO_4). Como a cinética da reação é relativamente lenta, a titulação foi realizada com auxílio de um agitador magnético com chapa aquecedora a fim de aumentar a velocidade da reação e facilitar a observação do ponto de virada.

A titulação da amostra real foi realizada, então, com o permanganato de potássio padronizado em meio fortemente ácido (2 mol L^{-1} de H_2SO_4). Neste procedimento também foi necessária a utilização de chapa aquecedora com agitador magnético, devido as mesmas razões explicadas anteriormente. Todas as medidas de titulometria foram realizadas em triplicata e as respostas apresentadas neste trabalho representam o valor médio de cada determinação.

4.3 Resultados e Discussões

4.3.1 Eletrodeposição do óxido cuproso

O processo de eletrodeposição do Cu_2O em meio alcalino é representado pelas equações químicas abaixo (YAN *et al.*, 2013). O filme obtido apresenta coloração amarelada translúcida, tornando-se opaco e laranja quando eletrodepositado por um período maior de tempo. A Figura 4.2 apresenta uma fotografia do filme eletrodepositado (preparado como descrito em 4.2.3).

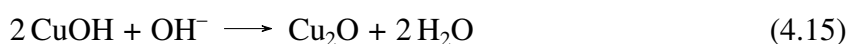
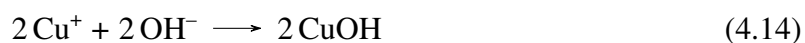
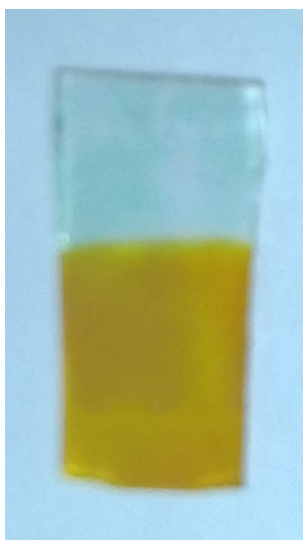


Figura 4.2: Fotografia do filme de ITO modificado com Cu_2O . Preparado como descrito em 4.2.3



4.3.2 Caracterização do Cu_2O

Para avaliar a pureza do filme e orientação dos cristalitos formados durante a eletrodeposição do Cu_2O foi realizada a difração de raios X de ângulo rasante sobre o filme eletrodepositado. A Figura 4.3 apresenta o difratograma obtido, onde é possível observar que existe orientação preferencial do filme eletrodepositado em relação ao plano (200), observado pela ausência de pico cristalográfico em $42,42^\circ$ (cartão 01-077-0199 em JCPDS). O que leva a crer que o crescimento dos cristalinos ocorrem na direção [200], paralela a superfície na lâmina de ITO. Com base na definição dos picos é possível afirmar que não só o filme formado possui elevada pureza. Os outros planos de difração observados estão apresentados na Tabela 4.4.

Figura 4.3: Padrão de difração de raios-X para nanocristais de Cu_2O .

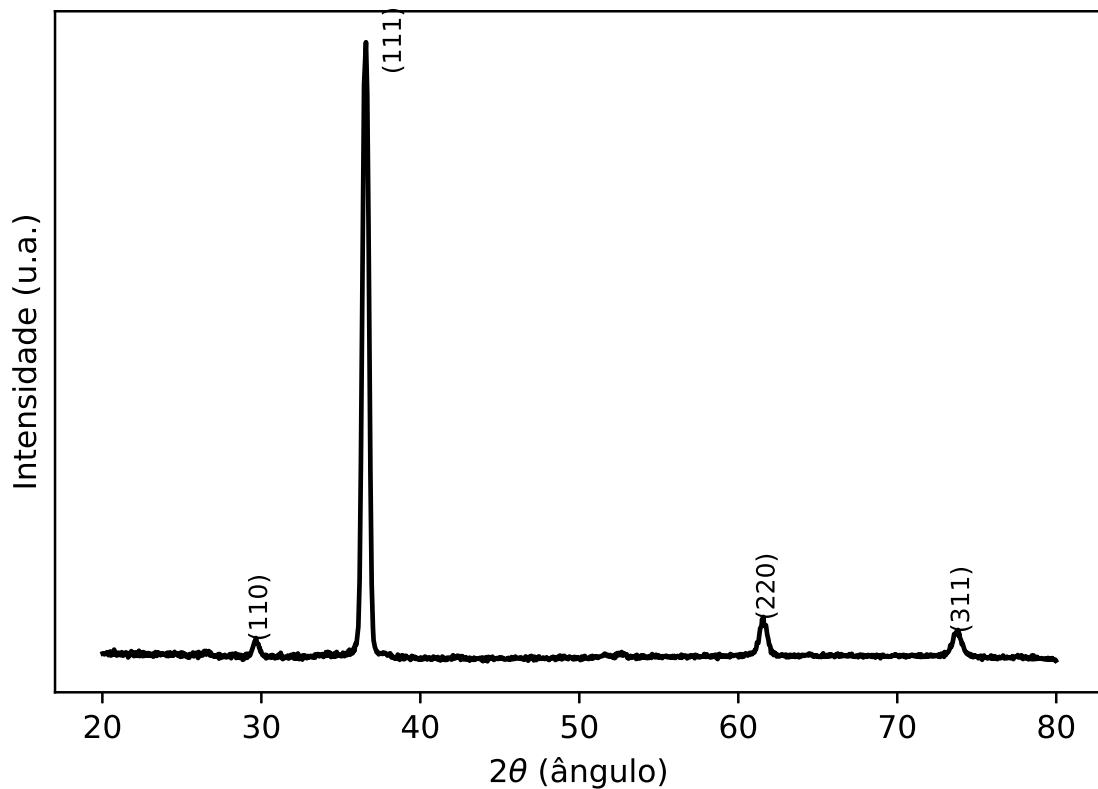


Tabela 4.4: Planos de refração observados por difratometria de raios-x para o filme eletrodepositado de óxido cuproso.

Plano	Ângulo (2θ)
(110)	29,66
(111)	36,58
(220)	61,58
(311)	73,82

De acordo com JCPDS (carta número 01-077-0199) todos os picos correspondem às faces cúbica referentes ao grupo espacial número 224 com volume de cela igual a $77,2 \times 10^6$ pm. O tamanho médio dos cristalitos foi calculado utilizando a equação de Scherrer (Equação 4.16) e é igual a 24,5 nm, utilizando um fator de forma igual a 0,9, correspondente à partículas cúbicas (SANTOS *et al.*, 2011).

$$D_{hkl} = \frac{k\lambda}{(\beta - \beta_{inst})\cos\theta} \quad (4.16)$$

onde, D é o tamanho médio dos cristalitos, k o fator de forma, λ o comprimento de onda do raio-s, β largura do pico à meia altura, β_{inst} o espalhamento da radiação eletromagnética causado pelo maquinário ($0,135^\circ$) e θ o ângulo do pico de maior intensidade.

As energias de superfície dos nanocristais de Cu_2O são diferentes dependendo da face exposta e seguem a ordem (100)<(111)<(110) na qual a última é mais positivamente carregada e, portanto, possui melhores propriedades catalíticas (SHANG; GUO, 2015). A Figura 4.4 apresenta uma ilustração da cela cristalográfica para o Cu_2O . O óxido cuproso apresentado possui estrutura cristalina cúbica de corpo centrada, com os oxigênios nos vértices do cubo e os cátions de cobre ocupando sítios lineares, entre dois átomos de oxigênio. Esta mesma estrutura também pode ser representada com os átomos de cobre ocupando os vértices do cubo e os ânions de oxigênio ocupando os sítios tetraédricos formados, dando origem a uma estrutura cristalina cúbica de face centrada (KORZHAVYI; JOHANSSON, 2011).

Os espectros de FT-IR (Figura 4.5), abrangendo a faixa de números de onda entre 50 e 300 cm^{-1} , foram realizados sobre uma amostra de Cu_2O eletrodepositada segundo a metodologia discutida; porém, com tempo de duração de 30 min. O maior tempo de eletrodeposição deu origem à um filme de maior espessura, o que facilita o processo de medida desta técnica. É possível observar que existe uma banda de absorção em 147 cm^{-1} característica do Cu_2O em conformidade com os resultados previamente apresentados em literatura específica (MCDEVITT; DAVIDSON, 1965).

Figura 4.4: Representação de uma cela unitária do Cu_2O eletrodepositado, onde os átomos de oxigênio estão na coloração verde e os de cobre, marrom (GOLDEN *et al.*, 1996).

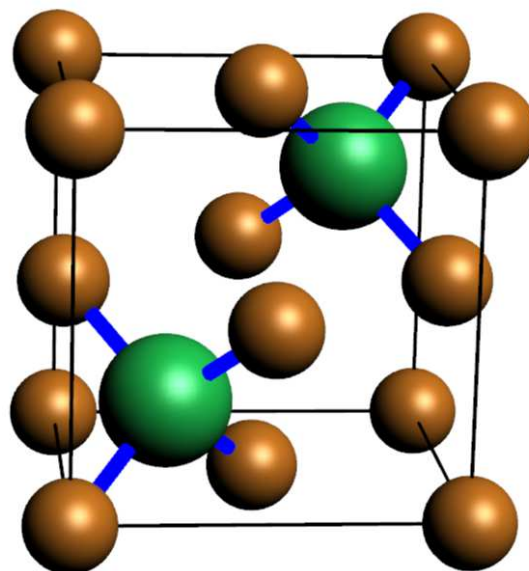
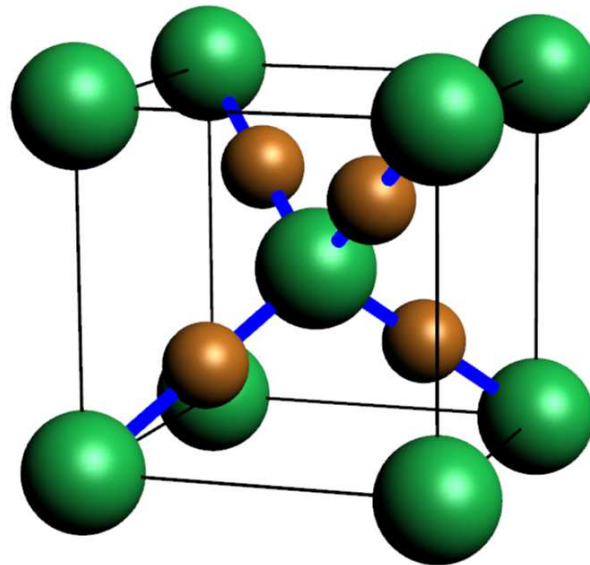


Figura 4.5: Espectro de FT-IR para uma região de 50 a 300 cm^{-1} obtidos utilizando filme de Cu_2O eletrodepositado por 30 min

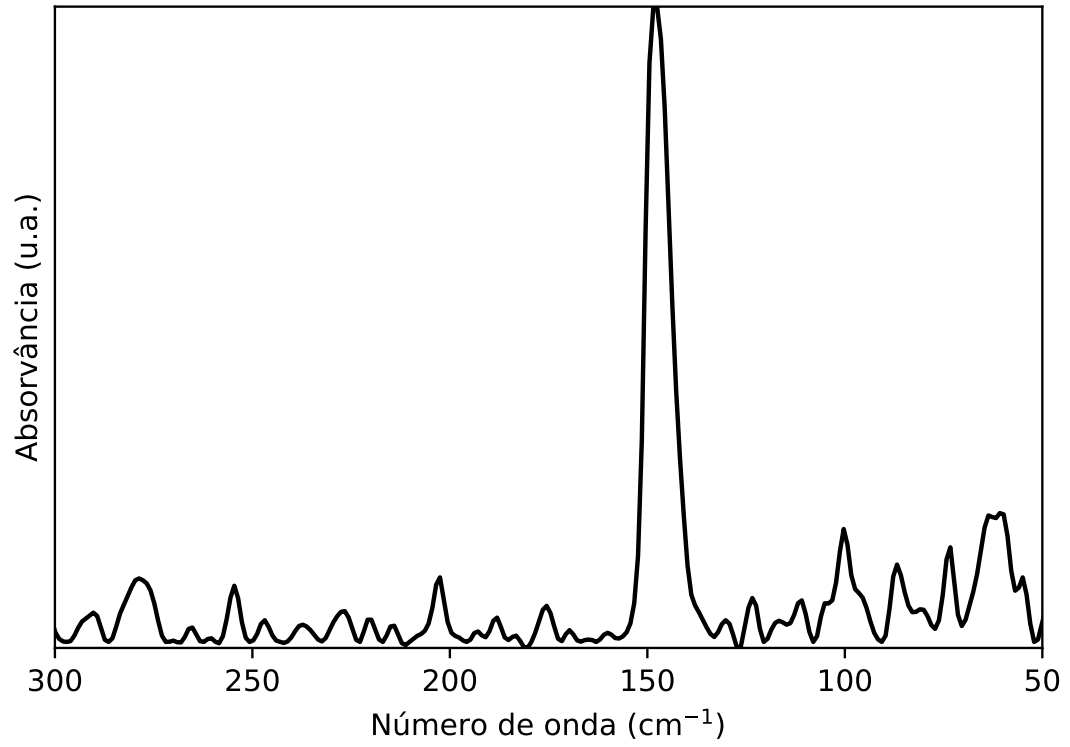
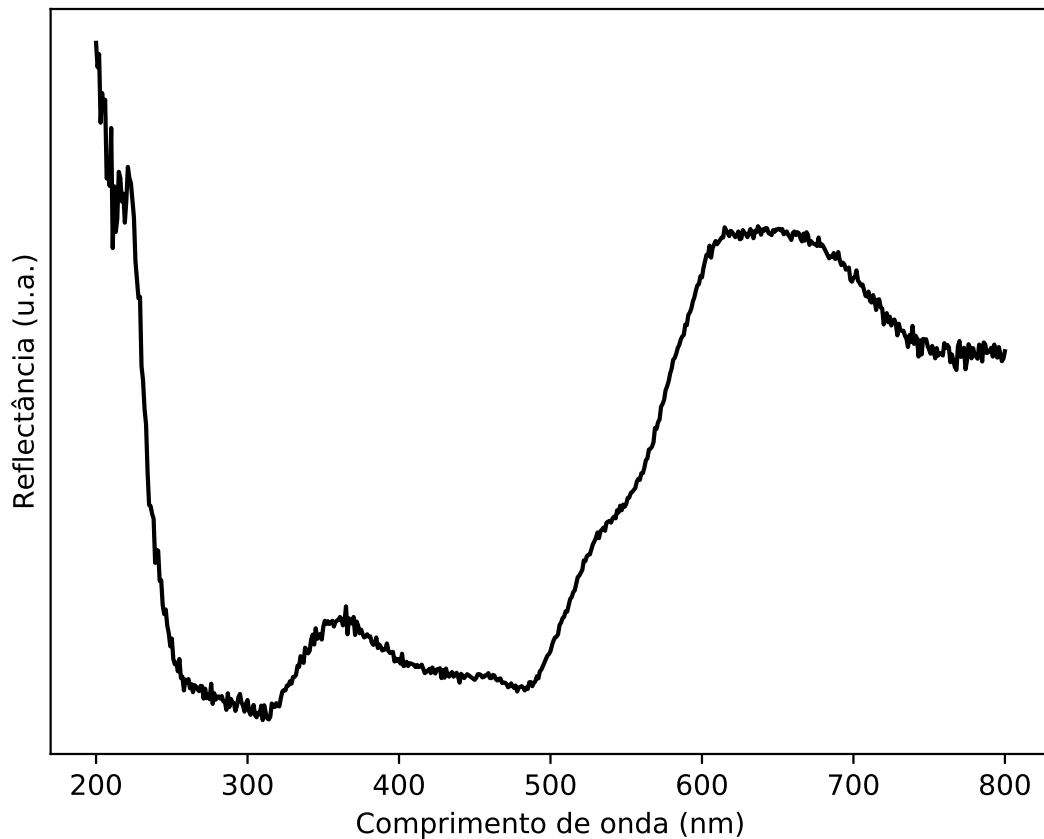


Figura 4.6: Espectrograma de reflectância difusa para o filme de oxido cuproso.



A Figura 4.6 apresenta o espectro de refletância difusa adquirido para o filme de Cu_2O . O espectro compreende desde 200 nm até 800 nm. Através dos dados de refletância difusa e do método proposto por Wood e Tauc (Equação 4.17) foi possível plotar o gráfico de Tauc, que associa a energia dos fótons absorvidos com os valores das energias de *band gap* (Figura 4.8).

$$\alpha \hbar\nu = A(\hbar\nu - E_g)^n \quad (4.17)$$

onde, A é uma constante, $\hbar\nu$ é a energia do fóton, α o valor da absorção e E_g o *band gap* permitido e n uma constante associada ao tipo de transição eletrônica. Na Tabela 4.5 é apresentado os valores de n para diferentes tipos de transições.

Tabela 4.5: Diferentes valores para n de acordo com o tipo de transição eletrônica.

Tipo de transição	Valor de n
Transições diretas permitidas	0,5
Transições diretas proibidas	1,5
Transições indiretas permitidas	2
Transições indiretas proibidas	3

Fonte: Viezbicke *et al.* (2015).

O valor de $n=0,5$ utilizado nos cálculos corresponde às transições diretas permitidas (MATHEW; MATHEWS; SEBASTIAN, 2001). Para utilização dos valores de refletância e da Equação 4.17 foi necessária a conversão do valor de $R\%$ para o de absorção. Para tal, a equação de Kubelka-Munk (4.18) foi utilizada.

$$F(R_{\infty}) = \frac{K}{S} = \frac{(1 - R_{\infty})^2}{2R_{\infty}} \quad (4.18)$$

onde, K é a absorção, S o espalhamento e R_{∞} o valor da refletância para uma espessura suficiente que torne o valor da refletância inalterado no caso de aumento da espessura do filme (HECHT, 1976).

A Figura 4.7 apresenta a conversão de $R(\%)$ para $F(R_{\infty})$ que apresenta uma faixa de absorção de radiação eletromagnética compreendendo os comprimentos de onda de 250 a 500 nm, deixando visível ao observador uma coloração amarela translúcida para um filme eletrodepositado por 120 s e, alaranjada e opaca para um filme mais espesso, eletrodepositado por 30 min.

O valor encontrado de *band gap* para o filme estudado utilizando a Equação 4.17 é igual a 2,32 eV, valor condizente com o apresentado na literatura para o Cu_2O (WANG *et al.*, 2014). A transição correspondente ao bandgap observado é, provavelmente, devido a transferência de um dos elétrons 3d para o orbital 4s, vazio, uma vez que este metal termina sua distribuição eletrônica com a 3 camada completa ($3d^{10}$).

Figura 4.7: Plotagem de Kubelka-Munk para espectrometria de refletância difusa obtida para o filme de óxido cuproso.

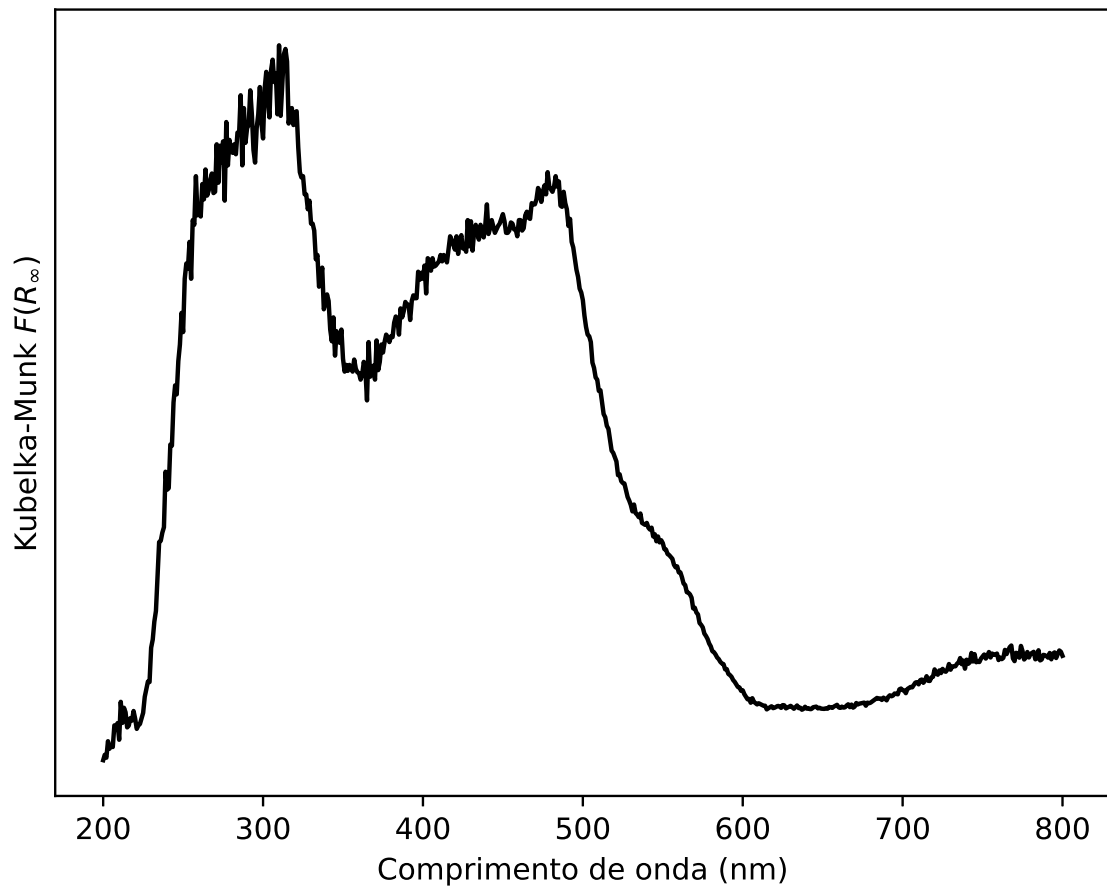
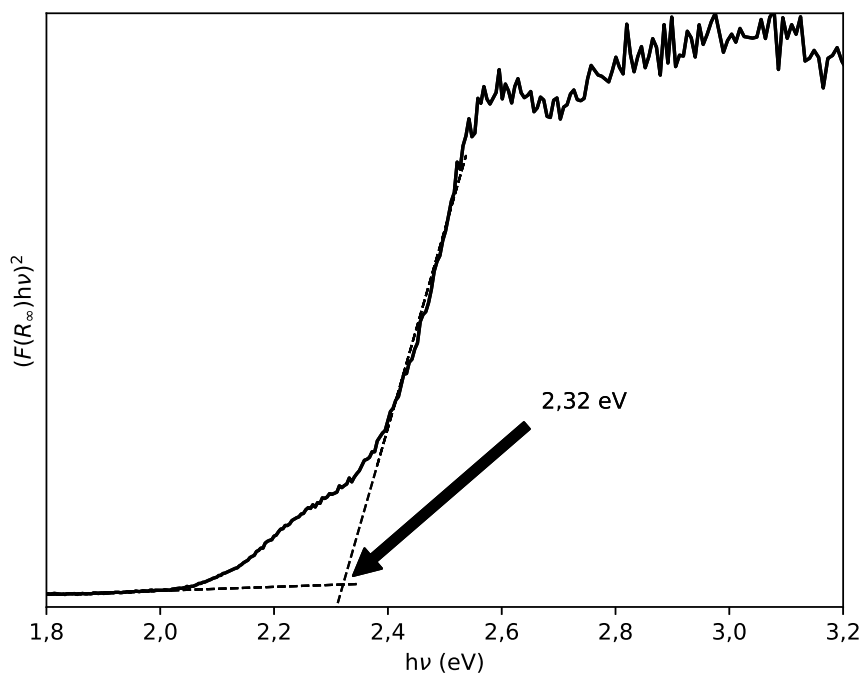
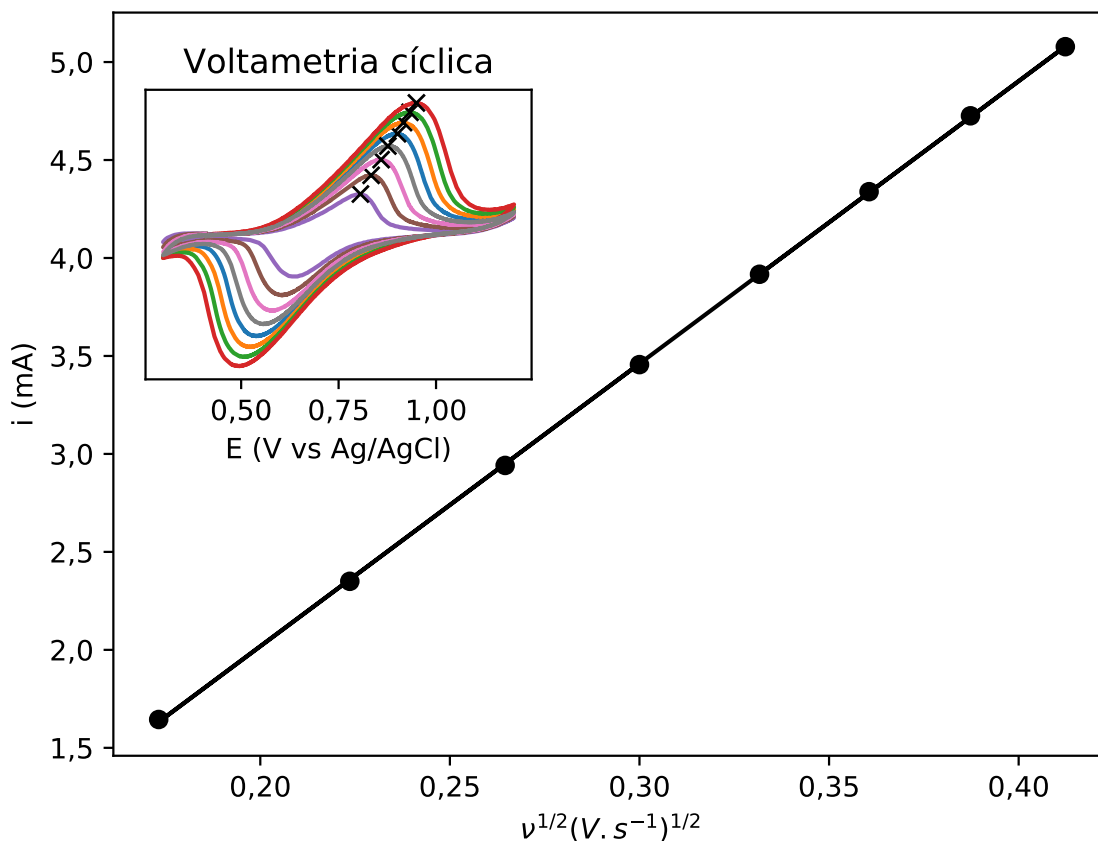


Figura 4.8: Plotagem de Tauc para o filme fino de Cu_2O .



O estudo dos voltamogramas obtidos em diferentes velocidades de varredura (Figura 4.9, *inset*) para a reação redox do ferricianeto de potássio, utilizando o eletrodo de Cu_2O , permitiram observar que a velocidade de transferência de massa é próxima da cinética de transferência eletrônica, caracterizando um sistema quasi-reversível. Característico de um sistema quasi-reversível é possível observar um deslocamento dos picos redox a medida que a velocidade de varredura é alterada, juntamente com um aumento da corrente de pico.

Figura 4.9: Efeito da velocidade de varredura na voltametria cíclica realizada em solução de ferrocianeto de potássio 5 mmol L^{-1} e $\text{KOH } 0,5 \text{ mol L}^{-1}$ utilizando o eletrodo de Cu_2O como eletrodo de trabalho. Com velocidades de varredura de 30, 50, 70, 90, 110, 130, 150 e 170 mV/s . Resultado numa equação de reta com $y = 14,42x - 0,87$ e erro quadrático obtido para a curva apresentada foi de 0,9978.



Utilizando a equação de Randles-Sevick (4.19) (GOSSER, 1993; BROWN-SON; BANKS, 2014) é possível calcular a área eletroativa do eletrodo de trabalho através da relação entre a raiz quadrada da velocidade de varredura e a corrente de pico observada, em sistemas quasireversíveis.

$$i_p = 2,686 \times 10^5 n^{3/2} C D^{1/2} v^{1/2} A \quad (4.19)$$

onde, i_p é a corrente de pico (ampere); n , o número de elétrons envolvidos na reação redox; A , a área eletroativa do eletrodo (cm^2); D , o coeficiente de difusão ($\text{cm}^2 \text{ s}^{-1}$); C , a concentração das espécies (mol cm^{-3}); v , a velocidade de varredura (V s^{-1}). A Tabela 4.6 apresenta os parâmetros utilizados para o cálculo a área eletroativa. Como resultado, encontrou-se área eletroativa igual a $4,25 \text{ cm}^2$ que é muito maior que a área geométrica do eletrodo (1 cm^2), indicando a presença de rugosidades sobre a superfície do filme estudado.

Tabela 4.6: Valores utilizados para o cálculo da área eletroativa através da Equação 4.19.

Variável	Valor	Unidade
n	1	u.a.
D	$6,39 \times 10^{-6}$	$\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$
C	5×10^{-6}	mol cm^{-3}

Uma espectroscopia de impedância (Figura 4.10) também foi realizada com o filme de Cu_2O imerso em solução de KCL $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e $5 \text{ mmol L}^{-1} \text{ K}_4[\text{FeCN}_6]$, utilizando uma amplitude de 10 mV abrangendo as frequências de $10^6 - 0,01 \text{ Hz}$, a fim de obter mais informações a respeito do processo de transporte eletrônico que ocorre no semiconductor.

De acordo com os dados espectroscópicos, a resistência da solução eletrolítica é igual a $27,50 \Omega$, e é obtida observando-se a região do espectro que possui as maiores frequências; A região das frequências intermediárias está diretamente ligada aos processos de transferência de carga e, na figura estudada, corresponde a região que apresenta os dois semicírculos. A presença destes dois semicírculos está ligada à interface entre o filme de ITO e o de Cu_2O , semicírculo menor, e da interface entre a solução e o filme de Cu_2O , semicírculo maior, o que indica que a transferência eletrônica entre os filmes de óxido cuproso e óxido de estanho dopado com índio não ocorre diretamente. A resistência de transferência de carga, diâmetro do semicírculo, presente entre os dois filmes, i.e. ITO e Cu_2O , é igual a $6,83 \Omega$, enquanto que para a interface, solução/filme de Cu_2O , é igual a $61,44 \Omega$. Finalmente, a região de baixas frequências está relacionada com o processo difusional dos produtos da reação redox indo para o seio da solução e os reagentes rumando em direção à interface.

O perfil voltamétrico do filme recém depositado abrangendo os potenciais de $-0,8$ a 1 V , apresentado na Figura 4.11, apresenta um pico de redução de redução em $-0,59 \text{ V}$ e um pico de oxidação em 0 V .

Quando diminuída a faixa de potenciais para $-0,1$ a $0,4 \text{ V}$ observa-se a ausência de picos redox, o que indica que a totalidade do filme permanece na forma de Cu_2O durante todo o ciclo voltamétrico. De forma comparativa, nesta mesma faixa de potenciais, também foi realizada a voltametria cíclica em solução de peróxido de hidrogênio 1 mmol L^{-1} e o eletrólito suporte ($\text{KOH } 0,1 \text{ mol L}^{-1}$). Os voltamogramas estão apresentados na Figura 4.12 onde não é possível observar, para esta faixa de potenciais, nenhuma reação redox sobre a superfície do filme de Cu_2O para a solução contendo apenas o eletrólito suporte (KOH). Para a solução contendo H_2O_2 é possível observar um aumento da resposta amperométrica a partir de $0,05 \text{ V}$ indicando a existência de uma reação de oxidação do H_2O_2 sobre a superfície do eletrodo de Cu_2O .

Figura 4.10: Espectro de impedância para o filme de Cu_2O . Frequências de $10^6 - 0,01$ Hz com 10 mV de amplitude, utilizando solução de KCL $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e 5 mmol L^{-1} $\text{K}_4[\text{FeCN}_6]$. Onde W a impedância de Warburg e CPE um elemento de fase constante.

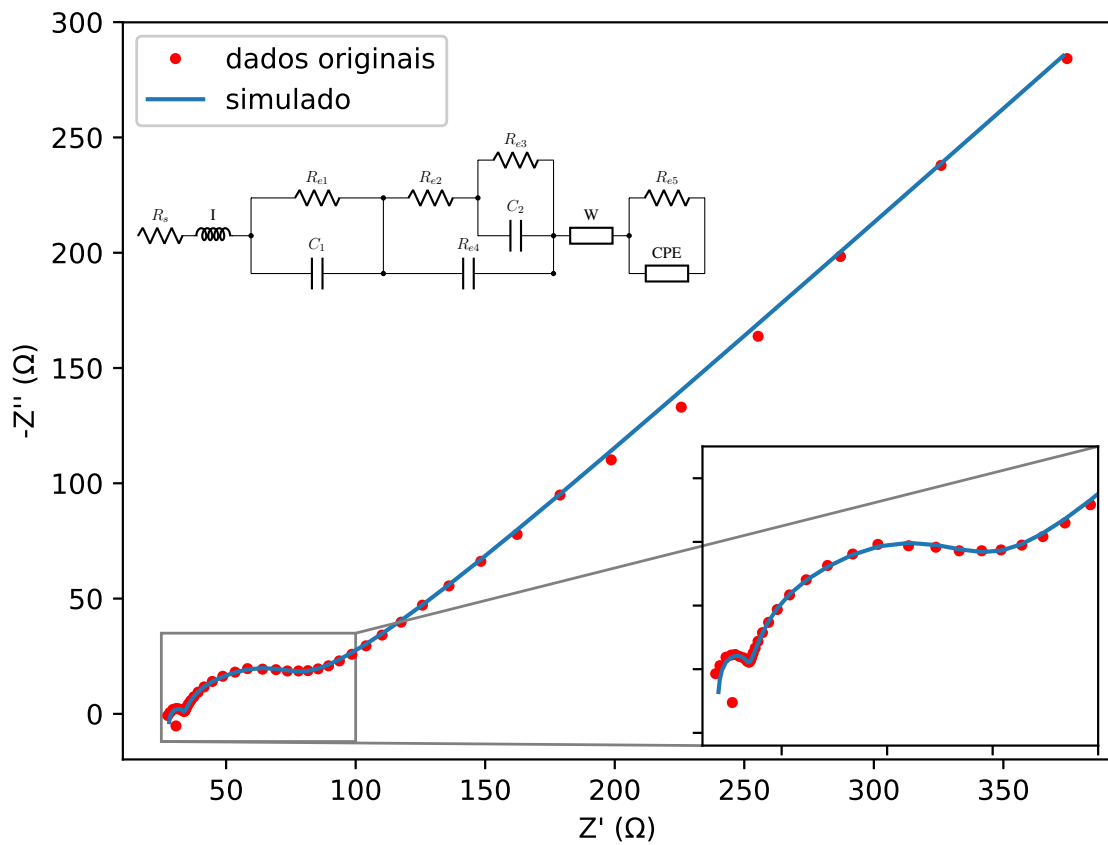


Figura 4.11: Segundo ciclo de um voltamograma cíclico realizado em solução de KOH $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ com velocidade de varredura de 50 mV s^{-1} para o filme eletrodepositado de Cu_2O .

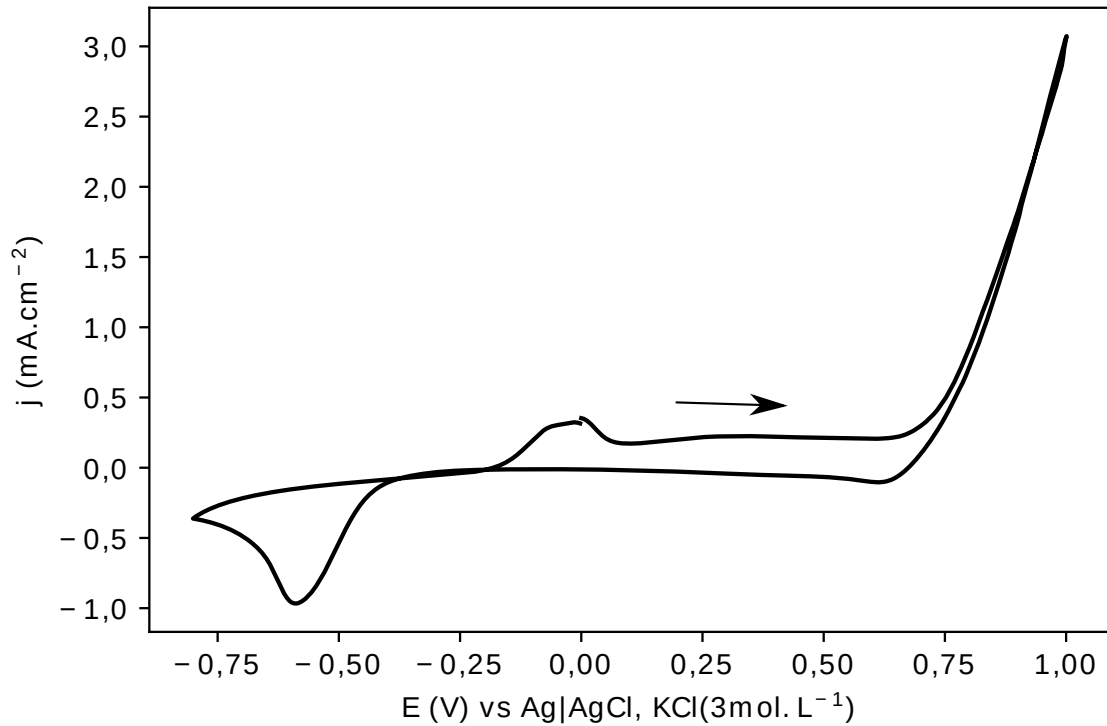
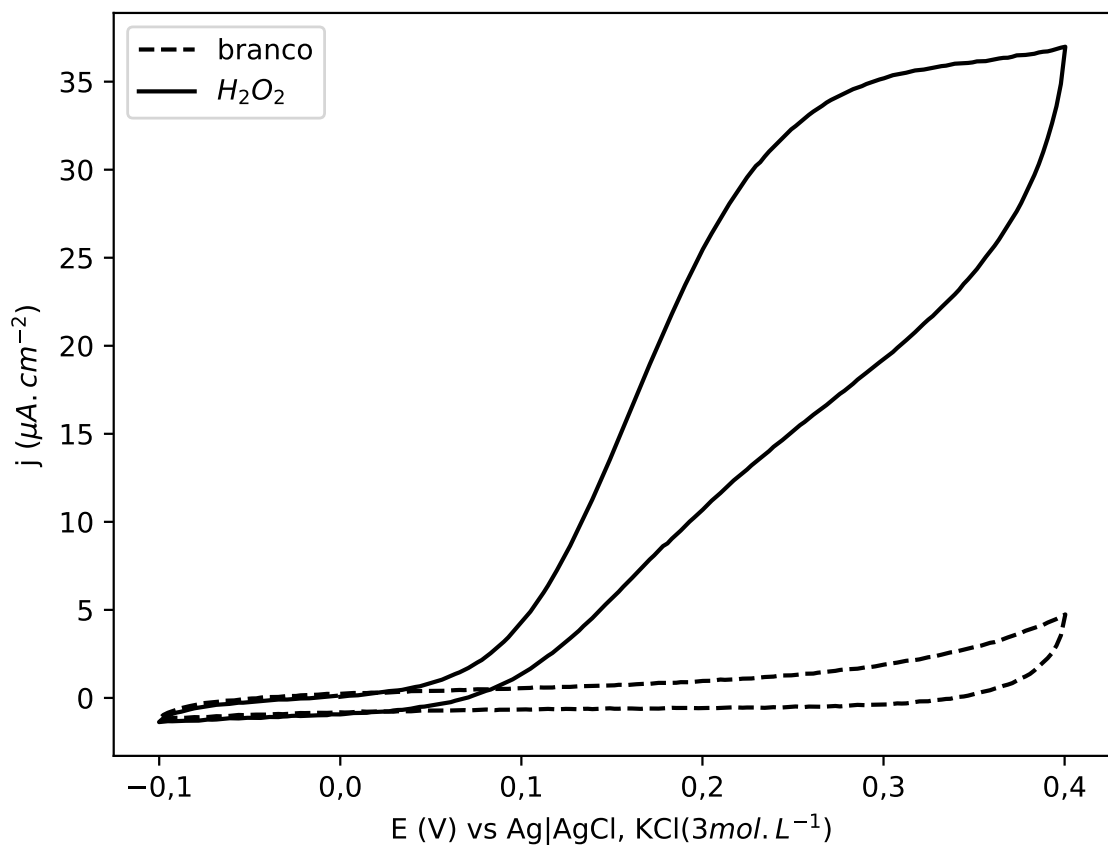


Figura 4.12: Voltamogramas cíclicos realizados em solução de KOH $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ (branco) e KOH $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ mais $1 \text{ mmol L}^{-1} \text{ H}_2\text{O}_2$, com velocidade de varredura de 50 mV s^{-1} .



Como não há nenhum pico Faradáico na região de potenciais abrangidos na Figura 4.12 é possível utilizá-la para calcular a capacitância específica do filme. Considerando uma massa eletrodepositada de 1,1 mg, obtida pesando a lâmina de ITO antes do processo de eletrodeposição e depois deste processo, e, considerando as equações abaixo (LI *et al.*, 2009), é possível determinar a capacitância específica do filme eletrodepositado, que foi igual a $1,97 \times 10^{-2} \text{ F g}^{-1}$, utilizando a varredura positiva do voltamograma cíclico.

$$C = \frac{dq}{dE} = \frac{dq}{dt} \frac{dt}{dE} = i \frac{dt}{dE} = \frac{i}{\nu} \quad (4.20)$$

onde, $i(\text{A})$ é a corrente instantânea no voltamograma cíclico e ν a velocidade de varredura. Então, para se encontrar a capacitância em todo o processo é necessário o valor da corrente média (\bar{i}).

$$C = \frac{\bar{i}}{\nu} = \frac{\int_{E_1}^{E_2} i(E) dE}{(E_2 - E_1)\nu} = \frac{\int_{E_1}^{E_2} i(E) dE}{(E_2 - E_1)\nu} \quad (4.21)$$

onde, E_1 e E_2 são os limites de potencial da voltametria cíclica e $\int_{E_1}^{E_2} i(E) dE$ é a carga voltamétrica (q), obtida pela integração da varredura positiva, ou negativa, da VC. Neste trabalho, a integração da varredura positiva foi realizada utilizando a regra composta de Simpson, presente na biblioteca SciPy.org. O espaçamento de integração utilizado foi de 0,00244 V, o mesmo utilizado na obtenção dos voltamogramas cíclicos da Figura 4.12.

4.3.3 Cu₂O como sensor de H₂O₂

Para utilização da técnica de voltametria de onda quadrada foi realizada uma otimização dos parâmetros da mesma. Os parâmetros otimizados foram: amplitude, o incremento de potencial e a frequência medida. A Tabela 4.7 apresenta os valores escolhidos, bem como a faixa estudada para cada um dos itens. Os pontos foram selecionados com o objetivo de obter a melhor definição de pico, observado na Figura 4.13.

Tabela 4.7: Parâmetros investigados e selecionadas para a voltametria de onda quadrada dos filmes de Cu₂O.

Parâmetros	Faixa estudada	Passo	Valor selecionado	Unidade
Amplitude	10-100	10	60	mV
Incremento de potencial	1-10	1	4	mV
Frequência	5-100	5	5	Hz

A curva analítica para a determinação de H₂O₂ foi criada com os valores dos picos de cada adição de H₂O₂ obtidos por voltametria de onda quadrada. Todos os testes desta etapa foram feitos em triplicata e são mostrados na Figura 4.14.

Figura 4.13: Voltamogramas de onda quadrada obtidos utilizando o filme de Cu_2O depositado sobre ITO em solução de KOH $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ com adições de H_2O_2 abrangendo a faixa de concentração de $0,1$ a $0,8 \text{ mmol L}^{-1}$.

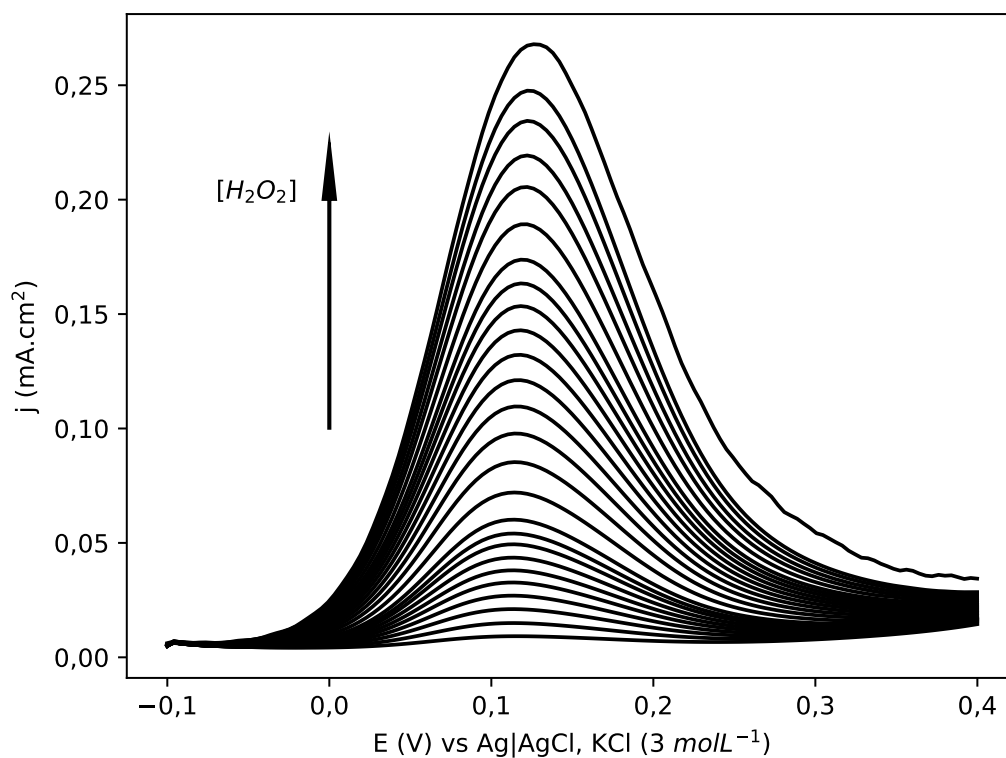
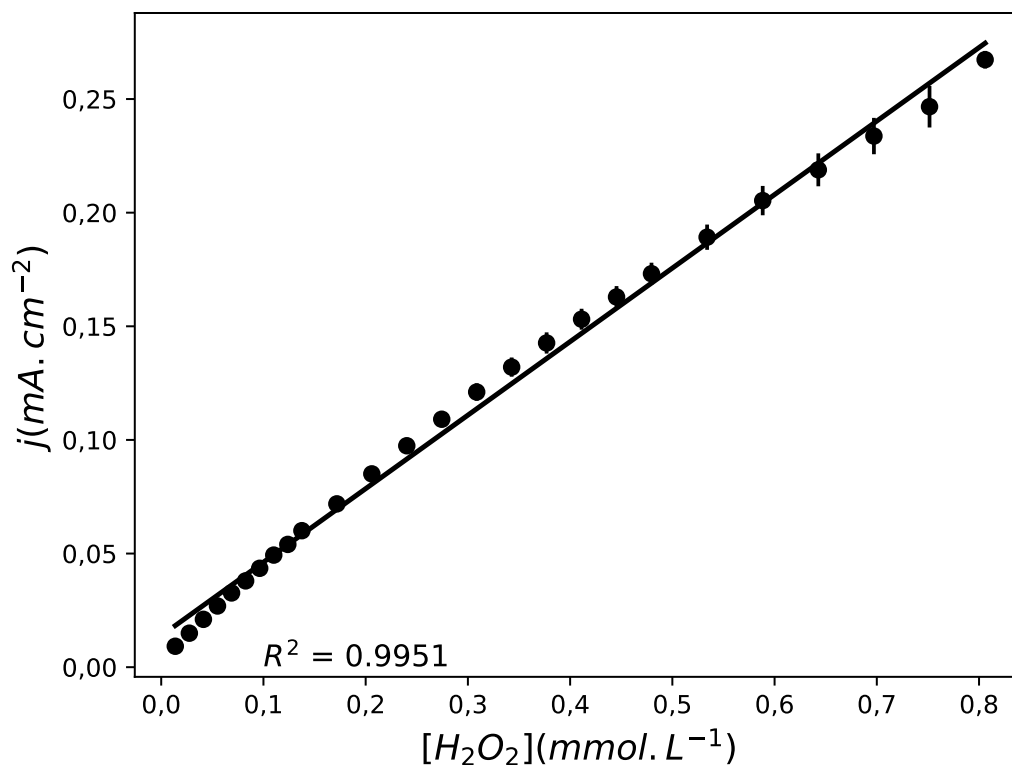


Figura 4.14: Curva analítica para adições de H_2O_2 sobre 5 mL de KOH $0,1 \text{ mol L}^{-1}$.



A Equação 4.22 apresenta a equação da reta obtida através da regressão linear dos pontos apresentados na Figura 4.14. Os dados resultantes da regressão linear estão sumarizados na Tabela 4.8. Os mesmos dados são posteriormente discutidos e comparados com trabalhos da literatura (Tabela 4.9).

$$y = 1,39 \times 10^{-5} + 0,32 \cdot x \quad (4.22)$$

Tabela 4.8: Resultados da curva analítica de H_2O_2 obtida por voltametria de onda quadrada para o filme de Cu_2O .

Parâmetro	Valor
Coefficiente de correlação (R^2)	0,9951
Sensibilidade	$323,5 \text{ mA L mol}^{-1} \text{ cm}^{-2}$
Limite de detecção (3 S/N)	574 nmol L^{-1}
Limite de quantificação (10 S/N)	$1,91 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$

A Tabela 4.9 mostra a comparação da faixa de linearidade, limite de detecção e sensibilidade observados para diferentes materiais utilizados na determinação de H_2O_2 . Comparando os valores encontrados neste trabalho para a faixa linear de detecção e o limite de detecção com os trabalhos previamente publicados é possível concluir que este trabalho possui valores de faixa linear de detecção e limite de detecção próximos aos valores encontrados na literatura. Porém, o presente trabalho se sobressai aos comparados na tabela por sua simplicidade de construção, necessitando apenas uma etapa de eletrodeposição para seu preparo. Por exemplo, LI *et al.* (2011) realizaram a síntese pelo método químico através da redução de acetato de cobre (II) com borohidreto de sódio. Utilizando uma pasta de carbono e o óxido cuproso sintetizado como eletrodo. Outro trabalho ((WEN; LONG; TANG, 2017)) apresenta um eletrodo composto por filmes eletrodepositados em duas etapas. Primeiro nanotubos de óxido de titânio são fabricados e calcinados por $500\text{ }^\circ\text{C}$ por 3 horas, depois o eletrodo obtido é utilizado para a eletrodeposição potencioestática de óxido cuproso.

Tabela 4.9: Comparação entre sensores não enzimáticos de H₂O₂.

Eletrodo	Faixa linear (mmol L⁻¹)	LDD (μmol L⁻¹)	Referência
Cu ₂ O	0,0138–0,806	0,574	este trabalho
Cu ₂ O/Nafion/CV	0,001–0,022	0,039	(LI <i>et al.</i> , 2011)
Cu ₂ O/Cu NC	4×10^{-4} –10	0,2	(LUO <i>et al.</i> , 2014)
CuO@Cu ₂ O NF/PVA/CV	0,001–3	0,35	(CHIRIZZI <i>et al.</i> , 2016)
Ag/Cu ₂ O/GCE	0,002–13,0	0,7	(QI; ZHENG, 2016)
Cu ₂ O/N-grafeno/Nafion/CV	0,005–3,57	0,8	(JIANG <i>et al.</i> , 2014)
Au/Cu ₂ O NPs	0,025–11,2	1,05	(CHEN <i>et al.</i> , 2015)
Cu ₂ O MCP/Nafion/CV	0,005–1,50	1,5	(ZHANG <i>et al.</i> , 2009)
Cu ₂ O-OCR	0,030–12,8	21,7	(XU <i>et al.</i> , 2013)
PQC/Cu ₂ O octaédrico	0,02–4,3	8,4	(LI <i>et al.</i> , 2015)
Cu ₂ O/TiO ₂ /Ti	0,5–8	90,5	(WEN; LONG; TANG, 2017)

A repetibilidade intradia (n=10) interdia (n=5) foi determinada para duas concentrações diferentes de H₂O₂ adicionadas sobre solução de KOH 0,1 mol.L⁻¹. As concentrações de H₂O₂ utilizadas foram de $2,80 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹ e $1,09 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹. Os resultados dos DPR obtidos são listados na Tabela 4.10.

Tabela 4.10: Resultados do estudo de repetibilidade inter e intradia do filme de Cu₂O como sensor de H₂O₂.

	Intradia	Interdia
(mol.L ⁻¹)	DPR(%)	DPR(%)
$2,80 \times 10^{-5}$	3,38	9,23
$1,09 \times 10^{-4}$	2,08	9,62

O sensor proposto também foi testado para determinação de H₂O₂ em uma amostra real de enxaguante bucal. A amostra não necessitou de nenhum pré-tratamento antes dos testes eletroanalíticos, exceto pela diluição de 25 vezes em solução de KOH 0,1 mol L⁻¹. A Figura 4.15 apresenta as curvas de voltametria de pulso diferencial, utilizadas para a construção da curva analítica por adição de padrão, com 5 adições de $36 \mu\text{mol L}^{-1}$ de H₂O₂, apresentada na Figura 4.16 cujas respostas estão sumarizadas na Tabela 4.11 e a equação linear representada pela Equação 4.23.

$$y = 6,75 \times 10^{-5} + 0,329 \quad (4.23)$$

Tabela 4.11: Resultados da curva analítica por adição de padrão para uma amostra real de enxaguante bucal obtida por voltametria de onda quadrada para o filme de Cu₂O.

Parâmetro	Valor
Coefficiente de correlação (R^2)	0,9998
Sensibilidade	$329 \text{ mA L mol}^{-1} \text{ cm}^{-2}$
Concentração da amostra	$0,6408 \text{ mol L}^{-1}$

O teste de recuperação para a concentração de $11,8 \text{ mmol L}^{-1}$ H₂O₂ adicionada sobre a amostra de enxaguante bucal apresentou recuperação de 89,62 %. Este resultado indica que a amostra de enxaguante bucal oferece baixa interferência, o que levou ao descarte da necessidade de realização de um teste de interferente para os compostos presentes na amostra real.

Figura 4.15: Voltamogramas de onda quadrada obtidos com o filme de Cu_2O e adições de H_2O_2 sobre uma amostra real de enxaguante bucal.

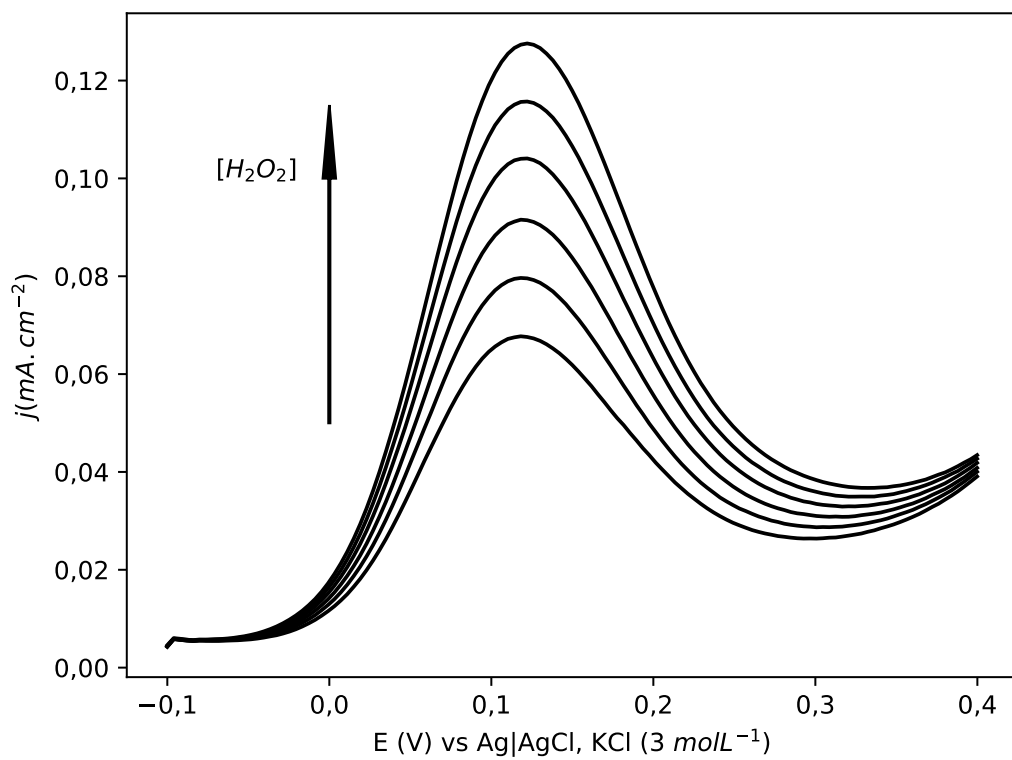
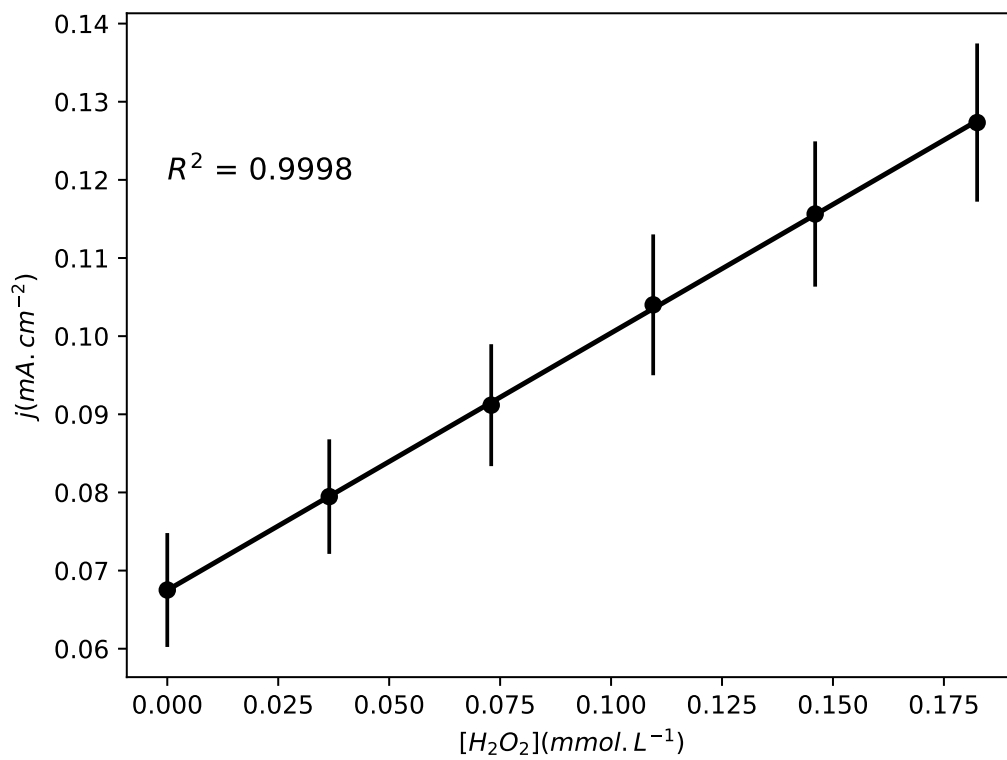


Figura 4.16: Curva analítica por adição de padrão para 5 adições de $36 \mu\text{mol L}^{-1}$ de H_2O_2 sobre amostras reais de enxaguante buca.



4.3.4 Titulometria permanganométrica

Como método comparativo ao proposto foi realizada uma titulação permanganométrica do peróxido de hidrogênio. Para tal, uma solução de $0,25 \text{ mol L}^{-1}$ de KMnO_4 foi padronizada com o padrão primário $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ em meio fortemente ácido (2 mol L^{-1} de H_2SO_4). Como a cinética da reação é relativamente lenta, a titulação foi realizada com auxílio de um agitador magnético com chapa aquecedora a fim de aumentar a velocidade da reação e facilitar a observação do ponto de virada. A titulação da amostra real foi realizada, então, com o permanganato de potássio padronizado em meio fortemente ácido (2 mol L^{-1} de H_2SO_4). Neste procedimento também foi necessária a utilização de chapa aquecedora com agitador magnético, devido as mesmas razões explicadas anteriormente.

Para a titulação da amostra de enxaguante bucal foram adicionados $4,0 \text{ mL}$ à $20,0 \text{ mL}$ da solução de ácido sulfúrico (2 mol L^{-1}). Ao todo foram gastos $3,9 \text{ mL}$ do titulante, o que corresponde à uma concentração de H_2O_2 , presente na amostra de enxaguante bucal, igual $0,6094 \text{ mol L}^{-1}$.

4.4 Conclusão

A síntese do filme de Cu_2O depositado sobre lâmina de ITO foi bem sucedida. A rota sintética apresenta um único passo, é realizada em baixa temperatura e usa reagentes de baixo valor agregado, o que resulta num processo de obtenção de baixo custo e simples. A espessura do filme formado pode ser facilmente controlada pelo tempo de deposição. Os experimentos revelaram que a atividade catalítica para a oxidação do H_2O_2 é elevada e o eletrodo formado responde rapidamente e reprodutivelmente tornando-o viável para a utilização como sensor de H_2O_2 . A concentração de H_2O_2 de uma amostra real também foi encontrada utilizando o método proposto e o método de titulação permanganométrica, apresentando valores de concentrações iguais a $0,6408 \text{ mol L}^{-1}$ e $0,6094 \text{ mol L}^{-1}$, respectivamente. O que representa um desvio padrão relativo de $5,0232 \%$.

5 CONCLUSÕES

Todos os processos de obtenção de óxidos utilizados neste estudo, a saber, óxido de zinco e óxido cuproso, utilizando o método de eletrodeposição, apresentaram resultados positivos. A heterojunção dos filmes de ZnO/Cu₂O eletrodepositados sobre lâmina de ITO foi obtida com sucesso num processo dividido em 4 etapas: eletrodeposição de ZnO, secagem do filme, eletrodeposição de Cu₂O, secagem do filme. O filme obtido apresentou um efeito sinérgico frente a fotoeletrocatalização do corante azul de metileno, o que indica que o filme proposto possa ser utilizado, no futuro, para a degradação fotoeletrocatalítica de poluentes orgânicos.

No Capítulo 4 é apresentada a técnica de eletrodeposição de pulso de onda quadrada para o filme de Cu₂O, o qual, tem como produto um filme contendo 100 % de Cu₂O com tamanho de cristalito de 17,6 nm e espessura controlada pelo número de ciclos de deposição. O filme obtido apresentou boa resposta frente a oxidação eletrocatalítica do H₂O₂ em meio alcalino (KOH 0,1 mol L⁻¹). A curva analítica construída apresentou boa sensibilidade e limite de detecção, podendo ser comparada à outros métodos apresentados na literatura que utilizam de eletrodos compostos com materiais de alto valor agregado, como metais nobres e grafeno. O fato do filme proposto ser de fácil obtenção e baixo custo o faz um material de interesse para a confecção de sensores de H₂O₂. A fim de confirmar sua potencial utilização como sensor de H₂O₂ uma amostra de enxaguante bucal foi analisada e quantificada, com sucesso, sem a necessidade de tratamento prévio da amostra, além de sua diluição.

O presente trabalho ainda pode ser complementado de várias formas. A estabilidade do filme heterojuntado ZnO/Cu₂O utilizado neste trabalho precisa ser testada; também deve ser realizado testes com diferentes compostos orgânicos, como a classe dos azos corantes, para avaliar a seletividade do eletrodo. Para o filme de Cu₂O, que neste trabalho foi utilizado como sensor de H₂O₂, outros estudos ainda podem ser realizados como, estudar a heterojunção deste filme com o ZnO, a fim de comparação com os resultados apresentados no Capítulo 3. O filme também deve ser testado como sensor de glicose, uma vez que se conhece as propriedades catalíticas do óxido cuproso frente a oxidação desta molécula. Outro estudo interessante seria otimizar outros parâmetros do processo de eletrodeposição, como o tempo de cada pulso utilizado e potencial aplicado.

A APÊNDICE

A.1 Código, em Python 3.6, utilizado para geração das Figuras presentes no Capítulo 3

```

1 import glob
2 import os
3 import pandas as pd
4 import matplotlib.pyplot as plt
5 import peakutils.peak as pk
6 from peakutils.baseline import baseline as bl
7 from scipy import signal
8 import numpy as np
9 from scipy.signal import savgol_filter
10 import time
11 import locale
12 from scipy.optimize import curve_fit
13 from sklearn import linear_model
14 from sklearn.metrics import r2_score
15
16 from functions.eg import plot_eg
17
18 tic = time.clock()
19
20 outputfile = 'output/'
21 if not os.path.exists(outputfile):
22     os.makedirs(outputfile)
23
24 base_dir = os.path.dirname(os.path.realpath(__file__))
25
26
27 def plot_Raman():
28     raman1 = pd.read_csv('input/raman/cu2o.csv', sep='\t', decimal
29         = ',', header=None, names=['intensity', 'cu2o'])
30     raman2 = pd.read_csv('input/raman/zno.csv', sep='\t', decimal
31         = ',', header=None, names=['intensity', 'zno'])
32     raman3 = pd.read_csv('input/raman/cu2ozno.csv', sep='\t',
33         decimal=',', header=None, names=['intensity', 'cu2ozno'])
34
35     raman = pd.concat([raman1, raman2['zno'], raman3['cu2ozno']],
36         axis=1)
37
38     raman = raman.iloc[60:] # apagar o ruído do início
39
40     def plot(figura, raman, outputfilepath=outputfile + "fig" + ".
41         eps", location=1):
42         plt.figure(figura)
43         cu2o, = plt.plot(raman['intensity'], raman['cu2o'], label='
44             $Cu_2O$')
45         zno, = plt.plot(raman['intensity'], raman['zno'], label='

```

```

    $ZnO$')
40     cu2ozno = plt.plot(raman['intensity'], raman['cu2ozno'],
        label=' $Cu_2OZnO$')
41     plt.xlabel('Deslocamento Raman (cm-1)')
42     plt.ylabel('Intensidade (u.a.)')
43     plt.legend(loc=location)
44     # plt.ticklabel_format(style='sci', axis='both', scilimits
        =(0, 0))
45     plt.tick_params(
46         axis='y', # changes apply to the x-axis
47         which='both', # both major and minor ticks are
            affected
48         left='off', # ticks along the bottom edge are off
49         right='off', # ticks along the top edge are off
50         labelleft='off') # labels along the bottom edge are
            off
51     # Turn off tick labels
52     plt.savefig(outputfilepath)
53     plt.show()
54
55     plot(10, raman, outputfilepath=outputfile + "raman" + ".eps",
        location=2)
56
57     base = bl(raman['cu2o'])
58     raman['cu2o'] = raman['cu2o'] - base
59     raman['cu2o'] = savgol_filter(raman['cu2o'], 11, 3)
60
61     base = bl(raman['zno'])
62     raman['zno'] = (raman['zno'] - base)
63     raman['zno'] = savgol_filter(raman['zno'], 11, 3)
64
65     base = bl(raman['cu2ozno'])
66     raman['cu2ozno'] = (raman['cu2ozno'] - base)
67     raman['cu2ozno'] = savgol_filter(raman['cu2ozno'], 11, 3)
68
69     mask = (raman['intensity'] >= 150) & (raman['intensity'] <=
        750)
70     raman = raman[mask]
71
72     fig, axs = plt.subplots(3, 1, sharex=True)
73
74     for ax in axs:
75         ax.tick_params(
76             axis='y', # changes apply to the x-axis
77             which='both', # both major and minor ticks are
                affected
78             left='off', # ticks along the bottom edge are off
79             top='off',
80             bottom='off',
81             right='off', # ticks along the top edge are off
82             labelleft='off') # labels along the bottom edge are

```

```

83         off
84     # Turn off tick labels
85     fig.subplots_adjust(hspace=0)
86     a = fig.add_subplot(111)
87
88     a.set_xlabel('Deslocamento Raman (cm-1)')
89     a.set_ylabel('Intensidade (u.a.)')
90     a.tick_params(
91         axis='both', # changes apply to the x-axis
92         which='both', # both major and minor ticks are affected
93         left='off', # ticks along the bottom edge are off
94         top='off',
95         bottom='off',
96         right='off', # ticks along the top edge are off
97         labelleft='off',
98         labelbottom='off') # labels along the bottom edge are off
99     a.get_xaxis().set_label_coords(0.5, -0.08)
100    a.zorder = -1
101
102    axs[0].plot(raman['intensity'], raman['cu2o'], label='$Cu_2O$',
103              color='black')
104    axs[0].legend(loc=1)
105
106    axs[1].plot(raman['intensity'], raman['zno'], label='$ZnO$',
107              color='black')
108    axs[1].legend(loc=1)
109
110    axs[2].plot(raman['intensity'], raman['cu2ozno'], label='$ZnO/
111              Cu_2O$', color='black')
112    axs[2].legend(loc=1)
113
114    plt.savefig(outputfile + "raman_filtered" + ".eps")
115    plt.show()
116
117    def plot_drx():
118        drx = pd.read_csv('input/drx/drx.csv', sep='\t', decimal=',')
119        cu2o = bl(drx['cu2o'], deg=None, max_it=None, tol=None)
120        zno = bl(drx['zno'], deg=None, max_it=None, tol=None)
121        znocu2o = bl(drx['znocu2o'], deg=None, max_it=None, tol=None)
122        cu2o = drx['cu2o'] - cu2o
123        zno = drx['zno'] - zno
124        znocu2o = drx['znocu2o'] - znocu2o
125
126        cu2o = savgol_filter(cu2o, 11, 2)
127        print(cu2o[drx['angle'] > 20])
128        indexes_cu2o = signal.find_peaks_cwt(cu2o, np.arange(10, 200),
129                                             min_length=40)
130        indexes_zno = signal.find_peaks_cwt(zno, np.arange(10, 80))
131        indexes_znocu2o = pk.indexes(znocu2o, thres=0.1, min_dist=10)

```

```

129
130     zno = zno + 500
131     znocu2o = znocu2o + 1000
132
133     plt.figure(9)
134     for pico in indexes_cu2o:
135         plt.text(drx['angle'][pico], cu2o[pico], '*', fontsize=8,
136                 rotation='vertical')
137     for pico in indexes_zno:
138         plt.text(drx['angle'][pico], zno[pico], '*', fontsize=8,
139                 rotation='vertical')
140     plt.plot(drx['angle'], cu2o, label='$Cu_2O$')
141     plt.plot(drx['angle'], zno, label='$ZnO$')
142     plt.plot(drx['angle'], znocu2o, label='$Cu_2OZnO$')
143     plt.xlabel('2 $\theta$  (grau)')
144     plt.ylabel('Intensidade (u.a.)')
145     plt.legend()
146     # plt.ticklabel_format(style='sci', axis='both', scilimits=(0,
147     # 0))
148     plt.tick_params(
149         axis='y', # changes apply to the x-axis
150         which='both', # both major and minor ticks are affected
151         left='off', # ticks along the bottom edge are off
152         right='off', # ticks along the top edge are off
153         labelleft='off') # labels along the bottom edge are off
154     # Turn off tick labels
155     plt.savefig(outputfile + "drx" + ".eps")
156     plt.show()
157
158 def read_files(file, column_names):
159     data = pd.read_csv(file, names=column_names, skiprows=3,
160                       skipfooter=2, dtype=np.float, engine='python')
161     return data
162
163 def calc_linearRegression(picos, data, names, outputfile):
164     tempos = []
165     leitura = []
166     figure_name = 'cinetica_descoloracao'
167
168     if type(picos) == np.int64:
169         for dado in data:
170             tempos.append(dado[0])
171             leitura.append(dado[1][names[1]][picos])
172             figure_name = figure_name + 'em %.2f nm' % dado[1][names
173             [0]][picos]
174             descoloration_percent = (1 - (data[-1][1][names[1]][picos]
175             / data[0][1][names[1]][picos])) * 100
176     else:
177         i = 0

```

```

174         for dado in data:
175             tempos.append(dado[0])
176             leitura.append(dado[1][names[1]][picos[i]])
177             i += 1
178             figure_name = figure_name + 'por_picos'
179             descoloration_percent = (1 - (data[-1][1][names[1]][picos
                [-1]] / data[0][1][names[1]][picos[0]])) * 100
180
181 leitura_0 = leitura[tempos.index(0)]
182
183 tempos = pd.DataFrame(tempos)
184 leitura = pd.DataFrame(leitura)
185 leitura['l_orden'] = np.log(leitura / leitura_0)
186
187 regr = linear_model.LinearRegression(fit_intercept=False)
188 regr.fit(tempos, leitura['l_orden'])
189 intercept = regr.intercept_
190 slope = regr.coef_
191 r2 = r2_score(leitura['l_orden'], regr.predict(tempos))
192 plt.figure(11)
193 plt.plot(tempos, leitura['l_orden'], 'ro')
194 plt.plot(tempos, regr.predict(tempos), color='black', linewidth
            =2)
195 plt.xlabel('Tempos (min)')
196 plt.ylabel('Absorvância (u.a.)')
197 plt.ticklabel_format(axis='both', useLocale=True)
198 # plt.ticklabel_format(style='sci', axis='both', scilimits=(0,
            0))
199 result = {'Intercept': intercept, 'Slope': slope, 'R2': r2, '
            descoloração': descoloration_percent}
200 pd.DataFrame(data=result).to_csv(outputfile + figure_name + ".
            csv")
201 print(intercept, slope, r2, descoloration_percent)
202 plt.savefig(outputfile + figure_name + ".eps")
203 plt.show()
204 return pd.concat([tempos, pd.DataFrame(regr.predict(tempos))],
            axis=1)
205
206
207 def plot_descoloration(outputfile):
208     input_file = "input/descoloração/"
209     outputfile = outputfile + 'descoloration/'
210
211     os.chdir(input_file)
212     juntos = []
213     for dir in os.listdir("."):
214         outputfile2 = outputfile + dir + '/'
215         print(base_dir + '\\ ' + outputfile2.replace('/', '\\'))
216         if not os.path.exists(base_dir + '\\ ' + outputfile2.replace
            ('/', '\\')):
217             os.makedirs(base_dir + '\\ ' + outputfile2.replace('/',

```

```

        '\\')
218 os.chdir(dir)
219 data = []
220 column_names = ['nm', 'abs']
221
222 for file in glob.glob('*.*csv'):
223     data.append((float(file.replace('.csv', '').replace(
        ',', '.')), read_files(file, column_names)))
224
225 data.sort()
226 plt.figure(10)
227 pico_pai = 0
228 peaklist = []
229 for d in data:
230     x = d[1][column_names[0]]
231     y = d[1][column_names[1]]
232     mask = (x >= 500) & (x <= 750)
233     x_mask = x[mask].reset_index(drop=False)
234     y_mask = y[mask].reset_index(drop=False)
235     indexes = pk.indexes(y_mask[column_names[1]], thres
        =0.95, min_dist=100)
236     if d[0] == 0:
237         pico_pai = y_mask.iloc[indexes[0], 0]
238         peaklist.append(y_mask.iloc[indexes[0], 0])
239         ##o código comentado marca os picos escolhidos
240         # for pico in indexes:
241         #     plt.text(x_mask[column_names[0]][pico], y_mask[
        column_names[1]][pico], '*', fontsize=8,
242         #         rotation='vertical')
243         plt.plot(x_mask[column_names[0]], y_mask[column_names
        [1]], label=d[0])
244 plt.xlabel('Comprimento de onda (nm)')
245 plt.ylabel('Absorvância (u.a.)')
246 plt.legend(title="Minutos")
247 # plt.ticklabel_format(style='sci', axis='both', scilimits
        =(0, 0))
248 plt.tick_params(
249     axis='y', # changes apply to the x-axis
250     which='both', # both major and minor ticks are
        affected
251     left='off', # ticks along the bottom edge are off
252     right='off', # ticks along the top edge are off
253     labelleft='off') # labels along the bottom edge are
        off
254 os.chdir(base_dir)
255 print(os.curdir)
256 plt.savefig(outputfile2 + "descoloration_" + dir + ".eps")
257 plt.show()
258 calc_linearRegression(pico_pai, data, column_names,
        outputfile2)
259 juntos.append((dir, calc_linearRegression(peaklist, data,

```

```

        column_names, outputfile2)))
260     os.chdir(input_file)
261
262     plt.figure(12)
263     for plot in juntos:
264         print(plot[1])
265         plt.plot(plot[1].iloc[:, 0], plot[1].iloc[:, 1], label=plot
                [0])
266     plt.xlabel('Tempos (min)')
267     plt.ylabel('Absorvância (u.a.)')
268     plt.legend()
269     plt.ticklabel_format(axis='both', useLocale='True')
270     plt.savefig("../../output/descoloration/todos_juntos" + ".eps")
271     plt.show()
272
273
274 def plot_difusa():
275     os.chdir(base_dir)
276     os.chdir('input/difusa/')
277     column_names = ['Wavelength nm.', 'R%']
278     for file in glob.glob('*.csv'):
279         outputfile = '../../output/difusa/' + file.replace('.csv',
                '/')
280         if not os.path.exists(outputfile):
281             os.makedirs(outputfile)
282
283         reflectancia = pd.read_csv(file, usecols=column_names,
                header=0, skiprows=[1, 2])
284
285         plt.figure(15)
286         plt.plot(reflectancia[column_names[0]], reflectancia['R%'],
                color='black')
287         plt.xlabel('Comprimento de onda (nm)')
288         plt.ylabel('Reflectância (u.a.)')
289         plt.tick_params(
290             axis='y', # changes apply to the x-axis
291             which='both', # both major and minor ticks are
                affected
292             left='off', # ticks along the bottom edge are off
293             right='off', # ticks along the top edge are off
294             labelleft='off') # labels along the bottom edge are
                off
295         plt.savefig(outputfile + "reflectancia" + ".eps",
                bbox_inches='tight')
296
297         h = 4.13566743E-15
298         v = 3E8 / 1E-9
299         Eg = h * v
300         reflectancia['hv'] = Eg / reflectancia[column_names[0]]
301         R = (reflectancia['R%'] / 100)
302         reflectancia['F(R)'] = ((1 - R) ** 2) / (2 * R)

```

```

303     reflectancia['ahv^2'] = (reflectancia['F(R)'] *
304         reflectancia['hv']) ** 2
305
306     regr = linear_model.LinearRegression()
307     plt.figure(13)
308     plt.plot(reflectancia['hv'], reflectancia['ahv^2'], color='
309         black')
310
311     if (file == 'ZnO.csv'):
312         conditions = [10, 0.90, -1, 0.7]
313     elif (file == 'Cu2O.csv'):
314         conditions = [30, 0.99, 0, 1]
315     elif (file == 'ZnOCu2O.csv'):
316         conditions = [10, 0.70, 0, 1]
317     slopes = []
318     pace = conditions[0]
319     for i in range(0, reflectancia['ahv^2'].shape[0], pace):
320         x = reflectancia['hv'][i:i + pace]
321         y = reflectancia['ahv^2'][i:i + pace]
322         if x.shape[0] > 9:
323             x = x.values.reshape(pace, 1)
324             y = y.values.reshape(pace, 1)
325
326             regr.fit(x, y)
327             if (r2_score(y, regr.predict(x)) >= conditions[1]):
328                 slopes.append((np.min(x), np.max(x)))
329                 plt.plot(x, regr.predict(x), linewidth=4.0)
330
331     plt.show()
332     print(slopes)
333     conditions[2] = int(input('Select on line (one of %d): ' %
334         slopes.__len__()))
335     chosen_slope = slopes[conditions[2]]
336     plot_eg([chosen_slope], 50, 'pt', '.eps', reflectancia,
337         outputfile, conditions[3])
338
339     plt.title(file.replace('.csv', ''))
340     plt.xlabel(r'h$\nu$ (eV)')
341     plt.ylabel(r'($F(R_{\infty})h$\nu)^2$')
342     plt.tick_params(
343         axis='y', # changes apply to the x-axis
344         which='both', # both major and minor ticks are
345             affected
346         left='off', # ticks along the bottom edge are off
347         right='off', # ticks along the top edge are off
348         labelleft='off') # labels along the bottom edge are
349         off
350     plt.savefig(outputfile + "eg" + ".eps", bbox_inches='tight
351         ')
352
353     plt.figure(14)
354     plt.plot(reflectancia[column_names[0]], reflectancia['F(R)

```

```

        ], color='black')
347 plt.tick_params(
348     axis='y', # changes apply to the x-axis
349     which='both', # both major and minor ticks are
        affected
350     left='off', # ticks along the bottom edge are off
351     right='off', # ticks along the top edge are off
352     labelleft='off') # labels along the bottom edge are
        off
353 plt.xlabel('Comprimento de onda (nm)')
354 plt.ylabel(r'Kubelka-Munk  $F(R_{\infty})$ ')
355 plt.savefig(outputfile + "F(R)" + ".eps", bbox_inches='
        tight')
356 plt.xlabel('Wave length (nm)')
357 plt.show()
358 plt.savefig(outputfile + "F(R)" + "_eg.eps", bbox_inches='
        tight')
359 #
360 reflectancia.to_csv(outputfile + "reflectancia_filme_" +
        str(file.replace('.csv', '')) + ".csv")
361
362
363 def plot_chopper():
364     locale.setlocale(locale.LC_NUMERIC, 'pt')
365     zno = pd.read_csv('input/Chopper/ZnO/Chopper_Vis.csv')
366     zno_cu2o = pd.read_csv('input/Chopper/ZnO-Cu2O/Chopper_Vis.csv
        ')
367     colunas = ['Time (s)', 'Current']
368
369     params_list = [(zno, (65, 1.27e-6), (67, 1.5e-6), (80, 0.046e
        -6), (87, 0.0), 1.17, 'ZnO', 61, 0.8e-6),
370                   (zno_cu2o[zno_cu2o[colunas[0]] >= 36], (65, 1.04
        e-5), (67, 1.1e-5), (78.93, 8.88e-6), (87,
        8.80e-6),
371                   1.59,
372                   'ZnO-Cu2O', 60, 1.0e-5)]
373     figure = 1
374     for params in params_list:
375         fig = plt.figure(figure)
376         figure += 1
377         ax = fig.add_subplot(111)
378         ax.plot(params[0][colunas[0]], params[0][colunas[1]], color
            ='black')
379         plt.ticklabel_format(axis='both', useLocale='True')
380         plt.xlabel('Tempo (s)')
381         plt.ylabel('Densidade de corrente (A.cm-1)')
382         plt.ticklabel_format(style='sci', axis='y', scilimits=(0,
            0))
383         anot = 'Luz'
384         anot2 = 'Escuro'
385         ax.annotate(anot, xy=params[1], xytext=params[2],

```

```

386         arrowprops=dict (arrowstyle="->")
387     )
388     ax.annotate(anot2, xy=params[3], xytext=params[4],
389         arrowprops=dict (arrowstyle="->")
390     )
391     anot3 = locale.format ('%.2f', params[5])
392     plt.text(params[7], params[8], anot3 + '  $\mu$ $A.cm{-1}$',
393         rotation=90)
394     outputfile = 'output/Chopper/' + params[6] + '/'
395     if not os.path.exists(outputfile):
396         os.makedirs(outputfile)
397     plt.savefig(outputfile + "chopper_" + params[6] + ".eps")
398     plt.show()
399
400 def plot_dicroica():
401     data = pd.read_csv('input/dicroica/dicroica.csv', skiprows=2,
402         skipfooter=2, engine='python')
403
404     plt.figure(1)
405     plt.plot(data.iloc[:, 0], data.iloc[:, 1], color='black')
406     plt.xlabel('Comprimento de onda (nm)')
407     plt.ylabel('Intensidade (u.a.)')
408     # plt.ticklabel_format(style='sci', axis='both', scilimits=(0,
409     0))
410     plt.tick_params(
411         axis='y', # changes apply to the x-axis
412         which='both', # both major and minor ticks are affected
413         left='off', # ticks along the bottom edge are off
414         right='off', # ticks along the top edge are off
415         labelleft='off') # labels along the bottom edge are off
416     # Turn off tick labels
417     outputfile = 'output/dicroica/'
418     if not os.path.exists(outputfile):
419         os.makedirs(outputfile)
420     plt.savefig(outputfile + "dicroica" + ".eps", bbox_inches='
421         tight')
422     plt.show()
423
424 def plot_difusa2():
425     os.chdir(base_dir)
426     os.chdir('input/difusa/qualification')
427     column_names = ['Wavelength nm.', 'R%']
428     for file in glob.glob('*.csv'):
429         outputfile = '../.../output/difusa/qualification/' + file
430             .replace('.csv', '/')
431         if not os.path.exists(outputfile):
432             os.makedirs(outputfile)
433
434     reflectancia = pd.read_csv(file, usecols=column_names,

```

```

header=0, skiprows=[1, 2])
432
433 h = 4.13566743E-15
434 v = 3E8 / 1E-9
435 Eg = h * v
436 reflectancia['hv'] = Eg / reflectancia[column_names[0]]
437 R = (reflectancia['R%'] / 100)
438 reflectancia['F(R)'] = ((1 - R) ** 2) / (2 * R)
439 reflectancia['ahv^2'] = (reflectancia['F(R)'] *
reflectancia['hv']) ** 2
440
441 from matplotlib.widgets import RectangleSelector
442
443 xdata = reflectancia['hv']
444 ydata = reflectancia['ahv^2']
445
446 locale.setlocale(locale.LC_NUMERIC, 'pt')
447 fig, ax = plt.subplots()
448 line, = ax.plot(xdata, ydata, color='black')
449 plt.ticklabel_format(axis='both', useLocale='True')
450
451 regr = linear_model.LinearRegression()
452
453 def line_select_callback(eclick, erelease):
454     x1, y1 = eclick.xdata, eclick.ydata
455     x2, y2 = erelease.xdata, erelease.ydata
456
457     mask = (xdata > min(x1, x2)) & (xdata < max(x1, x2)) &
\
458         (ydata > min(y1, y2)) & (ydata < max(y1, y2))
459     xmasked = xdata[mask]
460     ymasked = ydata[mask]
461
462     if len(xmasked) > 0:
463         xmasked = xmasked.values.reshape(xmasked.shape[0],
1)
464         ymasked = ymasked.values.reshape(ymasked.shape[0],
1)
465         regr.fit(xmasked, ymasked)
466         gap = - regr.intercept_ / regr.coef_
467         np.array([gap])
468         gap.reshape(1, 1)
469         x = np.concatenate((gap, xmasked), axis=0)
470         plt.plot(x, regr.predict(x), linestyle='--', color
='black')
471         print(r2_score(ymasked, regr.predict(xmasked)))
472         ax.axhline(y=0, color='r', linestyle='-.')
473
474         anot = locale.format('%2f', gap)
475         ax.annotate(anot + ' eV', xy=(gap, 0), xytext=(gap
* 1.1, 1.1),

```

```

476         arrowprops=dict (arrowstyle="->")
477     )
478     fig.canvas.draw_idle()
479
480     def toggle_selector(event):
481         print(' Key pressed.')
482         if event.key in ['d'] and toggle_selector.RS.active:
483             print(' RectangleSelector deactivated.')
484             toggle_selector.RS.set_active(False)
485         if event.key in ['s'] and toggle_selector.RS.active:
486             print(' RectangleSelector deactivated.')
487             plt.savefig(outputfile + "eg" + ".eps", bbox_inches
488                 ='tight')
489         if event.key in ['A', 'a'] and not toggle_selector.RS.
490             active:
491             print(' RectangleSelector activated.')
492             toggle_selector.RS.set_active(True)
493
494     toggle_selector.RS = RectangleSelector(ax,
495         line_select_callback,
496
497         drawtype='none',
498         useblit=True,
499         button=[1],
500         minspanx=5, minspany
501             =5, spancoords='
502             pixels',
503             interactive=True)
504
505     plt.title(file.replace('.csv', ''))
506     plt.xlabel(r'h$\nu$ (eV)')
507     plt.ylabel(r'($F(R_{\infty})h\lambda)^2$')
508     plt.tick_params(
509         axis='y', # changes apply to the x-axis
510         which='both', # both major and minor ticks are
511             affected
512         left='off', # ticks along the bottom edge are off
513         right='off', # ticks along the top edge are off
514         labelleft='off') # labels along the bottom edge are
515         off
516     plt.show()
517
518     plt.figure(15)
519     plt.plot(reflectancia[column_names[0]], reflectancia['R%'],
520         color='black')
521     plt.xlabel('Comprimento de onda (nm)')
522     plt.ylabel('Reflectância (u.a.)')
523     plt.tick_params(
524         axis='y', # changes apply to the x-axis
525         which='both', # both major and minor ticks are
526             affected
527         left='off', # ticks along the bottom edge are off

```

```

516         right='off', # ticks along the top edge are off
517         labelleft='off') # labels along the bottom edge are
           off
518     plt.savefig(outputfile + "reflectancia" + ".eps",
           bbox_inches='tight')
519
520     plt.figure(14)
521     plt.plot(reflectancia[column_names[0]], reflectancia['F(R)
           '], color='black')
522     plt.tick_params(
523         axis='y', # changes apply to the x-axis
524         which='both', # both major and minor ticks are
           affected
525         left='off', # ticks along the bottom edge are off
526         right='off', # ticks along the top edge are off
527         labelleft='off') # labels along the bottom edge are
           off
528     plt.xlabel('Comprimento de onda (nm)')
529     plt.ylabel(r'Kubelka-Munk $F(R_{\infty})$')
530     plt.savefig(outputfile + "F(R)" + ".eps", bbox_inches='
           tight')
531     plt.xlabel('Wave length (nm)')
532     plt.show()
533     plt.savefig(outputfile + "F(R)" + "_eg.eps", bbox_inches='
           tight')
534     #
535     reflectancia.to_csv(outputfile + "reflectancia_filme_" +
           str(file.replace('.csv', '')) + ".csv")
536
537
538 def gaussian(x, height, center, width, offset):
539     return height * np.exp(-(x - center) ** 2 / (2 * width ** 2)) +
           offset
540
541
542 def two_gaussians(x, h1, c1, w1, h2, c2, w2, offset):
543     return (gaussian(x, h1, c1, w1, offset=0) +
544             gaussian(x, h2, c2, w2, offset=0) + offset)
545
546
547 def four_gaussians(x, *pars):
548     response = 0
549     for i in range(0, 4 * 3, 3):
550         response = response + gaussian(x, pars[i], pars[i + 1],
           pars[i + 2], offset=0)
551     return response + pars[-1]
552
553
554 def params_two_gaussians(x, y, column_names):
555     guess2 = [0.3, 610.6, 150, 0.54, 662.7, 150, 0.1]
556     values = [666.0, 615.9]

```

```

557     i = 1
558     for value in values:
559         print(i)
560         guess2[i] = x.ix[(x - value).abs().argsort()[:2]].values[0]
561             # valor existente na tabela mais próximo
562         guess2[i - 1] = y.ix[(x - value).abs().argsort()[:2]].
563             values[0]
564         meia_altura_y = y.ix[(y - (guess2[i - 1] * 0.05)).abs().
565             argsort()[:2]].values
566         meia_altura_x = x[y == meia_altura_y[0]].values[0]
567         guess2[i + 1] = 2*abs(guess2[i] - meia_altura_x)
568         i += 3
569
570     return guess2
571
572 def params_four_gaussians(x, y, column_names, multiplier):
573     guess6 = [0.3, 610.6, 150, 0.54, 662.7, 150, 0.3, 610.6, 150,
574         0.54, 662.7, 150, 0.1]
575     values = [610.999, 655.7, 669.3, 573.7]
576     i = 1
577     for value in values:
578         guess6[i] = x.ix[(x[column_names[0]] - value).abs().argsort
579             ()[:2]][column_names[0]].values[
580             0] # valor existente na tabela mais próximo
581         guess6[i - 1] = y.ix[(x[column_names[0]] - value).abs().
582             argsort()[:2]][column_names[1]].values[0]
583         meia_altura_y = y.ix[(y[column_names[1]] - (guess6[i - 1] *
584             multiplier)).abs().argsort()[:10]][column_names[1]]
585         meia_altura_x = 10000000
586         for point in meia_altura_y:
587             meia_altura_x1 = x[column_names[0]][y[column_names[1]]
588                 == point]
589             meia_altura_x1 = 2 * abs(guess6[i] - meia_altura_x1.
590                 values)
591             meia_altura_x = float(min(meia_altura_x1, meia_altura_x
592                 ))
593             # meia_altura_x = min(meia_altura_x1, meia_altura_x2
594                 , meia_altura_x3, meia_altura_x4)
595         guess6[i + 1] = meia_altura_x
596         guess6[-1] = y[column_names[1]].min()
597         i += 3
598         # meia_altura_x = x[column_names[0]][y[column_names[1]] ==
599             meia_altura_y[0]].values[0]
600         # guess6[i + 1] = 2*abs(guess6[i] - meia_altura_x)
601
602         # i += 3
603
604     return guess6

```

```

596 def plot_descoloration2(outputfile):
597     input_file = "input/descoloração/"
598     outputfile = outputfile + 'descoloration/'
599
600     juntos = []
601     figura = 0
602     for dir in os.listdir(input_file):
603         outputfile2 = outputfile + dir + '/'
604         print(base_dir + '\\\' + outputfile2.replace('/', '\\\''))
605         if not os.path.exists(base_dir + '\\\' + outputfile2.replace(
606             '/', '\\\'')):
607             os.makedirs(base_dir + '\\\' + outputfile2.replace('/',
608                 '\\\''))
609         os.chdir(input_file + dir)
610         data = []
611         column_names = ['nm', 'abs']
612
613         for file in glob.glob('*.*.csv'):
614             data_loaded = read_files(file, column_names)
615             x = data_loaded[column_names[0]]
616             y = data_loaded[column_names[1]]
617             mask = (x >= 500) & (x <= 750)
618             x_mask = x[mask].reset_index(drop=False)
619             y_mask = y[mask].reset_index(drop=False)
620             data_loaded.drop(data_loaded.index, inplace=True)
621             data_loaded[column_names[0]] = x_mask[column_names[0]]
622             y_mask[column_names[1]] = savgol_filter(y_mask[
623                 column_names[1]], 11, 2)
624             data_loaded[column_names[1]] = y_mask[column_names[1]]
625             baseline = bl(data_loaded[column_names[1]], deg=1,
626                 max_it=1000, tol=1e-3)
627             data_loaded[column_names[1]] = data_loaded[column_names
628                 [1]] - baseline
629             data.append((float(file.replace('.csv', '').replace(
630                 ',', '.')), data_loaded))
631
632             data_loaded.to_csv("../../../../../"+outputfile2+dir+'/' + file
633                 .replace('.csv', '').replace(',', '.')) + '.csv')
634
635         data.sort()
636         plt.figure(figura)
637         figura += 1
638         pico_pai = 0
639         for d in data:
640             x_mask = d[1][column_names[0]]
641             y_mask = d[1][column_names[1]]
642
643             indexes = pk.indexes(y_mask, thres=0.5, min_dist=100)
644             if d[0] == 0:
645                 pico_pai = y_mask[indexes[0]]
646             ##o código comentado marca os picos escolhidos
647             # for pico in indexes:

```

```

640         # plt.text(x_mask[pico], y_mask[pico], '*',
        #           fontsize=8,
641         #           rotation='vertical')
642     plt.plot(x_mask, y_mask, label=d[0])
643
644     guess2 = params_two_gaussians(x_mask, y_mask,
        # column_names)
645
646     popt, pcov = curve_fit(two_gaussians, x_mask, y_mask,
        # guess2)
647     plt.plot(x_mask, two_gaussians(x_mask, *popt),
648             lw=2, c='r', ls='--', label='Gaussians_fit1')
649
650     print(popt - guess2)
651     for i in range(0, popt.__len__() - 1, 3):
652         pars1 = popt[i:i + 3]
653         pars1 = np.append(pars1, popt[-1])
654         peak1 = gaussian(x_mask, *pars1)
655
656         plt.plot(x_mask, peak1, label='_nolegend_', c='
        # black', ls='--')
657
658
659     plt.legend()
660     plt.xlabel('Comprimento de onda (nm)')
661     plt.ylabel('Absorvância (u.a.)')
662     plt.show()
663
664     plt.xlabel('Comprimento de onda (nm)')
665     plt.ylabel('Absorvância (u.a.)')
666     plt.legend(title="Minutos")
667     plt.tick_params(
668         axis='y', # changes apply to the x-axis
669         which='both', # both major and minor ticks are
        # affected
670         left='off', # ticks along the bottom edge are off
671         right='off', # ticks along the top edge are off
672         labelleft='off') # labels along the bottom edge are
        # off
673     os.chdir(base_dir)
674     # plt.savefig(outputfile2 + "descoloration_" + dir + ".eps
        # ")
675
676     plt.show()
677     # calc_linearRegression(pico_pai, data, column_names,
        # outputfile2)
678     # juntos.append((dir, calc_linearRegression(peaklist, data,
        # column_names, outputfile2)))
679     # os.chdir(input_file)
680     #
681     # plt.figure(12)

```

```

682     # for plot in juntos:
683     #     print(plot[1])
684     #     plt.plot(plot[1].iloc[:, 0], plot[1].iloc[:, 1], label=
        plot[0])
685     # plt.xlabel('Tempos (min)')
686     # plt.ylabel('Absorvância (u.a.)')
687     # plt.legend()
688     # plt.ticklabel_format(axis='both', useLocale='True')
689     # plt.savefig("../..output/descoloration/todos_juntos" + ".eps
        ")
690     # plt.show()
691
692
693 plot_descoloration2(outputfile)
694
695 print('computing time = %.2fs' % (time.clock() - tic))

```

A.2 Código, em Python 3.6, utilizado para geração das Figuras presentes no Capítulo 4

A.2.1 Plotagem de voltametrias cíclicas em diferentes velocidades de varredura e cálculo da área ativa, referente à Figura 4.9.

```

1
2 import glob
3 import time
4
5 import matplotlib.pyplot as plt
6 import numpy
7 import pandas as pd
8 import numpy as np
9 import os
10 import peakutils.peak as pk
11 from sklearn import linear_model
12 from sklearn.metrics import r2_score
13 # Locale settings
14 import locale
15
16 # Set to German locale to get comma decimal separator
17 locale.setlocale(locale.LC_NUMERIC, "pt")
18
19 tic = time.clock()
20
21 def plot_vc():
22     inputfile = 'input/VC/'
23     os.chdir(inputfile)
24
25     outputfile = '../..outputData/VC/'
26     if not os.path.exists(outputfile):
27         os.makedirs(outputfile)
28
29     # configurar saída de dados do pandas notação científica

```

```

30 pd.options.display.float_format = '{:20,.4E}'.format
31
32 figura = 0
33
34 fig = plt.figure(figura)
35 figura += 1
36
37 # voltametria realizada com 50 mV.s-1 5Â° varredura
38
39 for file in glob.glob('*.csv'):
40     print(file)
41     vc = pd.read_csv(file, usecols=['Potential applied (V)', '
         WE(1).Current (A)', 'Scan'])
42     vc = vc[vc['Scan'] == 2]
43     plt.plot(vc['Potential applied (V)'], vc['WE(1).Current (A)
         '], label=(
44         'branco' if file == 'branco.csv' else r'$H_{2O_2}$'),
         color='black')
45     plt.xlabel(r'E (V) vs Ag|AgCl, KCl($3 \text{ mol.L}^{-1}$)')
46     plt.ylabel(r'j (A.$\text{cm}^{-2}$)')
47     plt.ticklabel_format(style='sci', axis='y', scilimits=(0, 0))
48     plt.savefig(outputfile + "vc_eg.eps", bbox_inches='tight')
49     plt.ticklabel_format(axis='both', useLocale='True')
50     plt.savefig(outputfile + "vc.eps", bbox_inches='tight')
51     plt.show()
52     print(vc['Potential applied (V)'][vc['WE(1).Current (A)'].
         idxmin(axis=0)])
53
54
55 def getPeakValues(dados):
56     turnpoint = 0
57     xvals = dados.iloc[:, 0].values
58     last = len(xvals)
59     if len(xvals) > 0 and xvals[1] > xvals[0]: # x is increasing?
60         for i in range(1, last): # yes
61             if xvals[i] < xvals[i - 1]: # search where x starts to
                 fall
62                 turnpoint = i
63                 break
64     elif len(xvals) > 0: # no, x is decreasing
65         for i in range(1, last): # search where it starts to rise
66             if xvals[i] > xvals[i - 1]:
67                 turnpoint = i
68                 break
69     if turnpoint == 0: # no change in direction of x
70         print('that is not a cv')
71     else:
72         # smooth the first piece
73         #firstpart = pk.indexes(dados.iloc[:turnpoint, 1], thres
             =0.1, min_dist=2)
74         #print(firstpart)

```

```

75     firstpart = np.array(dados.iloc[:turnpoint, 1].idxmax(axis
76         =0)).reshape(1,)
77     print(firstpart)
78     # recursively smooth the rest
79     rest = dados.iloc[turnpoint:, 1] * -1
80     rest = pk.indexes(rest, thres=0.5, min_dist=1) + turnpoint
81     print(type(rest))
82     return numpy.concatenate((firstpart, rest))
83
84 def area(slope):
85     c = 2.686e5 # constant quasi-reversible
86     n = 1 # eletrons
87     conc = 5e-3/1000 # mol/cm3
88     d = 6.39e-6 # cm2/s
89     return slope / (c * (n ** (3 / 2)) * (d ** 0.5) * conc)
90
91
92 def plot_active_area():
93     inputfile = 'input/active_area'
94     os.chdir(inputfile)
95
96     outputfile = '../..//outputData/active_area/'
97     if not os.path.exists(outputfile):
98         os.makedirs(outputfile)
99
100    # configurar saída de dados do pandas notação científica
101    pd.options.display.float_format = '{:20,.4E}'.format
102
103    figura = 0
104    fig = plt.figure(figura)
105    ax1 = plt.subplot(111)
106    left, bottom, width, height = [0.15, 0.5, 0.3, 0.3]
107    ax2 = fig.add_axes([left, bottom, width, height])
108
109    figura += 1
110
111    active_area = []
112    use_cols = ['Potential applied (V)', 'WE(1).Current (A)']
113    for file in glob.glob('*.*csv'):
114        vc = pd.read_csv(file, usecols=use_cols)
115        # fitted = savgol_filter(vc['WE(1).Current (A)'].values,
116            polyorder=2, window_length=9,
117            # delta=1e-4, mode='nearest')
118        ax2.plot(vc[use_cols[0]], vc[use_cols[1]], label=(str(file).
119            replace('.csv', ' $mV.cm^{-2}$')))
120
121        ax2.set_yticks([])
122        ax2.set_xlabel(r'E (V) vs Ag|AgCl, KCl (3 $molL^{-1}$)')
123        ax2.get_xaxis().get_label().set_fontsize(7)
124        ax2.plot(vc[use_cols[0]][getPeakValues(vc)[0:1]], vc[

```

```

        use_cols[1][getPeakValues(vc)[0:1]], 'x',
123         color='red')
124     # pplot(vc.iloc[:, 0], vc.iloc[:, 1], getPeakValues(vc)
        [0:1])
125     # ax2.legend_.remove()
126     picos = getPeakValues(vc)
127     active_area.append((float(file.replace('.csv', '')), vc[
        use_cols[1]][picos[0]]))
128
129     active_area = pd.DataFrame(active_area, columns=['velocidade',
        'corrente'])
130     active_area['v05'] = (active_area['velocidade'] / 1000) ** 0.5
131     x = (active_area['v05']).values.reshape(active_area.shape[0],
        1)
132     y = active_area['corrente'].values.reshape(active_area.shape
        [0], 1)
133     ax1.plot(x, y, 'ro')
134     regr = linear_model.LinearRegression()
135     regr.fit(x, y)
136     ax1.plot(active_area['v05'], regr.predict(x))
137
138     ax1.ticklabel_format(style='sci', axis='y', scilimits=(0, 0))
139     ax1.set_xlabel(r'$\nu^{1/2}$ (V.s-1)1/2$')
140     ax1.set_ylabel('i (A)')
141     slope = regr.coef_
142     print(slope)
143     r2 = r2_score(active_area['corrente'], regr.predict(x))
144     print('área eletroativa = %.2e cm2 % area(slope)')
145     print(r2)
146     ax2.set_title('Cyclic Voltammetry')
147     plt.savefig(outputfile + 'electroactive_area_eg.eps',
        bbox_inches='tight')
148     ax2.ticklabel_format(axis='both', useLocale='True')
149     ax2.set_title('Voltametria cíclica')
150     ax1.ticklabel_format(axis='both', useLocale='True')
151     plt.savefig(outputfile + 'electroactive_area.eps', bbox_inches
        ='tight')
152     plt.show()
153
154     f = open(outputfile + 'electroactive_area.txt', 'w')
155     pd.options.display.float_format = '{:20,.4E}'.format
156     f.write('área eletroativa = %.2e cm2 \n' % area(slope))
157     f.write('erro quadrático: %0.4E \n' % (r2))
158     f.close()
159
160
161     original_path = os.getcwd()
162     plot_vc()
163     os.chdir(original_path)
164     plot_active_area()
165

```

```
166 | print('computing time = %.2fs' % (time.clock() - tic))
```

A.2.2 Cálculos de concentrações obtidos por Titulometria.

```
1 def concenc_permanganato():
2     pesagem_C2O4 = 1.7327 # g
3     volume_balao = 50 # mL
4     pureza = 0.995
5     massa_molar = 134
6     volume_titulado = 5 # mL
7     volume_titulante = 2.1 # mL
8     estequiometria = 2 / 5
9
10    return ((pesagem_C2O4 * pureza * volume_titulado *
11            estequiometria * 1000) \
12            / (massa_molar * volume_balao * volume_titulante))
13
14 def concenc_H2O2():
15     volume_titulado = 5 # mL
16     volume_titulante = 4.9 # mL
17     estequiometria = 5 / 2
18     return (concenc_permanganato()*volume_titulante*estequiometria)
19           / (volume_titulado)
20
21 def pureza_H2O2():
22     pesagem_H2O2 = 5.9267 # g
23     volume_balao = 100 # mL
24     massa_molar = 34.01
25     pureza = ((concenc_H2O2()*massa_molar)/(10*pesagem_H2O2))*100
26     return pureza
27
28
29 def concenc_H2O2_listerine():
30     volume_titulado = 4 # mL
31     volume_titulante = 3.9 # mL
32     estequiometria = 5 / 2
33     concentration = concenc_permanganato()*volume_titulante*
34                   estequiometria/volume_titulado
35     return concentration
36
37 print("concentração calculada por titulometria para listerine: %.4f
38       " % concenc_H2O2_listerine())
39 print("concentração calculada para frasco de H2O2: %.4f" %
40       concenc_H2O2())
41 print("pureza para frasco de H2O2: %.4f" %pureza_H2O2())
```



```

    tupleize_cols=True)
43
44 dadosParaPlotagem = juntar_colunas(dadosCompleto, colunasEmFoco,
    leituras)
45 branco = juntar_colunas(branco, colunasEmFoco, leituras)
46 dadosParaPlotagem.to_csv(saidaDeDadosPasta + 'Dados Úteis.csv')
47 branco.to_csv(saidaDeDadosPasta + 'Branco Úteis.csv')
48
49 std, dadosParaPlotagem = calc_media_desvio(dadosParaPlotagem,
    leituras)
50 dadosParaPlotagem.to_csv(saidaDeDadosPasta + 'Dados Medios.csv')
51 figuras += 1
52 #plotar_dados_onda_quadra(dadosParaPlotagem, 'Dados', figuras,
    saidaDeDadosPasta, std)
53
54 branco_std, brancoPlotagem = calc_media_desvio(branco, leituras)
55 print(brancoPlotagem.iloc[:, 1:])
56 branco_std = brancoPlotagem.iloc[:, 1:].std(axis=1)
57 brancoPlotagem.to_csv(saidaDeDadosPasta + 'Branco Medios.csv')
58 figuras += 1
59
60
61 # 10 de 20uL + 10 de 50 uL + 6 de 80uL
62 quantidade_adicionada = [20E-6, 50E-6, 80E-6]
63 numero_aditions = [10, 10, 6]
64 massa = 0.0341
65 volume = 5E-3
66 vetor = []
67 conc = 0.0
68 for i in range(0, numero_aditions.__len__()):
69     for j in range(0, numero_aditions[i]):
70         con_add = massa * pureza_H2O2() * (quantidade_adicionada[i]
71             ]) / (
72             34.0147 * 100 * 0.1 * (volume +
73                 quantidade_adicionada[i])) # para 100 mL
74         # con_add = massa * 29 * (quantidade_adicionada[i]) / (37 *
75             100 * 0.1 * (volume + quantidade_adicionada[i])) #
76             para 100 mL
77         conc += con_add
78         vetor.append(conc)
79     concentration = {'concentration': vetor}
80     concentration = pd.DataFrame(concentration)
81     concentration.to_csv(saidaDeDadosPasta + 'concentration.csv')
82
83 plotar_dados_onda_quadra(dadosParaPlotagem, 'Dados', figuras,
    saidaDeDadosPasta, std, concentration)
84 plotar_dados_onda_quadra(brancoPlotagem, 'Branco', figuras,
    saidaDeDadosPasta, branco_std, concentration)
85
86 print(branco_std)
87
88

```

```

84 # figuras += 1
85 # PlotarPorBestLinearFitTriplicata(dadosParaPlotagem, concentration
    , saidaDeDadosPasta, std, figuras)
86 figuras += 1
87 object = PlotarPorMaximoTriplicataNovo(saidaDeDadosPasta,
    concentration, dadosParaPlotagem, std, figuras,
88                                     branco_std.iloc[50])
89 figuras = object.figuras
90 figuras += 1
91
92 figuras += 1
93 print(std.shape)
94 object = PlotarPorMaximoTriplicataNovo(saidaDeDadosPasta+' /menosp
    /', concentration[:20], dadosParaPlotagem.iloc[:, :21],
95                                     std.iloc[:, :21], figuras,
96                                     branco_std.iloc[50])
97 figuras = object.figuras
98 figuras += 1
99
100 #           40 uL   160 uL
101 nomeDosArquivos = ['1', '2']
102 pastaLeitura = ['11/', '12/', '13/', '14/', '15/', '16/', '17/',
103                '18/', '19/', '110/']
104 inputFolder = pastaTriplicata + '10 medidas/'
105 AnaliseDas10Medidas(nomeDosArquivos, pastaLeitura, inputFolder,
    fileType, saidaDeDadosPasta, figuras)
106
107 vc_branco = pd.read_csv(pastaTriplicata + 'vc/vc.csv')
108 mmax = vc_branco.loc[vc_branco['Scan'].idxmax(), 'Scan']
109 vc_branco_last = []
110 for i in range(0, vc_branco.shape[0]):
111     if vc_branco.iloc[i, 3] == mmax:
112         vc_branco_last.append(vc_branco.iloc[i])
113 vc_branco_last = pd.DataFrame(vc_branco_last)
114
115
116 figuras += 1
117 plt.figure(figuras)
118 plt.plot(vc_branco_last.iloc[:, 0], vc_branco_last.iloc[:, 2],
    '#000000')
119 plt.xlabel(r'E (V) vs Ag|AgCl, KCl (3 $molL^{-1}$)')
120 plt.ylabel('j (A.cm^{-2})')
121 plt.ticklabel_format(axis='both', useLocale='True')
122 plt.ticklabel_format(style='sci', axis='y', scilimits=(0, 0))
123 plt.savefig(saidaDeDadosPasta + "vc" + ".eps", dpi=300)
124
125 # análise intradia
126 arquivos_carregar = ['40.csv', '160.csv']
127 pastas_carregar = ['d1/', 'd2/', 'd3/', 'd4/', 'd5/']
128 pasta_input = 'inputData/intradia/'
129 pasta_output = 'outputData/intradia/'

```

```
130 | figuras += 1
131 | # AnaliseIntradia(arquivos_carregar, pasta_input, pastas_carregar,
      | pasta_output)
132 | AnaliseDas10Medidas(arquivos_carregar, pastas_carregar, pasta_input
      | , fileType, pasta_output, figuras)
133 |
134 | toc = time.clock()
135 | print('computing time = %.2fs' % (toc - tic))
```

A.2.4 Plotagem da difratometria de raios X (Figura 4.3) e calculo do tamanho médio dos cristalitos (Equação 4.16).

```

1 import time
2
3 import pandas as pd
4
5 import matplotlib.pyplot as plt
6 import peakutils.peak as pk
7 from peakutils.baseline import baseline as bl
8 from peakutils.plot import plot as pplot
9
10 import numpy as np
11 from scipy.interpolate import UnivariateSpline
12
13 tic = time.clock()
14
15 dados = pd.read_csv('input/filme_2.csv', header=None, names=['angle
    ', 'ua'])
16
17 y = bl(dados.iloc[0:, 1], deg=None, max_it=None, tol=None)
18
19 dados.iloc[0:, 1] = dados.iloc[0:, 1] - y # baseline correction
20
21 dados.to_csv('output/filme_2_dados.csv', index=False)
22
23 indexes = pk.indexes(dados.iloc[0:, 1], thres=0.03, min_dist=10)
24
25 plt.figure()
26 #pplot(dados.iloc[:, 0], dados.iloc[0:, 1], indexes)
27 plt.plot(dados.iloc[:, 0], dados.iloc[0:, 1], '#000000')
28 plt.tick_params(
29     axis='y', # changes apply to the y-axis
30     which='both', # both major and minor ticks are affected
31     left='on', # ticks along the bottom edge are off
32     labelleft='off') # labels along the bottom edge are off
33 print(dados.iloc[indexes[1], 1])
34 plt.text(dados.iloc[indexes[0], 0]-0.5, dados.iloc[indexes[0],
    1]+550, '(110)', fontsize=8, rotation='vertical')
35 plt.text(dados.iloc[indexes[1], 0]+1, dados.iloc[indexes[1],
    1]+200, '(111)', fontsize=8, rotation='vertical')
36 plt.text(dados.iloc[indexes[2], 0]-0.5, dados.iloc[indexes[2],
    1]+550, '(220)', fontsize=8, rotation='vertical')
37 plt.text(dados.iloc[indexes[3], 0]-0.5, dados.iloc[indexes[3],
    1]+550, '(311)', fontsize=8, rotation='vertical')
38 plt.xlabel(r'2$\theta$ (Ãngulo)')
39 plt.ylabel('Intensidade (u.a.)')
40 plt.savefig('output/' + "drx.eps", dpi=300, bbox_inches='tight')
41 plt.xlabel(r'2$\theta$ (angle)')
42 plt.ylabel('Intensity (u.a.)')
43 plt.savefig('output/' + "drx_eg.eps", dpi=300, bbox_inches='tight')

```

```
44 plt.show()
45
46 for i in indexes:
47     print(dados.iloc[i, 0])
48
49 altura_max = dados.iloc[indexes[1], 1]
50 p_altura_max = dados.iloc[indexes[1], 0]
51
52 # create a spline of x and blue- $np.\max(\text{blue})/2$ 
53 spline = UnivariateSpline(dados['angle'], dados['ua'] -  $np.\max(\text{dados['ua']}) / 2$ , s=0)
54 r1, r2 = spline.roots() # find the roots
55
56 print(r1, r2, r2 - r1)
57 largura_a_meia_altura = r2 - r1
58
59 Cuka=0.1541 # nm
60
61 rad= $np.\pi/180$ 
62
63 tamanho_medio_das_particulas =  $0.9 * Cuka / (\text{largura\_a\_meia\_altura} * \text{rad} * np.\cos(\text{p\_altura\_max} * \text{rad} / 2))$ 
64
65 print('Tamanho médio das partículas igual a %2.2E nm' %
        tamanho_medio_das_particulas)
66
67 print(min(enumerate(dados.iloc[:, 1]), key= $\lambda x: \text{abs}(x[1] - (\text{altura\_max} / 2))$ )))
68
69 toc = time.clock()
70 print('computing time = %2fs' % (toc - tic))
```

Referências

- ABBAS, M. *et al.* Fluorometric determination of hydrogen peroxide in milk by using a Fenton reaction system. *Food chemistry*, Elsevier, v. 120, n. 1, p. 327–331, 2010.
- AHMED, N. A. *et al.* New insight into the mechanism of cathodic electrodeposition of zinc oxide thin films onto vitreous carbon. *Electrochimica Acta*, Elsevier, v. 94, p. 238–244, 2013.
- AL-ASADI, A. S. *et al.* Aligned carbon nanotube/zinc oxide nanowire hybrids as high performance electrodes for supercapacitor applications. *Journal of Applied Physics*, AIP Publishing, v. 121, n. 12, p. 124303, 2017.
- ANNADURAI, V.; ETHIRAJALU, K.; RAMAKRISHNAN, A. R. Temperature dependent current-voltage (IV) characteristics of CuO-ZnO nanorods based heterojunction solar cells. *World Academy of Science, Engineering and Technology, International Journal of Chemical and Molecular Engineering*, v. 4, n. 1, 2017.
- ANVISA, F. O. C. *Farmacopéia Brasileira*. 5ª. ed. Brasília: Editora FioCruz, 2010.
- BADRE, C. *et al.* A ZnO nanowire array film with stable highly water-repellent properties. *Nanotechnology*, IOP Publishing, v. 18, n. 36, p. 365705, 2007.
- BAI, H. *et al.* Facile synthesis of cuprous oxide/gold nanocomposites for nonenzymatic amperometric sensing of hydrogen peroxide. *Electroanalysis*, Wiley Online Library, v. 29, n. 12, p. 2773–2779, 2017.
- BAI, J. *et al.* A novel 3D ZnO/Cu₂O nanowire photocathode material with highly efficient photoelectrocatalytic performance. *Journal of Materials Chemistry A*, Royal Society of Chemistry, v. 3, n. 45, p. 22996–23002, 2015.
- BARRERA-DÍAZ, C. *et al.* Electrochemical advanced oxidation processes: an overview of the current applications to actual industrial effluents. *Journal of the Mexican Chemical Society*, Sociedad Química de México AC, v. 58, n. 3, p. 256–275, 2014.
- BERARDO, E. *Modelling the Excited State Properties of TiO₂ Nanoparticles*. Tese (Doutorado) — UCL (University College London), 2015.
- BRANDT, I. *et al.* Electrodeposition of Cu₂O: growth, properties, and applications. *Journal of Solid State Electrochemistry*, Springer, v. 21, n. 7, p. 1999–2020, 2017.
- BRANDT, I. S. *et al.* Structural and optical properties of Cu₂O crystalline electrodeposited films. *Thin Solid Films*, Elsevier, v. 562, p. 144–151, 2014.
- BROWNSON, D. A.; BANKS, C. E. Interpreting electrochemistry. In: *The Handbook of Graphene Electrochemistry*. [S.l.]: Springer, 2014. p. 23–77.
- BUNDESMANN, C. *et al.* Raman scattering in zno thin films doped with fe, sb, al, ga, and li. *Applied Physics Letters*, AIP, v. 83, n. 10, p. 1974–1976, 2003.
- CARMINE, T. *et al.* Measurement of endogenous and tnf α -mediated H₂O₂ production in supernatants of sk-n-sh neuroblastoma cells with an enhanced chemiluminescence assay. *Luminescence*, Wiley Online Library, v. 9, n. 4, p. 267–272, 1994.

- CHANDIRAN, A. K. *et al.* Analysis of electron transfer properties of ZnO and TiO₂ photoanodes for dye-sensitized solar cells. *ACS nano*, ACS Publications, v. 8, n. 3, p. 2261–2268, 2014.
- CHARLES, R. H. *Production of hydrogen peroxide by the partial oxidation of alcohols*. [S.l.]: Google Patents, 1949. US Patent 2,479,111.
- CHARPENTIER, C. *et al.* X-ray diffraction and Raman spectroscopy for a better understanding of ZnO:Al growth process. *EPJ Photovoltaics*, EDP Sciences, v. 2, p. 25002, 2011.
- CHEN, T. *et al.* A facile one-pot synthesis of Au/Cu₂O nanocomposites for nonenzymatic detection of hydrogen peroxide. *Nanoscale research letters*, Springer, v. 10, n. 1, p. 252, 2015.
- CHEN, X. *et al.* Advances in enzyme-free electrochemical sensors for hydrogen peroxide, glucose, and uric acid. *Microchimica Acta*, Springer, v. 181, n. 7-8, p. 689–705, 2014.
- CHIRIZZI, D. *et al.* A novel nonenzymatic amperometric hydrogen peroxide sensor based on CuO@Cu₂O nanowires embedded into poly (vinyl alcohol). *Talanta*, Elsevier, v. 147, p. 124–131, 2016.
- CUI, Y. *et al.* Fabrication and photocatalytic property of zno nanorod arrays on cu₂o thin film. *Materials Letters*, Elsevier, v. 65, n. 14, p. 2284–2286, 2011.
- DEDOVA, T. *et al.* Hierarchical nanostructures of ZnO obtained by spray pyrolysis. *Materials Chemistry and Physics*, Elsevier, v. 141, n. 1, p. 69–75, 2013.
- DENG, Y.; ZUO, Y. Factors affecting the levels of hydrogen peroxide in rainwater. *Atmospheric Environment*, Elsevier, v. 33, n. 9, p. 1469–1478, 1999.
- DIAZ, A. N.; PEINADO, M. R.; MINGUEZ, M. T. Sol–gel horseradish peroxidase biosensor for hydrogen peroxide detection by chemiluminescence. *Analytica chimica acta*, Elsevier, v. 363, n. 2, p. 221–227, 1998.
- DIKICI, T. Temperature-dependent growth of ZnO structures by thermal oxidation of Zn coatings electrodeposited on steel substrates and their photocatalytic activities. *Ceramics International*, Elsevier, v. 43, n. 11, p. 8289–8293, 2017.
- FENG, L. *et al.* Fabrication and characterization of tetrapod-like ZnO nanostructures prepared by catalyst-free thermal evaporation. *Materials Characterization*, Elsevier, v. 61, n. 1, p. 128–133, 2010.
- FIGUEIREDO, V. *et al.* Effect of post-annealing on the properties of copper oxide thin films obtained from the oxidation of evaporated metallic copper. *Applied Surface Science*, Elsevier, v. 254, n. 13, p. 3949–3954, 2008.
- FOLLER, P.; BOMBARD, R. Processes for the production of mixtures of caustic soda and hydrogen peroxide via the reduction of oxygen. *Journal of applied electrochemistry*, Springer, v. 25, n. 7, p. 613–627, 1995.
- GALLI, A. *et al.* Electroanalytical techniques for the determination of pesticides in foods. *Química nova*, SciELO Brasil, v. 29, n. 1, p. 105–112, 2006.
- GOLDEN, T. D. *et al.* Electrochemical deposition of copper (i) oxide films. *Chemistry of Materials*, ACS Publications, v. 8, n. 10, p. 2499–2504, 1996.

GOSSER, D. K. *Cyclic voltammetry: simulation and analysis of reaction mechanisms*. [S.l.]: VCH New York, 1993. v. 43.

GROMYKO, I. *et al.* Surface properties of sprayed and electrodeposited ZnO rod layers. *Applied Surface Science*, Elsevier, v. 405, p. 521–528, 2017.

GROZDANOV, I. Electroless chemical deposition technique for Cu₂O thin films. *Materials Letters*, Elsevier, v. 19, n. 5-6, p. 281–285, 1994.

GUIDELINE, I. H. T. Validation of analytical procedures: text and methodology Q2 (R1). In: *International Conference on Harmonization, Geneva, Switzerland*. [S.l.: s.n.], 2005. p. 11–12.

GÜY, N.; ÖZACAR, M. The influence of noble metals on photocatalytic activity of ZnO for Congo red degradation. *International Journal of Hydrogen Energy*, Elsevier, v. 41, n. 44, p. 20100–20112, 2016.

HAGE, R.; LIENKE, A. Applications of transition-metal catalysts to textile and wood-pulp bleaching. *Angewandte Chemie International Edition*, Wiley Online Library, v. 45, n. 2, p. 206–222, 2006.

HAJJI, M. E. *et al.* Nanostructured ZnO, ZnO–CeO₂, ZnO–Cu₂O thin films electrodes prepared by electrodeposition for electrochemical degradation of dye. *Int. J. Electrochem. Sci*, v. 9, p. 4297–4314, 2014.

HECHT, H. G. The interpretation of diffuse reflectance spectra. In: US DEPARTMENT OF COMMERCE, NATIONAL BUREAU OF STANDARDS. *Standardization in Spectrophotometry and Luminescence Measurements: Proceedings of a Workshop Seminar Held at the National Bureau of Standards, Gaithersburg, Maryland, November, November 19-20, 1975*. [S.l.], 1976. v. 466, p. 57.

HEDGES, D. H.; RICHARDSON, D. J.; RUSSELL, D. A. Electrochemical control of protein monolayers at indium tin oxide surfaces for the reagentless optical biosensing of nitric oxide. *Langmuir*, ACS Publications, v. 20, n. 5, p. 1901–1908, 2004.

HONG, J. *et al.* Determination of H₂O₂ and organic peroxides by high-performance liquid chromatography with post-column uv irradiation, derivatization and fluorescence detection. *Fresenius' journal of analytical chemistry*, Springer, v. 361, n. 2, p. 124–128, 1998.

HSU, C.-C. *et al.* A spectrometric method for hydrogen peroxide concentration measurement with a reusable and cost-efficient sensor. *Sensors*, Multidisciplinary Digital Publishing Institute, v. 15, n. 10, p. 25716–25729, 2015.

IDA, S. *et al.* Preparation of p-type CaFe₂O₄ photocathodes for producing hydrogen from water. *Journal of the american chemical society*, ACS Publications, v. 132, n. 49, p. 17343–17345, 2010.

JAHANIAN, M. T.; AKBARINEJAD, A.; ALIZADEH, N. Design of a sensing platform with dual performance for detection of hydrogen peroxide and Fe³⁺ based on a new fluorescent oligo n-phenylpyrrole derivative. *Sensors and Actuators B: Chemical*, Elsevier, v. 240, p. 971–978, 2017.

JANOTTI, A.; WALLE, C. G. Van de. Fundamentals of zinc oxide as a semiconductor. *Reports on progress in physics*, IOP Publishing, v. 72, n. 12, p. 126501, 2009.

JAYATHILEKEA, K.; SIRIPALA, W.; JAYANETTI, S. Electrodeposition of p-type, n-type and pn homojunction cuprous oxide thin films. 2008.

JEONG, S. *et al.* Electrodeposited ZnO/Cu₂O heterojunction solar cells. *Electrochimica Acta*, Elsevier, v. 53, n. 5, p. 2226–2231, 2008.

JIANG, B.-B. *et al.* A non-enzymatic hydrogen peroxide sensor based on a glassy carbon electrode modified with cuprous oxide and nitrogen-doped graphene in a nafion matrix. *Microchimica Acta*, Springer, v. 181, n. 11-12, p. 1463–1470, 2014.

KAWAMOTO, K.; TSUJIMOTO, Y. Effects of the hydroxyl radical and hydrogen peroxide on tooth bleaching. *Journal of endodontics*, Elsevier, v. 30, n. 1, p. 45–50, 2004.

KORZHAVYI, P. A.; JOHANSSON, B. *Literature review on the properties of cuprous oxide Cu₂O and the process of copper oxidation*. [S.l.]: Swedish Nuclear Fuel and Waste Management Company, 2011.

KUMAR, R.; RAI, P.; SHARMA, A. Facile synthesis of Cu₂O microstructures and their morphology dependent electrochemical supercapacitor properties. *Rsc Advances*, Royal Society of Chemistry, v. 6, n. 5, p. 3815–3822, 2016.

KUMAR, S. G.; RAO, K. K. Zinc oxide based photocatalysis: tailoring surface-bulk structure and related interfacial charge carrier dynamics for better environmental applications. *Rsc Advances*, Royal Society of Chemistry, v. 5, n. 5, p. 3306–3351, 2015.

LAHMAR, H. *et al.* On the electrochemical synthesis and characterization of p-Cu₂O/n-ZnO heterojunction. *Journal of Alloys and Compounds*, Elsevier, v. 718, p. 36–45, 2017.

LEI, B.-X. *et al.* Hydrothermal synthesis and photocatalytic properties of visible-light induced BiVO₄ with different morphologies. *Advanced Powder Technology*, VSP BV, Zeist, Netherlands, v. 25, n. 3, p. 946–951, 2014.

LEI, W. *et al.* Detection of hydrogen peroxide in river water via a microplate luminescence assay with time-resolved (“gated”) detection. *Microchimica acta*, Springer, v. 143, n. 4, p. 269–274, 2003.

LI, D. *et al.* Enhanced non-enzymatic electrochemical sensing of hydrogen peroxide based on Cu₂O nanocubes/Ag-Au alloy nanoparticles by incorporation of RGO nanosheets. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, Elsevier, v. 791, p. 23–28, 2017.

LI, H. *et al.* Theoretical and experimental specific capacitance of polyaniline in sulfuric acid. *Journal of Power Sources*, Elsevier, v. 190, n. 2, p. 578–586, 2009.

LI, H. *et al.* Advances in the slurry reactor technology of the anthraquinone process for H₂O₂ production. *Frontiers of Chemical Science and Engineering*, Springer, p. 1–8, 2017.

LI, S. *et al.* Enzyme-free amperometric sensing of hydrogen peroxide and glucose at a hierarchical Cu₂O modified electrode. *Talanta*, Elsevier, v. 85, n. 3, p. 1260–1264, 2011.

LI, Y. *et al.* Carbon quantum dots/octahedral Cu₂O nanocomposites for non-enzymatic glucose and hydrogen peroxide amperometric sensor. *Sensors and Actuators B: Chemical*, Elsevier, v. 206, p. 735–743, 2015.

- LIANG, R.-M. *et al.* Effect of annealing on the electrodeposited Cu₂O films for photoelectrochemical hydrogen generation. *Thin Solid Films*, Elsevier, v. 518, n. 24, p. 7191–7195, 2010.
- LIQIANG, J. *et al.* Effects of noble metal modification on surface oxygen composition, charge separation and photocatalytic activity of ZnO nanoparticles. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, Elsevier, v. 244, n. 1-2, p. 193–200, 2006.
- LIU, L. *et al.* Cu₂O particles mediated growth of perovskite for high efficient hole-transporting-layer free solar cells in ambient conditions. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, Elsevier, v. 157, p. 937–942, 2016.
- LOBNIK, A.; ČAJLAKOVIĆ, M. Sol–gel based optical sensor for continuous determination of dissolved hydrogen peroxide. *Sensors and Actuators B: Chemical*, Elsevier, v. 74, n. 1, p. 194–199, 2001.
- LONGHINOTTI, E. *et al.* Adsorção de azul de metileno e croconato amarelo pelo biopolímero quitina. *Química nova*, v. 19, n. 3, p. 221–224, 1996.
- LOURENÇÃO, B. C. *et al.* Simultaneous voltammetric determination of paracetamol and caffeine in pharmaceutical formulations using a boron-doped diamond electrode. *Talanta*, Elsevier, v. 78, n. 3, p. 748–752, 2009.
- LUCILHA, A. C. *Fotoeletródos de ZnO: métodos de deposição, caracterização e aplicação em fotoeletrocatalise*. Tese (Doutorado) — Universidade Estadual de Londrina, 2015.
- LUCILHA, A. C. *et al.* ZnO and Ag-ZnO crystals: synthesis, characterization, and application in heterogeneous photocatalysis. *Química Nova*, SciELO Brasil, v. 39, n. 4, p. 409–414, 2016.
- LUO, B. *et al.* Non-enzymatic electrochemical sensors for the detection of hydrogen peroxide based on Cu₂O/Cu nanocomposites. *Analytical Methods*, Royal Society of Chemistry, v. 6, n. 4, p. 1114–1120, 2014.
- LUPAN, O. *et al.* Enhanced ethanol vapour sensing performances of copper oxide nanocrystals with mixed phases. *Sensors and Actuators B: Chemical*, Elsevier, v. 224, p. 434–448, 2016.
- MARBÁN, G.; VU, T. T.; VALDÉS-SOLÍS, T. A simple visible spectrum deconvolution technique to prevent the artefact induced by the hypsochromic shift from masking the concentration of methylene blue in photodegradation experiments. *Applied Catalysis A: General*, Elsevier, v. 402, n. 1-2, p. 218–223, 2011.
- MATHEW, X.; MATHEWS, N.; SEBASTIAN, P. Temperature dependence of the optical transitions in electrodeposited Cu₂O thin films. *Solar energy materials and solar cells*, Elsevier, v. 70, n. 3, p. 277–286, 2001.
- MATTOS, I. L. d. *et al.* Peróxido de hidrogênio: importância e determinação. *Química nova*, Sociedade Brasileira de Química, p. 373–380, 2003.
- MCDEVITT, N. T.; DAVIDSON, A. D. Infrared study of Ag₂O in the low-frequency region. *JOSA*, Optical Society of America, v. 55, n. 2, p. 209–209, 1965.
- MCKILLOP, A.; SANDERSON, W. R. Sodium perborate and sodium percarbonate: cheap, safe and versatile oxidising agents for organic synthesis. *Tetrahedron*, Elsevier, v. 51, n. 22, p. 6145–6166, 1995.

MCSHANE, C. M.; CHOI, K.-S. Photocurrent enhancement of n-type Cu_2O electrodes achieved by controlling dendritic branching growth. *Journal of the American Chemical Society*, ACS Publications, v. 131, n. 7, p. 2561–2569, 2009.

MEDEIROS, R. A. *Desenvolvimento de procedimentos eletroanalíticos para a determinação de antioxidantes e corantes em produtos alimentícios empregando um eletrodo de diamante dopado com boro*. Tese (Doutorado) — Universidade Federal de São Carlos, 2011.

MESSAOUDI, O. *et al.* Structural, morphological and electrical characteristics of electrodeposited Cu_2O : Effect of deposition time. *Applied Surface Science*, Elsevier, v. 366, p. 383–388, 2016.

MOHARAM, M. *et al.* Potentiostatic deposition of Cu_2O films as p-type transparent conductors at room temperature. *Thin Solid Films*, Elsevier, v. 616, p. 760–766, 2016.

MOLLARASOULI, F. *et al.* Non-enzymatic hydrogen peroxide sensor based on graphene quantum dots-chitosan/methylene blue hybrid nanostructures. *Electrochimica Acta*, Elsevier, v. 246, p. 303–314, 2017.

NOGUEIRA, R. F.; JARDIM, W. F. Heterogeneous photocatalysis and its environmental applications. *Química Nova*, SciELO Brasil, v. 21, n. 1, p. 69–72, 1998.

OFFERMANN, H.; DITTRICH, G.; STEINER, N. Wasserstoffperoxid in umweltschutz und synthese. *Chemie in unserer Zeit*, Wiley Online Library, v. 34, n. 3, p. 150–159, 2000.

PANG, H. *et al.* Fabrication of Cu_2O -based materials for lithium-ion batteries. *ChemSusChem*, Wiley Online Library, 2018.

PAREEK, A.; GOPALAKRISHNAN, A.; BORSE, P. H. Efficiency and stability aspects of CdS photoanode for solar hydrogen generation technology. In: IOP PUBLISHING. *Journal of Physics: Conference Series*. [S.l.], 2016. v. 755, n. 1, p. 012006.

PAUŠOVÁ, Š. *et al.* Transparent nanotubular TiO_2 photoanodes grown directly on FTO substrates. *Molecules*, Multidisciplinary Digital Publishing Institute, v. 22, n. 5, p. 775, 2017.

PEI, L. *et al.* Single crystalline ZnO nanorods grown by a simple hydrothermal process. *Materials Characterization*, Elsevier, v. 60, n. 9, p. 1063–1067, 2009.

PEÑA, R. M. *et al.* Measurements and analysis of hydrogen peroxide rainwater levels in a Northwest region of Spain. *Atmospheric Environment*, Elsevier, v. 35, n. 2, p. 209–219, 2001.

PINKERNELL, U.; EFFKEMANN, S.; KARST, U. Simultaneous HPLC determination of peroxyacetic acid and hydrogen peroxide. *Analytical chemistry*, ACS Publications, v. 69, n. 17, p. 3623–3627, 1997.

POLYDOROU, O. *et al.* The effect of long-term use of tooth bleaching products on the human enamel surface. *Odontology*, Springer, v. 106, n. 1, p. 64–72, 2018.

POPA, M. *et al.* Highly c-axis oriented ZnO thin film using 1-propanol as solvent in sol-gel synthesis. *Materials Letters*, Elsevier, v. 92, p. 267–270, 2013.

PRICE, D.; WORSFOLD, P. J.; MANTOURA, R. F. C. Hydrogen peroxide in the marine environment: cycling and methods of analysis. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, Elsevier, v. 11, n. 10, p. 379–384, 1992.

- QI, C.; ZHENG, J. Novel nonenzymatic hydrogen peroxide sensor based on Ag/Cu₂O nanocomposites. *Electroanalysis*, Wiley Online Library, v. 28, n. 3, p. 477–483, 2016.
- QI, K. *et al.* Review on the improvement of the photocatalytic and antibacterial activities of ZnO. *Journal of Alloys and Compounds*, Elsevier, 2017.
- ROCHA, F. R. *et al.* A portable and low cost equipment for flow injection chemiluminescence measurements. *Talanta*, Elsevier, v. 67, n. 4, p. 673–677, 2005.
- RODUNER, E. Selected fundamentals of catalysis and electrocatalysis in energy conversion reactions—a tutorial. *Catalysis Today*, Elsevier, 2017.
- ROMEIRO, F. d. C. *et al.* Controle das propriedades estruturais, ópticas e eletrocatalíticas de nanocompósitos de óxidos semicondutores obtidos por aquecimento com micro-ondas. Universidade Federal de Uberlândia, 2018.
- ROSTAMI, S.; AZIZI, S. N.; GHASEMI, S. Using of silver nanoparticles incorporated in nanoporous zsm-5 hierarchical zeolite prepared from bagasse as a new sensor for electrocatalytic determination of H₂O₂ in biological samples. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, Elsevier, v. 799, p. 583–594, 2017.
- ROY, C. *et al.* Correlation of Raman and X-ray diffraction measurements of annealed pulsed laser deposited ZnO thin films. *Thin Solid Films*, Elsevier, v. 436, n. 2, p. 273–276, 2003.
- SAMPAIO, M. J. *et al.* Photocatalytic synthesis of vanillin using N-doped carbon nanotubes/ZnO catalysts under UV-LED irradiation. *Applied Catalysis A: General*, Elsevier, v. 551, p. 71–78, 2018.
- SANG, W. *et al.* The effect of different exposed facets on the photoelectrocatalytic degradation of o-chlorophenol using p-type Cu₂O crystals. *Electrochimica Acta*, Elsevier, v. 231, p. 429–436, 2017.
- SANTOS, R. L. P. *et al.* Difração de raios X e refinamento por Rietveld de ferritas Mn_{0,65}Zn_{0,35}Fe₂O₄ sintetizada por reação de combustão. *Revista Eletrônica de Materiais e Processos*, v. 6, n. 3, p. 145–150, 2011.
- SCANLON, D. O.; WATSON, G. W. Undoped n-type Cu₂O: fact or fiction? *The Journal of Physical Chemistry Letters*, ACS Publications, v. 1, n. 17, p. 2582–2585, 2010.
- SCHRECK, S.; DÖRNENBURG, H.; KNORR, D. Evaluation of hydrogen peroxide production in tomato (*lycopersicon esculentum*) suspension cultures as a stress reaction to high pressure treatment. Taylor & Francis, 1996.
- SERAFIM, J. A. *et al.* Bismuth vanadate synthesized by solution combustion with different fuels: synthesis, characterization and study of photocatalytic activity. *Química Nova*, SciELO Brasil, v. 37, n. 7, p. 1158–1164, 2014.
- SERAFIM, J. A. *et al.* Vanadato de bismuto sintetizado por combustão em solução na presença de diferentes combustíveis: Síntese, caracterização e estudo da atividade fotocatalítica. *Quim. Nova*, v. 37, n. 7, p. 1158–1164, 2014.
- SHANG, Y.; GUO, L. Facet-controlled synthetic strategy of Cu₂O-based crystals for catalysis and sensing. *Advanced science*, Wiley Online Library, v. 2, n. 10, 2015.

- SHENG, Y. *et al.* Silver nanoclusters-catalyzed luminol chemiluminescence for hydrogen peroxide and uric acid detection. *Talanta*, Elsevier, v. 166, p. 268–274, 2017.
- SHING, L. W. *Ulsi Front-end Technology: Covering From The First Semiconductor Paper To Cmos Finfet Technology*. [S.l.]: World Scientific, 2017.
- SILVA, M. D. *et al.* Dip-coating deposition of BiVO₄/NiO p–n heterojunction thin film and efficiency for methylene blue degradation. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, Springer, v. 26, n. 10, p. 7705–7714, 2015.
- SILVA, M. da *et al.* Dip-coating deposition of resistive BiVO₄ thin film and evaluation of their photoelectrochemical parameters under distinct sources illumination. *Journal of solid state electrochemistry*, Springer 233 SPRING ST, NEW YORK, NY 10013 USA, v. 20, n. 6, p. 1527–1538, 2016.
- SILVA, M. R. da *et al.* Photoelectrochemical properties of FTO/p-NiO electrode induced by UV light irradiation. *Ionics*, Springer, v. 21, n. 5, p. 1407–1415, 2015.
- SOUZA, F. S. *Sensores amperométricos nanoestruturados para determinação de peróxido de hidrogênio em amostras de uso cosmético e de higiene pessoal*. Tese (Doutorado) — Universidade Federal de Santa Catarina, 2015.
- STROYUK, O. *et al.* Spectral and photophysical properties of size-selected ZnO nanocrystals coupled to single-layer carbon nitride sheets. *FlatChem*, Elsevier, v. 2, p. 38–48, 2017.
- SUN, S.-G. *Electrocatalysis*. [S.l.]: Elsevier, 2017.
- SUNIL, K.; NARAYANA, B. Spectrophotometric determination of hydrogen peroxide in water and cream samples. *Bulletin of environmental contamination and toxicology*, Springer, v. 81, n. 4, p. 422–426, 2008.
- TANNER, P.; WONG, A. Spectrophotometric determination of hydrogen peroxide in rainwater. *Analytica Chimica Acta*, Elsevier, v. 370, n. 2-3, p. 279–287, 1998.
- TEZCAN, F.; MAHMOOD, A.; KARDAŞ, G. Enhanced photoelectrochemical activity of electrochemically deposited zno nanorods for water splitting reaction. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, Springer, p. 1–8, 2018.
- TOGHILL, K. E.; COMPTON, R. G. Electrochemical non-enzymatic glucose sensors: a perspective and an evaluation. *Int. J. Electrochem. Sci*, v. 5, n. 9, p. 1246–1301, 2010.
- TOYO’OKA, T.; KASHIWAZAKI, T.; KATO, M. On-line screening methods for antioxidants scavenging superoxide anion radical and hydrogen peroxide by liquid chromatography with indirect chemiluminescence detection. *Talanta*, Elsevier, v. 60, n. 2-3, p. 467–475, 2003.
- TRAN, P. D. *et al.* A cuprous oxide–reduced graphene oxide (Cu₂O–rGO) composite photocatalyst for hydrogen generation: employing rGO as an electron acceptor to enhance the photocatalytic activity and stability of Cu₂O. *Nanoscale*, Royal Society of Chemistry, v. 4, n. 13, p. 3875–3878, 2012.
- TÜRKYILMAZ, Ş. Ş.; GÜY, N.; ÖZACAR, M. Photocatalytic efficiencies of Ni, Mn, Fe and Ag doped ZnO nanostructures synthesized by hydrothermal method: The synergistic/antagonistic effect between ZnO and metals. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, Elsevier, v. 341, p. 39–50, 2017.

- VIEZBICKE, B. D. *et al.* Evaluation of the Tauc method for optical absorption edge determination: ZnO thin films as a model system. *physica status solidi (b)*, Wiley Online Library, v. 252, n. 8, p. 1700–1710, 2015.
- VIONE, D. *et al.* The atmospheric chemistry of hydrogen peroxide: A review. *Annali di chimica*, Roma: Societa chimica italiana,-c2007., v. 93, n. 4, p. 477, 2003.
- WANG, G. *et al.* Synthesis of ZnO hexagonal columnar pins by chemical vapor deposition. *Materials Letters*, Elsevier, v. 59, n. 29, p. 3870–3875, 2005.
- WANG, M. *et al.* Precisely quantified catalyst based on in situ growth of Cu₂O nanoparticles on a graphene 3D network for highly sensitive glucose sensor. *Sensors and Actuators B: Chemical*, Elsevier, v. 250, p. 333–341, 2017.
- WANG, Y. *et al.* Recent advances in ordered meso/macroporous metal oxides for heterogeneous catalysis: a review. *Journal of Materials Chemistry A*, Royal Society of Chemistry, v. 5, n. 19, p. 8825–8846, 2017.
- WANG, Y. *et al.* Transmittance enhancement and optical band gap widening of Cu₂O thin films after air annealing. *Journal of Applied Physics*, AIP, v. 115, n. 7, p. 073505, 2014.
- WANG, Z. *et al.* Ultrafast response p-Si/n-ZnO heterojunction ultraviolet detector based on pyro-phototronic effect. *Advanced Materials*, Wiley Online Library, v. 28, n. 32, p. 6880–6886, 2016.
- WEN, X.; LONG, M.; TANG, A. Flake-like Cu₂O on TiO₂ nanotubes array as an efficient nonenzymatic H₂O₂ biosensor. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, Elsevier, v. 785, p. 33–39, 2017.
- WOLFBEIS, O. S. *et al.* A europium-ion-based luminescent sensing probe for hydrogen peroxide. *Angewandte Chemie International Edition*, Wiley Online Library, v. 41, n. 23, p. 4495–4498, 2002.
- XU, F. *et al.* Electrochemical behavior of cuprous oxide–reduced graphene oxide nanocomposites and their application in nonenzymatic hydrogen peroxide sensing. *Electrochimica Acta*, Elsevier, v. 88, p. 59–65, 2013.
- XU, L. *et al.* Synergy effect over electrodeposited submicron Cu₂O films in photocatalytic degradation of methylene blue. *Applied Surface Science*, Elsevier, v. 258, n. 11, p. 4934–4938, 2012.
- YAMAMOTO, Y.; AMES, B. N. Detection of lipid hydroperoxides and hydrogen peroxide at picamole levels by an HPLC and isoluminol chemiluminescence assay. *Free Radical Biology and Medicine*, Elsevier, v. 3, n. 5, p. 359–361, 1987.
- YAN, Z. *et al.* Non-enzymatic hydrogen peroxide sensor based on a gold electrode modified with granular cuprous oxide nanowires. *Microchimica Acta*, Springer, v. 180, n. 1-2, p. 145–150, 2013.
- YI, S. *et al.* Study on photogenerated charge transfer properties and enhanced visible-light photocatalytic activity of p-type Bi₂O₃/n-type ZnO heterojunctions. *New Journal of Chemistry*, Royal Society of Chemistry, v. 39, n. 4, p. 2917–2924, 2015.

YU, W. *et al.* Enhanced Fröhlich interaction of semiconductor cuprous oxide films determined by temperature-dependent Raman scattering and spectral transmittance. *Journal of Raman Spectroscopy*, Wiley Online Library, v. 44, n. 1, p. 142–146, 2013.

ZHANG, L. *et al.* Porous cuprous oxide microcubes for non-enzymatic amperometric hydrogen peroxide and glucose sensing. *Electrochemistry Communications*, Elsevier, v. 11, n. 4, p. 812–815, 2009.

ZHAO, J. *et al.* Achieving high electrocatalytic efficiency on copper: a low-cost alternative to platinum for hydrogen generation in water. *ACS Catalysis*, ACS Publications, v. 5, n. 7, p. 4115–4120, 2015.

ZHAO, X. *et al.* Coral-like MoS₂/Cu₂O porous nanohybrid with dual-electrocatalyst performances. *Advanced Materials Interfaces*, Wiley Online Library, v. 3, n. 23, 2016.

ZHU, H. *et al.* Cu₂O thin films deposited by reactive direct current magnetron sputtering. *Thin Solid Films*, Elsevier, v. 517, n. 19, p. 5700–5704, 2009.