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

VÍTOR MENDES MIGUEL

**Eletrooxidação de H_2O_2 aprimorada
plasmonicamente por nanofios de MnO_2 decorados
com nanopartículas de Au**

Versão Corrigida da Dissertação

São Paulo
21 de junho de 2021

VÍTOR MENDES MIGUEL

**Eletrooxidação de H₂O₂ aprimorada
plasmonicamente por nanofios de MnO₂ decorados
com nanopartículas de Au**

*Dissertação apresentada ao Instituto de Química da
Universidade de São Paulo para obtenção do Título de Mestre
em Ciências (Química)*

Orientadora: Profa. Dra. Susana Inés Córdoba de Torresi

São Paulo

2021

Autorizo a reprodução e divulgação total ou parcial deste trabalho, por qualquer meio convencional ou eletrônico, para fins de estudo e pesquisa, desde que citada a fonte.

Ficha Catalográfica elaborada eletronicamente pelo autor, utilizando o programa desenvolvido pela Seção Técnica de Informática do ICMC/USP e adaptado para a Divisão de Biblioteca e Documentação do Conjunto das Químicas da USP

Bibliotecária responsável pela orientação de catalogação da publicação:
Marlene Aparecida Vieira - CRB - 8/5562

M634e	Miguel, Vítor Mendes Eletrooxidação de H ₂ O ₂ aprimorada plasmonicamente por nanofios de MnO ₂ decorados com nanopartículas de Au / Vítor Mendes Miguel. – São Paulo, 2021. 49 p. Dissertação (mestrado) - Instituto de Química da Universidade de São Paulo. Departamento de Química Fundamental. Orientador: Torresi, Susana Inés Córdoba de 1. Plasmons. 2. MnO ₂ . 3. H ₂ O ₂ . 4. Au. 5. Eletrocatalise. I. T. II. Torresi, Susana Inés Córdoba de, orientador.
-------	--

Dedico aos meus pais Julieta e Carlos
pelo amor e apoio durante os anos
sem os quais jamais iria tão longe.

AGRADECIMENTOS

Agradeço à Profa. Dra. Susana Inés Córdoba de Torresi, pela oportunidade, pelos conselhos, pelo convívio, por toda a ajuda e por me acompanhar ao longo dessa jornada, como professora, orientadora e alguém com quem eu pude contar.

Ao Prof. Dr. Roberto Torresi, pelos ensinamentos como professor e conselhos durante os anos.

À Maria Paula, pela parceria no trabalho e pelo ótimo convívio ao longo desses anos.

Aos colegas do Laboratório de Materiais Eletroativos, que proporcionaram um ambiente acolhedor e agradável, tanto para pesquisa quando para amizades.

À Keila, por estar sempre ao meu lado na vida e na ciência.

Aos meus amigos e família pelo apoio e companheirismo nos momentos bons e ruins.

Aos funcionários e professores do IQUSP, por proporcionarem um ambiente onde tive a oportunidade de crescer em conhecimento e como pessoa.

Às agências de fomento: Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP) e Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), garantindo os processos 2019/15885-4 e 132735/2019-9 respectivamente, essenciais para a realização do trabalho.

RESUMO

Miguel, V.M. **Eletrooxidação de H_2O_2 aprimorada plasmonicamente por nanofios de MnO_2 decorados com nanopartículas de Au.** 2021. 49p. Dissertação – Programa de Pós-Graduação em Química. Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo.

O MnO_2 é um material barato e versátil, sendo capaz de atuar como catalisador para diferentes reações eletroquímicas. A adição de pequenas quantidades de nanopartículas de Au possibilita o estudo do efeito de ressonância plasmônica de superfície localizada (RPSL) para aprimorar as propriedades eletroquímicas do MnO_2 . O efeito plasmônico pode acelerar diversas reações com a irradiação de luz visível, melhorando a separação de cargas e as propriedades de absorção de luz dos semicondutores. Utilizando nanofios de MnO_2 decorados com nanopartículas de Au ($\text{MnO}_2\text{-Au}$), foi demonstrado que a atividade catalítica do MnO_2 foi aprimorada drasticamente pela RPSL no sistema. As propriedades catalíticas do semicondutor foram estudadas para a oxidação de H_2O_2 como uma reação modelo. Um claro aumento na corrente de oxidação para H_2O_2 foi observada com os nanofios decorados com Au sob irradiação de luz, com um aumento de 116% de sensibilidade quando comparado com condições de escuro. Um estudo do mecanismo indicou que a melhora na performance pode ser relacionada com uma separação de cargas mais eficiente gerado pela formação plasmônica de hot elétrons e buracos. Os resultados obtidos apresentam uma abordagem para alcançar uma melhor absorção de luz e desempenho na região do visível para semicondutores, inspirando o uso de heteroestruturas plasmônicas para a eletrocatalise.

Palavras-chave: Plasmons, MnO_2 , Au, H_2O_2 , Eletrocatalise.

ABSTRACT

Miguel, V.M. **Plasmon enhanced H₂O₂ electrooxidation by MnO₂ nanowires decorated with Au nanoparticles**. 2021. 49p. Masters Thesis – Graduate program in Chemistry. Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo.

MnO₂ is a cheap and versatile material, being able to act as a catalyst for different electrochemical reactions. The addition of small amounts of Au nanoparticles, enables the possibility to explore the localized surface plasmon resonance (LSPR) effect to improve the electrochemical properties of MnO₂. The LSPR effect can accelerate several reactions under visible light irradiation, improving the charge separation and light harvesting properties of the semiconductors. Here, by employing MnO₂ nanowires decorated with Au NPs (MnO₂-Au), it was demonstrated that MnO₂ catalytic activity can be greatly improved by the LSPR in a hybrid system. The catalytic properties of the semiconductor were demonstrated for the H₂O₂ oxidation as a model reaction. A clear increase in H₂O₂ oxidation current was verified for the gold decorated nanowires under visible light irradiation, with an increase of 116 % in the sensitivity compared with dark conditions. Mechanistic analysis indicates that the increased performance was related to a more efficient charge separation by plasmonically generated hot electrons and holes. The results reported herein provide an approach to achieve an improved light harvesting and performance in the visible range of the spectrum for semiconductors, inspiring the use plasmonic heterostructures towards electrocatalysis.

Key-words: Plasmons, MnO₂, Au, H₂O₂, Electrocatalysis

Sumário

1. INTRODUÇÃO	10
1.1. Dióxido de Manganês (MnO_2).....	10
1.2. Ressonância Plasmônica de Superfície Localizada (RPSL)	11
1.3. Peróxido de Hidrogênio (H_2O_2).....	15
2. OBJETIVOS.....	20
2.1. Objetivos específicos	20
3. METODOLOGIA	21
3.1. Reagentes	21
3.2. Instrumentação	21
3.3. Síntese dos Nanofios (NWs) de MnO_2	22
3.4. Síntese de MnO_2 NWs decorados com Au	22
3.5. Metodologia de deposição	23
3.6. Experimentos eletroquímicos	23
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	24
4.1. Caracterização.....	24
4.2. Caracterização eletroquímica.....	27
4.3. Determinação de H_2O_2	30
4.4. Proposta de mecanismo	33
5. CONCLUSÕES.....	38
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	39

Lista de Figuras

Figura 1: Ilustração esquemática da RPSL em nanopartículas metálicas pequenas sob irradiação de luz [18].	12
Figura 2: Excitação plasmônica de nanopartículas metálicas e o subsequente processo de relaxamento das cargas formadas com suas respectivas escalas de tempo (a - d) [21].	13
Figura 3: Esquema representativo do alinhamento das bandas entre um semicondutor e uma nanopartícula plasmônica em um caso de transferência dos hot elétrons para a BC do semicondutor (a), e em um caso de transferência de elétrons excitados do semicondutor para a nanopartícula plasmônica (b). Modificado das referências [30,31].	15
Figura 4: Interação do H_2O_2 com diferentes tipos de peroxidases e catalases encontradas em seres vivos [47].	17
Figura 5: Imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) de (a) MnO_2 NWs e (b) MnO_2 -Au. (c) Espectro de difração de raios-x (DRX) dos MnO_2 NWs e MnO_2 -Au.	25
Figura 6: Imagem de microscopia eletrônica de transmissão (MET) do MnO_2 -Au (a), e histogramas de distribuição de tamanho do diâmetro dos nanofios de MnO_2 (b) e das nanopartículas de Au no MnO_2 -Au (c).	26
Figura 7: Espectro de extinção na região do UV-Vis dos MnO_2 NWs e MnO_2 -Au (a) e o gráfico de Tauc obtido com os dados de extinção com os respectivos valores de band gap para cada material (b).	27
Figura 8: Voltamogramas cíclicos do ITO puro e do filme de MnO_2 -Au na presença e na ausência de $0,5 \text{ mmol L}^{-1}$ de H_2O_2 a 50 mV s^{-1} (a). Voltamograma de varredura linear dos filmes de MnO_2 NWs e MnO_2 -Au na presença de $0,5 \text{ mmol L}^{-1}$ de H_2O_2 com ou sem irradiação de luz (523 nm , 241 mW) a 10 mV s^{-1} (b).	29
Figura 9: Gráficos de Nyquist obtidos a $0,4 \text{ V}_{Ag/AgCl}$ para o filme de MnO_2 -Au com e sem irradiação de luz (526 nm , 300 mW). As frequências e o circuito equivalente são indicados no gráfico.	30
Figura 10: Curvas analíticas para quantificação de H_2O_2 utilizando filmes de MnO_2 NWs e MnO_2 -Au com ou sem irradiação de luz (523 nm , 241 mW) obtidas pela resposta amperométrica a $0,6 \text{ V}_{Ag/AgCl}$ em PBS $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, pH 7,2 (a). Influência da quantidade de Au decorada nos MnO_2 NWs no aumento de sensibilidade com a luz (b).	31

Figura 11: Cronoamperograma da oxidação de 1 mmol L ⁻¹ H ₂ O ₂ pelo filme de MnO ₂ -Au a 0,6 V _{Ag/AgCl} sob irradiação de luz (523 nm, 241 mW) em PBS 0,1 mol L ⁻¹ saturado ou não com atmosfera de N ₂	34
Figura 12: Densidades de corrente (a) e variação de temperatura (b) obtidos pela oxidação de 1 mmol L ⁻¹ de H ₂ O ₂ com potências de laser crescentes (526 nm) utilizando filmes de MnO ₂ NWs e MnO ₂ -Au a 0.6 V _{Ag/AgCl} em PBS 0,1 mol L ⁻¹	35
Figura 13: Cronoamperogramas (preto) e variação de temperatura obtidos para os filmes de MnO ₂ NWs (azul) (a) e MnO ₂ -Au (vermelho) (b) a 0,6 V _{Ag/AgCl} na presença de 1,0 mmol L ⁻¹ de H ₂ O ₂ sob uma irradiação inicial de luz (526 nm, 300 mW) seguida de uma condição de escuro.....	36
Figura 14: Proposta de mecanismo para a oxidação de H ₂ O ₂ por um filme de MnO ₂ -Au no escuro (a) e sob a irradiação de luz (b)	37

1. INTRODUÇÃO

1.1. Dióxido de Manganês (MnO₂)

O MnO₂ é um material barato e abundante que apresenta um grande número de possíveis geometrias, tornando possível sua utilização em diversas áreas [1]. Como um semicondutor, o MnO₂ possui propriedades fotoelétricas [2,3]. Sob a irradiação de luz, elétrons da banda de valência (BV) do MnO₂ são excitados e transferidos para a banda de condutância (BC) com uma maior energia. Nesse processo, são geradas vacâncias, menos energéticas, na BV do material [4,5]. A energia necessária para que esse processo ocorra é determinada pelo *band gap* do material, que é a diferença de energia entre a BV e a BC. Quando a energia dos fótons de um feixe de luz, influenciada principalmente pelo comprimento de onda (**Equação 1**), é menor que a energia do *band gap* do material, os elétrons da BV não absorvem energia suficiente para serem transferidos para a banda mais energética e permanecem inalterados [6].

$$E = \frac{h c}{\lambda} \quad (1)$$

Onde E = Energia dos fótons, h = Constante de Planck, c = Velocidade da luz e λ = Comprimento de onda.

Devido à grande variedade de possíveis geometrias nano estruturadas e conformações cristalinas para o MnO₂, além da utilização de dopantes, é possível obter estruturas com diferentes valores de *band gap*, o que torna o material versátil para diversas aplicações [7]. Quanto menor o *band gap* do material preparado, menor a energia necessária para que os elétrons sejam transferidos para a BC e, logo, mais deslocada para a região do visível é a sua absorção [8]. No caso do α -MnO₂, a absorção do material está relacionada a transições do tipo *d-d*. A energia da camada 3d do Mn é dividida em níveis de energia mais baixos (*t_{2g}*) e mais altos (*e_g*) na estrutura octaédrica do MnO₆, sendo a diferença energética entre os dois níveis o *band gap* ótico do material [9].

O efeito fotoelétrico interno de semicondutores representa uma forma de diminuir a energia necessária para reações de oxidação ou redução pelas vacâncias ou elétrons excitados formados [3,10], podendo em tese ser aplicado para a reação de oxidação do H_2O_2 proposta nesse trabalho. No entanto, as cargas formadas no MnO_2 , assim como outros semicondutores, se recombinam rapidamente, o que dificulta sua utilização de forma eficiente [11,12].

Outra alternativa para o aumento da resposta do MnO_2 para reações eletroquímicas é através da adição de metais nobres como Au e Ag. Com a adição desses metais é observado um aumento na condutividade do material que, conseqüentemente, gera um aumento nas correntes observadas e uma diminuição dos limites de detecção. A partir dessa abordagem, são observados aumentos significativos na performance dos materiais para a quantificação de H_2O_2 , apresentando sensibilidades maiores quando comparado com o MnO_2 puro [13–15].

No entanto essa metodologia requer a utilização de quantidades altas dos metais. Para obter melhorias significativas na resposta de sensores baseados em MnO_2 , como exemplo, Yang, Y. *et al* [13] utilizou um material contendo 31 % de Au (m/m MnO_2/Au) para oxidação catalítica de glicose e H_2O_2 . Em um outro trabalho, Li, Y. *et al* [16] utilizou uma proporção de 4:3 de nanopartículas de Au para MnO_2 para oxidação de H_2O_2 . Esse fator implica em um aumento de custo envolvido na fabricação dos catalisadores pela utilização de metais não abundantes.

1.2. Ressonância Plasmônica de Superfície Localizada (RPSL)

Com a utilização de nanopartículas de metálicas é possível explorar o fenômeno de ressonância plasmônica de superfície localizada (RPSL). Esse fenômeno ocorre em nanopartículas de metais, como Au, Ag e Cu, suficientemente pequenas (<40 nm) quando são irradiadas pela luz em um comprimento de onda específico, geralmente na região do visível [17,18]. O comprimento de onda onde a RPLS é observada depende tanto do material quanto da sua morfologia, permitindo a afinação para diferentes finalidades [19].

Quando a nanopartícula do metal plasmônico é irradiada, o campo elétrico gerado pelos fótons do feixe de luz, causam um deslocamento da nuvem eletrônica, que é composta pelos elétrons da superfície do metal (**Figura 1:**). A nuvem eletrônica é deslocada na direção contrária aos fótons gerando uma superfície carregada negativamente, enquanto a superfície mais próxima se torna carregada positivamente devido ao deslocamento dos elétrons, o que gera um aumento do campo elétrico interno do material. Quando o metal é irradiado por um comprimento de onda específico, ocorre uma ressonância entre o deslocamento da nuvem eletrônica com o movimento ondulatório dos fótons que causa uma alternância do campo elétrico tanto da luz quanto interno da nanopartícula [18,20].

Figura 1: Ilustração esquemática da RPSL em nanopartículas metálicas pequenas sob irradiação de luz [18].

No processo de RPSL, a energia absorvida pela luz decai com o tempo por 2 caminhos principais, o radiativo e o não radiativo. No decaimento radiativo, ocorre uma liberação rápida de energia dos elétrons excitados na forma de fótons, resultando em um espalhamento de luz. O processo de decaimento radiativo é mais predominante em nanopartículas maiores (>40 nm) [21].

No decaimento não radiativo, a energia dos fótons leva a formação de hot elétrons, que são elétrons da banda d do material que são excitados com a luz e transferidos para camadas mais energéticas por meio de excitações internas à banda ou entre diferentes bandas

(como entre a banda d e a BC do metal), sendo o último o principal processo observado [22]. Com a produção dos hot elétrons, são formados também buracos na camada de origem desses elétrons com uma menor energia. Os elétrons excitados relaxam rapidamente com o tempo por meio de interações elétron-elétron, perdendo energia e retornando a camada de origem, onde ocorre a recombinação dos hot elétrons com os buracos. Nesse processo, a energia é dissipada na forma de calor, gerando um aumento da temperatura local da nanopartícula e, com o tempo, um aumento da temperatura nas proximidades da nanopartícula. Ao todo, o processo de decaimento energético ocorre rapidamente, onde em um período de 100 ps a 10 ns, a maior parte dos hot elétrons já passou pelo processo de recombinação (**Figura 2:**) [21,23].

Figura 2: Excitação plasmônica de nanopartículas metálicas e o subsequente processo de relaxamento das cargas formadas com suas respectivas escalas de tempo (**a - d**) [21].

A produção de hot elétrons e buracos permite a aplicação de nanopartículas metálicas em reações eletroquímicas através da transferência direta de cargas. De forma a explorar essas propriedades, Wang, C. *et al* [24] estudou a oxidação direta de glicose em nanoesferas de Au excitadas pela RPSL. Foi observado um aumento considerável nas correntes de oxidação

quando utilizadas nanopartículas com 10 nm de diâmetro em pH 13. Esse aumento foi relacionado à oxidação tanto direta da glicose pelos buracos, quanto pela oxidação indireta pelo radical hidroxila ($\text{OH}^\cdot$), visto que em pHs mais básicos os buracos formados no Au pela RPSL são capazes de oxidar ânions (OH^-) em solução. No entanto foi observado um aumento do limite de detecção comparado ao material no escuro, configurando uma limitação ao método.

Além do custo alto da utilização direta de nanopartículas metálicas como Au e Ag para construção de catalisadores plasmônicos, a aplicação desses materiais é pouco eficiente já que o processo de recombinação ocorre rapidamente, dificultando a utilização dos hot elétrons ou buracos para reações de transferência de carga [25]. Uma abordagem para aumentar o tempo de duração das cargas formadas pela RPSL, é a utilização das nanopartículas plasmônicas em conjunto com materiais semicondutores. Nesse tipo de estrutura heterogênea, os hot elétrons gerados no metal possuem energia suficiente para serem transferidos para a BC do semimetal antes de ser recombinado com os buracos. Dessa forma, é observado uma maior separação de cargas, já que os hot elétrons podem permanecer excitados por um período maior de tempo [18,26,27].

No caso de semicondutores que possuem propriedades fotoelétricas na região do visível, o mecanismo de transferência de cargas na estrutura heterogênea depende principalmente do alinhamento entre as energias das bandas do semicondutor e do metal plasmônico [28,29]. Quando a função trabalho do metal é próxima à energia da BV do semicondutor, os hot elétrons são transferidos para a BC, onde podem ocorrer reações de redução. Nesse caso é gerado um maior número de buracos no metal plasmônico, onde podem ocorrer reações de oxidação (**Figura 3:a**) [30]. No caso onde a função trabalho do metal é próxima à energia da BC do semicondutor, os elétrons excitados do semicondutor na BC são transferidos para o metal, onde são excitados a hot elétrons e participam em reações de

redução. Já na BV do semicondutor é gerado um maior número de vacâncias, onde podem ocorrer reações de oxidação (**Figura 3:b**) [31].

Figura 3: Esquema representativo do alinhamento das bandas entre um semicondutor e uma nanopartícula plasmônica em um caso de transferência dos hot elétrons para a BC do semicondutor (a), e em um caso de transferência de elétrons excitados do semicondutor para a nanopartícula plasmônica (b). Modificado das referências [30,31].

1.3. Peróxido de Hidrogênio (H_2O_2)

O peróxido de hidrogênio (H_2O_2) é um importante intermediário ou produto em diferentes reações bioquímicas estando presente em setores como alimentício, farmacêutico, industrial e ambiental [32]. Possui uma boa atividade como sanitizante e é utilizado como agente oxidante ou redutor em diversas reações químicas [33,34]. Seus resíduos podem ser decompostos cataliticamente por diferentes enzimas, óxidos, entre outros [35].

O H_2O_2 é relativamente estável em soluções diluídas, levando longos períodos para se decompor espontaneamente a H_2O e O_2 [32,36]. O mecanismo de decomposição do peróxido é extensamente relatado na literatura, podendo ser influenciado pela sua concentração, pelo pH da solução, pela irradiação de luz, pela temperatura, entre outros fatores [37]. O H_2O_2 é um ácido fraco ($pK_a = 11.6$) e em pHs alcalinos se dissocia mais facilmente em hidrogênio e

o ânion hidropéroxido (HOO^-), produto capaz de dar início a uma sequência de reações responsáveis pela decomposição do peróxido (**Equações 2-8**) [33,37–40].

Durante o processo de decomposição do H_2O_2 , são produzidos intermediários como os radicais hidropéroxila ($\text{HOO}^\cdot$), hidroxila ($\text{OH}^\cdot$) e superóxido ($\text{O}_2^{\cdot-}$). Estas espécies são extremamente reativas e muito utilizadas em estudos sobre a decomposição de poluentes, tintas, tecidos, entre outros [33]. Estes estudos são baseados na eficiente ação de solubilização, modificação ou destruição de analitos devido a ação conjunta dos radicais em reações de oxidação e redução [41]. Além disso, também aplicações citotóxicas, podendo ser utilizados em tratamentos de câncer e outras doenças junto com o H_2O_2 [42,43].

Assim como o H_2O_2 , o radical $\text{O}_2^{\cdot-}$, base conjugada do radical $\text{HOO}^\cdot$, apresenta uma estabilidade relativamente alta dependendo do pH da solução. No entanto ele se decompõe espontaneamente por meio de uma reação de dismutação (Eq. 5), onde são gerados como produto H_2O_2 e O_2 [40]. O superóxido pode reagir também com o radical $\text{HOO}^\cdot$ (Eq. 6) e com o H_2O_2 (Eq. 7) gerando mais espécies reativas como produto [38].

Em organismos de mamíferos, o H_2O_2 é produzido tanto indiretamente quanto diretamente. A produção indireta se dá através da dismutação do $\text{O}_2^{\cdot-}$ (Eq. 5) catalisada pela enzima superóxido dismutase [44]. O superóxido é produzido principalmente nas mitocôndrias durante o processo de respiração celular pelo complexo III (Coenzima Q-citocromo c redutase), e pela ação da NADPH oxidase, responsável pela oxidação de NADPH em NADP^+ [45]. A produção direta de H_2O_2 se dá pela ação metabólica de diversas enzimas

oxidase como a glicose oxidase, monoamina oxidase, colesterol oxidase, D-aminoácido oxidase entre outros [46].

Com a alta reatividade do H_2O_2 e de seus subprodutos extremamente reativos, sua concentração no organismo deve ser mantida extremamente baixa. É relatado na literatura que em células de mamíferos, a concentração extracelular de H_2O_2 produzida em um estado estacionário varia de 0,02 a $2 \mu\text{mol L}^{-1}$, enquanto a concentração intracelular varia de 0,002 a $0.2 \mu\text{mol L}^{-1}$ [47]. O controle da concentração se dá principalmente por enzimas catalase e peroxidase, responsáveis pela degradação catalítica de H_2O_2 (**Figura 4**).

Figura 4: Interação do H_2O_2 com diferentes tipos de peroxidases e catalases encontradas em seres vivos [47].

As peroxidases são capazes de reduzir o H_2O_2 a H_2O e em seguida oxidar outras moléculas redutoras como ascorbato (ascorbato peroxidase), glutathiona (glutathiona peroxidase) ou o próprio H_2O_2 [48–50]. Nas catalases, quando são oxidadas são capazes de reagir com o H_2O_2 como agentes oxidantes, reduzindo o H_2O_2 a H_2O [51]. Uma parte importante da ação catalítica de catalases e peroxidases é a presença de sítios ativos,

compostos geralmente por metais de transição como Mn e Fe, que diminuem a energia do estado de transição do processo de transferência de elétrons com o H₂O₂ [47].

Devido as características descritas, o desenvolvimento de sensores capazes de determinar a concentração de H₂O₂ de forma extremamente sensível apresenta uma grande importância, tanto para o monitoramento de processos biológicos quanto para a quantificação indireta de diversos analitos com a utilização de enzimas oxidase [32,35]. Para isso diferentes metodologias têm sido estudadas, como titulação [52], cromatografia [53], quimiluminescência [54], espectrofotometria [55] e eletroquímica [56]. Dentre os descritos, os métodos eletroquímicos se destacam por apresentarem metodologias simples e baratas para a detecção de H₂O₂, além de apresentarem uma boa seletividade e velocidade de análise.

Com a baixa cinética de degradação do H₂O₂ em solução, catalisadores como enzimas, metais de transição, metais nobres, entre outros materiais são utilizados como base para a construção de sensores eletroquímicos [57]. Enzimas como a catalase (**Equação 9**) e a peroxidase de rábano (PR) (**Equação 10**), responsáveis pela conversão de H₂O₂ em H₂O e O₂, como foi mencionado anteriormente, foram extensamente estudados como base para sensores devido suas altas velocidades de reação [58,59].

Apesar de apresentarem boas respostas e alta seletividade para a quantificação do analito, sensores baseados em enzimas possuem alguns pontos negativos como a baixa estabilidade e vida útil. Além disso, a atividade das enzimas é diretamente relacionada ao pH, temperatura e outras características do meio, afetando a reprodutibilidade e a aplicabilidade dos resultados obtidos por esse tipo de sensores [60].

Devidos às dificuldades na aplicação de sensores baseados em enzimas e os avanços na nanotecnologia, sensores não-enzimáticos passaram a despertar um maior interesse. A base

desses dispositivos consiste principalmente na utilização de nanopartículas de metais como Pd [61], Ag [15], Au [62], e óxidos ou hidróxidos de metais de transição [63]. Esses materiais são utilizados pela capacidade de reagir cataliticamente com o H_2O_2 , apresentando uma grande área superficial, maior vida útil e estabilidade comparado a enzimas comumente utilizadas.

O MnO_2 é um catalisador bem conhecido para decomposição de H_2O_2 , além de se tratar de um material barato, abundante, estável e com baixa toxicidade [1,64]. No processo de decomposição química, o Mn passa por processos de transferência de carga, tanto de oxidação quanto de redução, onde são formados diferentes intermediários reativos do H_2O_2 . Na redução, são observadas duas reações principais: a primeira ocorre entre o Mn(II) e o H_2O_2 formando Mn(IV) e OH^- (**Equação 11**), e a segunda ocorre entre o Mn(III) e o H_2O_2 formando OH^- e $\text{OH}^\cdot$ (**Equação 12**) [65,66]. Na oxidação, é relatado que o Mn(IV) reage com o H_2O_2 formando como produtos Mn(III), $\text{HOO}^\cdot$ e H^+ (**Equação 13**) [66,67]. Os produtos iniciais formados pela transferência de carga com os diferentes estados de oxidação do Mn são mais reativos e passam pelas reações já comentadas anteriormente até a formação de H_2O e O_2 como produtos finais com uma maior cinética.

Por eletroquímica, é possível também explorar a decomposição eletrocatalítica do H_2O_2 pelo MnO_2 . A atividade do oxido para a reação é extensamente relatada na literatura, onde o MnO_2 pode agir tanto como agente oxidante quanto como agente redutor dependendo do potencial aplicado. Com a aplicação de potenciais mais positivos, o MnO_2 é reduzido pelo H_2O_2 formando Mn_2O_3 , que é rapidamente reoxidado a MnO_2 pelo circuito externo (**Equações 14,15**). Com a aplicação de potenciais mais negativos, o $\text{Mn}(\text{OH})_2$ é oxidado a

MnO₂ pelo H₂O₂, e então o MnO₂ é rapidamente reduzido a Mn(OH)₂ pelo circuito externo (**Equações 16,17**). Com as duas metodologias é possível realizar a decomposição electrocatalítica do H₂O₂ gerando como produtos H₂O e O₂ [13,60].

2. OBJETIVOS

Este trabalho tem como objetivo o estudo da aplicação de nanofios de MnO₂ decorados com nanopartículas de Au como um fotocatalisador para o processo de electrooxidação do H₂O₂.

2.1. Objetivos específicos

- Realizar a síntese e caracterização de nanofios de MnO₂ decorados com Au (MnO₂-Au);
- Caracterizar electroquimicamente o material e o processo electrocatalítico de oxidação do H₂O₂;
- Aplicação e estudo do material para a determinação de H₂O₂ no escuro e sob irradiação de luz verde (523 nm);
- Propor um mecanismo para o processo de electrooxidação de H₂O₂ por filmes de MnO₂-Au catalisado pela incidência de luz.

3. METODOLOGIA

3.1. Reagentes

Todos os reagentes foram utilizados sem purificações adicionais. Permanganato de potássio (KMnO_4 , 99% Sigma-Aldrich), sulfato de manganês (II) mono-hidratado ($\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 99% Sigma-Aldrich), ácido tetracloroáurico (III) tri-hidratado ($\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, 99% Sigma-Aldrich), polivinilpirrolidona (PVP, Sigma-Aldrich, M.W. 55,000 g mol^{-1}), citrato de sódio tri-hidratado ($\text{C}_6\text{H}_5\text{Na}_3\text{O}_7 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, 99% Sigma-Aldrich), ácido acético glacial (CH_3COOH , 100% Synth), quitosana ($\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_9$, Aldrich, M.W. 190,000-310,000 g mol^{-1}), peróxido de hidrogênio (H_2O_2 , 30%, Merck), fosfato de sódio bibásico hepta-hidratado ($\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 98% Synth), fosfato de potássio monobásico (KH_2PO_4 , 99% Aldrich), acetona ($\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$, 99% Synth), etanol ($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$, 99.5% Synth). Todas as soluções aquosas foram preparadas utilizando água ultrapura Milli-Q.

3.2. Instrumentação

As imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) foram adquiridas por microscópio eletrônico JEOL JSM-7401F operando a uma tensão de aceleração de 30 kV. As suspensões aquosas das nanopartículas foram depositadas em uma pastilha de silício pelo método de drop casting. Imagens de microscopia eletrônica de transmissão (MET) foram obtidas em um microscópio eletrônico JEOL JEM-2100 operando em uma tensão de aceleração de 200kV. As nanopartículas foram dispersas em isopropanol por centrifugação e banho de ultrassom, e em seguida, foram depositadas em grades para MET (Formvar / Carbon Film coating, 200 mesh, Cu). Os espectros de UV-Vis foram registrados em um espectrofotômetro Shimadzu UV-2600 em cubetas de quartzo com um caminho óptico de 1 cm. Os potenciais Zeta foram registrados em um Malvern Zetasizer Nano em células capilares dobradas DTS1070. Os difratogramas de difração de raios X (DRX) foram registrados em um difratômetro de raios X Miniflex Rigaku. O conteúdo metálico das suspensões foi medido por

espectroscopia de plasma induzido acoplado a plasma induzido (ICP-OES) em um Spectro modelo Arcos.

3.3. Síntese dos Nanofios (NWs) de MnO₂

A síntese foi realizada seguindo o procedimento relatado por Silva *et al.* [68]. Para isso, 0,5 g de KMnO₄ e 0,3 g de MnSO₄ foram dissolvidos em 30 mL de água e a mistura foi mantida sob agitação por 30 minutos. Em seguida, a mistura foi transferida para uma autoclave de aço inoxidável revestida com teflon com um volume de 100 mL e foi aquecida a 140 °C por 19h. A mistura final foi lavada 5 vezes com etanol e 5 x com água utilizando centrifugação a 7800 rpm e descartando o sobrenadante. O sólido foi então disperso em etanol e seco por 6 horas a 80 °C. O material foi então macerado e armazenado.

3.4. Síntese de MnO₂ NWs decorados com Au

A síntese foi realizada seguindo o procedimento relatado por Wang *et al.* [8]. Para isso, 30 mg dos MnO₂NWs preparados anteriormente foram transferidos para um balão de fundo redondo com 60 mL de água. A mistura foi sonicada por 30 minutos. Em seguida, 66 mg de PVP 55000 e 3 mL de citrato de sódio foram adicionados e a mistura foi mantida sob agitação e aquecida a 130 °C. Mantendo a temperatura, foram adicionados 375 mL de HAuCl₄ 25 mmol L⁻¹ gota a gota e a reação prosseguiu por 1 h. Após o resfriamento à temperatura ambiente, as nanopartículas de (MnO₂)AuNPs foram lavadas 5 vezes com etanol e 5 vezes com água. O sólido foi disperso em etanol e seco por 6 h a 80 °C. A síntese levou a um recobrimento de Au de 5 % (m/m MnO₂), determinado por ICP-OES. Também foram preparados materiais com quantidades de Au correspondendo a 1, 2,5, 7,5 e 10 % (m/m MnO₂). A síntese em todos os casos seguiu a mesma metodologia descrita anteriormente, apenas com o ajuste da quantidade de agentes redutores e estabilizantes, assim como a

quantidade de HAuCl_4 adicionado. As condições utilizadas em cada material são resumidas na

Tabela 1.

Tabela 1. Resumo dos reagentes utilizados para síntese de MnO_2 -Au com diferentes quantidades de Au.

Quantidade de Au %	HAuCl_4 (25 mmol L ⁻¹) (μL)	PVP (mg)	Citrato de sódio (mmol L ⁻¹)
1	75	13	7.74
2.5	187	32	19.3
5	375	66	38.6
7.5	565	98	58.3
10	750	131	77.4

3.5. Metodologia de deposição

Um eletrodo de vidro condutor ITO (CG-60IN-CUV, Delta Technologies) foi utilizado como substrato para a deposição dos materiais. Primeiramente, foi limpo com acetona, etanol e água por 20 minutos cada em banho de ultrassom. As soluções utilizadas para a deposição foram compostas por 1 mg L⁻¹ de MnO_2 NWs ou MnO_2 -Au, 0,5% de quitosana e 1% de ácido acético. A quitosana foi usada como dispersante e para formar uma matriz com o material. A deposição foi realizada pelo método de drop casting, onde 5 μL da solução foram adicionados à superfície condutora do ITO e, em seguida, a gota foi permitida secar a temperatura ambiente formando um filme.

3.6. Experimentos eletroquímicos

Para as medidas eletroquímicas, foi utilizada uma célula de três eletrodos, utilizando Ag/AgCl como eletrodo de referência, um fio de platina como contra-eletrodo e um vidro condutor ITO modificado com diferentes materiais como eletrodo de trabalho. Uma solução aquosa de tampão fosfato 0,1 mol L⁻¹ (PBS) com pH 7,2 foi preparada e utilizada como eletrólito suporte. Para experimentos específicos, a solução foi purgada com N_2 para remover o O_2 dissolvido. As perturbações triangulares, lineares e de passo de corrente foram

controladas e executadas por um potenciostato/galvanostato Autolab PGSTAT302N utilizando o software NOVA 2.1. Para os experimentos com iluminação, foi utilizado um laser verde (523 nm) com potência de 241 mW e um segundo laser verde (526 nm) (lasers CNI MGL-FN-532) com potência ajustável de 1 a 1500 mW. O eletrodo foi mantido a uma distância de 10 cm dos lasers utilizados. Para observar a variação de temperatura, foi utilizada uma câmera térmica (FLIR ETS320), e as alterações observadas nos filmes foram estudadas por meio do software FLIR ResearchIR.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Caracterização

A síntese dos Nanofios de MnO_2 (MnO_2 NWs) foi realizada por um método hidrotermal. O material resultante apresentou uma morfologia bem definida como pode ser observado pela imagem de MEV (**Figura 5:a**). Os nanofios sintetizados foram utilizados como base para a nucleação e crescimento de nanopartículas de Au. A decoração do material com ouro foi confirmada por imagens de MEV (**Figura 5:b**), onde é possível observar uma distribuição uniforme das nanopartículas sobre a superfície dos MnO_2 NWs. Por ICP-OES, foi determinado que a quantidade de Au presente no material corresponde a 5% de Au (m/m MnO_2).

Pela análise dos materiais por DRX antes e depois da decoração com ouro (**Figura 5:c**), foi possível observar que os MnO_2 NWs foram cristalizados na configuração α - MnO_2 [69]. Com a adição de Au à superfície, não foram observadas mudanças significativas nos ângulos de difração dos picos de difração no óxido, indicando que o MnO_2 -Au apresenta as mesmas características intrínsecas do óxido inicial. Foram ainda observados 3 picos de difração característicos do ouro na heteroestrutura correspondendo a (111), (200) e (220) [9,70]. A baixa intensidade dos picos é relacionada a baixa quantidade e tamanho do ouro.

Figura 5: Imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) de (a) MnO₂NWs e (b) MnO₂-Au. (c) Espectro de difração de raios-x (DRX) dos MnO₂NWs e MnO₂-Au.

O potencial Zeta do material antes e depois da decoração com Au foi investigada, apresentando uma diminuição de $21.5 \pm (0.4)$ para $-23.6 \pm (0.5)$ mV. A grande diminuição na carga superficial do material é relacionada as nanopartículas de Au, indicando que o MnO₂-Au foi sintetizado com sucesso.

De forma a aprofundar a caracterização morfológica do material, os MnO₂-Au foram observados por MET, onde foi descoberto que as nanopartículas de Au depositadas apresentam estruturas esféricas bem controladas (**Figura 6:a**). Com as imagens obtidas, foi realizada a determinação do tamanho das nanopartículas sintetizadas. Os MnO₂NWs apresentaram um diâmetro de 52 ± 10 nm e uma largura maior que 1 μm (**Figura 6:b**). Já as

nanoesferas, apresentaram um diâmetro de 8.2 ± 2 nm (**Figura 6:c**). O baixo desvio encontrado para as nanopartículas de Au representam o controle da morfologia das deposições obtida pelo método.

Figura 6: Imagem de microscopia eletrônica de transmissão (MET) do MnO₂-Au (**a**), e histogramas de distribuição de tamanho do diâmetro dos nanofios de MnO₂ (**b**) e das nanopartículas de Au no MnO₂-Au (**c**).

Por meio de dispersões em água, os MnO₂NWs e MnO₂-Au foram caracterizados por espectrometria de absorção no UV-Vis (**Figura 7:a**). Os MnO₂NWs apresentaram um largo pico de absorção na região de 300 a 600 nm relacionado a transições *d-d* dos íons de Mn [71]. O espectro obtido apresenta também a capacidade do material sintetizado de absorver na região do visível. Com a adição do Au, foi observado um pequeno deslocamento da absorção para maiores comprimentos de onda e uma supressão das transições observadas para o Mn. Esse deslocamento do espectro é relacionado à absorção característica das nanopartículas de

Au na região de 530 nm com a LSPR, fazendo com que a capacidade da estrutura de absorver na região do visível seja aprimorada [68].

Utilizando os espectros de absorção, foram calculados o band gap dos MnO_2NWs e o band gap aparente do $\text{MnO}_2\text{-Au}$ por meio do gráfico de Tauc (**Figura 7:b**). Os valores obtidos para os MnO_2NWs e $\text{MnO}_2\text{-Au}$ foram de 0,785 e 0,675 eV respectivamente. O band gap obtido para os MnO_2NWs se aproximam a valores encontrados na literatura ($\sim 0,75$ eV) [8,72], valendo ressaltar que são relatados uma grande variedade de valores de band gap do material devido à sua variedade de estruturas e métodos de síntese apresentados [7]. Com a deposição de Au, foi observado uma diminuição do valor calculado do band gap de $\sim 0,1$ eV. Esse fenômeno pode ser relacionado ao efeito plasmônico das nanopartículas de ouro, capazes de diminuir a borda da banda de absorbância para mais perto da faixa visível do espectro, levando a uma separação de cargas mais eficiente na heteroestrutura [9,73].

Figura 7: Espectro de extinção na região do UV-Vis dos MnO_2NWs e $\text{MnO}_2\text{-Au}$ (a) e o gráfico de Tauc obtido com os dados de extinção com os respectivos valores de band gap para cada material (b).

4.2. Caracterização eletroquímica

Após a síntese e caracterização do material, foi realizada uma caracterização eletroquímica dos materiais. Para isso, foram depositados filmes de MnO_2NWs e de $\text{MnO}_2\text{-Au}$ em eletrodos de ITO pela metodologia de drop casting. Primeiramente, o filme de $\text{MnO}_2\text{-}$

Au foi investigado por voltametria cíclica através de uma variação triangular de potencial de 0 a 1 V_{Ag/AgCl} na presença e na ausência de 0,5 mmol L⁻¹ H₂O₂ a 50 mV s⁻¹, de forma a investigar o comportamento dos filmes no processo de oxidação de H₂O₂ (**Figura 8:a**).

Um eletrodo de ITO puro foi utilizado como branco no experimento, não apresentando nenhuma resposta expressiva na janela de potencial estudada. Na ausência de H₂O₂, o MnO₂ decorado com Au apresentou um pico anódico largo na região de 0,4 a 0,8 V_{Ag/AgCl}, causado pela oxidação de Mn₂O₃ a MnO₂. Na varredura catódica, foi observado um pico similar na região de 0 a 0,4 V_{Ag/AgCl} causado pela redução de MnO₂ a Mn₂O₃. As reações citadas são características do MnO₂ em pH neutro, representando um par redox reversível [13,14]. Na presença de H₂O₂, é observado um grande aumento na densidade de corrente em potenciais maiores que 0,2 V_{Ag/AgCl}. Esse fenômeno observado está relacionado a redução do MnO₂ a Mn₂O₃ pelo H₂O₂, e sua rápida reoxidação a MnO₂ devido ao potencial aplicado, configurando um processo eletrocatalítico [74].

A influência da incidência de luz no processo de oxidação de H₂O₂ foi estudado utilizando a técnica de voltametria de varredura linear com ou sem iluminação (**Figura 8:b**). Foi utilizado um laser com um comprimento de onda de 523 nm (241 mW) por compreender a região onde ocorre o processo de RPSL no catalisador. No escuro, os MnO₂NWs apresentaram o maior sobrepotencial ($\eta_{0.5}$) em 0,5 A.g⁻¹ para a reação, correspondendo a 0,57 V_{Ag/AgCl}, enquanto o MnO₂-Au apresentou um sobrepotencial de 0,56 V_{Ag/AgCl}, representando uma pequena contribuição do Au para o aumento da atividade do catalisador. Com a incidência de luz, o filme de MnO₂NWs apresentou uma leve diminuição do sobrepotencial devido ao efeito fotoelétrico, diminuindo o $\eta_{0.5}$ em 30 mV (0,54 V_{Ag/AgCl}). Já para o filme de MnO₂-Au, devido a excitação da RPSL, foi observado uma diminuição expressiva do $\eta_{0.5}$ de 80 mV (0,48 V_{Ag/AgCl}).

Figura 8: Voltamogramas cíclicos do ITO puro e do filme de MnO₂-Au na presença e na ausência de 0,5 mmol L⁻¹ de H₂O₂ a 50 mV s⁻¹ (a). Voltamograma de varredura linear dos filmes de MnO₂NWs e MnO₂-Au na presença de 0,5 mmol L⁻¹ de H₂O₂ com ou sem irradiação de luz (523 nm, 241 mW) a 10 mV s⁻¹ (b).

De forma a obter mais informações referentes ao aumento de atividade com a luz, foram realizados experimentos de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) para o filme de MnO₂-Au (**Figura 9**). Os dados de impedância obtidos foram modelados como um circuito de Randle simplificado (detalhe da **Figura 9**), no qual R_s é a resistência do eletrólito, R_{ct} é a resistência de transferência de carga e CPE_{dl} é o elemento de fase constante da dupla camada elétrica. MnO₂-Au apresentou um semicírculo no gráfico de Nyquist, e o seu diâmetro é equivalente à R_{ct} [75]. O R_{ct} obtido apresentou um decréscimo de 45% com a incidência de luz, causado pelo efeito de RPSL do Au em conjunto com o efeito fotoelétrico do MnO₂. A diminuição da R_{ct} indica uma maior eficiência de separação de cargas e uma maior cinética de transferência de elétrons [73,76], o que leva a uma maior atividade para a reação. Apesar da grande diminuição da R_{ct} observada, não há indicações de que o mecanismo da reação de oxidação de H₂O₂ sofre alterações com a incidência de luz, já que nas duas condições os semicírculos apresentaram um comportamento semelhante e o mesmo circuito equivalente.

Figura 9: Gráficos de Nyquist obtidos a 0,4 V_{Ag/AgCl} para o filme de MnO₂-Au com e sem irradiação de luz (526 nm, 300 mW). As frequências e o circuito equivalente são indicados no gráfico.

4.3. Determinação de H₂O₂

Depois da caracterização eletroquímica do material, foram investigadas as propriedades de aprimoramento da detecção de H₂O₂ por plasmons. Para isso, os filmes de MnO₂NWs e MnO₂-Au foram utilizados para quantificação do peróxido, com e sem a incidência de luz, por meio da técnica de amperometria. Foi aplicado um potencial de 0,6 V_{Ag/AgCl} em PBS 0,1 mol L⁻¹, de forma a garantir que o processo de oxidação eletrocatalítica do H₂O₂ ocorra. As curvas analíticas obtidas pelas respostas amperométricas para diferentes concentrações de H₂O₂ são apresentadas na Figura 10a.

Figura 10: Curvas analíticas para quantificação de H₂O₂ utilizando filmes de MnO₂NWs e MnO₂-Au com ou sem irradiação de luz (523 nm, 241 mW) obtidas pela resposta amperométrica a 0,6 V_{Ag/AgCl} em PBS 0,1 mol L⁻¹, pH 7,2 (a). Influência da quantidade de Au decorada nos MnO₂NWs no aumento de sensibilidade com a luz (b).

O filme de MnO₂-Au apresentou uma pequena diminuição de sensibilidade e aumento no limite de detecção (LOD) no escuro em comparação com os MnO₂NWs. Os limites de detecção obtidos foram de 15,77 e 19,95 μ mol L⁻¹ para os filmes de MnO₂NWs e MnO₂-Au respectivamente. A diminuição de resposta observada com a adição de Au pode ser explicada pelo bloqueio de sítios ativos no MnO₂ pelas nanopartículas de Au, já que estas não participam diretamente na reação estudada [77]. Com a incidência de luz verde (523 nm, 241 mW), os filmes de MnO₂ e MnO₂-Au alcançaram sensibilidades de 2,3 A L mmol⁻¹ g⁻¹ (207.9 μ A L mmol⁻¹ cm⁻²) e 3.1 A L mmol⁻¹ g⁻¹ (280.1 μ A L mmol⁻¹ cm⁻²) respectivamente, o que corresponde a um aumento de 46,2 e 116,2% comparado com as sensibilidades obtidas no escuro. Os LOD obtidos para os filmes de MnO₂ e MnO₂-Au diminuíram em relação ao escuro, alcançando 8,11 e 1,59 μ mol L⁻¹ respectivamente, o que mostra os resultados promissores da adição de Au no material para a detecção de peróxido aprimorada por plasmons. Na **Tabela 2** são comparados os resultados obtidos nesse trabalho com diferentes sensores eletroquímicos baseados em MnO₂ para a detecção de H₂O₂. O filme de MnO₂-Au apresentou uma alta sensibilidade e um LOD aceitável comparado com a literatura.

Materiais	Potencial (V _{Ag/AgCl})	Sensibilidade ($\mu\text{A L mmol}^{-1} \text{cm}^{-2}$)	LOD ($\mu\text{mol L}^{-1}$)	Referências
Ag-MnO ₂ -MWCNTs	-0.3	82.5	1.7	[15]
MnO ₂ /Na-montmorillonite	0.65	31.4	0.15	[78]
GO/MnO ₂	-0.3	38.2	0.8	[60]
MnO ₂ /Au	0.7	75.9	1.0	[13]
GO/MnO ₂	0.75	191.0	0.48	[64]
Ag/MnO ₂ /GO	-0.2	105.4	0.7	[79]
MnO ₂ -Au (523 nm, 241 mW)	0.6	280.1	1.59	Este Trabalho

Tabela 2: Resumo da performance de materiais baseados em MnO₂ para a determinação eletroquímica de H₂O₂.

Também foi verificado como a variação da quantidade de Au depositada no material influencia no aumento de sensibilidade observado coma incidência de luz. Para isso, foram avaliadas diferentes quantidades de Au (1, 2,5, 5, 7,5 e 10% de Au (m/m MnO₂)) de forma a se obter um recobrimento de Au ótimo para a detecção de H₂O₂ com a luz. Curvas analíticas no escuro e sob irradiação de luz foram obtidas para todas as quantidades de Au, conforme foi descrito anteriormente, e a porcentagem de aumento das sensibilidades com a luz em relação ao escuro são apresentadas na **Figura 10**.

O incremento da sensibilidade aumentou com as quantidades de Au na faixa de 1 a 5%, atingindo o máximo em 5% de Au com uma média de aumento de 105,7%. Com quantidades maiores de Au, o incremento de sensibilidade diminuiu drasticamente, mostrando que aprimoramento da atividade devido a RPSL possui uma grande dependência da quantidade de Au decorada no óxido. O comportamento observado do tipo vulcão foi descrito anteriormente na literatura, e é relacionado a uma limitação de sítios ativos para a reação na superfície do óxido com o maior recobrimento pelas nanopartículas de Au [80,81]. Quantidades muito altas de Au também podem gerar um aumento de cargas geradas com a luz, o que pode prejudicar a transferência de elétrons e buracos entre os materiais e causar

uma maior recombinação nas nanopartículas de Au, levando a uma separação de cargas menos eficiente no sistema [82]. Sendo assim, o aumento da performance do material é diretamente dependente da quantidade de Au depositado.

4.4. Proposta de mecanismo

De forma a obter informações sobre o mecanismo da oxidação eletrocatalítica de H_2O_2 aprimorada pela plasmônica, alguns parâmetros foram investigados. Primeiramente, foram obtidos cronoamperogramas a $0,6 \text{ V}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$ sob a incidência de luz (523 nm, 241 mW) em PBS $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ saturado ou não com atmosfera de N_2 , de forma a verificar a influência do O_2 dissolvido para a reação de oxidação de H_2O_2 (**Figura 11**).

Na solução saturada com N_2 foi obtida uma corrente menor do que a solução não saturada. A importância do O_2 para a cinética da reação se dá pela sua redução pelos hot elétrons gerados pelas nanopartículas de Au, formando O_2^- como produto [8]. Nesse processo, a reação de redução de oxigênio (ORR) aumenta a performance do material por garantir uma retirada de hot elétrons do sistema, o que reduz a taxa de recombinação e, consequentemente, aumenta o número de vacâncias disponíveis na BV do MnO_2 para a oxidação do H_2O_2 .

Figura 11: Cronoamperograma da oxidação de $1 \text{ mmol L}^{-1} H_2O_2$ pelo filme de MnO_2-Au a $0,6 V_{Ag/AgCl}$ sob irradiação de luz (523 nm, 241 mW) em PBS $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ saturado ou não com atmosfera de N_2 .

A relação das correntes de oxidação obtidas com a potência do laser também foi investigada. Para isso, os filmes de MnO_2NWs e MnO_2-Au foram irradiados e a potência do laser foi variada de 150 a 1000 mW (526 nm). As correntes obtidas após 200 s de irradiação em cada potência foram obtidas e comparadas (**Figura 12a**). O material decorado com Au apresentou uma relação linear com a irradiância, característica de um processo plasmônico ou fotoelétrico, onde a energia da luz é convertida principalmente em cargas para a reação [83]. Já o filme de MnO_2NWs apresentou uma relação exponencial com a irradiância, que pode ser relacionado a um efeito fototérmico. Nesse caso, o aumento da cinética da reação está mais relacionado a um aumento de temperatura, seguindo uma dependência do tipo de Arrhenius [23].

Figura 12: Densidades de corrente **(a)** e variação de temperatura **(b)** obtidos pela oxidação de 1 mmol L⁻¹ de H₂O₂ com potências de laser crescentes (526 nm) utilizando filmes de MnO₂NWs e MnO₂-Au a 0.6 V_{Ag/AgCl} em PBS 0,1 mol L⁻¹.

Avaliando a variação de temperatura com o tempo para cada potência de laser utilizado por uma câmera termal (**Figura 12b**), é possível observar que o filme de MnO₂NWs atingiu temperaturas maiores do que o MnO₂-Au sob irradiação de luz, confirmando as suposições descritas anteriormente. Esse resultado mostra que o MnO₂-Au possui uma

conversão mais eficiente da luz em cargas, diminuindo o aumento de temperatura relacionado a liberação de energia pela recombinação de elétrons excitados e vacâncias.

Utilizando uma potência fixa de 300 mW (526 nm) foi investigado o comportamento da corrente e da temperatura ao longo de um período maior de tempo (1500 s) para a oxidação de H_2O_2 utilizando filmes de MnO_2NWs (**Figura 13a**) e $\text{MnO}_2\text{-Au}$ (**Figura 13b**). Foi observado que tanto a corrente quanto a temperatura no filme de MnO_2NWs aumentam rapidamente (~ 500 s) chegando a um valor máximo. No caso do filme de $\text{MnO}_2\text{-Au}$, a temperatura demora mais para chegar ao máximo (~ 1000 s) e, no caso da corrente, é observado um fenômeno interessante, onde a corrente não chega a um máximo e segue aumentando durante todo o processo. Quando a luz é desligada, a corrente do MnO_2NWs volta ao valor inicial, porém no filme de $\text{MnO}_2\text{-Au}$ é observado um aumento da corrente no escuro, o que pode ser relacionada a um possível aumento da concentração de H_2O_2 causado pelo material durante a irradiação de luz.

Figura 13: Cronoamperogramas (preto) e variação de temperatura obtidos para os filmes de MnO_2NWs (azul) (**a**) e $\text{MnO}_2\text{-Au}$ (vermelho) (**b**) a $0,6 \text{ V}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$ na presença de $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$ de H_2O_2 sob uma irradiação inicial de luz (526 nm, 300 mW) seguida de uma condição de escuro.

Pelos resultados obtidos até agora, é possível descrever um possível mecanismo para a reação do filme de $\text{MnO}_2\text{-Au}$. No escuro (**Figura 14a**), a oxidação do H_2O_2 ocorre na BV do MnO_2 e os elétrons obtidos na reação são transferidos para o circuito externo durante a

reoxidação do material pelo potencial aplicado, como foi descrito nas equações 10 e 11. Sob a irradiação de luz verde (**Figura 14b**), elétrons da BV do MnO_2 são excitados para a BC e os elétrons da banda d do Au são excitados a hot elétrons pela RPSL. A oxidação do H_2O_2 ocorre na BV do MnO_2 através das vacâncias formadas, o que garante uma diminuição da energia necessária para a transferência de elétrons do H_2O_2 para o óxido. Como produto da oxidação de H_2O_2 são formados, inicialmente, radicais hidroperoxila reativos ($\text{HOO}^\cdot$) [67]. Os elétrons obtidos pela reação são rapidamente excitados para a BC do MnO_2 , onde são transferidos na sequência para os buracos formados nas nanopartículas de Au. Esses elétrons são excitados novamente pela RPSL e adquirem energia suficiente para reduzir o O_2 dissolvido na solução, formando o radical superóxido ($\text{O}_2^{\cdot-}$) como produto.

Figura 14: Proposta de mecanismo para a oxidação de H_2O_2 por um filme de MnO_2 -Au no escuro (**a**) e sob a irradiação de luz (**b**)

Com a produção de $\text{O}_2^{\cdot-}$, duas reações importantes acontecem: a primeira é a redução do $\text{HOO}^\cdot$ a HOO^- (**Equação 7**), que é uma base conjugada da desprotonação do H_2O_2 ($\text{pK}_a = 11,6$, **Equação 2**). Como o pH do eletrólito utilizado foi de 7,2, a maior parte do ânion é convertido de volta a H_2O_2 com íons H^+ em solução. A segunda reação, é uma reação de

dismutação que ocorre entre radicais O_2^- , formando H_2O_2 e O_2 como produtos (**Equação 6**). A última é uma reação lenta, o que poderia explicar o aumento aparente na concentração de H_2O_2 observado na **Figura 13b**, quando a reação sob irradiação de luz verde foi deixada acontecer por períodos maiores de tempo.

O aumento da performance dos filmes de MnO_2 -Au pode então ser relacionada à regeneração e à produção de H_2O_2 na superfície do material. Além disso, a eficiente separação de cargas, causada pela remoção de hot elétrons do sistema pelo O_2 , garante que um maior número de vacâncias na BV no MnO_2 esteja disponível para a oxidação do H_2O_2 , aumentando consideravelmente a cinética do processo.

5. CONCLUSÕES

O catalisador MnO_2 -Au foi sintetizado e caracterizado, apresentando aplicações promissoras para detecção eletroquímica de H_2O_2 . A adição de nanopartículas de Au concedeu um aumento na sensibilidade de 105,7% a 0,6 $V_{Ag/AgCl}$, correspondendo a 3,1 $A L g^{-1} mmol^{-1}$ (280,1 $\mu A L mmol^{-1} cm^{-2}$), e um LOD de 1,6 $\mu mol L^{-1}$ sob irradiação de luz visível (523 nm). O excelente desempenho do material sob irradiação de luz deve-se à diminuição das taxas de recombinação de cargas quando o efeito fotoeletroquímico dos MnO_2 NWs é acoplado à RPSL das nanopartículas de Au. Esse sistema garantiu um maior número de vacâncias geradas no MnO_2 para a oxidação fotocatalítica de H_2O_2 . O principal motivo para uma separação de cargas mais eficiente se deve à redução do O_2 dissolvido a O_2^- pelos hot elétrons gerados no sistema, que apresentou grande influência na resposta do material. O desempenho aprimorado para a detecção eletroquímica e a ORR observada neste trabalho mostra uma variedade de possíveis aplicações futuras para o MnO_2 -Au como fotocatalisador.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Revathi C, Kumar RTR. Electro Catalytic Properties of α , β , γ , ϵ - MnO₂ and γ - MnOOH Nanoparticles: Role of Polymorphs on Enzyme Free H₂O₂ Sensing. *Electroanalysis*. 2017;29(5):1481–9.
2. Rajamanickam N, Ganesan P, Rajashabala S, Ramachandran K. Structural and optical properties of α -MnO₂ nanowires and β - MnO₂ nanorods. *AIP Conf Proc*. 2014;1591(February 2019):267–9.
3. Zhao J, Zhao Z, Li N, Nan J, Yu R, Du J. Visible-light-driven photocatalytic degradation of ciprofloxacin by a ternary Mn₂O₃/Mn₃O₄/MnO₂ valence state heterojunction. *Chem Eng J [Internet]*. 2018;353(73):805–13. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.07.163>
4. Ossianer M, Riemensberger J, Nepl S, Mittermair M, Schäffer M, Duensing A, et al. Absolute timing of the photoelectric effect. *Nature [Internet]*. 2018;561(7723):374–7. Available from: <http://dx.doi.org/10.1038/s41586-018-0503-6>
5. Mayer MA, Yu KM, Speaks DT, Denlinger JD, Reichertz LA, Beeman JW, et al. Band gap engineering of oxide photoelectrodes: Characterization of ZnO 1-xSe x. *J Phys Chem C*. 2012;116(29):15281–9.
6. Spagnolo GS, Leccese F, Leccisi M. LED as transmitter and receiver of light: A simple tool to demonstration photoelectric effect. *Crystals*. 2019;9(10):1–17.
7. Yang R, Fan Y, Ye R, Tang Y, Cao X, Yin Z, et al. MnO₂-Based Materials for Environmental Applications. *Adv Mater*. 2021;33(9):1–53.
8. Zhu K, Wang C, Camargo PHC, Wang J. Investigating the effect of MnO₂ band gap in hybrid MnO₂ –Au materials over the SPR-mediated activities under visible light. *J Mater Chem A [Internet]*. 2019;7(3):925–31. Available from: <http://xlink.rsc.org/?DOI=C8TA09785B>
9. Li W, Cui X, Zeng R, Du G, Sun Z, Zheng R, et al. Performance modulation of α -MnO₂ nanowires by crystal facet engineering. *Sci Rep*. 2015;5:1–8.
10. Peerakiatkhajohn P, Yun J-H, Wang S, Wang L. Review of recent progress in unassisted photoelectrochemical water splitting: from material modification to configuration design. *J Photonics Energy*. 2016;7(1):012006.
11. Thomann I, Pinaud BA, Chen Z, Clemens BM, Jaramillo TF, Brongersma ML. Plasmon enhanced solar-to-fuel energy conversion. *Nano Lett*. 2011;11(8):3440–6.
12. Hunter BM, Gray HB, Müller AM. Earth-Abundant Heterogeneous Water Oxidation

- Catalysts. *Chem Rev.* 2016;116(22):14120–36.
13. Yang YJ, Hu S. Electrodeposited MnO₂/Au composite film with improved electrocatalytic activity for oxidation of glucose and hydrogen peroxide. *Electrochim Acta* [Internet]. 2010;55(10):3471–6. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.electacta.2010.01.095>
 14. Li SJ, Zhang JC, Li J, Yang HY, Meng JJ, Zhang B. A 3D sandwich structured hybrid of gold nanoparticles decorated MnO₂/graphene-carbon nanotubes as high performance H₂O₂ sensors [Internet]. Vol. 260, *Sensors and Actuators, B: Chemical*. Elsevier B.V.; 2018. 1–11 p. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.snb.2017.12.184>
 15. Han Y, Zheng J, Dong S. A novel nonenzymatic hydrogen peroxide sensor based on Ag-MnO 2-MWCNTs nanocomposites. *Electrochim Acta* [Internet]. 2013;90:35–43. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.electacta.2012.11.117>
 16. Li Y, Zhang J, Zhu H, Yang F, Yang X. Gold nanoparticles mediate the assembly of manganese dioxide nanoparticles for H₂O₂ amperometric sensing. *Electrochim Acta* [Internet]. 2010;55(18):5123–8. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.electacta.2010.04.017>
 17. Campbell DJ, Xia Y. Plasmons: Why should we care? *J Chem Educ.* 2007;84(1):91–6.
 18. Wang C, Shi Y, Yang DR, Xia XH. Combining plasmonics and electrochemistry at the nanoscale. *Curr Opin Electrochem* [Internet]. 2018;7:95–102. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.coelec.2017.11.001>
 19. Li S, Miao P, Zhang Y, Wu J, Zhang B, Du Y, et al. Recent Advances in Plasmonic Nanostructures for Enhanced Photocatalysis and Electrocatalysis. *Adv Mater.* 2020;2000086:1–19.
 20. Eustis S, El-Sayed MA. Why gold nanoparticles are more precious than pretty gold: Noble metal surface plasmon resonance and its enhancement of the radiative and nonradiative properties of nanocrystals of different shapes. *Chem Soc Rev.* 2006;35(3):209–17.
 21. Brongersma ML, Halas NJ, Nordlander P. Plasmon-induced hot carrier science and technology. *Nat Nanotechnol* [Internet]. 2015;10(1):25–34. Available from: <http://dx.doi.org/10.1038/nnano.2014.311>
 22. Kamarudheen R, Aalbers GJW, Hamans RF, Kamp LPJ, Baldi A. Distinguishing Among All Possible Activation Mechanisms of a Plasmon-Driven Chemical Reaction. *ACS Energy Lett.* 2020;2605–13.

23. Baffou G, Bordacchini I, Baldi A, Quidant R. Simple experimental procedures to distinguish photothermal from hot-carrier processes in plasmonics. *Light Sci Appl* [Internet]. 2020;9(1). Available from: <http://dx.doi.org/10.1038/s41377-020-00345-0>
24. Wang C, Nie XG, Shi Y, Zhou Y, Xu JJ, Xia XH, et al. Direct Plasmon-Accelerated Electrochemical Reaction on Gold Nanoparticles. *ACS Nano*. 2017;11(6):5897–905.
25. Wu K, Chen J, McBride JR, Lian T. Efficient hot-electron transfer by a plasmon-induced interfacial charge-transfer transition. 2015;349(6248):3584–8.
26. Cushing SK, Wu N. Plasmon-enhanced solar energy harvesting. *Electrochem Soc Interface*. 2013;22(2):63–7.
27. Chen JJ, Wu JCS, Wu PC, Tsai DP. Plasmonic photocatalyst for H₂ evolution in photocatalytic water splitting. *J Phys Chem C*. 2011;115(1):210–6.
28. Erwin WR, Zarick HF, Talbert EM, Bardhan R. Light trapping in mesoporous solar cells with plasmonic nanostructures. *Energy Environ Sci* [Internet]. 2016;9(5):1577–601. Available from: <http://dx.doi.org/10.1039/C5EE03847B>
29. Doiron B, Mota M, Wells MP, Bower R, Mihai A, Li Y, et al. Quantifying Figures of Merit for Localized Surface Plasmon Resonance Applications: A Materials Survey. *ACS Photonics*. 2019;6(2):240–59.
30. Quan H, Gao Y, Wang W. Tungsten oxide-based visible light-driven photocatalysts: Crystal and electronic structures and strategies for photocatalytic efficiency enhancement. *Inorg Chem Front*. 2020;7(4):817–38.
31. Fu J, Yu J, Jiang C, Cheng B. g-C₃N₄-Based Heterostructured Photocatalysts. *Adv Energy Mater*. 2018;8(3):1–31.
32. De Mattos IL, Shiraishi KA, Braz AD, Fernandes JR. Peróxido de hidrogênio: Importância e determinação. *Quim Nova*. 2003;26(3):373–80.
33. Zeronian SH, Inglesby MK. Bleaching of cellulose by hydrogen peroxide. *Cellulose*. 1995;2(4):265–72.
34. Lu CP, Lin CT, Chang CM, Wu SH, Lo LC. Nitrophenylboronic acids as highly chemoselective probes to detect hydrogen peroxide in foods and agricultural products. *J Agric Food Chem*. 2011;59(21):11403–6.
35. Revathi C, Rajavel K, Saranya M, Kumar RTR. MWCNT Based Non-Enzymatic H₂ O₂ Sensor: Influence of Amine Functionalization on the Electrochemical H₂ O₂ Sensing . *J Electrochem Soc*. 2016;163(13):B627–32.
36. Ortiz V, Angélica Rubio M, Lissi EA. Hydrogen peroxide deposition and decomposition in rain and dew waters. *Atmos Environ*. 2000;34(7):1139–46.

37. Richard LE, Peake BM, Rusak SA, Cooper WJ, Burritt DJ. Production and decomposition dynamics of hydrogen peroxide in freshwater. *Environ Chem.* 2007;4(1):49–54.
38. Anick DJ. Comparison of hydrated hydroperoxide anion (HOO⁻)(H₂O)_n clusters with alkaline hydrogen peroxide (HOOH)(OH⁻)(H₂O)_{n-1} clusters, n = 1-8, 20: An ab initio study. *J Phys Chem A.* 2011;115(24):6327–38.
39. Weiss J. The Free Radical Mechanism in the Reactions of Hydrogen peroxide. *Adv Catal.* 1952;4(C):343–65.
40. Babior BM, Jolla L. Superoxide : a two-edged sword. 1997;30:141–55.
41. Watts RJ, Bottenberg BC, Hess TF, Jensen MD, Teel AL. Role of reductants in the enhanced desorption and transformation of chloroaliphatic compounds by modified Fenton's reactions. *Environ Sci Technol.* 1999;33(19):3432–7.
42. Barnett R. Type 2 diabetes. *Lancet.* 2019;394(10198):557.
43. Barreiros ALBS, David JM, David JP. Oxidative stress: Relations between the formation of reactive species and the organism's defense. *Quim Nova.* 2006;29(1):113–23.
44. Bafana A, Dutt S, Kumar A, Kumar S, Ahuja PS. The basic and applied aspects of superoxide dismutase. *J Mol Catal B Enzym* [Internet]. 2011;68(2):129–38. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.molcatb.2010.11.007>
45. Harrison DG, Editor G, Oxidase NADPH, Griendling KK, Sorescu D, Ushio-fukai M. NAD(P)H Oxidase. 2000;494–501.
46. Sies H. Role of metabolic H₂O₂ generation: Redox signaling and oxidative stress. *J Biol Chem* [Internet]. 2014;289(13):8735–41. Available from: <http://dx.doi.org/10.1074/jbc.R113.544635>
47. Stone J, Yang S. Hydrogen Peroxide: A Signaling Messenger. *Ars.* 2006;8:691.
48. Asada K. Ascorbate peroxidase – a hydrogen peroxide-scavenging enzyme in plants. Vol. 85, *Physiologia Plantarum*. 1992. p. 235–41.
49. Margis R, Dunand C, Teixeira FK, Margis-Pinheiro M. Glutathione peroxidase family - An evolutionary overview. *FEBS J.* 2008;275(15):3959–70.
50. Berglund GI, Carlsson GH, Smith AT, Szöke H, Henriksen A, Hajdu J. The catalytic pathway of horseradish peroxidase at high resolution. *Nature.* 2002;417(6887):463–8.
51. Alfonso-Prieto M, Biarnés X, Vidossich P, Rovira C. The molecular mechanism of the catalase reaction. *J Am Chem Soc.* 2009;131(33):11751–61.
52. Klassen N V., Marchington D, McGowan HCE. H₂O₂ Determination by the I₃–

- Method and by KMnO_4 Titration. *Anal Chem.* 1994;66(18):2921–5.
53. Pinkernell U, Effkemann S, Karst U. Simultaneous HPLC Determination of Peroxyacetic Acid and Hydrogen Peroxide. 1997;69(17):3623–7.
 54. Lv C, Di W, Liu Z, Zheng K, Qin W. Luminescent $\text{CePO}_4\text{:Tb}$ colloids for H_2O_2 and glucose sensing. *Analyst.* 2014;139(18):4547–55.
 55. Matsubara C, Kawamoto N, Takamura K. Oxo[5, 10, 15, 20-tetra(4-pyridyl)porphyrinato]titanium(IV): An ultra-high sensitivity spectrophotometric reagent for hydrogen peroxide. *Analyst.* 1992;117(11):1781–4.
 56. Schachl K, Alemu H, Kalcher K, Jeřkova J, Švancara I, Vytřas K. Amperometric determination of hydrogen peroxide with a manganese dioxide-modified carbon paste electrode using flow injection analysis. *Analyst.* 1997;122(9):985–9.
 57. Chen W, Cai S, Ren QQ, Wen W, Zhao Y Di. Recent advances in electrochemical sensing for hydrogen peroxide: A review. *Analyst.* 2012;137(1):49–58.
 58. Yut A, Caruso F. Thin films of polyelectrolyte-encapsulated catalase microcrystals for biosensing. *Anal Chem.* 2003;75(13):3031–7.
 59. Li W, Wang Z, Sun C, Xian M, Zhao M. Fabrication of multilayer films containing horseradish peroxidase and polycation-bearing Os complex by means of electrostatic layer-by-layer adsorption and its application as a hydrogen peroxide sensor. *Anal Chim Acta.* 2000;418(2):225–32.
 60. Li L, Du Z, Liu S, Hao Q, Wang Y, Li Q, et al. A novel nonenzymatic hydrogen peroxide sensor based on MnO_2 /graphene oxide nanocomposite. *Talanta* [Internet]. 2010;82(5):1637–41. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.talanta.2010.07.020>
 61. Sun Y, Buck H, Mallouk TE. Combinatorial discovery of alloy electrocatalysts for amperometric glucose sensors. *Anal Chem.* 2001;73(7):1599–604.
 62. Aoun S Ben, Dursun Z, Koga T, Bang GS, Sotomura T, Taniguchi I. Effect of metal ad-layers on Au(1 1 1) electrodes on electrocatalytic oxidation of glucose in an alkaline solution. *J Electroanal Chem.* 2004;567(2):175–83.
 63. Zheng W, Li Y, Lee LYS. Insights into the transition metal ion-mediated electrooxidation of glucose in alkaline electrolyte. *Electrochim Acta* [Internet]. 2019;308:9–19. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2019.04.007>
 64. Xu HL, Zhang W De. Graphene oxide– MnO_2 nanocomposite-modified glassy carbon electrode as an efficient sensor for H_2O_2 . *Chinese Chem Lett.* 2017;28(1):143–8.
 65. Baral S, Lume-Pereira C, Janata E, Henglein A. Chemistry of colloidal manganese dioxide. 2. Reaction with O_2^- and H_2O_2 (pulse radiolysis and stop flow studies). *J*

- Phys Chem. 1985;89(26):5779–83.
66. Kanungo SB, Parida KM, Sant BR. Studies on MnO₂-III. The kinetics and the mechanism for the catalytic decomposition of H₂O₂ over different crystalline modifications of MnO₂. *Electrochim Acta*. 1981;26(8):1157–67.
 67. Do SH, Batchelor B, Lee HK, Kong SH. Hydrogen peroxide decomposition on manganese oxide (pyrolusite): Kinetics, intermediates, and mechanism. *Chemosphere* [Internet]. 2009;75(1):8–12. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2008.11.075>
 68. da Silva AGM, Kisukuri CM, Rodrigues TS, Candido EG, de Freitas IC, da Silva AHM, et al. MnO₂ nanowires decorated with Au ultrasmall nanoparticles for the green oxidation of silanes and hydrogen production under ultralow loadings. *Appl Catal B Environ*. 2016;184:35–43.
 69. Zhao X, Hou Y, Wang Y, Yang L, Zhu L, Cao R, et al. Prepared MnO₂ with different crystal forms as electrode materials for supercapacitors: Experimental research from hydrothermal crystallization process to electrochemical performances. *RSC Adv*. 2017;7(64):40286–94.
 70. Sedki M, Zhao G, Ma S, Jassby D, Mulchandani A. Linker-Free Magnetite-Decorated Gold Nanoparticles (Fe₃O₄-Au): Synthesis, Characterization, and Application for Electrochemical Detection of Arsenic (III). *Sensors* [Internet]. 2021 Jan 28 [cited 2021 Mar 30];21(3):883. Available from: <https://www.mdpi.com/1424-8220/21/3/883>
 71. Krishnamurthy S, Esterle A, Sharma NC, Sahi S V. Yucca-derived synthesis of gold nanomaterial and their catalytic potential. *Nanoscale Res Lett* [Internet]. 2014 Nov 23 [cited 2021 Mar 30];9(1):627. Available from: <http://nanoscalereslett.springeropen.com/articles/10.1186/1556-276X-9-627>
 72. Hu S, Liu X, Wang C, Camargo PHC, Wang J. Tuning Thermal Catalytic Enhancement in Doped MnO₂-Au Nano-Heterojunctions. *ACS Appl Mater Interfaces* [Internet]. 2019 May 15 [cited 2021 Mar 29];11(19):17444–51. Available from: www.acsami.org
 73. Munawar K, Mansoor MA, Olmstead MM, Zaharinie T, Mohd Zubir MN, Haniffa M, et al. Fabrication of Ag-ZnO composite thin films for plasmonic enhanced water splitting. *Mater Chem Phys* [Internet]. 2020;255(March):123220. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2020.123220>
 74. Shen H, Huang J, Wei Y, Guo X, Wang M, Wang L. Effect of Morphology of ϵ -MnO₂ on Hydrogen Peroxide Sensing. *ChemistrySelect*. 2019;4(14):4035–43.

75. Wu ZL, Li CK, Yu JG, Chen XQ. MnO₂/reduced graphene oxide nanoribbons: Facile hydrothermal preparation and their application in amperometric detection of hydrogen peroxide. *Sensors Actuators, B Chem.* 2017 Feb;239:544–52.
76. Pan Y, Hou Z, Yi W, Zhu W, Zeng F, Liu YN. Hierarchical hybrid film of MnO₂ nanoparticles/multi-walled fullerene nanotubes-graphene for highly selective sensing of hydrogen peroxide. *Talanta.* 2015 Aug;141:86–91.
77. Chikate PR, Daware KD, Patil SS, Didwal PN, Lole GS, Choudhary RJ, et al. Effects of Au loading on the enhancement of photoelectrochemical activities of the Au@ZnO nano-heteroarchitecture. *New J Chem.* 2020;44(14):5535–44.
78. Yao S, Yuan S, Xu J, wang Y, Luo J, Hu S. A hydrogen peroxide sensor based on colloidal MnO₂/Na-montmorillonite. *Appl Clay Sci.* 2006;33(1):35–42.
79. Zhang J, Rao D, Zheng J. Synthesis of Ag Nanoparticle Doped MnO₂/GO Nanocomposites at a Gas/Liquid Interface and its Application in H₂O₂ Detection. *Electroanalysis.* 2016;28(3):588–95.
80. Wu M, Chen WJ, Shen YH, Huang FZ, Li CH, Li SK. In situ growth of matchlike ZnO/Au plasmonic heterostructure for enhanced photoelectrochemical water splitting. *ACS Appl Mater Interfaces.* 2014;6(17):15052–60.
81. Silva CG, Juárez R, Marino T, Molinari R, García H. Influence of excitation wavelength (UV or visible light) on the photocatalytic activity of titania containing gold nanoparticles for the generation of hydrogen or oxygen from water. *J Am Chem Soc.* 2011;133(3):595–602.
82. Guo Y, Jia H, Yang J, Yin H, Yang Z, Wang J, et al. Understanding the roles of plasmonic Au nanocrystal size, shape, aspect ratio and loading amount in Au/g-C₃N₄ hybrid nanostructures for photocatalytic hydrogen generation. *Phys Chem Chem Phys.* 2018;20(34):22296–307.
83. Christopher P, Xin H, Marimuthu A, Linic S. Singular characteristics and unique chemical bond activation mechanisms of photocatalytic reactions on plasmonic nanostructures. *Nat Mater.* 2012;11(12):1044–50.

SÚMULA CURRICULAR

DADOS PESSOAIS

Nome: Vítor Mendes Miguel

e-mail: vitor.miguel@usp.br

Data de Nascimento: 27/02/1997

EDUCAÇÃO

2019 – 2021 Mestrando em Ciências (Química)

Universidade de São Paulo, São Paulo (SP), Brasil.

2015 – 2019 Bacharel em Química

Universidade Federal do Rio de Janeiro, Macaé (RJ), Brasil.

2012 – 2014 Ensino Médio

Colégio Bruno Ostmann, Macaé (RJ), Brasil.

ATUAÇÃO PROFISSIONAL

novembro de 2019 – abril de 2021 Bolsista de mestrado, Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP).

março de 2019 – outubro de 2019 Bolsista de mestrado, Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq).

março de 2017 – julho de 2017 Monitor da disciplina de Química Geral I na Universidade Federal do Rio de Janeiro, Macaé (RJ), Brasil.

PUBLICAÇÕES

Maria P. de Souza Rodrigues, **Vítor M. Miguel**, Lucas D. Germano, Susana I. Córdoba de Torresi. “Metal oxides as electrocatalysts for water splitting: on plasmon-driven enhanced activity”. *Electrochemical Science Advances*, 2021.

Vítor Mendes Miguel; Maria Paula de Souza Rodrigues; Susana Inês Córdoba Torresi. “Study on the application of thin films of MnO₂/Au nanoparticles as an H₂O₂ amperometric sensor”. 43^a Reunião Anual Virtual da SBQ, 2020.