



Serviço Público Federal
Ministério da Educação
Fundação Universidade Federal de Mato Grosso do Sul
Instituto De Física - INFI
Programa de Pós-Graduação em Ciência Dos Materiais - PPGCM



RAFAEL HENRIQUE DE OLIVEIRA

**Nanocompósitos MWCNT/Nb₂O₅ e MWCNT/TiO₂: Síntese,
Caracterização e Aplicação em Sensores Eletroquímicos**

Campo Grande – MS

Maio/2023



Serviço Público Federal
Ministério da Educação
Fundação Universidade Federal de Mato Grosso do Sul
Instituto De Física - INFI
Programa de Pós-Graduação em Ciência Dos Materiais - PPGCM



RAFAEL HENRIQUE DE OLIVEIRA

**Nanocompósitos MWCNT/Nb₂O₅ e MWCNT/TiO₂: Síntese,
Caracterização e Aplicação em Sensores Eletroquímicos**

Orientador: Prof. Dr. Diogo Duarte dos Reis

Coorientador: Prof. Dr. Daniel Araujo Gonçalves

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais da Universidade Federal de Mato Grosso do Sul – UFMS, como requisito parcial para obtenção de título de Doutor em Ciência dos Materiais.

Campo Grande – MS

Maio/2023

Agradecimentos

Gostaria de expressar minha profunda gratidão a todos aqueles que contribuíram para a concretização desta tese de doutorado. Em primeiro lugar, quero agradecer a Deus, por me conceder saúde, força e sabedoria durante todo o percurso desta jornada acadêmica.

Desejo estender meus agradecimentos especiais ao meu orientador, Diogo Duarte dos Reis, e ao meu coorientador, Daniel Araújo Gonçalves. Suas orientações, apoio constante e inspirações foram de importância fundamental para a conclusão deste trabalho de pesquisa.

Também sou imensamente grato a todos os funcionários do INFI – UFMS, cujo apoio técnico e administrativo foram essenciais para o bom desenvolvimento deste estudo. Além disso, gostaria de reconhecer o Laboratório de Nanomateriais da UFMG pela disponibilização dos nanotubos (MWCNT) utilizados neste projeto. Meus agradecimentos especiais também vão para os Professores Felipe Fernandes e Leonardo Simoni do Instituto Federal de Mato Grosso do Sul, que gentilmente me auxiliaram nas análises XRD.

Não posso deixar de mencionar a Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES), pelo apoio financeiro concedido por meio do Código de Financiamento 001.

Por fim, sou profundamente grato à minha família e amigos, em particular ao Ton, por seu apoio incondicional e compreensão ao longo de todo o processo de doutorado.

Esta tese não teria se concretizado sem a contribuição valiosa e o apoio de cada um de vocês.

Muito obrigado!

Resumo

Sensores eletroquímicos desempenham um papel crucial na detecção precisa de compostos químicos em diversas áreas, incluindo análises clínicas, industriais e monitoramento ambiental. Os nanocompósitos de materiais carbonáceos e óxidos metálicos têm se destacado como materiais altamente promissores nesse contexto. Este trabalho teve como objetivo a síntese e caracterização de nanocompósitos para aplicação em sensores eletroquímicos. Um novo nanocompósito foi obtido utilizando nanotubos de carbono multicamadas (MWCNTs) decorados com Nb_2O_5 , por meio do método dos complexos oxidantes de peróxido (OPM) associado ao tratamento hidrotérmico. Além disso, outro nanocompósito composto por MWCNTs e TiO_2 foi obtido pelo método solvotérmico. Os materiais foram caracterizados utilizando técnicas como microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia de raios-X por energia dispersiva (EDS), difração de raios-X (XRD) e análise termogravimétrica (TGA). Os nanocompósitos foram utilizados como modificadores de eletrodos de carbono vítreo (GCE) na fabricação dos sensores GCE/MWCNT/ Nb_2O_5 e GCE/MWCNT/ TiO_2 . A resposta eletroquímica desses sensores foi avaliada por meio de voltametria cíclica (CV) em soluções como H_2SO_4 (pH 2,0) e solução tampão Britton-Robson (pH 7,0). Os sensores demonstraram sensibilidade e seletividade promissoras nas detecções de H_2O_2 e paracetamol em meio aquoso. Através da voltametria cíclica, o sensor GCE/MWCNT/ Nb_2O_5 apresentou limite de detecção (LD) de $1,5 \mu\text{M}$ e limite de quantificação (LQ) de $5,0 \mu\text{M}$ para o H_2O_2 . O sensor GCE/MWCNT/ TiO_2 revelou um LD de $4,0 \mu\text{M}$ e um LQ de $14,0 \mu\text{M}$. Destaca-se também a notável atividade eletrocatalítica do sensor GCE/MWCNT/ Nb_2O_5 na detecção de paracetamol, mesmo na presença de interferentes como epinefrina e triptofano. Por meio da voltametria de onda quadrada, alcançou-se um LD de $0,11 \text{ nM}$ e um LQ de $0,49 \text{ nM}$, superando estudos anteriores. Esses resultados indicam o potencial desses nanocompósitos como materiais para o desenvolvimento de sensores eletroquímicos mais eficientes, com aplicação potencial em amostras clínicas e ambientais.

Palavras-chave: Nb_2O_5 ; MWCNT nanocompósito; Sensor eletroquímico; H_2O_2 ; Paracetamol.

Abstract

Electrochemical sensors play a crucial role in the accurate detection of chemical compounds in various areas, including clinical analysis and environmental monitoring. In this context, nanocomposites of carbonaceous materials and metal oxides have emerged as highly promising materials. This work aims to synthesize and characterize nanocomposites for application in electrochemical sensors. A new nanocomposite was obtained by decorating multi-walled carbon nanotubes (MWCNTs) with Nb₂O₅ using the peroxide oxidative complex method (OPM) combined with hydrothermal treatment. Additionally, the nanocomposite with MWCNTs and TiO₂ was obtained by the solvothermal method. The materials were characterized using techniques such as scanning electron microscopy (SEM), energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDS), X-ray diffraction (XRD), and thermogravimetric analysis (TGA). The nanocomposites were used as modifiers of glassy carbon electrodes (GCE) in the fabrication of GCE/MWCNT/Nb₂O₅ and GCE/MWCNT/TiO₂ sensors. The electrochemical response of these sensors was evaluated through cyclic voltammetry (CV) in solutions such as H₂SO₄ (pH 2.0) and Britton-Robinson buffer solution (pH 7.0). The sensors demonstrated promising sensitivity and selectivity in the detection of H₂O₂ and paracetamol in an aqueous medium. By means of cyclic voltammetry, the GCE/MWCNT/Nb₂O₅ sensor exhibited a detection limit (LD) of 1.5 μM and a quantification limit (LQ) of 5.0 μM for H₂O₂. The GCE/MWCNT/TiO₂ sensor revealed an LD of 4.0 μM and an LQ of 14.0 μM. The electrocatalytic activity of the GCE/MWCNT/Nb₂O₅ sensor in paracetamol detection, even in the presence of interferences such as epinephrine and tryptophan, was also remarkable. Square wave voltammetry achieved an LD of 0.11 nM and an LQ of 0.49 nM, surpassing previous studies. These results indicate the potential of these nanocomposites as materials for the development of more efficient electrochemical sensors, with promising application in clinical and environmental samples.

Keywords: Nb₂O₅; MWCNT nanocomposite; Electrochemical sensor; H₂O₂; Paracetamol.

Lista de Figuras

Figura 1 - Representação esquemática de uma célula eletroquímica típica.	17
Figura 2 - Sinal de excitação potencial-tempo em um experimento de voltametria cíclica.	19
Figura 3 - Voltamograma cíclico para um processo redox eletroquimicamente reversível de um elétron.	20
Figura 4 - Voltamogramas cíclicos para processos redox irreversíveis (curva A) e quase-reversíveis (curva B).	21
Figura 5 - Formato da onda do potencial aplicado em voltametria de onda quadrada.	23
Figura 6 - Voltamograma de onda quadrada para processo reversível. Curva A: Corrente direta. Curva B: Corrente reversa. Curva C: Corrente líquida.	23
Figura 7 - Ilustrações esquemáticas de (A) MWCNT e (B) SWCNT.	30
Figura 8 - Estruturas poliédricas dos polimorfos de TiO_2 , rutilo, anatase e brookita. Os átomos de titânio (Ti) são mostrados como grandes esferas azuis, enquanto os átomos de oxigênio (O) são representados por pequenas esferas vermelhas.	33
Figura 9 - Estruturas de poliedros para os polimorfos de Nb_2O_5 , (a) H- Nb_2O_5 e (b, c) T- Nb_2O_5	36
Figura 10 - Esquema ilustrativo da preparação de partículas TiO_2 e tratamento hidrotérmico.	41
Figura 11 - Esquema ilustrativo da preparação do nanocompósito MWCNT/ TiO_2 e tratamento hidrotérmico.	42
Figura 12 - Esquema ilustrativo da Funcionalização do MWCNT através do processo de oxidação usando $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HNO}_3/\text{HCl}$	43
Figura 13 - Esquema ilustrativo da preparação do nanocompósito MWCNT/ Nb_2O_5 e tratamento hidrotérmico.	44
Figura 14 - Padrões de Difração de Raios-X dos MWCNTs e do nanocompósito MWCNT/ TiO_2	49
Figura 15 - Curvas TGA e DTG para MWCNT pristino.	51
Figura 16 - Curvas TGA e DTG para o nanocompósito MWCNT/ TiO_2	52
Figura 17 - Imagens MEV dos MWCNT Pristino (i) e do nanocompósito	

MWCNT/TiO ₂ , magnificação (ii) 10.000x, (iii) 20.000x e (iv) 50.000x.	53
Figura 18 – (i) Imagem MEV do nanocomósito MWCNT/TiO ₂ e (ii) mapeamento elementar EDS correspondente com mapas separados mostrados para C, (iii) Ti e (iv) O.	53
Figura 19 - Curvas TGA e DTG do oxalato amoniacal de nióbio (OAN) a 10 °C.min ⁻¹ sob ar.	54
Figura 20 - Imagem MEV das partículas de oxalato amoniacal de nióbio (OAN) como recebido.	55
Figura 21 - Curvas TGA e DTG das amostras MWCNT-oxi e MWCNT/Nb ₂ O ₅ . .	56
Figura 22 - Imagens MEV do nanocomósito MWCNT/Nb ₂ O ₅ , (i) magnificação 10.000x e (ii) 50.000x.	58
Figura 23 - Imagem MEV do nanocomósito MWCNT/Nb ₂ O ₅ e (ii) mapeamento elementar EDS correspondente com mapas separados mostrados para C, (iii) Nb e (iv) O.	58
Figura 24 - Distribuição de tamanho de partículas da amostra de Nb ₂ O ₅ não suportado com inserção de micrografia de MEV (magnificação de 50.000x).....	59
Figura 25 - – Padrões de Difração de Raios-X do MWCNT-oxi, Nb ₂ O ₅ e do nanocomósito MWCNT/Nb ₂ O ₅	60
Figura 26 - Voltamogramas cíclicos do eletrodo GCE e modificado com MWCNT, em H ₂ SO ₄ (0,5 M, pH 2,0), varredura 50 mV, step 0,0244V.	62
Figura 27 - Voltamogramas cíclicos dos eletrodos GCE , CGE/MWCNT e GCE/MWCNT/TiO ₂ , em H ₂ SO ₄ (0,5 M, pH 2,0), varredura 50 mV, step 0,0244V.	
62	
Figura 28 - Voltamogramas cíclicos dos eletrodos a) GCE, GCE/MWCNT e GCE/MWCNT/Nb ₂ O ₅ e b) GCE/MWCNT/TiO ₂ e GCE/MWCNT/Nb ₂ O ₅ , em H ₂ SO ₄ (0,5 M, pH 2,0), varredura 50 mV, step 0,0244V.....	63
Figura 29 - Voltamogramas cíclicos dos eletrodos GCE, GCE/MWCNT/Nb ₂ O ₅ e GCE/MWCNT/TiO ₂ em tampão Britton-Robinson (pH 7,0), varredura 50 mV, step 0,0244V.....	64
Figura 30 – Voltamogramas cíclicos dos eletrodos (A) GCE/MWCNT/TiO ₂ e (C) GCE/MWCNT/Nb ₂ O ₅ e respectivas curvas de calibração (B) e (D) em solução tampão Britton-Robinson (pH = 7), taxa de varredura 25 mVs ⁻¹ , step 0.0244 V, em	

várias concentrações de H ₂ O ₂	66
Figura 31 – Voltamogramas de onda quadrada (SWV) para os eletrodos GCE e modificados, em solução-tampão Britton-Robinson (pH 7,0) contendo 25 µM de Epinefrina (EPF) e Paracetamol (ACP), e 50 µM de Triptofano (TFN).....	71
Figura 32 - Voltamogramas de onda quadrada (A) para a oxidação de Paracetamol (0,4 V) em diferentes concentrações na presença dos interferentes Epinefrina (0,2 V) e Triptofano (0,6 V) em solução-tampão B-R (pH 7,0). (B) Curva de calibração utilizando padrão externo.....	72
Figura 33 - Voltamograma de onda quadrada obtidos pela calibração MEC com todos os analitos (A) e (B) curva de calibração MEC.....	73

Lista de tabelas

Tabela 1 - Figura de mérito obtida por voltametria cíclica, varredura de 50 mV e <i>step</i> de 0.0244 V, para detecções de H ₂ O ₂ em tampão Britton-Robinson (pH 7,0).	67
Tabela 2 – Resultados dos testes de adição e recuperação em água destilada-deionizada, em três níveis de concentração para H ₂ O ₂ em tampão Britton-Robinson (pH 7,0) por voltametria cíclica.	68
Tabela 3 - Comparação dos valores limites de detecção proposto com outros relatados para determinação de H ₂ O ₂ com eletrodos de GCE modificados.	69
Tabela 4 - Resultados dos testes de adição e recuperação para determinação de paracetamol na presença de triptofano e epinefrina, procedido pelo método de calibração MEC em dois níveis de concentração.	74
Tabela 5 - Comparação dos valores limites de detecção (LD) e quantificação (LQ) Paracetamol com outros eletrodos relatados.	75

Sumário

1. INTRODUÇÃO	12
2. OBJETIVOS.....	15
2.1 Objetivos Específicos	15
3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	16
3.1 Aspectos Gerais Sobre Análise Eletroquímica	16
3.1.1 Instrumentação Voltamétrica	17
3.1.2 Voltametria Cíclica (CV).....	18
3.1.3 Voltametria de Onda Quadrada (SWV)	22
3.2 Materiais Aplicados em Sensores Eletroquímicos.....	24
3.2.1 Materiais Derivados de Carbono.....	27
3.2.1.1 Carbono Vítreo (GC).....	28
3.2.1.2 Nanotubos de Carbono (CNTs)	30
3.2.2 Óxidos Metálicos Nanoestruturados	32
3.2.2.1 Dióxido de Titânio (TiO ₂)	33
3.2.2.2 Óxido de Nióbio (Nb ₂ O ₅).....	35
3.3 Peróxido de Hidrogênio (H ₂ O ₂).....	37
3.4 Paracetamol	38
4. MATERIAIS E MÉTODOS	40
4.1 Reagentes	40
4.2 Síntese do Nanocompósito MWCNT/TiO ₂	40
4.3 Síntese do Nanocompósito MWCNT/Nb ₂ O ₅	42
4.4 Métodos de Caracterizações dos Nanocompósitos	45
4.4.1 Difração de raios-X (XRD)	45
4.4.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de Raios-X Por Dispersão em Energia (EDS)	45
4.4.3 Análise Termogravimétrica (TGA).....	46
4.5 Preparação do Eletrodo Modificado	46
4.5.1 Medições Eletroquímicas	47

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	49
5.1 Caracterização Morfológica e Estrutural dos Nanocompósitos ...	49
5.1.1 MWCNT/TiO ₂	49
5.1.2 MWCNT/Nb ₂ O ₅	54
5.2 Caracterização Eletroquímica	61
5.3 Avaliação dos eletrodos modificados como sensores eletroquímicos para determinação de H ₂ O ₂ por voltametria cíclica	65
5.4 Avaliação de eletrodos modificados como sensores eletroquímicos para detectar Paracetamol em água com interferentes através da voltametria de onda quadrada.....	70
5.4.1 Estudo dos interferentes.....	70
5.4.2 Determinação da Curva de Calibração, Limites de Detecção e Quantificação do Paracetamol por SWV com eletrodo GCE/MWCNT/Nb ₂ O ₅	72
6. CONCLUSÕES E CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	77
6.1 Perspectivas	78
6.2 Publicação e Manuscrito Aceito	78
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	79

1. INTRODUÇÃO

A modificação de eletrodos de trabalho desempenha um papel relevante na melhoria de sensores com baixa sensibilidade e seletividade utilizados em análises eletroquímicas de espécies químicas de interesse ambiental, industrial e farmacológico. Uma abordagem promissora para aprimorar esses sensores é a utilização de óxidos metálicos nanoestruturados como modificadores, devido à sua atividade catalítica e alta razão superfície/volume¹⁻³.

O TiO₂ nanoestruturado tem sido amplamente investigado como um modificador em sensores eletroquímicos, devido às suas propriedades fotocatalíticas e excelente estabilidade química, tornando-o uma escolha atrativa para essa finalidade^{4, 5}. Óxidos de nióbio, como Nb₂O₅ tem sido utilizado em diversas aplicações, como catalisador, material biocompatível e dispositivos eletrônicos, porém sua utilização em sensores eletroquímicos ainda é menos explorada⁶⁻⁸. Um dos principais desafios é a baixa condutividade eletrônica dos óxidos metálicos. No entanto, essa limitação tem sido superada com sucesso por meio da combinação de óxidos metálicos com matrizes de carbono condutoras nanoestruturadas, como os nanotubos de carbono (CNTs)⁹.

Ao adicionar CNTs, sejam eles nanotubos de carbono de parede múltipla (MWCNTs) ou de parede única (SWCNTs), é possível obter benefícios significativos devido a fatores que atuam sinergicamente. Esses fatores incluem alta capacidade catalítica, grande área superficial e excelente condutividade dos CNTs¹⁰, que facilitam o transporte de elétrons entre as espécies químicas e o eletrodo modificado. Essa combinação reduz a resistência elétrica no sistema eletroquímico, resultando em maior eficiência de detecção¹¹. Essas estruturas híbridas aproveitam as características únicas de cada componente, proporcionando um desempenho aprimorado na detecção e análise de espécies químicas de interesse, como o peróxido de hidrogênio (H₂O₂) e o paracetamol.

Na indústria, o peróxido de hidrogênio é usado como agente desinfetante e esterilizante em processos de limpeza e desinfecção em ambientes hospitalares, indústrias de alimentos¹². Além disso, o H₂O₂ é usado como um agente oxidante em várias aplicações. Na indústria têxtil, ele é empregado no branqueamento de

tecidos e papel¹³.

O peróxido de hidrogênio não apenas apresenta aplicações práticas significativas, mas também desempenha um papel relevante em pesquisas científicas e estudos biológicos. Sua função como um oxidante fundamental no metabolismo celular é de extrema importância, pois está envolvido em uma variedade de processos de sinalização redox¹⁴. Esses processos de sinalização redox abrangem desde a regulação do crescimento celular até a diferenciação celular e a resposta imunológica¹³.

Outro composto de grande interesse analítico e de importância clínica é o paracetamol, também conhecido como acetaminofeno. Esse fármaco é amplamente utilizado para alívio de sintomas como febre e dor, sendo um dos medicamentos mais comuns e acessíveis no mercado. No entanto, apesar de sua eficácia terapêutica, o uso crônico e a ingestão de doses excessivas de paracetamol podem acarretar insuficiência hepática aguda, em casos mais graves¹⁵.

Além disso, o amplo uso e descarte inadequado do paracetamol têm levado à sua liberação no meio ambiente, especialmente em águas residuais. Como resultado, o paracetamol tem se tornado um contaminante emergente, presente em concentrações detectáveis em afluentes de estações de tratamento de águas residuais¹⁶. Estudos têm demonstrado que altas concentrações de paracetamol podem causar efeitos adversos em organismos aquáticos, como alterações no comportamento, crescimento e reprodução¹⁷⁻¹⁹.

Nos últimos anos, foram desenvolvidas diversas técnicas analíticas para detectar peróxido de hidrogênio e paracetamol. Entre essas técnicas, as abordagens eletroquímicas com eletrodos não enzimáticos têm se destacado devido aos benefícios que oferecem. Essas técnicas são conhecidas por sua simplicidade de equipamentos, baixo custo, alta sensibilidade, baixos limites de detecção e boa confiabilidade^{20, 21}.

Nesta tese, foi empregado o método dos complexos oxidantes de peróxido (OPM) associado ao tratamento hidrotérmico e oxalato amoniacal de nióbio como precursor de nióbio para preparar um novo nanocompósito com MWCNTs decorados com Nb₂O₅. Adicionalmente, o nanocompósito formado pelos MWCNTs decorados com partículas de TiO₂ foi produzido pelo método solvotérmico proposto

por Patel et al. ²². Esses nanocompósitos foram utilizados como modificadores de superfície de eletrodos de carbono vítreo (GCE) e aplicados nas medidas eletroquímicas para determinação de H₂O₂ e de paracetamol na presença dos interferentes epinefrina e triptofano, utilizando as técnicas de voltametria cíclica e voltametria de onda quadrada, respectivamente.

Com base nessas considerações, o presente trabalho está estruturado da seguinte forma: no capítulo 2, serão apresentados os objetivos gerais e específicos do estudo, delineando o que se pretende alcançar com a pesquisa. No capítulo 3, será fornecida uma fundamentação teórica sobre análise eletroquímica, materiais aplicados em sensores eletroquímicos, peróxido de hidrogênio e paracetamol. No capítulo 4, serão descritos os materiais e métodos utilizados na síntese dos nanocompósitos e na preparação dos eletrodos modificados. No capítulo 5, serão apresentados os resultados obtidos e as discussões correspondentes. No capítulo 6, será apresentada a conclusão do trabalho, incluindo as principais conclusões obtidas e recomendações para trabalhos futuros. Por fim, no capítulo 7, serão apresentadas as referências bibliográficas utilizadas ao longo do estudo.

2. OBJETIVOS

O objetivo deste trabalho é sintetizar e caracterizar nanocompósitos de Nb_2O_5 e TiO_2 suportados por MWCNT e avaliá-los como novos modificadores de superfície de eletrodos de carbono vítreo para determinação de peróxido de hidrogênio (H_2O_2) em meio aquoso por voltametria cíclica e paracetamol na presença dos interferentes epinefrina e triptofano, por meio de voltametria de onda quadrada.

2.1 Objetivos Específicos

- a) Sintetizar nanocompósitos MWCNT/ Nb_2O_5 e MWCNT/ TiO_2 ;
- b) Realizar análises morfológica e estrutural dos nanocompósitos sintetizados;
- c) Preparar eletrodos de carbono vítreo (GCE) modificados com os materiais sintetizados para aplicação em sensores eletroquímicos;
- d) Caracterizar os eletrodos modificados utilizando voltametria cíclica;
- e) Avaliar o desempenho dos eletrodos modificados como sensores eletroquímicos para a quantificação de peróxido de hidrogênio (H_2O_2) por meio de voltametria cíclica e do paracetamol na presença de interferentes, triptofano e epinefrina, utilizando voltametria de onda quadrada.

3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3.1 Aspectos Gerais Sobre Análise Eletroquímica

A eletroquímica envolve, em seu sentido amplo, fenômenos químicos associados à separação de cargas, geralmente em meios líquidos, como soluções ²³. Dentro dessa área estão as técnicas eletroanalíticas, as quais encontram uma vasta gama de aplicações nas áreas de química ambiental, química orgânica, química inorgânica, monitoramento ambiental, controle de qualidade industrial e análise biomédica²⁴.

As técnicas eletroanalíticas utilizam sondas/sensores eletricamente condutoras, chamadas de eletrodos, para fazer contato elétrico com a solução do analito. Os eletrodos são usados em conjunto com dispositivos elétricos ou eletrônicos aos quais estão ligados para medir um parâmetro elétrico da solução. O parâmetro medido está relacionado com a identidade do analito ou com a quantidade do analito na solução ²⁵.

Essas técnicas são empregadas como ferramenta para estudos fundamentais de reações redox em vários meios, processos de adsorção em superfícies, mecanismos de transferências de elétrons em superfícies de eletrodos modificados e determinação de componentes eletroativos ²⁶.

As principais técnicas eletroanalíticas incluem potenciometria, amperometria, condutometria, eletrogravimetria, voltametria e coulometria. Essas técnicas se baseiam nas grandezas elétricas, como corrente, potencial ou carga, e na sua relação com parâmetros químicos ²⁷.

Dentre as técnicas citadas, a voltametria compreende um grupo de métodos eletroanalíticos nos quais as informações sobre o analito são obtidas pela medição da corrente em função do potencial aplicado sob condições que promovem a polarização de um eletrodo indicador, ou de trabalho. Geralmente, para aumentar a polarização, eletrodos de trabalho em voltametria têm seções geométricas com áreas de no máximo alguns milímetros quadrados e, em algumas aplicações, alguns micrômetros quadrados ou menos ²⁶.

3.1.1 Instrumentação Voltamétrica

As técnicas de análise voltamétricas envolvem, tipicamente, uma célula eletroquímica, Figura 1, composta por três eletrodos imersos em uma solução contendo o analito e um excesso de um eletrólito não reativo chamado eletrólito de suporte ²⁴.

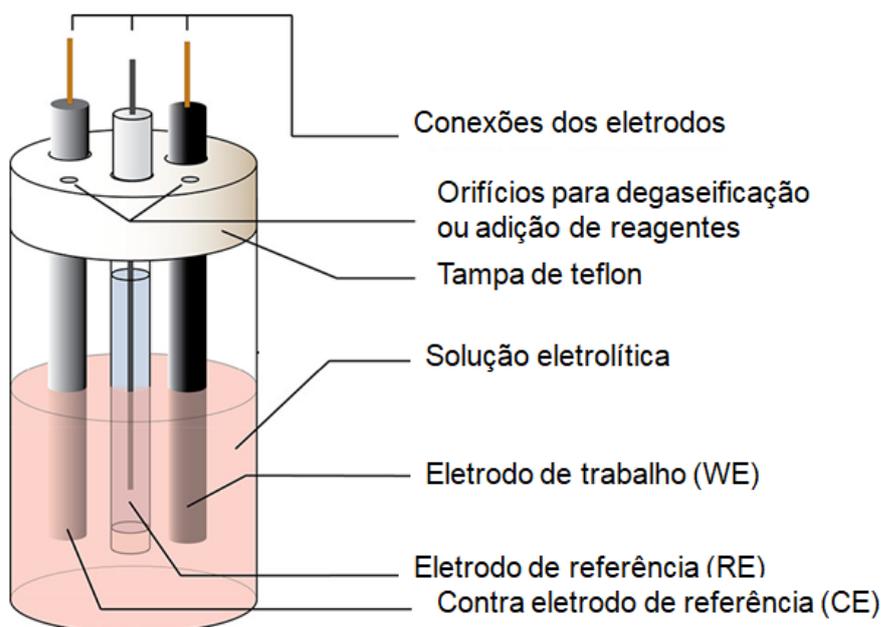


Figura 1 - Representação esquemática de uma célula eletroquímica típica.

Fonte: Adaptado de ELGRISHI, Noémie et al ²⁸.

Em um experimento voltamétrico, a neutralidade elétrica é mantida por meio da migração de íons em solução. À medida que os elétrons são transferidos do eletrodo para o analito, os íons se movem na solução para compensar a carga e fechar o circuito elétrico. Nesse sentido, um sal, chamado eletrólito de suporte é adicionado em concentrações elevadas, no solvente para ajudar a diminuir a resistência da solução e redução nos efeitos da migração do analito para a superfície do eletrodo. A mistura do solvente e do eletrólito de suporte é comumente chamada de solução eletrolítica ^{28, 29}.

Dentre os três eletrodos que compõem a célula eletroquímica, o eletrodo de trabalho (WE) apresenta potencial que varia linearmente com o tempo e no qual ocorre a reação de interesse analítico ³⁰. As dimensões do WE são mantidas pequenas para aumentar sua tendência de polarização. O segundo eletrodo é um eletrodo de referência (RE), cujo potencial eletroquímico é estável e bem definido

contra o qual os potenciais dos demais eletrodos no sistema podem ser controlados e medidos. O terceiro eletrodo é um contraeletrodo (CE) ou eletrodo auxiliar, garante uma condição potencioestática, que atuará quando for aplicada uma diferença de potencial entre o eletrodo de trabalho e o eletrodo de referência, fazendo com que a resistência do eletrodo de referência aumente e a do contraeletrodo diminua. Dessa maneira, a corrente fluirá entre o eletrodo de trabalho e o contraeletrodo, evitando que ocorram distúrbios no eletrodo de referência^{24, 26}.

O processo de análise começa com a imersão dos eletrodos em uma solução eletrolítica em uma célula eletroquímica. Nessa solução, pode estar presente o analito de interesse ou ele pode ser adicionado posteriormente. A célula eletroquímica é composta pelos eletrodos de trabalho, referência e contraeletrodo, os quais são imersos nessa solução condutora^{24, 31}.

Durante o experimento, uma diferença de potencial constante é aplicada entre o eletrodo de trabalho e o eletrodo de referência. Esse potencial é mantido em uma taxa constante. Durante a eletrólise da espécie/analito de interesse, ocorre uma corrente entre o eletrodo de trabalho e o contraeletrodo. A corrente conduzida nesse processo é registrada juntamente com o potencial aplicado. O resultado desse experimento é o sinal analítico voltamétrico, que representa a corrente conduzida entre o eletrodo de trabalho e o contraeletrodo. O potencial e a corrente resultantes são registrados simultaneamente. Esse sinal analítico de excitação é expresso em um gráfico conhecido como voltamograma ^{24, 31}.

3.1.2 Voltametria Cíclica (CV)

A voltametria cíclica (CV) é uma técnica eletroquímica poderosa e rotineiramente empregada para investigar os processos de redução e oxidação de espécies eletroativas. CV também é muito importante para estudar reações químicas iniciadas por transferência de elétrons, que inclui catálise.

Essa técnica consiste em varrer linearmente o potencial de um eletrodo de trabalho estacionário, em uma solução não agitada, usando uma forma de onda de potencial triangular conforme Figura 2.

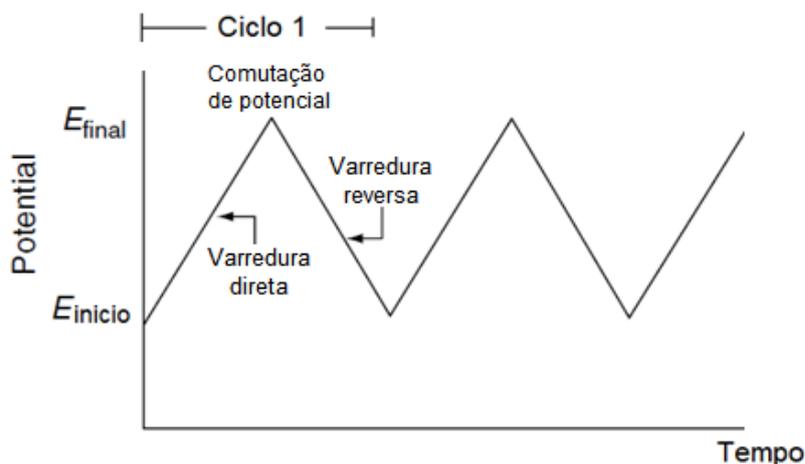


Figura 2 - Sinal de excitação potencial-tempo em um experimento de voltametria cíclica.
Fonte: Adaptado de WANG, J. ²⁴.

Nos processos reversíveis, nos quais o analito permanece estável após a redução e pode ser posteriormente reoxidado, a equação de Nernst (Equação 1) permite prever como o sistema irá responder a uma alteração na concentração de espécies em solução ou a uma mudança no potencial do eletrodo²⁸.

$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{C_{X^-}}{C_X} \right) \quad (1)$$

Onde E é o potencial do eletrodo (V), E^0 é o potencial de redução padrão do analito X que pode ser reduzido a X^- (V), R é a constante universal do gás ideal ($8,315 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$), T é a temperatura (K), n é o número de elétrons transferidos, e F é a constante de Faraday (96485 Cmol^{-1}), e C_X (ou C_{X^-}) é a concentração da respectiva espécie (X ou X^-) no eletrodo (molL^{-1}).

Durante a varredura de potencial, obtém-se um gráfico de potencial versus corrente resultante, denominado voltamograma cíclico, em que eixo x representa um parâmetro que é imposto ao sistema, aqui o potencial aplicado (E), enquanto o eixo y é a resposta, neste caso a corrente resultante (i)²⁴.

Na Figura 3 é apresentado um voltamograma cíclico para um processo redox eletroquimicamente reversível de um elétron, em que um analito X pode ser oxidado a X^+ , sendo estáveis em solução.

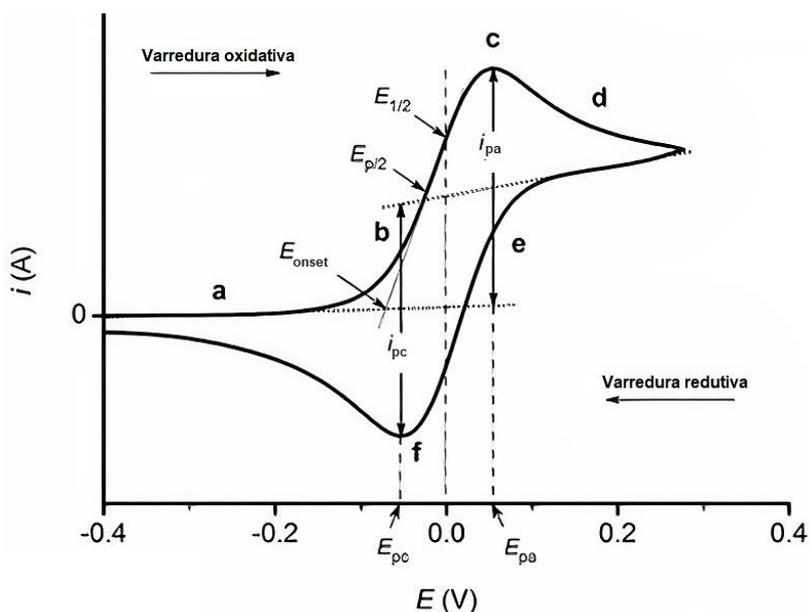


Figura 3 - Voltamograma cíclico para um processo redox eletroquimicamente reversível de um elétron.

Fonte: Adaptado de OSSILA.COM ³².

É importante destacar que os efeitos observados no voltamograma cíclico decorrem das reações de oxirredução próximas à superfície do eletrodo de trabalho. Neste exemplo, o potencial é varrido positivamente (anodicamente) do ponto (a) ao ponto (d). Inicialmente, aplica-se um potencial de -0,4 V, o qual não é suficiente para oxidar o analito (a), que se mantém na forma de X.

À medida que o potencial se torna mais positivo (E_{onset}), uma corrente observável começa a passar entre o analito e o eletrodo, dando início à oxidação, e uma quantidade não desprezível de X^+ começa a aparecer no eletrodo. Em seguida, a corrente começa a aumentar exponencialmente (b). Nesse momento, o processo está sob controle eletroquímico, com a corrente aumentando linearmente com o aumento do potencial, e com um gradiente de concentração constante do analito próximo à superfície do eletrodo, dentro da dupla camada difusa ^{26, 28, 32}.

A resposta de corrente diminui linearmente à medida que o analito é esgotado e a camada dupla difusa cresce em tamanho. A corrente atinge seu valor máximo no ponto c, correspondendo à corrente de pico anódico (i_{pa}) para a oxidação no pico de potencial anódico (E_{pa})^{26, 28, 32}.

A partir deste ponto, a corrente é limitada pelo transporte de massa do analito do volume de solução para a interface da camada dupla difusa, processo que ocorre em uma escala de tempo eletroquímica lenta. Como resultado, observa-

se uma diminuição na corrente (d) à medida que os potenciais são aumentados de forma mais positiva até que um estado estacionário seja alcançado. Nesse estado estacionário, aumentos adicionais no potencial não têm mais efeito na corrente^{26, 28, 32}.

Durante a reversão da varredura para potenciais negativos (varredura catódica), o processo de oxidação do analito continua até que o potencial aplicado atinja um valor no qual o analito oxidado acumulado na superfície do eletrodo pode ser reduzido novamente (e). Nesse ponto, ocorre a redução do analito para X^{-26, 28, 32}.

O processo de redução espelha o processo de oxidação, ocorrendo em uma direção de varredura oposta e resultando em um pico catódico (i_{pc}) no pico de potencial catódico (E_{pc}) (f). As correntes de pico anódico e catódico devem ser de magnitude igual, porém com sinais opostos ^{26, 28, 32}.

Nos processos em que a oxirredução é quimicamente e eletroquimicamente reversível, a diferença entre os potenciais de pico anódico e catódico, conhecida como separação pico a pico (ΔE_p), é de 57 mV a 25 °C (2,22 RT/F). Além disso, a largura a meia altura do pico máximo na varredura direta é de 59 mV ³³.

Entretanto, vários processos podem dar origem a voltamogramas mais complicados, decorrentes de reações irreversíveis ou quase-reversíveis (Figura 4), os quais são influenciados pelas taxas relativas de transferências de elétrons, transporte de massa e reações químicas acopladas que ocorram na superfície do eletrodo ^{28, 34}.

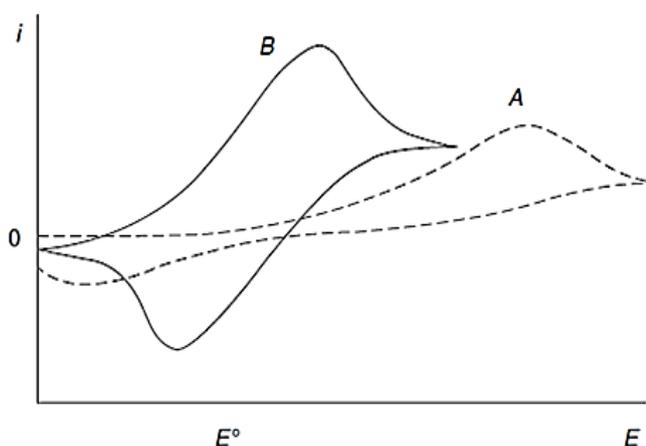


Figura 4 - Voltamogramas cíclicos para processos redox irreversíveis (curva A) e quase-reversíveis (curva B).

Fonte: WANG, Joseph²⁴.

Os processos irreversíveis são caracterizados por uma troca de elétrons lenta, resultando em picos individuais reduzidos em tamanho e amplamente separados (Figura 4, curva A). A corrente de pico para o processo irreversível é aproximadamente 80% do pico observado para um processo reversível²⁴. Nestes sistemas, durante a varredura no sentido inverso, não é observado um pico catódico distintivo. Em vez disso, há apenas um pico mal definido que tende a se deslocar à medida que a velocidade de varredura aumenta, sendo influenciado pelo coeficiente de transferência catódica e pela velocidade de transferência de carga ^{24, 35}.

Para sistemas quase-reversíveis (Figura 4, curva B), a corrente é controlada tanto pela transferência de carga quanto pelo transporte de massa. Esses sistemas ocorrem quando a reação envolvida ocorre de forma significativamente mais lenta em uma direção em comparação com a outra^{24, 26}. Em geral, os voltamogramas de um sistema quase-reversível apresentam uma forma mais alongada e exibem uma maior separação nos picos de potencial, E_{pa} e E_{pc} , em comparação com um sistema reversível. Além disso, essa separação entre E_{pa} e E_{pc} aumenta à medida que a velocidade de varredura é aumentada ^{24, 35}.

3.1.3 Voltametria de Onda Quadrada (SWV)

A voltametria de onda quadrada (SWV), do inglês “*Square Wave Voltammetry*”, é uma das técnicas voltamétricas de pulso mais rápidas e sensíveis³⁶. Essa técnica utiliza um perfil de onda quadrada superposto a uma função rampa escalonada em degraus (Figura 5). A superposição dessas duas formas de onda cria um sinal característico utilizado na análise eletroquímica ³⁷.

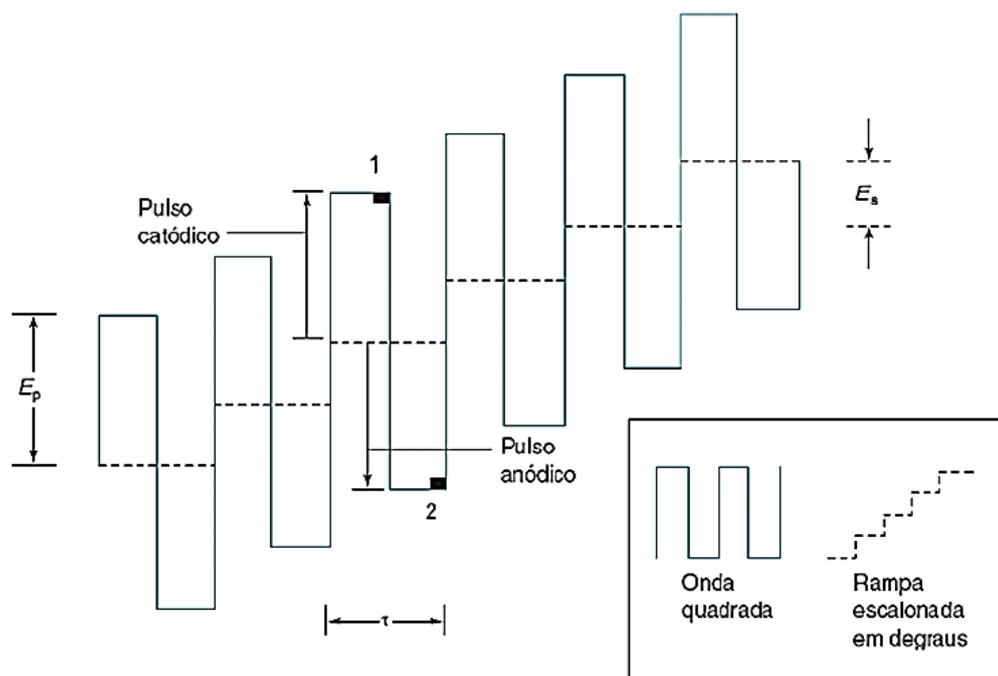


Figura 5 – Formato da onda do potencial aplicado em voltametria de onda quadrada.

Fonte: adaptado de HARRIS, Daniel C. ³⁸.

Os parâmetros típicos são: altura do pulso (E_p) e altura do degrau (E_s), normalmente dados em milivolts, e o período do pulso (τ), dado milissegundos. A corrente é medida nas regiões 1 e 2 conforme indicado na Figura 5.

Um voltamograma típico obtido para transferência reversível de elétrons é representado na Figura 6.

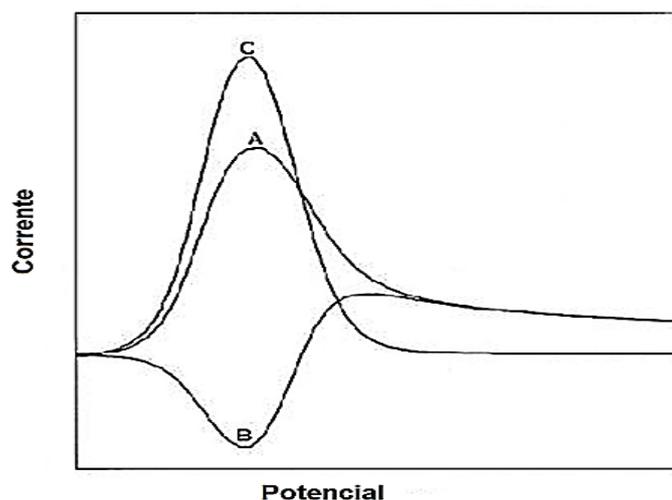


Figura 6 - Voltamograma de onda quadrada para processo reversível. Curva A: Corrente direta. Curva B: Corrente reversa. Curva C: Corrente líquida.

Fonte: adaptado de MIRCESKI, Valentin et al. ³⁹.

No voltamograma apresentado (Figura 6), a curva A representa a corrente medida na região 1 ao longo da varredura de potencial, correspondente à corrente

direta. A curva B corresponde à corrente medida no ponto 2 ao longo da varredura de potencial, correspondente à corrente reversa. A curva C representa a corrente líquida, calculada pela subtração da corrente reversa da corrente direta.

A alta sensibilidade dessa técnica deriva do fato de que cada espécie reduzida, obtida a partir de cada pulso catódico, fica localizada na superfície do eletrodo, aguardando para ser oxidada pelo pulso anódico subsequente. Cada pulso anódico fornece uma alta concentração do reagente na superfície do eletrodo para o pulso catódico seguinte. Dessa forma, a corrente líquida é maior do que as componentes direta ou reversa, pois representa a diferença entre elas. Isso contribui para a alta sensibilidade da técnica, permitindo a detecção precisa de espécies eletroquímicas com baixas concentrações ³⁸.

Devido a essa maior supressão das correntes de fundo, a SWV é capaz de detectar concentrações de analito na ordem de 10^{-8} M⁴⁰. Em contraste, a voltametria cíclica normalmente registra concentrações na ordem de 10^{-5} M ⁴¹. No entanto, esses valores podem variar dependendo das condições experimentais específicas e do analito alvo. Como é mais fácil separarmos picos vizinhos do que ondas vizinhas, a voltametria de onda quadrada consegue separar espécies cujos potenciais de meia-onda diferem entre si em $\sim 0,05$ V ³⁷.

Na SWV, a corrente de resposta está diretamente relacionada à concentração do analito, seguindo a equação 3 abaixo:

$$i = \frac{nFAD^{\frac{1}{2}}C^b}{\sqrt{\pi\tau}} \Psi(\Delta E, E_{sw}) \quad (3)$$

Em que i é a corrente medida em cada pulso, n é o número de elétrons transferidos, F é a constante de Faraday, A é a área eletroativa do eletrodo, D é o coeficiente de difusão do analito, C^b é a concentração total do analito, τ é a largura do pulso, e Ψ é a função de corrente adimensional, que depende da altura do degrau, ΔE , e da amplitude da onda quadrada, E_{sw} ⁴².

3.2 Materiais Aplicados em Sensores Eletroquímicos

Conceitualmente, os sensores eletroquímicos compõem a classe dos sensores químicos em que um eletrodo é usado como elemento transdutor na

presença de um analito ⁴³.

O eletrodo pode consistir em materiais que variam de metais inertes, como ouro, prata ou platina, para carbono inerte, como carbono vítreo, diamante dopado com boro ou carbono pirolítico, mercúrio gotejante, assim como um composto entre esses materiais e modificadores derivados de nanomateriais, etc ^{24, 44, 45}.

A escolha do material do eletrodo depende primordialmente do comportamento redox do analito alvo e da corrente de fundo associada à faixa de potencial necessária para a realização da medição. Ademais, outras considerações são levadas em conta, tais como a necessidade de alta relação sinal-ruído, reprodutibilidade da resposta, amplitude da janela de potencial, condutividade elétrica, reprodutibilidade da superfície, propriedades mecânicas, custo, disponibilidade e toxicidade²⁴.

O comportamento redox do analito alvo é um aspecto crítico, uma vez que diferentes materiais de eletrodo apresentam afinidades distintas para reações redox específicas. A corrente de fundo na faixa de potencial requerida também é um fator importante, pois pode ser gerada por reações secundárias indesejáveis no eletrodo, interferindo na detecção precisa do analito ^{46, 47}.

Além disso, a relação sinal-ruído deve ser alta para possibilitar uma detecção confiável do analito alvo, mesmo em presença de possíveis interferências⁴⁸. A reprodutibilidade da resposta do eletrodo é igualmente crucial, assegurando que os resultados possam ser reproduzidos consistentemente. A amplitude da janela de potencial determina a faixa de potenciais em que o eletrodo pode operar de forma eficiente²⁴.

Outros aspectos relevantes incluem a condutividade elétrica do material do eletrodo, que impacta a taxa de transferência de elétrons⁴⁹, a reprodutibilidade da superfície do eletrodo, que influencia a estabilidade e a resposta ao longo do tempo⁵⁰, e as propriedades mecânicas do material, que podem ser relevantes para aplicações práticas⁴⁹.

Adicionalmente, fatores como custo e disponibilidade dos materiais de eletrodo devem ser considerados, uma vez que materiais mais caros ou difíceis de serem obtidos podem não ser viáveis em determinadas situações.

Por fim, a toxicidade do material de eletrodo é um aspecto crítico, uma vez

que pode entrar em contato com amostras biológicas ou ambientais^{51, 52}. Portanto, é fundamental selecionar materiais não tóxicos ou com baixa toxicidade, visando garantir a segurança do processo de medição e a preservação da saúde humana e ambiental²⁴.

A modificação intencional da superfície do eletrodo desempenha um papel crucial na melhoria das características de desempenho dos eletrodos voltamétricos. Isso se deve ao fato de que a interação entre o analito e o eletrodo ocorre primordialmente na superfície, onde ocorre a transferência de elétrons⁵³.

No entanto, em certos casos, essa transferência de elétrons pode ser lenta, não ocorrer ou ocorrer em uma faixa de potencial fora da janela de potencial do eletrodo utilizado. Nessas situações, a modificação da superfície do eletrodo pode ser empregada com o intuito de otimizar a resposta analítica. Através dessa modificação, é possível promover uma melhoria significativa na resposta final do eletrodo, permitindo que o analito interaja diretamente com o agente modificador⁵⁴.

Por meio modificação de superfície, busca-se atingir diversos objetivos, tais como⁵⁵:

a) Acelerar reações de transferência de elétrons entre o analito e o eletrodo, resultando em uma resposta eletroquímica mais rápida e eficiente.

b) Potencializar a ocorrência de reações químicas específicas na interface eletrodo-analito, incluindo reações de pré-concentração por meio da ligação de ligantes, proporcionando maior sensibilidade e seletividade analítica.

c) Alterar propriedades de transporte na superfície do eletrodo, como a difusão ou migração de espécies iônicas ou moleculares, melhorando a eficiência da transferência de massa e a resposta analítica.

d) Criar membranas seletivas que permitem a permeação seletiva de espécies específicas, evitando a interferência de espécies indesejadas na medição e aprimorando a seletividade analítica.

e) Excluir ou minimizar a interação com interferentes presentes na amostra, melhorando a seletividade e a precisão da medição do analito de interesse.

Esses objetivos são alcançados por meio da escolha cuidadosa de materiais modificadores de superfície. Os materiais em nanoescala têm sido amplamente

utilizados como agentes de modificação, pois possuem propriedades únicas devido ao seu tamanho reduzido, o que resulta em uma grande proporção de átomos de superfície em relação à subsuperfície^{56, 57}. Essa relação cria um excesso de energia superficial devido às ligações descompensadas entre átomos de superfície e subsuperfície.

A presença de excesso de energia superficial confere aos materiais nanoestruturados uma alta reatividade e uma maior capacidade de interação com as espécies presentes na interface eletrodo-analito. Além disso, a diminuição do tamanho das nanopartículas aumenta ainda mais a proporção de átomos de superfície em relação aos da subsuperfície, potencializando as propriedades de modificação de superfície⁵⁶⁻⁵⁸.

A modificação da superfície dos nanomateriais é frequentemente necessária para estabilizá-los e evitar a aglomeração⁵⁹. Existem várias maneiras de realizar essa modificação, incluindo métodos físicos e químicos⁶⁰.

A modificação física da superfície pode ser realizada por meio da recolocação física dos grupos funcionais, enxertia, adsorção e imobilização. Esses métodos envolvem a interação física dos grupos funcionais com a superfície do nanomaterial, proporcionando estabilidade e impedindo a aglomeração^{61, 62}.

Por outro lado, a modificação química da superfície pode ser alcançada por meio de processos como reticulação, tratamento alcalino, hidrólise, acidificação, oxidação e interações com surfactantes⁶². Esses métodos envolvem reações químicas entre os grupos funcionais e a superfície dos nanomateriais, resultando em modificações covalentes ou iônicas que os estabilizam e evitam a aglomeração^{61, 62}.

Portanto, a escolha do método de modificação da superfície depende do tipo de nanomaterial, das propriedades desejadas e do ambiente em que estes serão utilizados.

3.2.1 Materiais Derivados de Carbono

Os materiais derivados de carbono têm se destacado como componentes essenciais na criação de sensores eletroquímicos devido às suas propriedades únicas e versáteis. Entre esses materiais, encontramos o grafite, o carbono vítreo,

o diamante, o fulereno, a fibra de carbono e o nanotubo, que desempenham papéis importantes no desenvolvimento de eletrodos sólidos ou como modificadores⁶³.

Uma das características mais notáveis dos materiais de carbono é a sua rica química de superfície, que permite uma ampla variedade de reações e interações com as espécies químicas presentes em solução. Essa propriedade abre um leque de possibilidades para a funcionalização desses materiais, possibilitando a criação de interfaces seletivas e altamente sensíveis aos analitos de interesse.

Além disso, os materiais de carbono apresentam uma ampla faixa de potencial útil, especialmente na direção anódica ($E > 0$). Isso significa que esses materiais podem operar em uma gama de potenciais que abrange tanto a região de redução quanto a região de oxidação, permitindo a detecção de diferentes espécies eletroativas. Essa flexibilidade é uma vantagem significativa em relação aos eletrodos metálicos, que geralmente possuem potenciais limitados e específicos.

Outro aspecto importante dos materiais de carbono é a sua capacidade de exibir correntes de oxidação de fundo significativamente mais baixas em comparação com os eletrodos metálicos^{44, 64}. Isso se deve à natureza química estável do carbono, que minimiza a ocorrência de reações indesejadas no eletrodo, resultando em um sinal de fundo mais limpo e uma maior relação sinal-ruído.

3.2.1.1 Carbono Vítreo (GC)

O carbono vítreo é uma classe de carbono não grafitizante com propriedades vítreas e cerâmicas como as do grafite⁶⁵. Esse material é preparado por meio de um cuidadoso programa de aquecimento controlado, que pode variar de 600 a 3000 °C, de um corpo de resina polimérica (fenolformaldeído) pré-modelado sob atmosfera inerte^{24, 63, 66}.

A microestrutura do carbono vítreo (GC) é composta por fragmentos discretos de planos de carbono curvos, semelhantes a nanopartículas imperfeitas relacionadas a fulerenos⁶⁷. O GC, quando sintetizado em altas temperaturas acima de 2000 °C, apresenta uma rede de moléculas em forma de fita, empilhadas de maneira similar ao grafite. Além disso, foram identificadas entidades cristalinas poliédricas de grafite no carbono vítreo comercial⁶⁸.

O carbono vítreo tem pouca área de superfície acessível e uma densidade

relativamente baixa ($1,5 \text{ g/cm}^3$, grafite $2,26 \text{ g/cm}^3$), o que é atribuído à presença de um volume significativo de poros fechados (30% v/v). Essa porosidade pode ser aberta por processos de oxidação térmica ou eletroquímica (ativação), aumentando assim a área superficial específica e ativando a superfície. Isso resulta em uma cinética de transferência de elétrons mais rápida em aplicações eletrocatalíticas ⁶³.

O GC apresenta propriedades físicas importantes, tais como baixa reatividade, alta dureza, impermeabilidade e uma resistividade elétrica extremamente baixa, da ordem de $(\sim 3-8) \times 10^{-4} \Omega \text{ cm}$ ^{63, 67}. Essas características tornam o carbono vítreo amplamente utilizado como eletrodo em análises eletroquímicas, sendo conhecido como GCE (*Glassy Carbon Electrode*).

Uma das propriedades distintivas do carbono vítreo é a sua extrema resistência ao ataque químico. Estudos demonstraram que as taxas de oxidação do carbono vítreo na presença de oxigênio, dióxido de carbono ou vapor d'água são menores do que as observadas em qualquer outra forma de carbono ⁶³. Isso ressalta a sua durabilidade e estabilidade em diferentes condições, contribuindo para sua aplicação confiável como eletrodo em diversos contextos eletroquímicos.

Os CGEs são frequentemente modificados em sua superfície com nanomateriais para fabricação de sensores voltamétricos utilizados na detecção de fármacos ⁶⁹, poluentes ⁷⁰ e biomarcadores de doenças ⁷¹.

Antes de serem utilizados ou modificados, a superfície do GCE, seja ela recebida diretamente do fabricante ou armazenada em laboratório, necessita passar por um pré-tratamento de superfície. Esse procedimento tem como objetivo realizar a limpeza da superfície, removendo impurezas superficiais, bem como promover alterações na química da superfície e na sua microestrutura. Essas modificações podem afetar a sensibilidade do eletrodo em relação ao analito alvo ⁵⁸. Esse pré-tratamento na maioria das vezes é alcançado por polimento (para uma aparência brilhante “espelhada”) com partículas de alumina sucessivamente menores (até $0,05 \mu\text{m}$), seguido de enxague com água deionizada antes do uso ²⁴.

Além disso, outros métodos estão sendo usados para o pré-tratamento do GCE: limpeza com solvente, tratamento térmico a vácuo, tratamento térmico a laser, tratamento de plasma de microondas, tratamento de plasma por radiofrequência e polarização eletroquímica ⁷².

3.2.1.2 Nanotubos de Carbono (CNTs)

Os nanotubos de carbono são estruturas cilíndricas compostas por uma ou mais camadas de grafeno. Eles podem ser classificados como de parede única (SWCNT) ou multicamada (MWCNT), Figura 7, dependendo do número de camadas que possuem. Essas estruturas podem ter extremidades abertas ou fechadas⁷³.

Em sua forma ideal, os CNTs consistem em átomos de carbono arranjados em uma rede hexagonal, com exceção das extremidades onde as ligações podem diferir. No entanto, durante a produção em massa de CNTs, podem ocorrer imperfeições como pentágonos e heptágonos nas paredes laterais, que geralmente diminuem as propriedades desejadas dos nanotubos. Os diâmetros dos SWCNTs variam tipicamente de 0,8 a 2 nm, enquanto os MWNCTs têm diâmetros entre 5 e 20 nm, embora os MWNCTs às vezes possam exceder 100 nm de diâmetro. Os CNTs variam em comprimento, variando de menos de 100 nm a vários centímetros, preenchendo efetivamente a lacuna entre as escalas moleculares e macroscópicas⁷⁴.

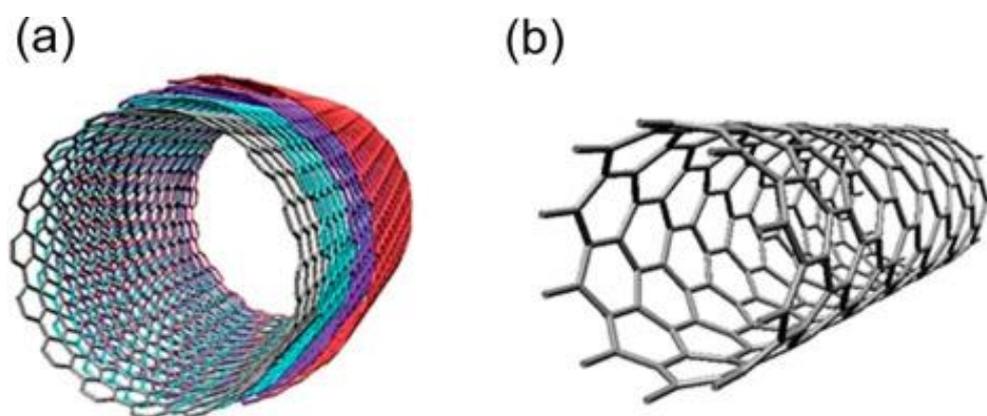


Figura 7 - Ilustrações esquemáticas de (A) MWCNT e (B) SWCNT.
Fonte: MARUYAMA, Takahiro⁷⁵.

Os MWNCTs são geralmente metálicos por natureza e possuem a capacidade de conduzir correntes elevadas (10^9 – 10^{10} Acm⁻²)⁷⁶. Por outro lado, as paredes individuais dentro de um nanotubo de carbono podem exibir comportamento metálico ou semicondutor, dependendo da orientação da rede de grafeno em relação ao eixo do tubo. Essa propriedade é chamada de quiralidade⁷⁴. No caso dos nanotubos de carbono de parede única (SWCNTs), sua condutividade

térmica individual pode ser tão alta quanto $3500 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ em temperatura ambiente, levando em conta a área de superfície da parede ⁷⁷. Notavelmente, isso excede a condutividade térmica do diamante. Os módulos de Young dos CNTs estão na faixa de 10^3 GPa, resistência à tração na faixa de 50 GPa, resistência à compressão de até 100 GPa ⁷⁸.

Os nanotubos de carbono desempenham um papel fundamental na modificação de eletrodos para aplicações eletroanalíticas, devido às suas propriedades únicas. Sua extensa área de superfície ativa contribui para respostas eletroquímicas altamente eficientes. A delocalização dos elétrons π ao longo dos nanotubos facilita o movimento dos elétrons, enquanto sua estrutura unidimensional e singularidades de van Hove contribuem para sua alta condutividade eletrônica⁷⁹⁻⁸².

Esses materiais também demonstram uma rápida transferência de elétrons, promovendo a difusão e a reação eficiente das espécies eletroativas na interface entre o eletrodo e a solução, o que resulta em uma maior atividade eletrocatalítica. Além disso, os nanotubos de carbono são biocompatíveis, o que possibilita o controle do microambiente do eletrodo para diferentes espécies eletroativas⁷⁹⁻⁸².

Adicionalmente, a modificação de eletrodos com nanotubos de carbono apresenta uma vantagem prática importante, que é a sua capacidade anti-incrustante, juntamente com outras características que ampliam o leque de aplicações em química eletroanalítica, incluindo a utilização em sensores eletroquímicos ⁷².

Um estudo relevante nesse contexto é o trabalho conduzido por Joseph Wang e colaboradores⁸³, no qual eles investigaram a utilização de CNTs como modificadores de CGE para a detecção voltamétrica de compostos orgânicos de importância biomédica e ambiental. Nesse estudo, os pesquisadores selecionaram o 2,4,6-trinitrotolueno e a dopamina como compostos modelo de interesse.

Foi relatado um comportamento eletroquímico aprimorado para o NADH, peróxido de hidrogênio e hidrazina quando utilizados eletrodos modificados com CNTs⁸⁴⁻⁸⁸. Esses resultados indicam que a presença dos CNTs na superfície do eletrodo melhora a resposta eletroquímica desses compostos.

Outro estudo mencionado envolveu a determinação simultânea de seis biomoléculas utilizando um nanocompósito composto por nanobastões de dióxido de titânio, carbono vítreo e CNTs²². Essa abordagem demonstra a versatilidade dos CNTs na construção de eletrodos modificados para a detecção de múltiplos analitos.

Nathan e colaboradores⁸⁹ realizaram uma comparação da reatividade eletroquímica de eletrodos modificados com CNTs de diferentes fontes. Os resultados revelaram diferenças na reatividade eletroquímica dos eletrodos, que foram atribuídas às distintas características químicas das superfícies, especialmente as densidades de defeitos presentes nas diferentes camadas de CNTs. Essas variações estão diretamente relacionadas aos diferentes métodos de produção e dispersão dos CNTs.

3.2.2 Óxidos Metálicos Nanoestruturados

Materiais ativos nanoestruturados, incluindo metais (M), óxidos metálicos (MO), hidróxidos metálicos (MH) e calcogenetos metálicos (MC), têm recebido atenção significativa no campo dos sensores eletroquímicos devido às suas propriedades dependentes do tamanho, não toxicidade e estabilidade a longo prazo⁹⁰.

Entre esses materiais, os óxidos metálicos nanoestruturados são particularmente atrativos devido às suas características únicas. A estrutura eletrônica desses óxidos pode exibir comportamento semicondutor, metálico ou isolante, dependendo da interação dos elétrons nos níveis de energia dos átomos constituintes. Essas propriedades são resultado da alta densidade e tamanho limitado de cantos e arestas presentes na superfície desses materiais^{91, 92}.

A escala nanométrica dos óxidos metálicos traz consigo um aumento no número de átomos de superfície e interfaces, o que causa tensão, deformações e perturbações estruturais adjacentes. Esses fatores têm o potencial de alterar as propriedades magnéticas, condutoras, químicas e eletrônicas^{93, 94}.

Diferentes métodos de síntese, como sol-gel, crescimento hidrotérmico/solvotérmico, deposição por vapor/química/eletroquímica, podem ser usados para obter diferentes formas de nanoestruturas de óxidos de metal, como

nanotubos (NT), nanofios (NW), nanobastões (NR), nanofitas (NB), nanolâminas (NS) e *quantum dots* (QD)⁹⁵. A modificação de eletrodos com essas nanoestruturas melhora a cinética de transferência de elétrons e as capacidades de adsorção.

3.2.2.1 Dióxido de Titânio (TiO_2)

O TiO_2 pertence à família dos óxidos de metais de transição, considerando a estrutura de banda eletrônica, pertencente à categoria de semicondutores do tipo n, ou seja, possui uma predominância de portadores de carga negativos (elétrons) em sua estrutura de banda eletrônica⁹⁶. Com energia de *band-gap* na faixa de 2,9-3,2 eV, dependendo da fase cristalina, sendo três mais comumente conhecidas: anatase (tetragonal), brookita (ortorrômbica) e rutilo (tetragonal), Figura 8 ⁹⁷.

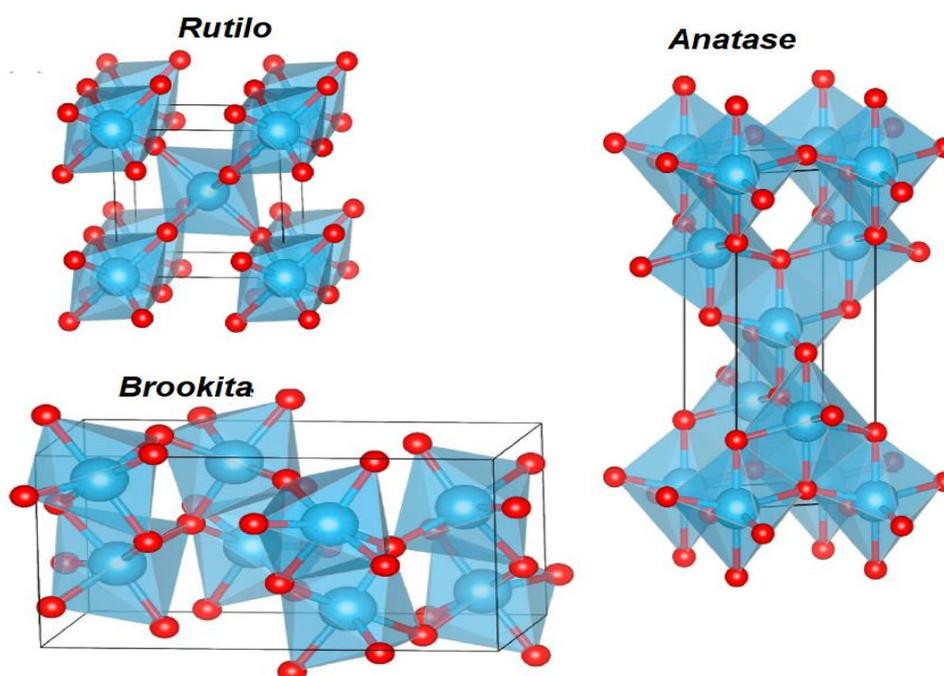


Figura 8 - Estruturas poliédricas dos polimorfos de TiO_2 , rutilo, anatase e brookita. Os átomos de titânio (Ti) são mostrados como grandes esferas azuis, enquanto os átomos de oxigênio (O) são representados por pequenas esferas vermelhas.

Fonte: Adaptada de Zhu *et al*, ⁹⁸.

As fases polimórficas de TiO_2 são compostas por octaedros $[TiO_6]^{-2}$. Esses octaedros são organizados compartilhando bordas, cantos ou ambos, dependendo da fase, mantendo a estequiometria de TiO_2 ⁹⁸. A fase rutilo é a mais estável termodinamicamente no TiO_2 , enquanto as fases anatase e brookita são metaestáveis. A transição irreversível da anatase e brookita para rutilo ocorre em altas temperaturas, geralmente entre 600 °C e 700 °C no dióxido de titânio

sintético puro. No entanto, essa temperatura de transição pode variar dependendo da presença de dopantes, modificadores químicos e aditivos ⁹⁹.

As nanopartículas de TiO_2 têm sido amplamente empregadas em uma variedade de aplicações, abrangendo desde a indústria até campos científicos e de engenharia de materiais¹⁰⁰. Essas aplicações estão relacionadas, principalmente, à fotocatalise¹⁰¹ para células solares¹⁰² e à degradação fotoassistida de moléculas orgânicas¹⁰³.

Além disso, os nanocompósitos baseados em TiO_2 têm apresentado um grande potencial no campo da detecção eletroquímica de espécies eletroativas^{104, 105}. Por exemplo, foi investigado o comportamento eletroquímico do paracetamol em um eletrodo de carbono vítreo modificado com um filme compósito de Nafion/ TiO_2 , por meio de voltametria cíclica ¹⁰⁶. Os resultados revelaram que a incorporação de nanopartículas de TiO_2 aumentou significativamente a reatividade eletroquímica e a resposta voltamétrica do paracetamol.

Outro estudo interessante foi conduzido por Guerrero e colaboradores¹⁰⁷, que fabricaram um sensor e biossensor para a detecção de peróxido de hidrogênio (H_2O_2) utilizando nanotubos de carbono de paredes múltiplas modificados com nanoestruturas de dióxido de titânio. A presença do TiO_2 no eletrodo modificado melhorou a transferência eletrônica e a estabilidade a longo prazo do eletrodo devido à excelente biocompatibilidade do TiO_2 nanoestruturado.

Em outro estudo, Murugan e Kumar relataram a fabricação de sensores para a determinação voltamétrica simultânea de paracetamol, triptofano e cafeína. Eles incorporaram sulfeto de estanho (SnS) e dióxido de titânio (TiO_2) em folhas de óxido de grafeno (GO). Esses sensores demonstraram alta sensibilidade e seletividade na detecção desses compostos¹⁰⁸.

Esses trabalhos ilustram a diversidade de aplicações dos nanomateriais baseados em TiO_2 . Eles destacam a eficácia do TiO_2 na degradação de compostos orgânicos, sua capacidade de melhorar a reatividade eletroquímica em sensores, bem como a melhoria na transferência eletrônica e estabilidade a longo prazo dos eletrodos. Essas descobertas contribuem para o avanço das aplicações eletroquímicas e ressaltam o potencial do TiO_2 na área de materiais e dispositivos analíticos.

3.2.2.2 Óxido de Nióbio (Nb_2O_5)

O Brasil ocupa um importante papel na história do nióbio, sendo o maior produtor mundial, estima-se que 99% do nióbio mundial está localizado no Brasil ¹⁰⁹. A sua abundância do nióbio na crosta terrestre é de 20 ppm, o qual não ocorre em estado livre e geralmente é encontrado junto com o mineral tântalo ¹¹⁰.

O nióbio pertence à família 5A, número atômico 41, massa atômica 92,9g. Embora exiba todos os estados de oxidação formal de +5 a -1, seu estado mais estável é +5 ¹¹⁰.

Os óxidos de nióbio mais comuns são o pentóxido de nióbio (Nb_2O_5) e o dióxido de nióbio (NbO_2). O NbO_2 é um semicondutor com *band gap* em torno de 0,7 eV, insolúvel em água e um forte agente redutor, mas suas propriedades físicas ainda não são bem estabelecidas. Este pode apresentar diferentes estruturas cristalinas como rutilo, monoclinica e tetragonal ¹¹¹.

O pentóxido de nióbio (Nb_2O_5) é um semicondutor do tipo n, caracterizado pela presença de vacâncias aniônicas. Seu *band gap* varia de 3,1 a 4,0 eV, dependendo da estequiometria de oxigênio presente. Em sua forma estequiométrica, o Nb_2O_5 apresenta uma condutividade de aproximadamente $3 \times 10^{-6} \Omega \text{ cm}^{-1}$, enquanto com a diminuição da estequiometria de oxigênio para $Nb_2O_{4,8}$, essa condutividade aumenta para cerca de $3 \times 10^{-3} \Omega \text{ cm}^{-1}$ ¹¹².

O Nb_2O_5 existe em várias formas polimórficas incluindo H- Nb_2O_5 (pseudo-hexagonal), O- Nb_2O_5 (ortorrômbica), T- Nb_2O_5 (tetragonal) e M- Nb_2O_5 (monoclinica), sendo esta última a fase cristalográfica mais comum e termodinamicamente mais estável. A fase H, por sua vez, é a menos estável e pode ser facilmente transformada na fase M por meio de tratamento térmico apropriado ¹¹³⁻¹¹⁵.

Ambos os polimorfos H- Nb_2O_5 e T- Nb_2O_5 podem ser representadas por NbO_6 octaédricos compartilhados de diferentes maneiras, como apresentado na Figura 9a e figura 9b e c, respectivamente. Em particular, os parâmetros de rede do T- Nb_2O_5 são: $a = 6,17\text{Å}$; $b = 29,32\text{Å}$; $c = 3,94\text{Å}$, e suas estruturas cristalinas consistem em 4×4 blocos de octaedros NbO_6 compartilhados nos cantos, com blocos conectados compartilhando as bordas do octaedro ^{115, 116}.

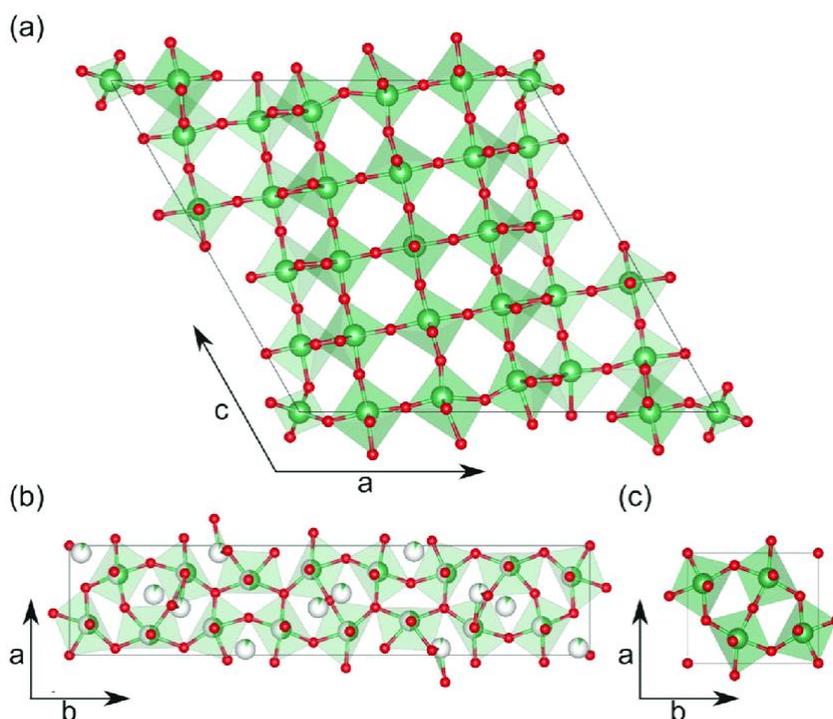


Figura 9 - Estruturas de poliedros para os polimorfos de Nb_2O_5 , (a) $\text{H-Nb}_2\text{O}_5$ e (b, c) $\text{T-Nb}_2\text{O}_5$
 Fonte: adaptado de KIM et al.,¹¹⁷.

O Nb_2O_5 apresenta alta estabilidade química, atividade fotocatalítica, baixa citotoxicidade e inércia fisiológica, além de sua alta estabilidade termodinâmica¹¹⁸. Devido a essas propriedades, o Nb_2O_5 tem aplicações em muitos campos, como catalisadores, materiais biocompatíveis, revestimentos eletrocromáticos, baterias e células solares¹¹⁹.

Em particular, o Nb_2O_5 é conhecido por sua afinidade em adsorver espécies contendo o grupo ácido carboxílico, o que o torna uma interface potencial para a imobilização de moléculas orgânicas e biomoléculas em sensores eletroquímicos¹²⁰⁻¹²².

Com o objetivo de aprimorar a taxa de transporte de elétrons e alcançar um desempenho superior do Nb_2O_5 em aplicações eletroquímicas, têm sido empregados diversos métodos para controlar o crescimento unidimensional do material, resultando em morfologias como *nanorods*¹²³, nanofios¹²⁴ e nanoesferas¹²⁵. Esses métodos incluem termooxidação¹²⁶, hidrotermal¹²⁷, oxidação térmica¹²⁸, oxidação por plasma¹²⁹ e transformação de fase¹³⁰.

Além disso, o Nb_2O_5 tem sido amplamente estudado como um material sensor promissor, principalmente para a detecção de gases no monitoramento da qualidade do ar, incluindo gases tóxicos, inflamáveis e nocivos^{119, 131, 132}. Embora o

número de estudos sobre sensores para analitos não gasosos com Nb_2O_5 seja limitado, as pesquisas existentes têm demonstrado o potencial promissor desse material em uma variedade de aplicações analíticas.

Por exemplo, Durai e Badhulika modificaram um eletrodo de carbono vítreo com óxido de grafeno reduzido suportado por nanoesferas de pentóxido de nióbio, para detecção de poluentes orgânicos persistentes como bisfenol A e hidrazina. O Nb_2O_5 permitiu alta adsorção eletrostática do analito via par redox $\text{Nb}^{4+}/\text{Nb}^{5+}$, favorecendo o processo de eletro-oxidação na superfície do eletrodo¹³³.

Xu e colaboradores utilizaram o pentóxido de nióbio disperso em uma matriz carbono-cerâmica ($\text{SiO}_2/\text{C}/\text{Nb}_2\text{O}_5$) como sensor eletroquímico para detecção do ácido ascórbico, empregando as técnicas de pulso diferencial e voltametria cíclica¹²¹. O sensor demonstrou uma atividade electrocatalítica na oxidação do ácido ascórbico, atribuída à interação entre o Nb_2O_5 e o ácido ascórbico, formando ligações químicas, bem como à propriedade semicondutora do Nb_2O_5 .

Xin Xu e sua equipe desenvolveram um biossensor amperométrico utilizando um filme mesoporoso ordenado de Nb_2O_5 para responder ao peróxido de hidrogênio. O estudo revelou que a matriz mesoporosa de óxido de nióbio permite a transferência direta de elétrons entre o sítio redox da proteína adsorvida e a superfície do eletrodo¹²¹.

Em um estudo recente, Yang e colaboradores desenvolveram um novo sistema eletroquímico para a detecção de atrazina utilizando o método voltamétrico de pulso diferencial (DPV), baseado em matrizes unidimensionais de nanotubos de Nb_2O_5 autoordenados modificados. Além de fornecer bons canais de transporte de elétrons, essas matrizes unidimensionais de nanotubos de Nb_2O_5 autoordenados com ativação térmica adequada também mostraram condutividade eletroquímica aprimorada¹²³.

3.3 Peróxido de Hidrogênio (H_2O_2)

O peróxido de hidrogênio (H_2O_2) é um composto químico de grande importância em diversas áreas, como aplicações farmacêuticas, clínicas, ambientais, de mineração, têxteis e de fabricação de alimentos¹³⁴. Além disso, o H_2O_2 desempenha um papel fundamental como uma espécie reativa de oxigênio

(ERO) envolvida na sinalização intracelular e em uma ampla gama de processos biológicos¹³⁵⁻¹³⁷.

As EROs são moléculas de sinalização intracelular que desempenham um papel crucial em processos fisiológicos e patológicos. O H_2O_2 , como um representante das EROs, atrai muita atenção devido à sua capacidade de induzir modificações biológicas prejudiciais. Sua meia-vida relativamente longa permite que ele penetre na câmara celular e potencialmente cause danos ao DNA, apoptose celular, síntese proteica e outros processos celulares¹³⁸.

A detecção de H_2O_2 é de grande importância em diversas aplicações biomédicas, industriais e acadêmicas. Entre os métodos de detecção disponíveis, os métodos eletroquímicos têm se mostrado os mais promissores. Eles apresentam vantagens como fácil miniaturização, resposta rápida, instrumentação simples e alta especificidade e sensibilidade¹³⁹.

A pesquisa recente tem se concentrado na modificação de eletrodos com nanomateriais para a detecção de H_2O_2 . Isso se deve às limitações dos sensores eletroquímicos baseados em enzimas, como baixa estabilidade e reações de inativação suicida¹³⁹. Nanopartículas de metais nobres (Au, Ag), metais de transição (Fe, Ni, Co), óxidos/hidróxidos metálicos e nanomateriais de carbono, como nanotubos de carbono, grafeno e seus compostos, têm sido usados para melhorar a sensibilidade e a seletividade da detecção de H_2O_2 ¹³⁹⁻¹⁴¹.

3.4 Paracetamol

O paracetamol, conhecido como N-acetil-p-aminofenol ou acetaminofeno, é amplamente utilizado como fármaco em diversos países como uma alternativa à aspirina e à fenacetina, sendo o segundo mais comum após o ácido acetilsalicílico. Além disso, o paracetamol é um componente essencial em muitos medicamentos utilizados no tratamento de gripes, resfriados e como analgésico¹⁴².

Em geral, o paracetamol é seguro e não tem efeitos tóxicos na saúde humana quando tomado em doses terapêuticas recomendadas. Contudo o medicamento é metabolizado no fígado e, em overdose ou longos períodos de uso contínuo, pode levar ao acúmulo de metabólitos tóxicos, causando efeitos colaterais graves¹⁴³.

Durante o uso terapêutico, aproximadamente 90% do paracetamol é decomposto em metabólitos não tóxicos através das vias de sulfidação e glucuronidação¹⁵. Cerca de 9% são excretados sem metabolização e acabam sendo liberados nas águas residuais. Além disso, as indústrias farmacêuticas desempenham um papel significativo na disseminação de resíduos de paracetamol e outros compostos farmacêuticos por meio de seus efluentes industriais, atingindo concentrações de até mgL^{-1} ¹⁴⁴. Isso representa uma ameaça potencial à saúde dos ecossistemas aquáticos¹⁷⁻¹⁹.

Dessa forma, técnicas analíticas confiáveis e robustas são, portanto, necessárias para a detecção de paracetamol, não apenas para controle de qualidade de fármaco) e controle médico pela análise em fluidos biológicos, mas também para matrizes ambientais.

O paracetamol consiste em um grupo hidroxila fenólico ativo que pode ser oxidado eletroquimicamente¹⁴⁵. Assim, o desenvolvimento de várias técnicas eletroquímicas para detectar paracetamol ganhou interesse considerável.

Os nanomateriais têm sido amplamente utilizados na modificação de eletrodos para estudos eletroquímicos do paracetamol devido às suas características notáveis mencionadas anteriormente. Diversos sensores têm sido desenvolvidos com esse propósito, incluindo o eletrodo de pasta de carbono modificado com nanopartículas de CuO ¹⁴⁵, eletrodos de carbono vítreo modificados com grafeno¹⁴⁶, eletrodo de carbono vítreo modificado com nanocompósito de silício poroso com nanopartículas de Mn_2O_3 ¹⁴⁷, entre outros.

Os métodos voltamétricos associados aos eletrodos modificados mostraram boa sensibilidade, seletividade, estabilidade e um baixo limite de detecção devido às propriedades eletrônicas e catalíticas únicas dos nanomateriais. Contudo, até onde sabemos, não há relato baseado no uso de eletrodos de carbono vítreo modificados com nióbio para a determinação de paracetamol. Nesta tese, a exploração dessa abordagem específica representa uma nova e promissora alternativa para a detecção eletroquímica desse fármaco.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Reagentes

Todos os reagentes químicos utilizados não passaram por purificação adicional. O isopropóxido de titânio (IV) (TiP, 97,0%), o ácido clorídrico (HCl, 36,0%) e o Nafion-117 foram obtidos da Sigma-Aldrich. Hidróxido de sódio em lentilhas P.A (NaOH) e o ácido nítrico (HNO₃, 65%) foram adquiridos da Dinâmica Química Contemporânea Ltda. O ácido sulfúrico (H₂SO₄, 98,0%) foi fornecido pela Neon Comercial Reagentes Analíticos Ltda. O oxalato amoniacal de nióbio (OAN), cuja fórmula química é NH₄[NbO(C₂O₄)₂(H₂O)].(H₂O)_n, foi fornecido pela CBMM (Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração). O peróxido de hidrogênio (H₂O₂, 30 Vol, 9,0%) foi fornecido pela Exôdo Científica.

O álcool etílico absoluto (99,5%, CRQ Produtos Químicos), o isopropanol (Sciavico Comércio e Indústria Ltda) e o hidróxido de amônio (NH₄OH, 28,0%) foram adquiridos da Cromaline Química Fina.

Os nanotubos de carbono de paredes múltiplas (MWCNTs), com diâmetro externo de 8-25 nm e comprimento variando de 5 a 30 µm, e com pureza de ≥93,0%, foram fornecidos pelo Laboratório de Nanomateriais do Departamento de Física-UFMG.

4.2 Síntese do Nanocompósito MWCNT/TiO₂

Inicialmente, foram produzidas partículas de TiO₂ utilizando o método sol-gel juntamente com tratamento hidrotérmico proposto por Ferreira-Neto, Elias et al.¹⁴⁸, com algumas modificações. Para obter as partículas, o tempo de agitação constante foi ajustado e, diferentemente da referência mencionada, não foi realizado agitação em condições anidras. Essa etapa final foi necessária na referência para permitir a interação do precursor TiP com os grupos silanóis presentes na superfície da sílica. O esquema das etapas de síntese utilizadas está representado na Figura 10 abaixo.



Figura 10 - Esquema ilustrativo da preparação de partículas TiO₂ e tratamento hidrotérmico.
 Fonte: Próprio autor.

Seguindo o esquema da Figura 10, de início foram adicionados lentamente 750 uL de isopropóxido de titânio TiP a 100 mL de uma mistura composta de etanol-isopropanol [3:1 (v/v)] sob agitação magnética a qual foi mantida por 3 h.

Posteriormente, foi adicionada, gota a gota, 9 mL de uma mistura água deionizada-solvente (3 mL H₂O: 6 mL do solvente etanol-isopropanol) para a formação das partículas de TiO₂ por meio de hidrólise e condensação de espécies de alcóxidos de titânio. Após mais 2 h de agitação magnética, a suspensão coloidal resultante foi centrifugada a 3500 rpm por 5 min e lavada uma vez com o solvente utilizado na reação.

A fim de cristalizar o TiO₂ amorfo, o material obtido foi ressuspenso em 32 mL de água deionizada, em seguida transferido para um reator teflon hermético de 35 mL e submetido a um tratamento hidrotérmico a 110 °C por 24 h dentro de um hidrotérmico de aço inoxidável flangeado. Após o tratamento hidrotérmico, a amostra foi centrifugada e lavada duas vezes com água deionizada. Por fim, os precipitados resultantes foram secos a 80 °C em estufa por 12 h.

Para a obtenção do compósito nanoestruturado MWCNT/TiO₂, tomou-se como base os procedimentos de Patel, B.R., et al.²², Figura 11.

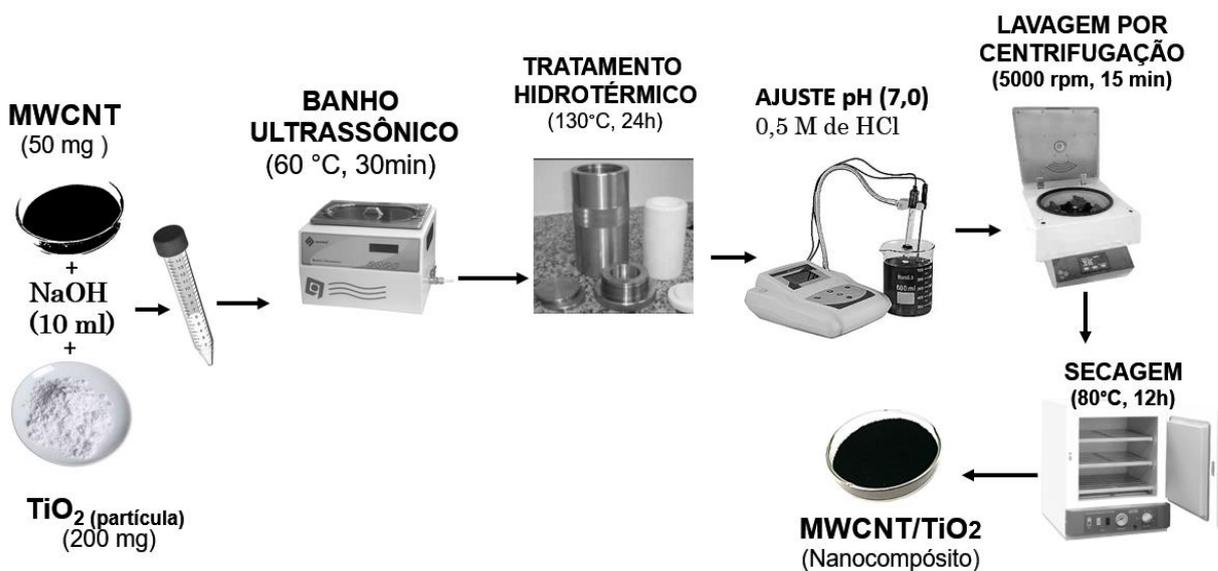


Figura 11 - Esquema ilustrativo da preparação do nanocompósito MWCNT/TiO₂ e tratamento hidrotérmico.

Fonte: Próprio autor.

Conforme o esquema apresentado na Figura 11, adicionou-se 200 mg de partículas de TiO₂ e 50 mg de MWCNTs a 10,0 mL de solução de NaOH (10 M) em um microtubo com tampa roscada. A mistura foi submetida a um processo de banho ultrassônico por 30 minutos a 60 °C antes de ser transferida para um recipiente de Teflon dentro de uma autoclave de aço inoxidável. O recipiente foi mantido a 130 °C por 24 horas para completar o processo.

A seguir, o material obtido foi submetido a uma série de lavagens e neutralizações. Primeiramente, foi lavado com 1 L de água ultrapura e posteriormente neutralizado para alcançar um pH de 7 utilizando uma solução de 0,5 M de HCl. Em seguida, a amostra foi submetida a uma centrifugação a 5000 rpm com a adição de 0,5 L de água ultrapura. Por fim, o nanocompósito foi seco a 80 °C durante 12 horas. Este material foi nomeado como MWCNT/TiO₂.

4.3 Síntese do Nanocompósito MWCNT/Nb₂O₅

A síntese do nanocompósito começou com a incorporação de grupos oxigenados na superfície dos MWCNTs através da funcionalização por oxidação usando H₂SO₄/HNO₃/HCl. A Figura 12 mostra o esquema ilustrativo dessa preparação.

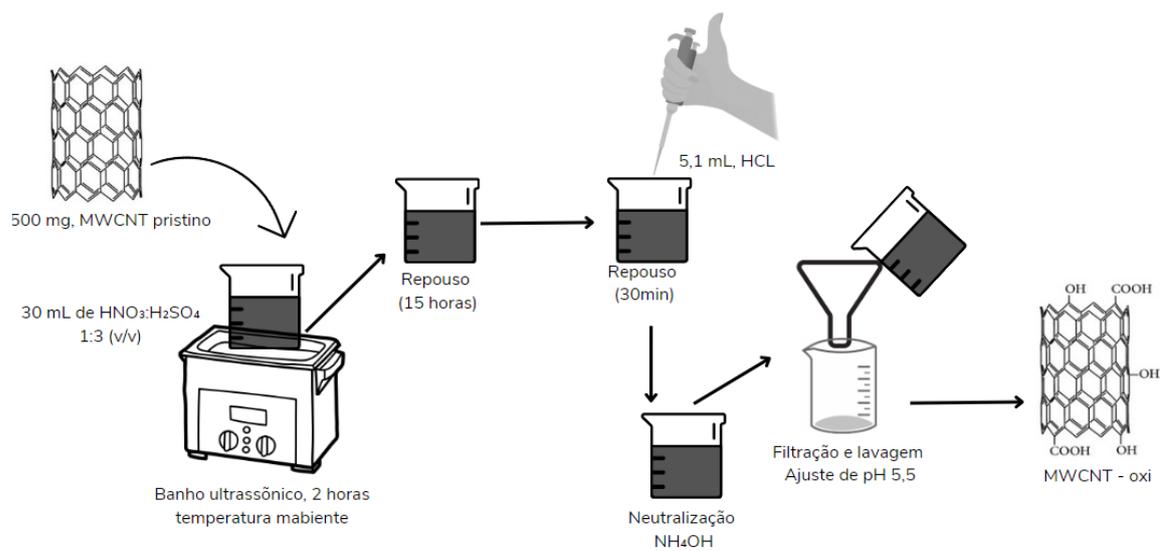


Figura 12 - Esquema ilustrativo da Funcionalização do MWCNT através do processo de oxidação usando $H_2SO_4/HNO_3/HCl$

Fonte: Fonte: Próprio autor.

Para isso, HNO_3 e H_2SO_4 foram combinados na proporção de 1:3 (v/v) para criar uma solução com um volume final de 30 mL. Em seguida, 500 mg de MWCNTs foram adicionados e a mistura foi submetida a banho de ultrassom durante 2 h à temperatura ambiente, depois deixada em repouso por 15 h. Depois, HCl foi acrescido à solução a uma quantidade equivalente a 17% do total de líquido já adicionado. Após 30 min, esta solução foi neutralizada com NH_4OH e submetida a filtração à vácuo em papel filtro quantitativo redondo grade 41. O sólido recuperado foi lavado abundantemente com água deionizada até atingir o pH 5,5. Após o processo de purificação, a amostra oxidada foi seca a 60 °C por 12 h, a qual foi denominada de MWCNT-oxi.

Em seguida, os MWCNT-oxi foram decorados com nanopartículas de Nb_2O_5 utilizando o método dos complexos oxidantes de peróxido (OPM) ¹⁴⁹, seguido por tratamento hidrotérmico. A Figura 13 ilustra o esquema dessa preparação.

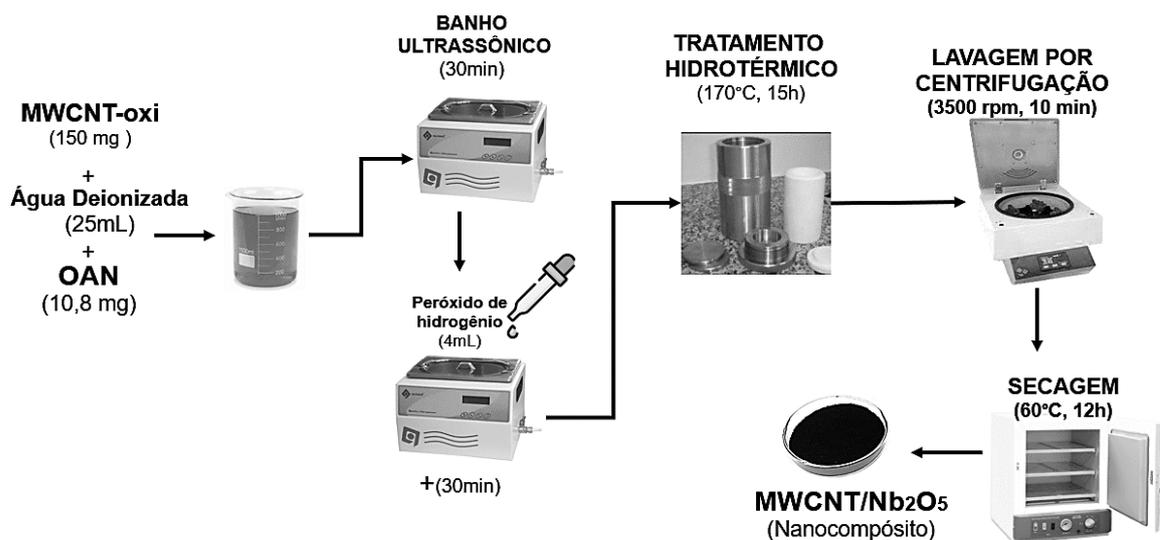
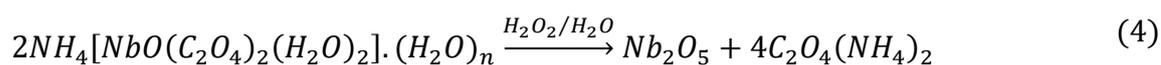


Figura 13 - Esquema ilustrativo da preparação do nanocompósito MWCNT/Nb₂O₅ e tratamento hidrotérmico.

Fonte: Fonte: Próprio autor.

Dessa forma, 10,8 mg de precursor oxalato amoniacal de nióbio (OAN) e 150 mg de MWCNT-oxi foram misturados em 25 mL de água deionizada e submetidos a banho ultrassônico por 30 min. Posteriormente, a esta solução foi adicionado 4 mL de peróxido de hidrogênio (30% v/v) para que o precursor forme solução coloidal de nióbio peroxo-complexo (NPC) e mantida por 30 min em banho ultrassônico. A equação (4) abaixo descreve a reação de síntese ¹⁵⁰:



Nesta reação, o precursor oxalato amoniacal de nióbio é convertido em pentóxido de nióbio (Nb₂O₅) e oxalato de amônio C₂O₄(NH₄)₂, um composto orgânico que contém os íons oxalato (C₂O₄²⁻) e amônio (NH₄⁺).

A mistura foi transferida para um recipiente de Teflon de 35 mL posicionado em uma autoclave de aço inoxidável e mantida a 175 °C por 15 h para tratamento hidrotérmico. Por fim, o material resultante foi lavado em água deionizada duas vezes e centrifugado a 3500 rpm por 10 min e, então, seco a 60 °C por 12 h em estufa. Esta amostra foi denominada MWCNT/Nb₂O₅.

Além disso, nanopartículas de nióbio (Nb₂O₅) foram sintetizadas sem a presença de nanotubos de carbono através do método anterior utilizando 1000 mg do precursor OAN.

O método dos complexos oxidantes de peróxido (OPM) foi escolhido devido à sua simplicidade como rota de síntese por via úmida, sua escassa pesquisa até o momento e suas características ambientais favoráveis, incluindo o uso exclusivo de água como solvente, baixa temperatura de processamento e a ausência de subprodutos potencialmente tóxicos. Essa rota permite a produção de Nb₂O₅ em escala nanométrica, sem contaminação por carbono e haletos que poderiam interferir nas propriedades eletrocatalíticas^{149, 151}.

4.4 Métodos de Caracterizações dos Nanocompósitos

4.4.1 Difração de raios-X (XRD)

A técnica de difração de raios-X (XRD) foi utilizada para identificação e confirmação de fases cristalinas presentes nas amostras. As medidas foram coletadas em difratômetro Shimadzu, modelo 6100, no Laboratório de Metalurgia do IFMS, empregando fonte de radiação Co K α ($\lambda=1,788$ Å, 40 kV/30mA), as condições de rotina utilizadas nas análises foram: varredura de 2θ entre 10° e 70°, passo angular de 0,02° e velocidade de varredura 1°/min. Os dados foram convertidos para o comprimento de onda Cu K α usando PowDLL software¹⁵².

A conversão foi necessária devido aos cartões de padrões de difração de raios-X do banco de dados da JCPDS (*Joint Committee on Powder Diffraction Standards*), utilizados para a identificação dos picos, apresentarem dados medidos usando a fonte de radiação Cu K α . Portanto, a conversão para essa fonte de radiação foi realizada para permitir uma comparação mais precisa dos resultados experimentais com os dados de referência disponíveis nos bancos de dados de difração de raios-X.

O *software Origin* (versão 8.5) foi utilizado para subtração de linha de base para remover o ruído de fundo e melhorar a qualidade do padrão de difração de raios-X.

4.4.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de Raios-X Por Dispersão em Energia (EDS)

Foi utilizado o microscópio eletrônico de varredura (MEV) JEOL modelo

JSM-6380LV acoplado com detector de elétron dispersivo (EDS) Thermo Scientific modelo Noran System SIX. Pertencente ao Laboratório Multiusuário de Análises de Materiais (MULTILAM) da UFMS, operando em uma tensão de aceleração do feixe de elétrons de 20 kV.

Para a realização da análise MEV, as amostras foram suspensas em isopropanol, aplicadas em substratos de vidro limpos e secas sob radiação infravermelho. Em seguida, foram revestidas com camada fina de ouro por pulverização catódica usando o *Sputter coater*.

A preparação das amostras para análise EDS consistiu na deposição destas em substrato de silício e posicionadas em porta-amostra de cobre.

O software *ImageJ*TM (NIH, E.U.A.) foi utilizado para determinar os diâmetros médios das partículas a partir de medida manual do diâmetro de ao menos 100 partículas pela análise das imagens MEV.

4.4.3 Análise Termogravimétrica (TGA)

As medições termogravimétricas foram realizadas no Laboratório Multiusuário de Análises de Materiais (MULTILAM) da UFMS, utilizando analisador térmico simultâneo TGA-DSC Netzsch STA 449F3 Jupiter, dentro da faixa de temperatura de 30 °C a 900 °C a uma taxa de aquecimento de 10 °C/min, em atmosfera de ar sintético.

4.5 Preparação do Eletrodo Modificado

O eletrodo de carbono vítreo (GCE) com diâmetro de 3,00 mm passou por um processo de polimento utilizando pasta de alumina de 0,05 µm e em seguida foi enxaguado completamente com água destilada para garantir uma superfície limpa.

Posteriormente, utilizando uma de micropipeta automática (Eppendorf®, modelo Multipette E3X), adicionou-se 10,00 µL de solução contendo água ultrapura e 1,00 mg mL⁻¹ dos MWCNT puro, MWCNT/Nb₂O₅ e MWCNT/TiO₂ sobre o GCE.

Os materiais modificadores foram imobilizados na superfície do GCE utilizando uma solução de Nafion®-metanol (5,00% w/v⁻¹). A escolha do Nafion® deve-se às suas propriedades como um trocador de cátions sulfonados perfluorados, que conferem excelente capacidade anti-incrustante, inércia química e alta

permeabilidade a cátions. Além disso, os Nanotubos de Carbono de Parede Múltipla (MWCNTs) podem ser dispersos de forma homogênea em solução de Nafion®, devido às cadeias laterais hidrofóbicas e grupos de cabeças polares presentes neste polímero¹⁵³. Essa etapa finalizou a modificação do eletrodo, resultando nos eletrodos modificados GCE/MWCNT, GCE/MWCNT/Nb₂O₅ e GCE/MWCNT/TiO₂.

4.5.1 *Medições Eletroquímicas*

As medidas eletroquímicas foram conduzidas em temperatura ambiente utilizando uma célula eletroquímica de três eletrodos, com um volume de 30,00 mL. A configuração dos eletrodos consistiu em um eletrodo de trabalho (GCE, GCE/MWCNT, GCE/MWCNT/Nb₂O₅ e GCE/MWCNT/TiO₂), um contra eletrodo de platina (Pt) e um eletrodo de referência de Ag | AgCl em KCl saturado. As medidas foram realizadas utilizando um bi-potenciostato/galvanostato portátil do tipo μ -Autolab Type III (Metrohm Autolab, Utrecht, Holanda), controlado pelo software Nova 2.1.

O comportamento eletroquímico dos sensores foi avaliado por meio de voltametria cíclica em eletrólitos tampão Britton-Robinson (0,10 M a pH 7,00) e em H₂SO₄ (0,5 M, pH 2,0), com agitação magnética constante. Após cada triplicata, as soluções foram homogeneizadas por agitação durante 30 segundos, visando remover quaisquer produtos eletrogerados da superfície do eletrodo^{154, 155}.

A fim de determinar e quantificar o H₂O₂, utilizou-se a técnica de voltametria cíclica (CV) em uma solução-tampão Britton-Robinson (B-R) com pH 7,0, na faixa de potencial de -0,2 V a 1,0 V. Para o paracetamol, empregou-se a técnica de voltametria de onda quadrada (SWV), também na solução-tampão Britton-Robinson (B-R) com pH 7,0, na faixa de potencial de 0,0 V a 1,0 V. Os voltamogramas SW obtidos foram submetidos a pré-processamento, incluindo correção da linha de base e deconvolução dos picos, utilizando o software Origin (versão 8.5).

Para a aplicação analítica, foram empregados os seguintes parâmetros: potencial de passo de 5,0 mV; amplitude de modulação de 50,0 mV; intervalo de tempo de 0,20 s e taxa de varredura de 0,025 Vs⁻¹.

No caso dos experimentos de adição-recuperação, foram preparadas soluções padrão de H₂O₂, paracetamol, epinefrina e triptofano utilizando soluções estoque de 0,01 M (molL⁻¹) em água ultrapura ($R \geq 18,2 \text{ M}\Omega \text{ cm}$).

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Caracterização Morfológica e Estrutural dos Nanocompósitos

5.1.1 MWCNT/TiO₂

A técnica de difração de raios-X foi empregada para avaliar a cristalinidade e identificar a fase do TiO₂ no nanocompósito MWCNT/TiO₂. Utilizou-se a técnica de suavização para aprimorar a visualização dos picos. O padrão XRD original foi mantido em todas as análises, abrangendo os MWCNTs prístinos e o compósito. Os resultados dessa abordagem estão ilustrados na Figura 14.

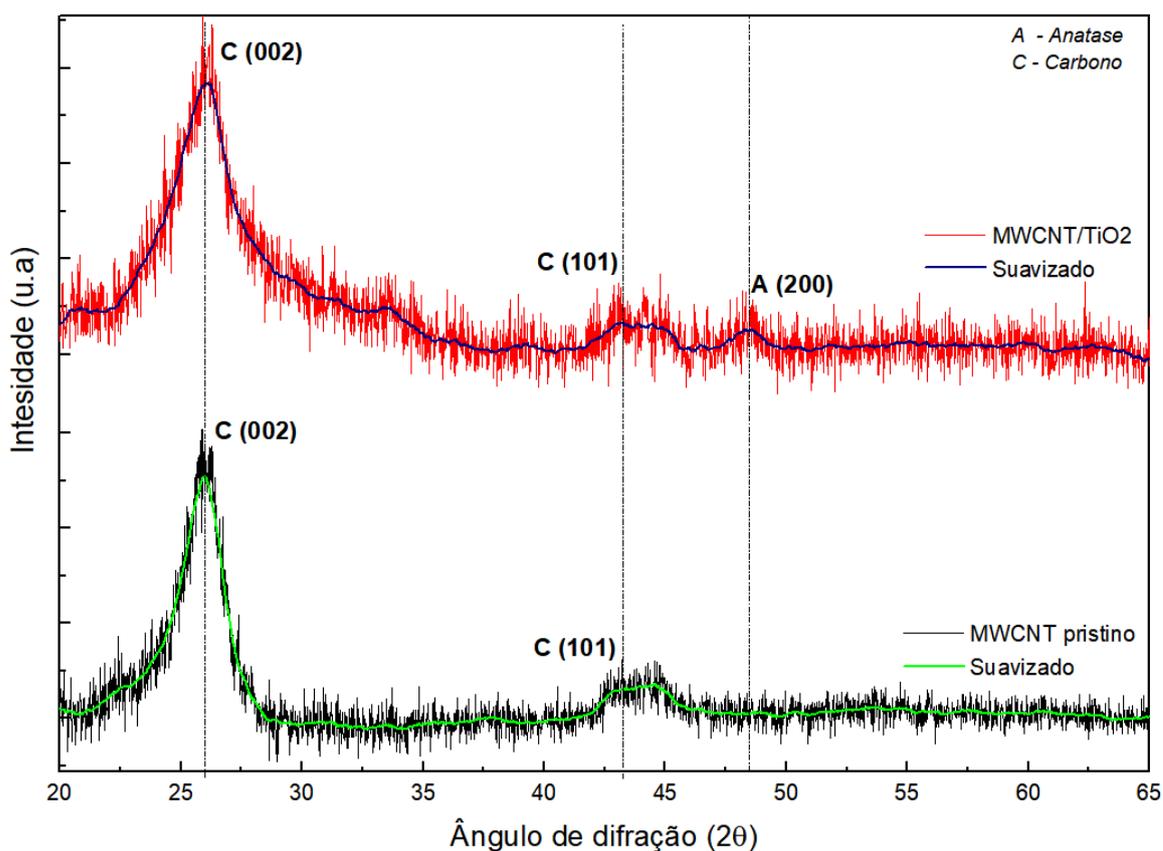


Figura 14 – Padrões de Difração de Raios-X dos MWCNTs e do nanocompósito MWCNT/TiO₂.
Fonte: Próprio autor.

Os padrões XRD de MWCNT prístino apresentam os picos de difração de estruturas gráficas em $2\theta = 25,8^\circ$ e $43,5^\circ$ (cartão JCPDS 41-1487) correspondentes a reflexões de planos cristalográficos (002), espaçamento entre camadas de grafite

adjacentes, e às ordenações no plano (100), respectivamente.

Além dos picos de difração característicos do MWCNT pristino, o nanocompósito MWCNT/TiO₂ apresenta pico de difração em $2\theta=48,2^\circ$ referente ao plano (200) da fase anatase de TiO₂ (cartão JCPDS n° 21-1272). O considerável alargamento do pico indica a característica nanométrica das partículas de TiO₂¹⁵⁶. Assim, o tratamento hidrotermal empregado foi eficaz, visto que promoveu a cristalização de titânia amorfa em fase anatase.

Uma medida aproximada do tamanho de cristalito da fase TiO₂ na amostra foi determinada usando a equação de Scherrer¹⁵⁷, conforme equação (5), que é baseada na largura máxima a meia altura (FWHM) em radianos obtida por uma função gaussiana, representada pela letra B na equação. Esta equação considera o ângulo de difração θ e o comprimento de onda λ associado à radiação Cu K α .

$$D = \frac{0,9\lambda}{B\cos\theta} \quad (5)$$

Os tamanhos do cristalito médios de anatase (200) foram de 5,5 nm com base na ampliação do seu pico de difração, em que a FWHM é 0,0284 radiano.

A estabilidade térmica dos materiais estudados foi avaliada por meio da análise termogravimétrica. Conforme observado na Figura 15, é possível notar que o MWCNT pristino apresenta perda de massa devido à oxidação dos nanotubos, com uma temperatura de pico de 585 °C. Esses valores estão em concordância com os relatados na literatura, que variam dentro da faixa de 550-650 °C¹⁵⁸. A estabilidade foi alcançada com um resíduo de 2,50%, resultante dos catalisadores remanescentes da síntese dos nanotubos, conforme informado pelo fornecedor desse material.

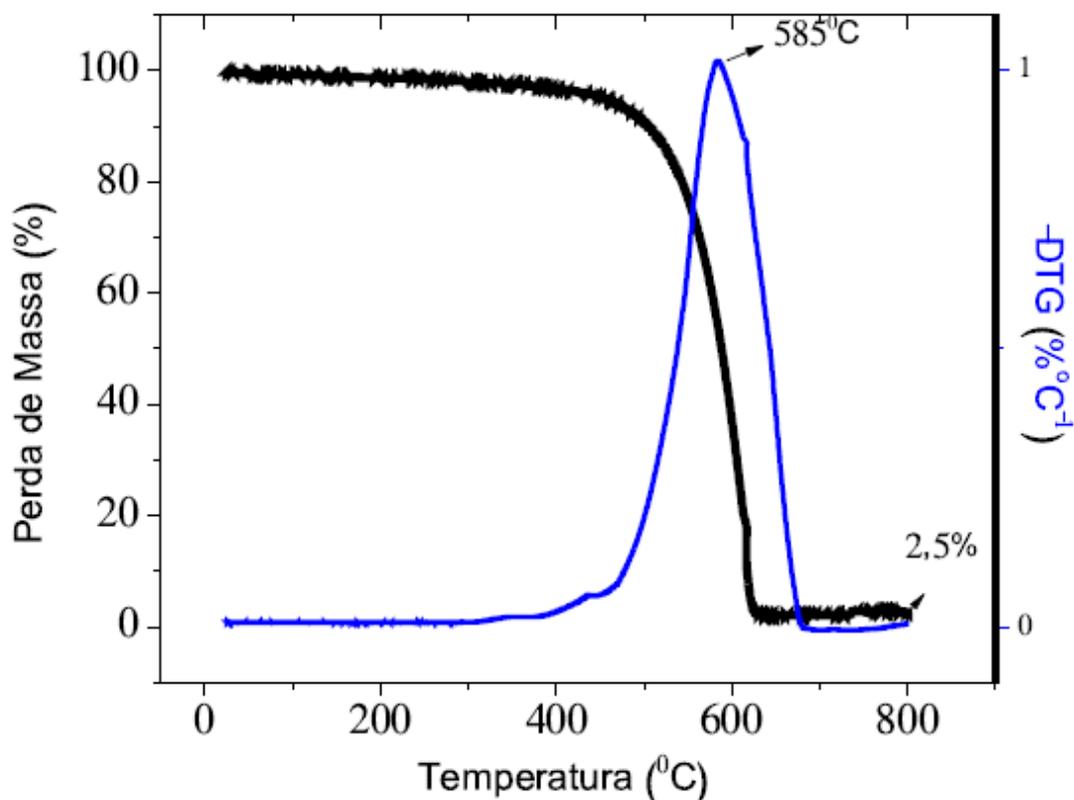


Figura 15 - Curvas TGA e DTG para MWCNT prístino.

Fonte: Próprio autor.

A Figura 16 ilustra a análise termogravimétrica do nanocompósito MWCNT/TiO₂. Inicialmente, foi observada uma perda de massa de cerca de 5% até 100 °C, atribuída à presença de água adsorvida na superfície do material. Entre 100 °C e 450 °C, uma perda adicional de aproximadamente 8% foi registrada, relacionada aos grupos oxigenados introduzidos nos nanotubos durante a síntese do compósito¹⁵⁹.

Além disso, foi observado que os MWCNTs no nanocompósito apresentaram uma decomposição mais tardia em comparação com os MWCNTs prístinos, alcançando o pico em torno de 610 °C. Essa decomposição tardia pode ser atribuída à presença do TiO₂, que atua como uma barreira física retardando a decomposição dos MWCNTs. Além disso, a interação entre os MWCNTs e o TiO₂ pode resultar na formação de ligações químicas ou forças de interação intermoleculares, o que estabiliza os MWCNTs e retarda sua decomposição.

A diferença entre o resíduo do nanocompósito e o resíduo dos MWCNTs prístinos reflete a porcentagem de TiO₂ presente no compósito, estimada em aproximadamente 42,72%.

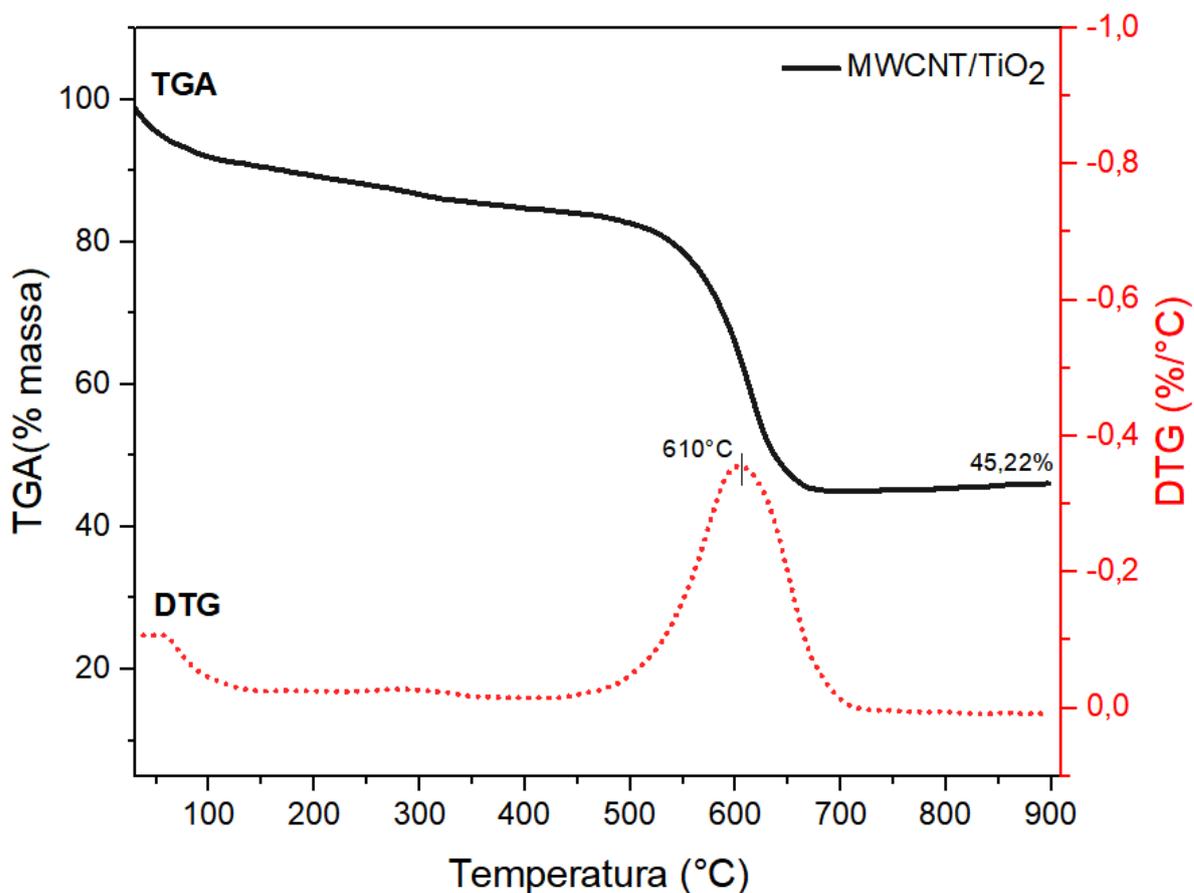


Figura 16 - Curvas TGA e DTG para o nanocompósito MWCNT/TiO₂.

Fonte: Próprio autor.

A morfologia das amostras de MWCNTs pristino e do nanocompósito MWCNT/TiO₂ foi avaliada por meio de microscopia eletrônica de varredura (MEV). A Figura 17 (i) mostra que o MWCNT pristino possui superfície lisa com feixes de tubos entrelaçados. Já nas Figuras 17 (ii-iv), observa-se que o MWCNT/TiO₂ apresenta morfologia semelhante aos MWCNTs não modificados, ou seja, não foram claramente identificadas partículas que pudessem ser atribuídas ao TiO₂.

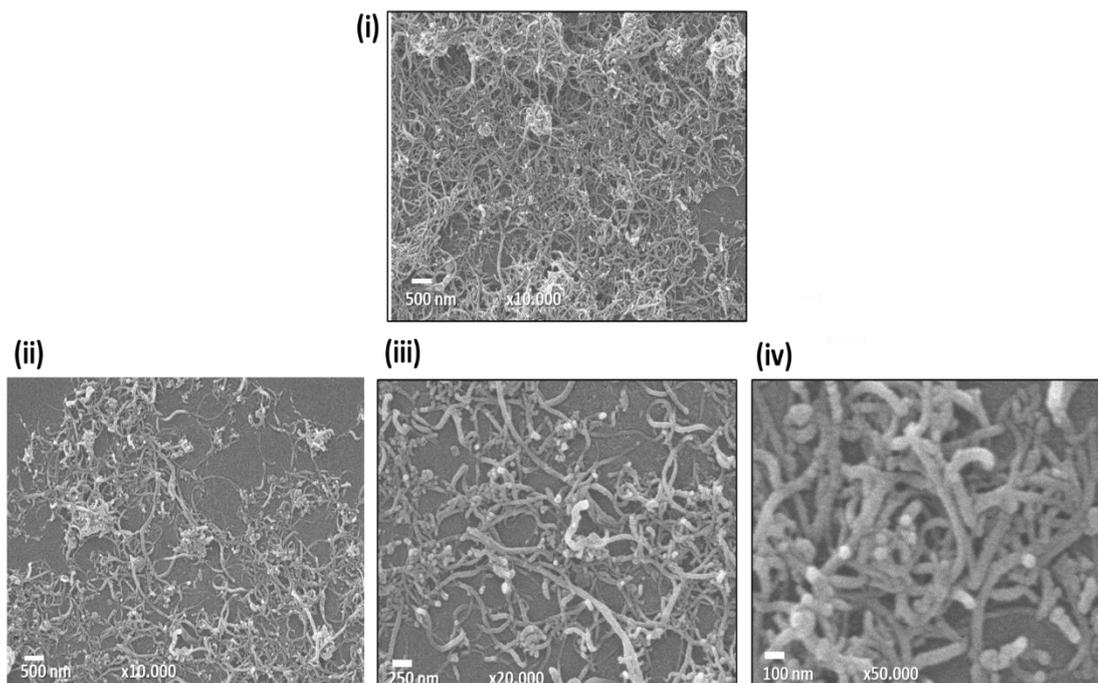


Figura 17 - Imagens MEV dos MWCNT Pristino (i) e do nanocompósito MWCNT/TiO₂, magnificação (ii) 10.000x, (iii) 20.000x e (iv) 50.000x.

Fonte: Próprio autor.

No entanto, a análise de mapeamento EDS apresentada na Figura 18 confirma a presença do elemento titânio no compósito e indica sua distribuição uniforme na matriz dos nanotubos de carbono.

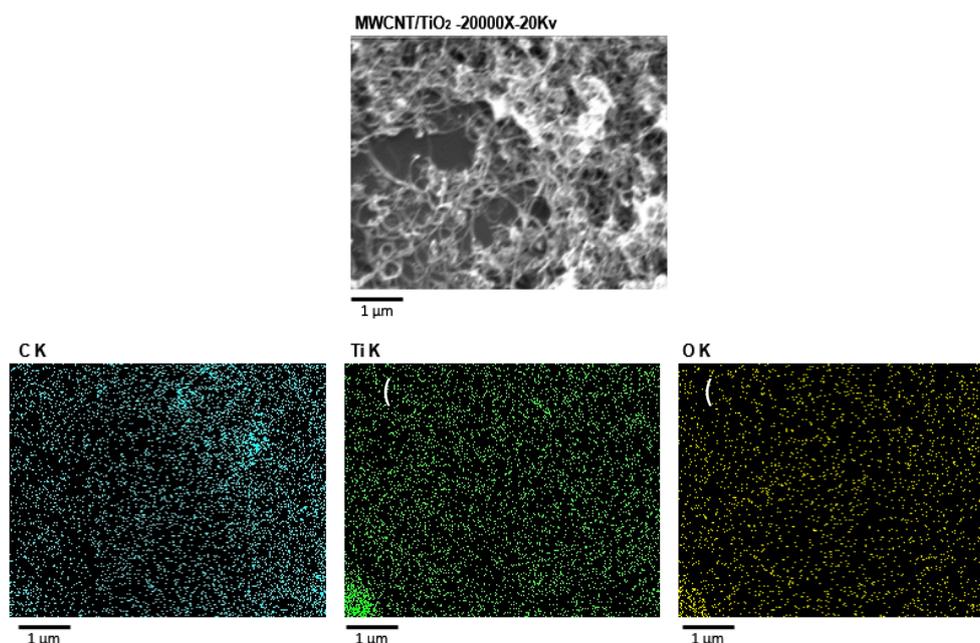


Figura 18 – (i) Imagem MEV do nanocompósito MWCNT/TiO₂ e (ii) mapeamento elementar EDS correspondente com mapas separados mostrados para C, (iii) Ti e (iv) O.

Fonte: Próprio autor.

A análise de EDX do nanocompósito MWCNT/TiO₂ confirma a sua composição química. Os valores obtidos em termos de porcentagem atômica (at.%) e porcentagem em peso (w.%) são os seguintes: carbono (C) - 73,50% (at.%) e 86,72% (w.%), titânio (Ti) - 9,22% (at.%) e 8,17% (w.%), e oxigênio (O) - 17,28% (at.%) e 5,11% (w.%).

5.1.2 MWCNT/Nb₂O₅

A caracterização do precursor oxalato amoniacal de nióbio (OAN) foi realizada inicialmente por análise termogravimétrica. A Figura 19 mostra as curvas TGA e DTG, cuja decomposição ocorre em quatro etapas.

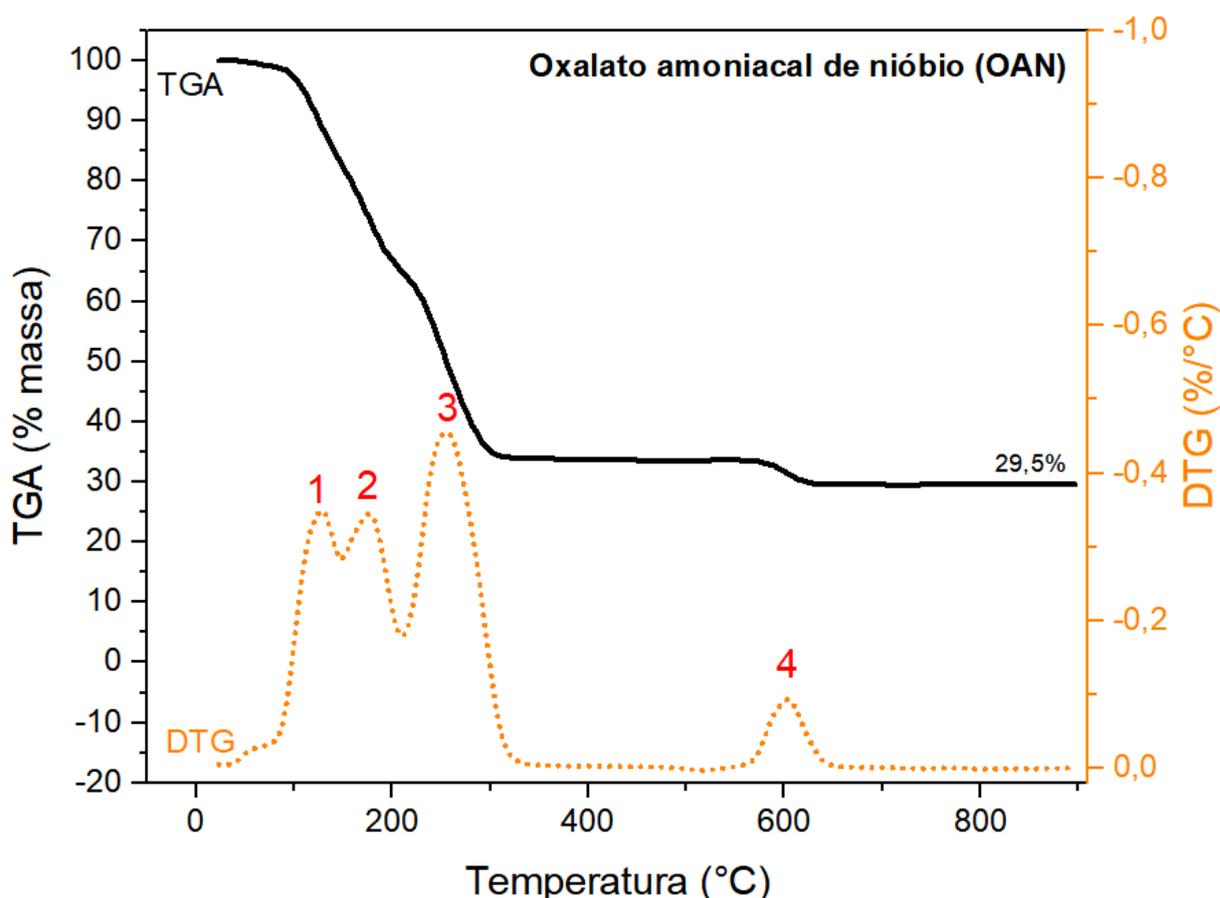


Figura 19 - Curvas TGA e DTG do oxalato amoniacal de nióbio (OAN) a 10 °C.min⁻¹ sob ar.
Fonte: Próprio autor.

A curva DTG revela dois eventos consecutivos (1 e 2) de perda de massa entre 30 e 200°C, os quais estão associados à desidratação do oxalato amoniacal de nióbio. Este processo resulta em uma redução na massa do composto de 34,43%¹⁶⁰.

Um terceiro evento entre 200 e 335 °C apresenta de perda de massa de

30,02%. Durante este evento, as ligações de oxalato são quebradas e a amônia é liberada, formando niobia ácida ($\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$)¹⁶¹. A presença de grupos $-\text{OH}$ na superfície da niobia ácida indica a presença de sítios ácidos de Brønsted, que contribui para reações químicas¹⁶². Os sítios ácidos facilitam a interação com os reagentes envolvidos nas reações eletroquímicas, melhorando a eficiência dos processos de oxidação e redução^{163, 164}.

A quarta etapa ocorre entre 550 e 640 °C, com uma perda de massa de 4,06% devido à formação de Nb_2O_5 anidro e à dessorção do CO_2 previamente adsorvido. Neste estágio, o material sofre uma transição de amorfo para uma fase hexagonal ou ortorrômbica de cristalização¹⁶¹. Por fim, como resultado da decomposição térmica do composto OAN, obtém-se 29,50% de Nb_2O_5 anidro.

A morfologia do precursor também foi investigada empregando a microscopia eletrônica de varredura, Figura 20.

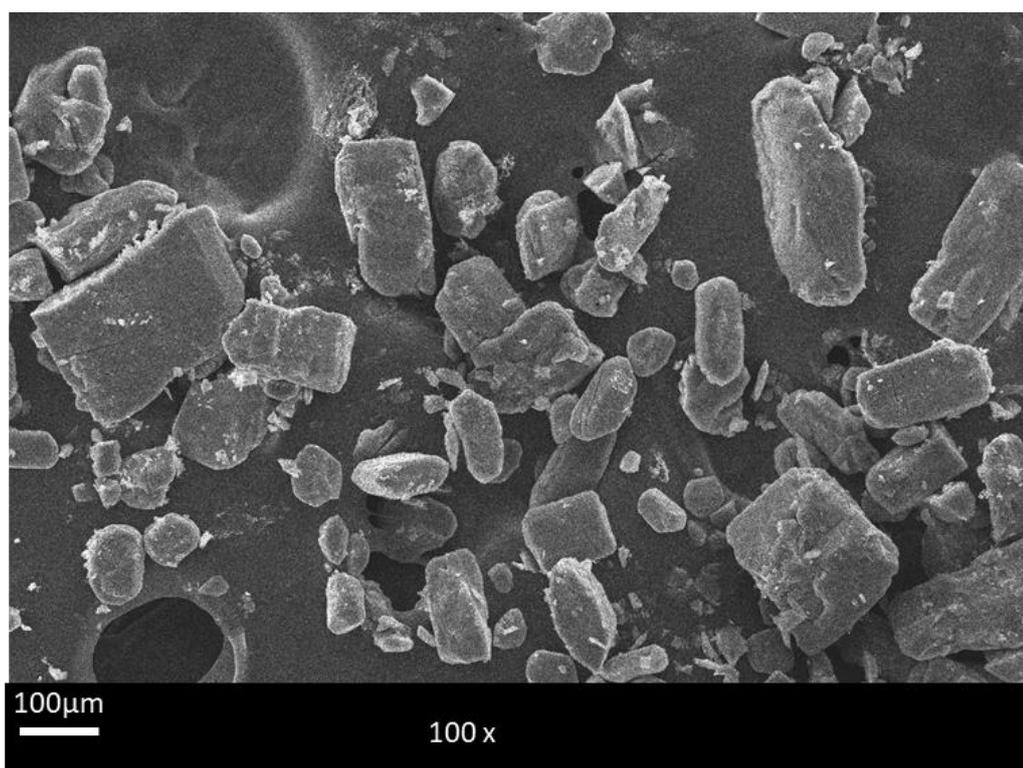


Figura 20 - Imagem MEV das partículas de oxalato amoniacal de nióbio (OAN) como recebido.
Fonte: Próprio autor.

A imagem MEV mostra que o oxalato amoniacal de nióbio é formado por aglomerados de partículas dispersas na forma de grandes blocos de dimensões micrométricas.

A partir da análise TGA dos nanotubos funcionalizados MWCNT-oxi, conforme apresentado na Figura 21, observa-se uma redução na estabilidade térmica em comparação com os MWCNTs prístinos caracterizados na seção 5.1.1. Essa diferença pode ser atribuída à presença de grupos funcionais oxidantes covalentemente ligados à superfície dos MWCNTs-oxi. Esses grupos funcionais oxidantes exibem uma maior reatividade, o que os torna mais propensos a iniciar a decomposição dos nanotubos em temperaturas mais baixas em comparação com os nanotubos prístinos^{159, 165}.

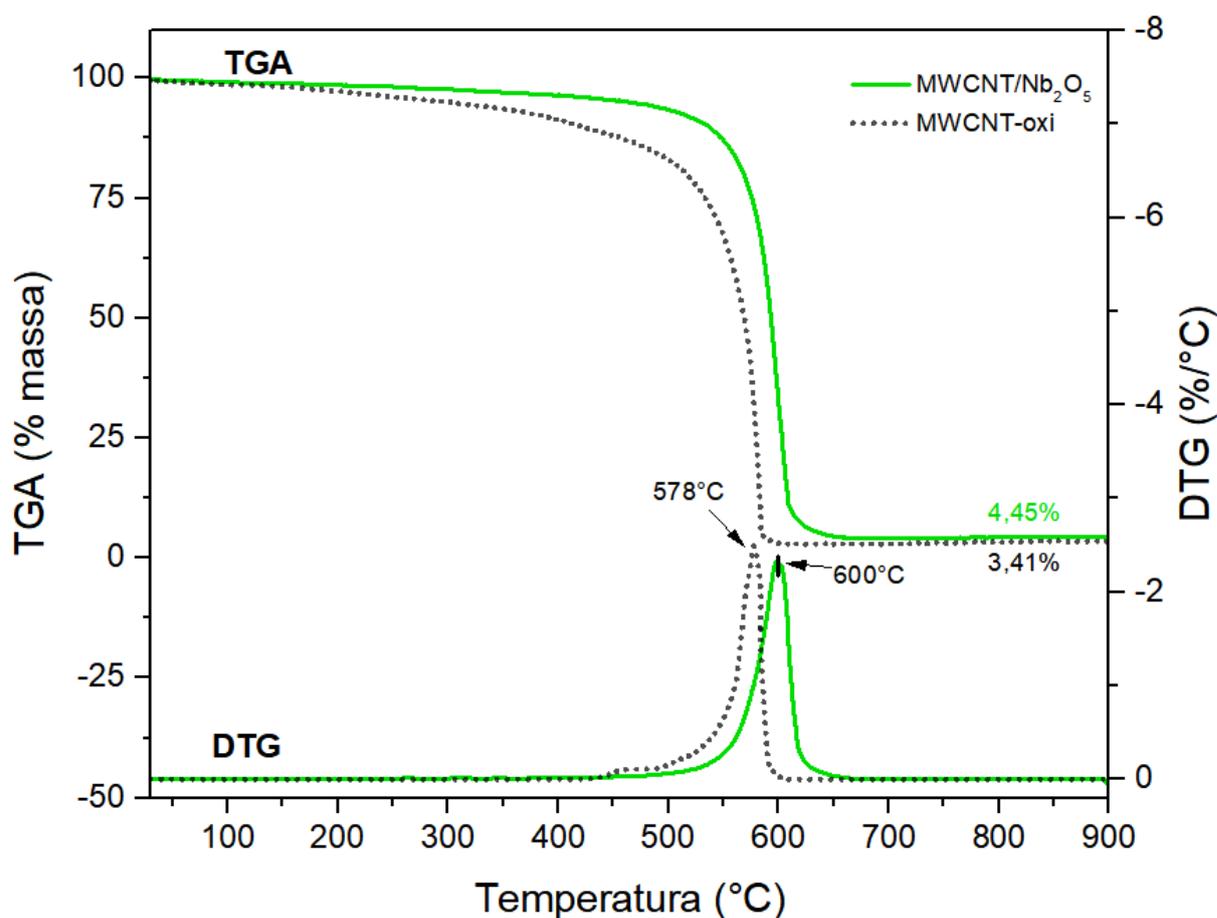


Figura 21 - Curvas TGA e DTG das amostras MWCNT-oxi e MWCNT/Nb₂O₅.

Fonte: Próprio autor.

Durante a primeira etapa da análise TGA, até 150°C, o MWCNT-oxi apresentou perda de massa 1,77%, enquanto o MWCNT prístino perdeu apenas 0,31% devido à evaporação da água adsorvida. Na segunda etapa, entre 150 e 400°C, a perda de massa de 6,82% no MWCNT-oxi foi atribuída à descarboxilação dos grupos carboxílicos nas paredes, enquanto no MWCNT prístino a perda foi de apenas 0,62%¹⁰. A presença de grupos funcionais carboxílicos no MWCNT prístino

pode ser resultado do processo de sua síntese através de deposição química de vapor.

A degradação térmica observada em temperaturas acima de 450 °C nos materiais está relacionada à oxidação térmica dos carbonos amorfos ou desordenados restantes^{159, 166}. A adição de Nb₂O₅ nos nanotubos de carbono aumentou a estabilidade térmica do nanocompósito, evidenciada pela mudança do pico na curva de taxa de decomposição (DTG) para uma temperatura mais alta (+22 °C em comparação com MWCNT-oxi sem Nb₂O₅).

A presença de Nb₂O₅ na superfície dos MWCNT-oxi provoca alterações nas propriedades químicas e reatividade superficial desses materiais. Essas alterações resultam em interações mais fortes entre os MWCNTs e as nanopartículas de Nb₂O₅, o que conseqüentemente melhora sua estabilidade térmica. As interações interfaciais entre os grupos funcionalizados presentes na superfície dos MWCNTs e as nanopartículas de Nb₂O₅ têm o potencial de modificar a estrutura eletrônica e a reatividade local, impactando diretamente a estabilidade térmica do nanocompósito^{167, 168}.

O resíduo a 900 °C do nanocompósito MWCNT/Nb₂O₅ foi de 4,45%, enquanto o do MWCNT-oxi não decorado foi de 3,41%, indicando a presença de cerca de 1,04% de óxido de nióbio na amostra do nanocompósito.

A análise por EDX revelou que o nanocompósito é composto principalmente por carbono (C), com uma proporção de 98,84% (w.%) e 99,53% (at.%). O oxigênio (O) está presente em uma quantidade de 0,52% (w.%) e 0,39% (at.%). O nióbio (Nb) foi detectado na proporção de 0,64% (w.%) e 0,08% (at.%). Esses resultados confirmam a composição do nanocompósito MWCNT/Nb₂O₅. A detecção de nióbio é consistente com a presença esperada do óxido de nióbio no nanocompósito, corroborando os resultados obtidos a partir da análise térmica.

A Figura 22 mostra as imagens MEV do compósito MWCNT/Nb₂O₅, as quais não indicam a formação de precipitações ou óxidos de nióbio claramente visíveis. Em vez disso, a aparência dos nanotubos de carbono é semelhante aos não funcionalizados, sem alterações aparentes causadas pelo tratamento oxidativo.

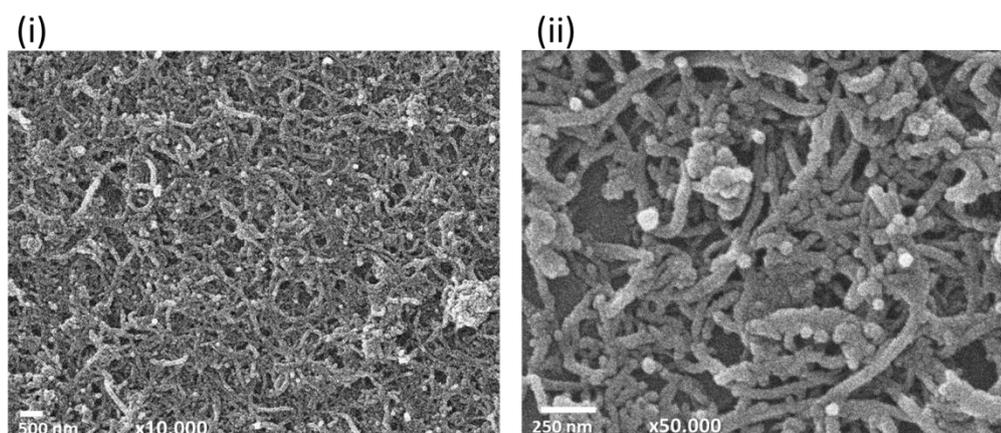


Figura 22 - Imagens MEV do nanocompósito MWCNT/Nb₂O₅, (i) magnificação 10.000x e (ii) 50.000x.

Fonte: Próprio autor.

O mapeamento EDS apresentado na Figura 23, por sua vez, indica claramente Nb, O e C, com um perfil de composição bem definido do nanocompósito, descartando assim a agregação das nanopartículas.

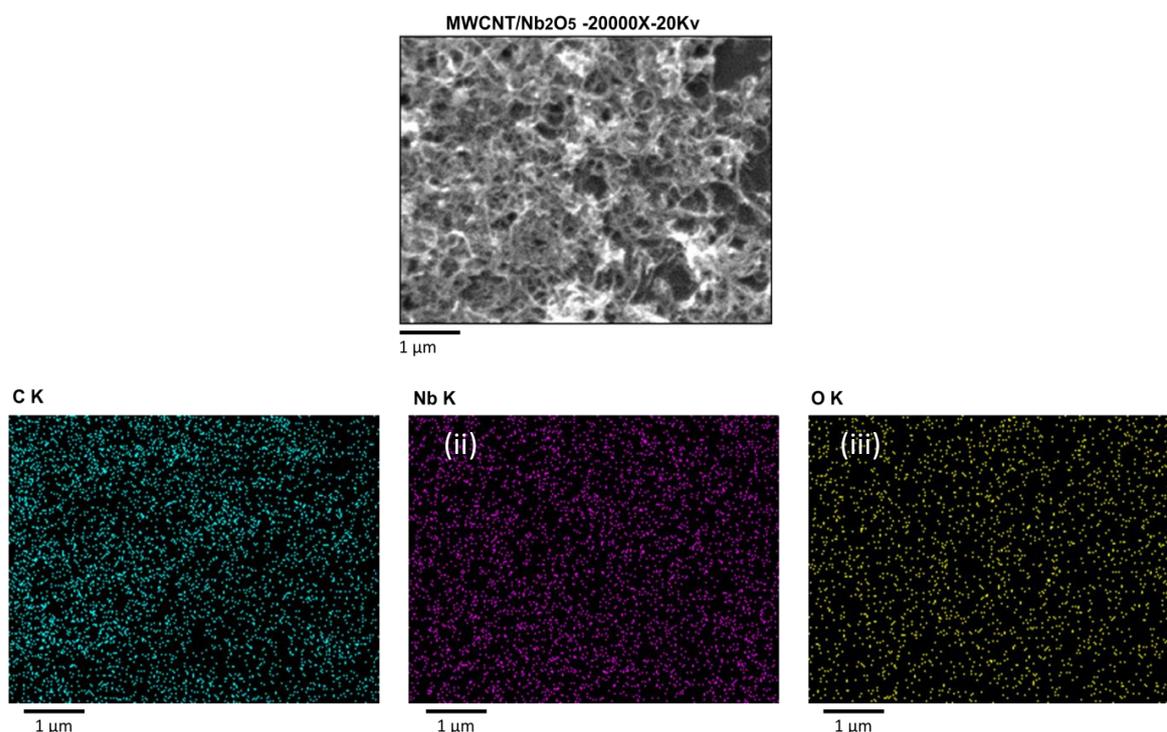


Figura 23 - Imagem MEV do nanocompósito MWCNT/Nb₂O₅ e (ii) mapeamento elemental EDS correspondente com mapas separados mostrados para C, (iii) Nb e (iv) O.

Fonte: Próprio autor.

A análise da morfologia e microestrutura das partículas de Nb₂O₅ não suportadas foi realizada utilizando microscopia eletrônica de varredura (MEV), conforme apresentado na Figura 24. Por meio dessa técnica, foi possível obter a

distribuição de tamanho das referidas partículas.

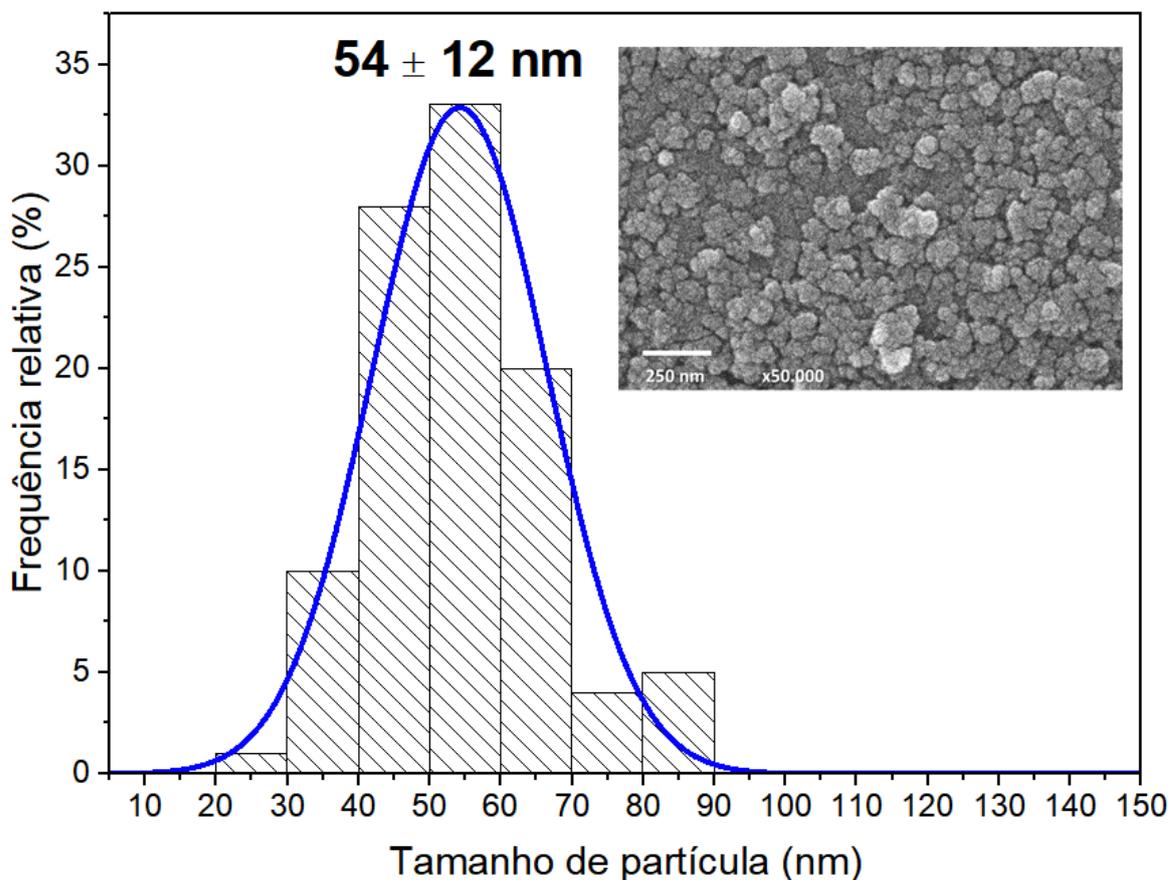


Figura 24 - Distribuição de tamanho de partículas da amostra de Nb_2O_5 não suportado com inserção de micrografia de MEV (magnificação de 50.000x).

Fonte: Próprio autor.

Observa-se que o Nb_2O_5 não suportado é constituído de aglomerados de partículas de superfície irregular, aparentemente porosa similar a espuma, apresentando distribuição de tamanho estreita e monomodal média de 54 ± 12 nm.

A Figura 25 apresenta difratogramas das amostras do nanocompósito MWCNT/ Nb_2O_5 , do MWCNT-oxi e do Nb_2O_5 não suportado. Para melhorar a visualização dos picos, foi aplicada a técnica de suavização. O padrão original de difração de raios-X foi mantido em todas as análises.

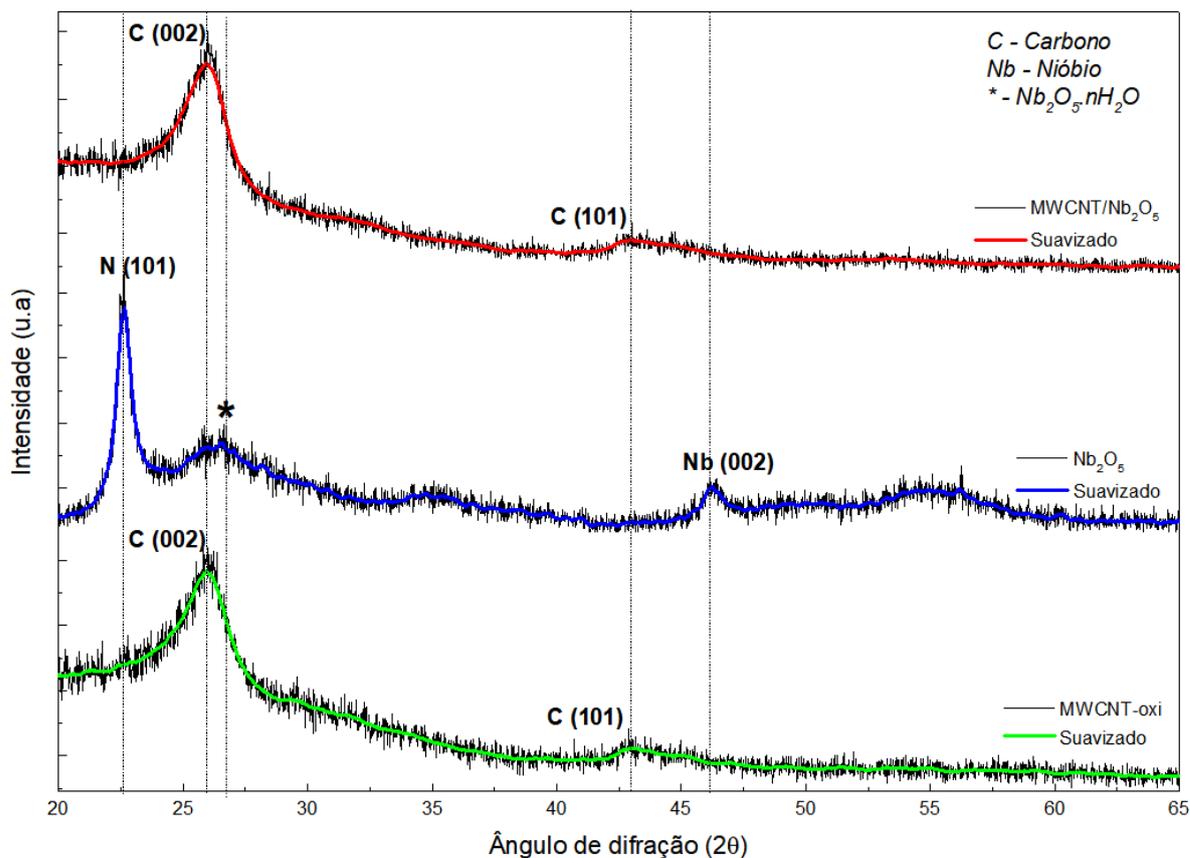


Figura 25 - - Padrões de Difração de Raios-X do MWCNT-oxi, Nb₂O₅ e do nanocompósito MWCNT/Nb₂O₅.

Fonte: Próprio autor.

A amostra Nb₂O₅ não suportada apresenta dois picos de difração típicos da estrutura pseudo-hexagonal de TT-Nb₂O₅ em $2\theta = 22,6^\circ$ e $46,2^\circ$, respectivamente aos planos cristalográficos (001) e (002) (cartão JCPDS 28-0317).

A formação de fases cristalinas de Nb₂O₅ geralmente requer temperaturas elevadas, acima de 500°C, devido à alta energia de ativação necessária para romper as ligações químicas existentes no precursor e formar a estrutura cristalina¹⁶⁹. No entanto, nesta metodologia, foi possível obter um material com cristalitos de 8,2 nm, calculados a partir da equação de Scherrer usando os dados da difração de raios-X para o plano (101) e largura do pico a meia altura de 0,0190 radiano. Como esperado, e devido a fenômenos de aglomeração, as partículas observadas por MEV apresentam tamanhos sempre maiores que o do cristalito calculado através dos padrões XRD.

O nanocompósito MWCNT/Nb₂O₅ apresentou difratograma de raios-X similar a amostra de MWCNT-oxi, com picos de difração correspondentes às

estruturas gráficas dos nanotubos em $2\theta = 25,8^\circ$ e $43,5^\circ$ (cartão JCPDS 41-1487) relativos aos planos cristalográficos (002) e (100), nessa ordem.

Entretanto, o nanocompósito apresentou um fundo amorfo característico das estruturas do Nb_2O_5 não cristalinas ¹⁷⁰, sugerindo que o óxido de nióbio presente não transitou para a estrutura pseudo-hexagonal ou por não possui quantidade suficiente para que sua estrutura gere picos de difração no difratograma como ocorrido com a amostra Nb_2O_5 obtida nas mesmas condições.

5.2 Caracterização Eletroquímica

A atividade eletrocatalítica dos eletrodos de trabalho CGE, GCE/MWCNT, GCE/MWCNT/ TiO_2 e GCE/MWCNT/ Nb_2O_5 foi avaliada por voltametria cíclica (CV) em solução de H_2SO_4 (0,5 M, pH 2,0), no intervalo de potencial de -0,5 a 1,5 V em relação ao eletrodo de referência Ag|AgCl, com uma taxa de varredura de 25 mVs^{-1} .

Os resultados, apresentados na Figura 26, demonstraram que o eletrodo CGE não modificado é eletroquimicamente inativo nessas condições, confirmando observações anteriores relatadas por Benck et al. ¹⁷¹. Isso é evidenciado pela ausência de um par redox no voltamograma cíclico do eletrodo CGE, onde a curva é estreita e quase horizontal.

No entanto, a modificação do eletrodo CGE com MWCNT alterou o perfil eletroquímico da superfície, ampliando a área do voltamograma, devido ao aumento da superfície eletroativa proporcionada pelos nanotubos de carbono. Além disso, foram observados dois picos A1 e C1, os quais se correlacionam com as reações redox do ferro metálico presente no catalisador da síntese dos MWCNTs¹⁷²,
¹⁷³.

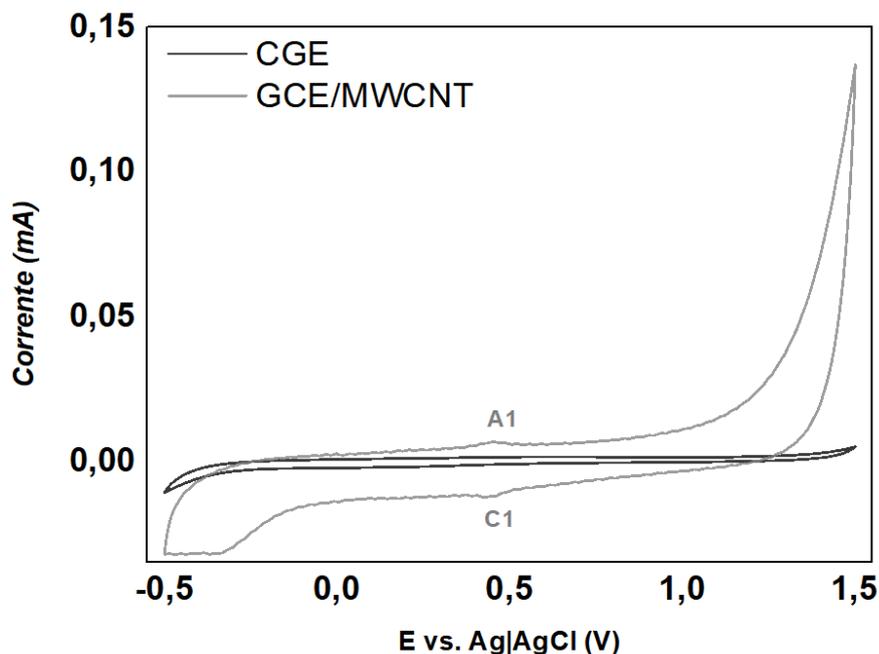


Figura 26 - Voltamogramas cíclicos do eletrodo GCE e modificado com MWCNT, em H_2SO_4 (0,5 M, pH 2,0), varredura 50 mV, step 0,0244V.
Fonte: Próprio autor.

O eletrodo GCE/MWCNT/ TiO_2 (Figura 27) apresentou perfil voltamétrico ainda mais alargado em comparação ao GCE/MWCNT, sugerindo que as nanopartículas de TiO_2 aumentaram a área superficial e eletroativa do eletrodo, o que pode melhorar a transferência de elétrons e o desempenho eletroquímico¹⁷⁴.

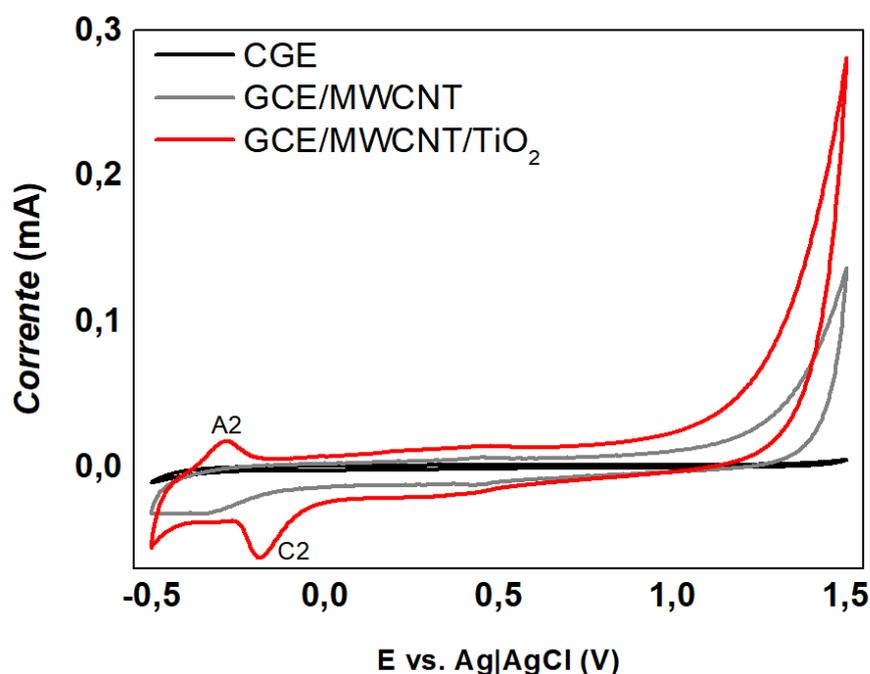


Figura 27 - Voltamogramas cíclicos dos eletrodos GCE, GCE/MWCNT e GCE/MWCNT/ TiO_2 , em H_2SO_4 (0,5 M, pH 2,0), varredura 50 mV, step 0,0244V.
Fonte: Próprio autor.

Nota-se ainda que a varredura do potencial para valores mais negativos, para o CGE/MWCNT/TiO₂, dá origem a picos de corrente redox na região potencial entre -0,5 a 0,0 V, que podem estar associados à oxidação/redução de íons Ti¹⁷⁴⁻¹⁷⁷.

O eletrodo GCE/MWCNT/Nb₂O₅ exibiu um perfil voltamétrico mais intenso em comparação aos demais eletrodos, conforme ilustrado na Figura 28(a) e (b). Isso indica uma resposta eletroquímica mais robusta e uma maior capacidade de transferência de elétrons desse eletrodo modificado. Além disso, é possível observar a presença de um pico catódico proeminente em torno de 1,0 V, resultante da redução do íon Nb⁵⁺ → Nb⁴⁺ 178, 179.

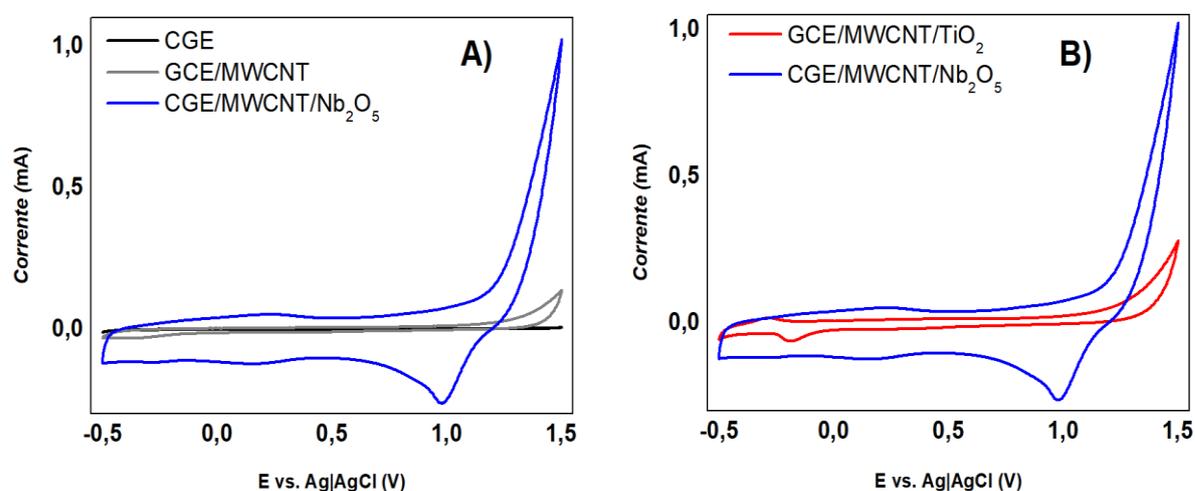


Figura 28 - Voltamogramas cíclicos dos eletrodos a) GCE, GCE/MWCNT e GCE/MWCNT/Nb₂O₅ e b) GCE/MWCNT/TiO₂ e GCE/MWCNT/Nb₂O₅, em H₂SO₄ (0,5 M, pH 2,0), varredura 50 mV, step 0,0244V.

Fonte: Próprio autor.

A Figura 29 apresenta voltamogramas ciclos obtidos para eletrodos CGE, GCE/MWCNT/TiO₂ e GCE/MWCNT/Nb₂O₅ em solução tampão Britton-Robinson (pH 7,0), taxa de varredura de 25 mVs⁻¹. A janela de potencial estudada foi reduzida para potenciais entre -0,2 V e 1,0 V, visto que acima de 1,0 V ocorrem reações eletroquímicas de evolução do oxigênio caracterizadas pelo rápido aumento na densidade de corrente nessa região.

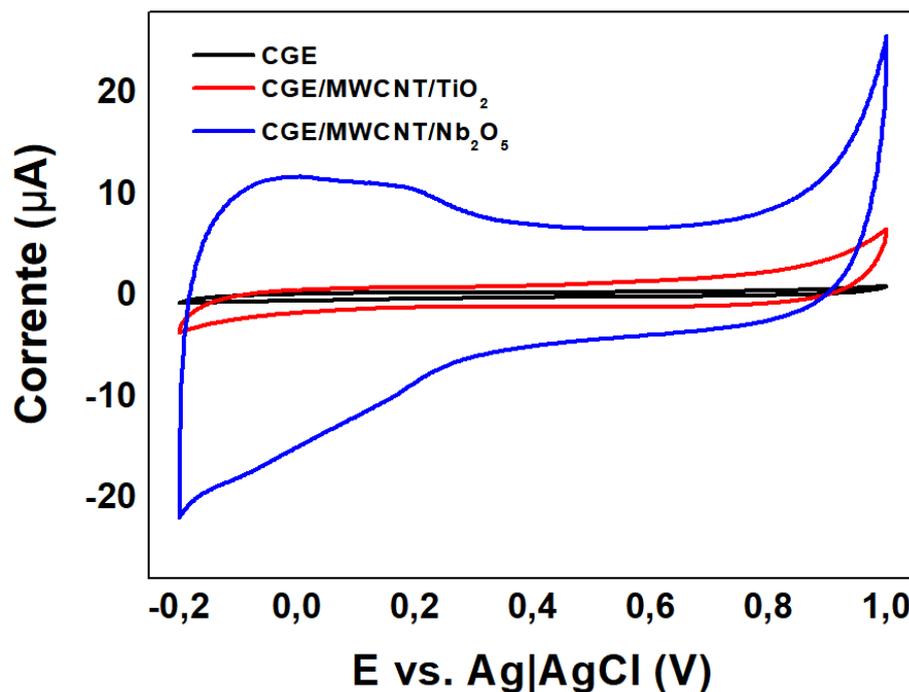


Figura 29 - Voltamogramas cíclicos dos eletrodos GCE, GCE/MWCNT/Nb₂O₅ e GCE/MWCNT/TiO₂ em tampão Britton-Robinson (pH 7,0), varredura 50 mV, step 0,0244V.
Fonte: Próprio autor.

Nas novas condições operacionais, o eletrodo GCE/MWCNT/Nb₂O₅ continuou a apresentar uma resposta voltamétrica superior. As nanopartículas de Nb₂O₅ aumentam significativamente a área de superfície disponível para a adsorção das moléculas de analito na superfície do eletrodo. Além disso, a presença dessas nanopartículas resulta em uma maior superfície eletroativa em comparação aos demais eletrodos modificados analisados. Essas características têm o potencial de aprimorar a seletividade, sensibilidade e limite de detecção do eletrodo, permitindo uma melhor resposta e desempenho analítico.

A maior corrente de resposta observada no composto GCE/MWCNT/Nb₂O₅ pode ser atribuída a características específicas do pentóxido de nióbio. O Nb₂O₅ possui uma diversidade de estados de oxidação (Nb⁵⁺, Nb⁴⁺, Nb³⁺)¹⁸⁰, o que lhe permite armazenar e liberar elétrons em uma variedade de potenciais eletroquímicos^{6, 112, 181-183}. Por outro lado, a capacidade redox do TiO₂ é geralmente limitada aos estados de oxidação Ti⁴⁺ e Ti³⁺, sendo este último observado apenas em reações fotocatalíticas específicas^{184, 185}. Isso pode resultar em uma menor capacidade de detecção de espécies eletroativas em comparação com o Nb₂O₅.

Além disso, o maior valor de corrente obtido pelo eletrodo

GCE/MWCNT/Nb₂O₅ é contribuído pelo fato do pentóxido de nióbio possuir condutividade elétrica intrínseca ($\approx 10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}^{-1}$)¹⁸⁶ superior a do dióxido de titânio ($\approx 10^{-11} \Omega \cdot \text{cm}^{-1}$)^{187, 188}, o que pode resultar em menor resistência à transferência de carga do eletrodo modificado com Nb₂O₅. Em particular, o pentóxido de nióbio combinado com TiO₂ mostra desempenho eletroquímico superior ao TiO₂ pristin¹⁸⁹.

A ancoragem de nanopartículas de Nb₂O₅ em materiais carbonáceos, como grafeno e nanotubos de carbono têm apresentado efeitos sinérgicos superiores à incorporação de partículas de TiO₂ nesses materiais, sobretudo nas aplicações em supercapacitores e baterias. A combinação de Nb₂O₅ e materiais carbonáceos leva a uma melhoria significativa na reação redox, aumento da corrente de resposta, maior estabilidade química e no desempenho capacitivo do compósito. Isso ocorre porque a adição de materiais carbonáceos aumenta a condutividade eletrônica e iônica do compósito, enquanto Nb₂O₅ contribui com sua alta capacidade de armazenamento de energia e boa estabilidade eletroquímica^{186, 190-193}.

5.3 Avaliação dos eletrodos modificados como sensores eletroquímicos para determinação de H₂O₂ por voltametria cíclica

Foram realizados ensaios utilizando a técnica de voltametria cíclica para investigar as atividades eletrocatalíticas dos eletrodos GCE/MWCNT/Nb₂O₅ e GCE/MWCNT/TiO₂ na presença de H₂O₂. A escolha dessa técnica levou em consideração sua simplicidade e fácil implementação, o que proporciona uma abordagem acessível e conveniente para o estudo em questão.

Assim, a Figura 30 mostra os voltamogramas cíclicos para os eletrodos em solução-tampão Britton-Robinson (pH 7,0) sob varredura de potencial de -0,2 V a 1,0 V, na ausência e após adições sucessivas de peróxido de hidrogênio à solução da célula e a plotagem de calibração correspondente.

A curva de calibração foi construída com base no sinal de corrente pico (I_p) medido a um potencial de 0,9V. Para determinar o valor de I_p, realizamos a subtração entre a corrente de fundo (corrente medida na ausência do analito) e a corrente registrada após a adição de diferentes concentrações do analito.

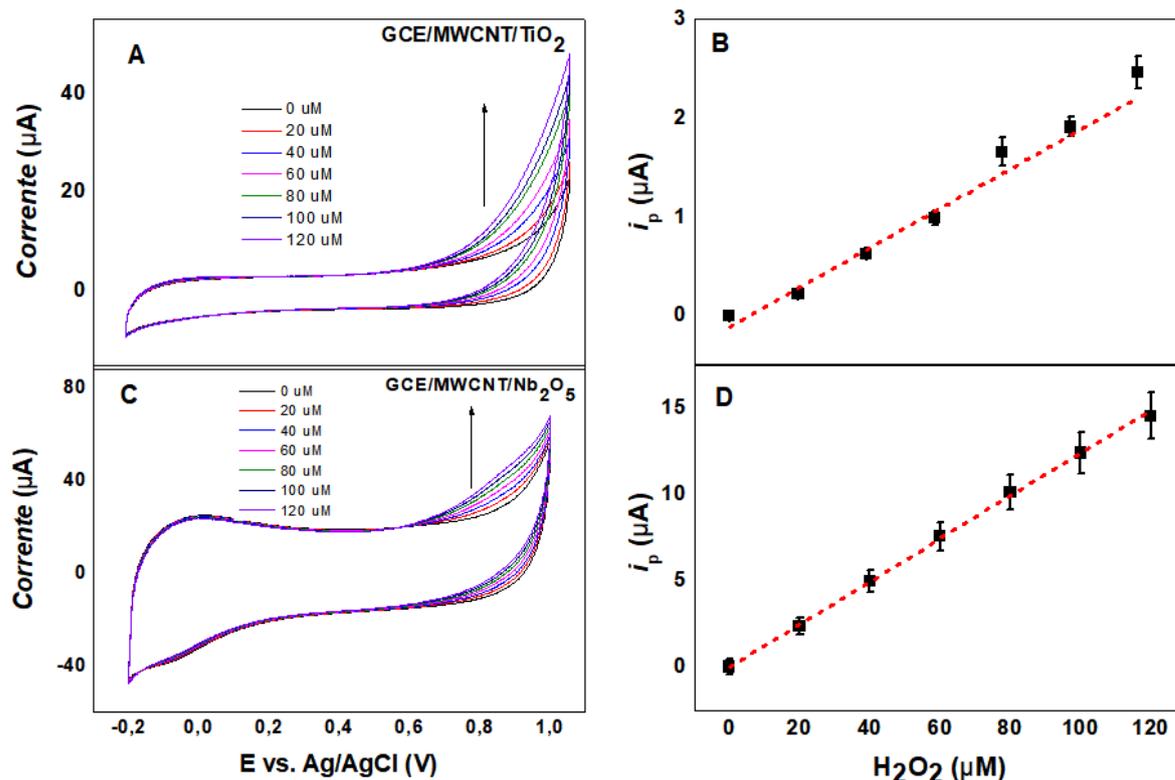


Figura 30 – Voltamogramas cíclicos dos eletrodos (A) GCE/MWCNT/TiO₂ e (C) GCE/MWCNT/Nb₂O₅ e respectivas curvas de calibração (B) e (D) em solução tampão Britton-Robinson (pH = 7), taxa de varredura 25 mVs⁻¹, step 0.0244 V, em várias concentrações de H₂O₂
Fonte: Próprio autor.

Os voltamogramas cíclicos revelaram perfis voltamétricos reversíveis com um aumento nas correntes de pico anódicas, quando diferentes concentrações de H₂O₂ foram adicionadas à solução, tanto para o eletrodo GCE/MWCNT/Nb₂O₅ quanto para o GCE/MWCNT/TiO₂ modificados. No entanto, as correntes de pico catódicas não foram afetadas pelo aumento das concentrações de H₂O₂.

Ambos os eletrodos modificados mostraram ser adequados para a detecção eletroquímica de H₂O₂. No entanto, o eletrodo GCE/MWCNT/Nb₂O₅ apresentou uma corrente registrada superior em comparação com o GCE/MWCNT/TiO₂. Embora o mecanismo exato que leva ao melhor desempenho eletroquímico do eletrodo GCE/MWCNT/Nb₂O₅ ainda não esteja claro, uma combinação de fatores pode explicar as observações relatadas.

Por exemplo, a maior quantidade de estados de valência do Nb₂O₅ em comparação com o TiO₂ pode ter contribuído para essa diferença. No caso do Nb₂O₅, a presença de mais estados de oxidação oferece uma gama mais ampla de possibilidades de reações eletroquímicas¹⁹⁴. Essa diversidade de estados de

oxidação torna possível uma interação mais eficiente com o H_2O_2 .

Além disso, as nanopartículas de Nb_2O_5 contêm espécies de peroxo-metálicas em sua superfície, resultantes da interação de sítios ácidos de Brønsted ($Nb-OH$) e H_2O_2 ¹⁹⁵. Isso aumenta a acidez da superfície e, conseqüentemente, eleva a capacidade de adsorção de H_2O_2 ¹⁹⁶⁻¹⁹⁹.

A presença de grupos oxigenados, provenientes da funcionalização prévia dos nanotubos usados no compósito MWCNT/ Nb_2O_5 , também aumenta a capacidade de adsorção de moléculas polares, como o H_2O_2 . Esses grupos funcionais podem formar ligações de hidrogênio com as moléculas de H_2O_2 , aumentando a afinidade entre as moléculas e a superfície dos MWCNTs. Todos esses fatores contribuem para aumentar a seletividade e sensibilidade do eletrodo modificado²⁰⁰.

A linearidade foi avaliada levando em consideração os valores dos coeficientes de correlação linear (R^2), Tabela 1, obtidos pelo ajuste linear das curvas analíticas das Figuras 30 (b) e (d).

Tabela 1 - Figura de mérito obtida por voltametria cíclica, varredura de 50 mV e step de 0.0244 V, para detecções de H_2O_2 em tampão Britton-Robinson (pH 7,0).

	ELETRODO	
	GCE/MWCNT/ Nb_2O_5	GCE/MWCNT/ TiO_2
Equação da reta	$y = 0,1225x + 0,0421$	$y = 0,0145x - 0,0346$
R^2	0,9990	0,9979
LD (μM)	1,5	4,0
LQ (μM)	5,0	14,0

Fonte: Próprio autor.

A curva analítica obtida com o uso do eletrodo GCE/MWCNT/ Nb_2O_5 , Figura 30(d), possui coeficiente de correlação $R^2 = 0,9990$, indicando uma relação linear extremamente forte entre as variáveis. A curva analítica para as medidas com o eletrodo GCE/MWCNT/ TiO_2 , Figura 30(b), foi de $R^2 = 0,9979$, o que representa uma boa linearidade, mas com desvios maiores em relação a proporcionalidade da resposta e a quantidade de analito.

Os limites de detecção (LD) e quantificação (LQ) foram calculados de acordo com as recomendações da IUPAC. Para o cálculo do LD, utilizamos a Equação 6, enquanto para o cálculo do LQ, utilizamos a Equação 7. Nestas equações, σ_B

representa o desvio padrão do sinal do branco (tampão Britton-Robinson), e m é a inclinação da curva de calibração.

$$LD = \frac{3\sigma B}{m} \quad (6)$$

$$LQ = \frac{10\sigma B}{m} \quad (7)$$

Ao utilizar o eletrodo GCE/MWCNT/Nb₂O₅, os limites LD e LQ obtidos foram de 1,5 μM e 5,0 μM, respectivamente. Já para o eletrodo GCE/MWCNT/TiO₂, os valores correspondentes foram de 4,0 μM e 14,0 μM, respectivamente. Esses resultados evidenciam a maior seletividade e sensibilidade do eletrodo modificado com Nb₂O₅.

Para validar a confiabilidade dos resultados, foram realizados testes de adição e recuperação, em água destilada-deionizada, para os níveis de concentração de 20 μM, 40 μM e 60 μM de H₂O₂ em solução tampão Britton-Robinson (pH 7,0) por voltametria cíclica. Os resultados são apresentados na Tabela 2.

Tabela 2 – Resultados dos testes de adição e recuperação em água destilada-deionizada, em três níveis de concentração para H₂O₂ em tampão Britton-Robinson (pH 7,0) por voltametria cíclica.

ELETRODO	Concentração adicionada (μM)	Concentração Recuperada (μM)	Recuperação (%)
GCE/MWCNT/Nb ₂ O ₅	20	17,75 ±0,01	88,75
	40	39,10 ±0,14	97,75
	60	63,33 ±0,25	105,5
GCE/MWCNT/TiO ₂	20	13,2 ±0,11	66,00
	40	36,02 ±0,25	90,05
	60	59,5 ±0,12	99,16

Fonte: Próprio autor.

Os resultados dos testes de adição e recuperação para o eletrodo GCE/MWCNT/Nb₂O₅ demonstraram uma excelente capacidade de recuperação, com valores variando entre 88,75% e 105,5% para os três níveis de concentração avaliados. Por outro lado, o eletrodo GCE/MWCNT/TiO₂ apresentou valores de recuperação satisfatórios apenas para concentrações acima de 20 μM. Essa limitação está de acordo com seu limite de quantificação elevado. Dessa forma, os

resultados obtidos evidenciam a superioridade do eletrodo GCE/MWCNT/Nb₂O₅ em comparação com o GCE/MWCNT/TiO₂ em termos de capacidade de recuperação do analito testado.

Além disso, os limites de detecção dos sensores produzidos foram comparados com os eletrodos de GCE modificados relatados na literatura para detecção de H₂O₂ através de técnicas voltamétricas, conforme Tabela 3.

Tabela 3 - Comparação dos valores limites de detecção proposto com outros relatados para determinação de H₂O₂ com eletrodos de GCE modificados.

Nanomaterial	Método	LD (μ M)	LQ (μ M)	Referência
MWCNT- POMAF	Amp	0,33	1,01	201
MWCNTs/CoTTBMPPc	CV	0,00533	0,016	202
Co/MWCNT	DPV	1,84	—	203
AuNPs/PSi/Nafion	LSV	14,84		204
AuNPs/PSi/Nafion	SWV	15,16		204
Hb/MoS	CV	6,7		205
Nafion/Ni	DPV	1,8	5,45	206
Ag/MWCNT	DPV	3,3		203
RGO/ZnO	Amp	0,02		207
MoS ₂	CV	1,13	3,82	208
Au@TiO ₂ /MWCNT	DPV	1,4	—	209
PB-TiO ₂ /fCN	CA	0,088	0,29	107
TiO ₂ /MWCNT	Amp	0,4	—	209
Ni(OH) ₂ /ERGO-MWNT	Amp	4,0		210
Ag@TiO ₂	CV	0,83		211
MWCNT/TiO₂	CV	4,0	14	Este trabalho
MWCNT/Nb₂O₅	CV	1,5	5,0	Este trabalho

DPV – voltametria de pulso diferencial; CV – voltametria cíclica; AuNPs; SWV – voltametria de ondas quadradas; DPV – voltametria de pulso diferencial; Amp – amperometria; LSV – voltametria de varredura linear; CA – cronoamperometria; POMAF – funcionalizado com polioxometalato; CoTTBMPPc – tetra 4-(3-tert-butil-4-metoxifenoxi) benzeno cobalto (II) ftalocianina; PSi – silício poroso;

Fonte: Próprio autor.

Os limites de detecção e quantificação para o peróxido de hidrogênio variam

consideravelmente entre os diferentes trabalhos na literatura, devido à influência das condições experimentais, como composição do eletrólito, pH, janela de potencial, tipos de eletrodos e técnicas voltamétricas empregadas.

Os resultados deste estudo mostraram que os eletrodos modificados GCE/MWCNT/Nb₂O₅ e GCE/MWCNT/TiO₂ alcançaram desempenho comparável ou até mesmo superior aos relatados na literatura. Essa descoberta é promissora, pois os eletrodos foram produzidos de maneira mais simples do que em estudos anteriores.

É importante ressaltar que não há relatos até o momento de sensores eletroquímicos baseados em óxidos de nióbio ou modificados com esse material para a determinação de H₂O₂. Portanto, este trabalho representa o primeiro relato bem-sucedido do uso desse material como base para a construção de um sensor de peróxido de hidrogênio.

Além disso, destaca-se que este estudo apresenta a primeira aplicação de um sensor composto por GCE/MWCNT/TiO₂ na determinação de H₂O₂ por meio de voltametria cíclica em meio aquoso.

5.4 Avaliação de eletrodos modificados como sensores eletroquímicos para detectar Paracetamol em água com interferentes através da voltametria de onda quadrada

5.4.1 Estudo dos interferentes

Para a determinação e quantificação do paracetamol foi utilizada a técnica de voltametria de onda quadrada (SWV), pois essa técnica possui uma maior seletividade em matriz com interferentes em comparação com a CV, com um limite de detecção e resolução mais baixos²¹².

Inicialmente, foram investigadas as seletividades dos sensores GCE/MWCNT/TiO₂ e GCE/MWCNT/Nb₂O₅ pela detecção de 25 µM de Paracetamol (ACP) na presença de interferentes, 25 µM de Epinefrina (EPF) e 50 µM de Triptofano (TPF), em solução-tampão Britton-Robinson (B-R) a pH 7,0 na região de potencial de 0 V a 1,0 V. A Figura 31 mostra os voltamogramas (SWV) para os

estudos dos interferentes.

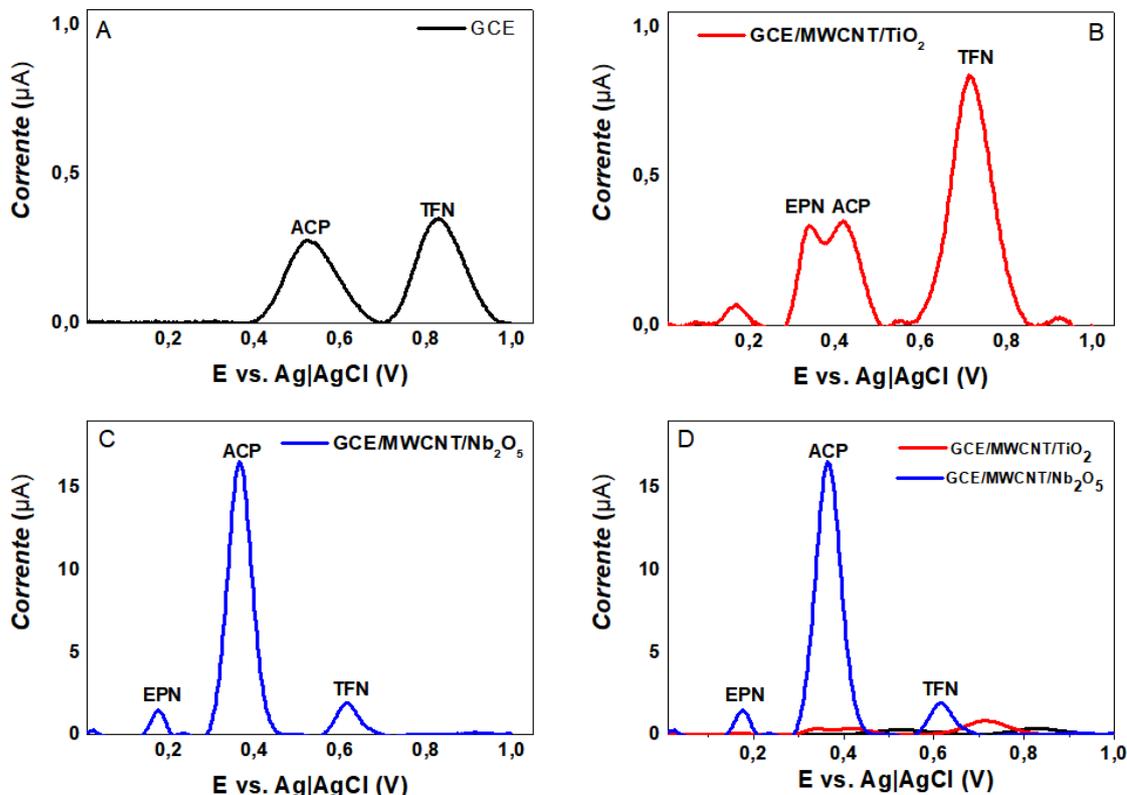


Figura 31 – Voltamogramas de onda quadrada (SWV) para os eletrodos GCE e modificados, em solução-tampão Britton-Robinson (pH 7,0) contendo 25 μM de Epinefrina (EPF) e Paracetamol (ACP), e 50 μM de Triptofano (TFN)

Fonte: Próprio autor.

O eletrodo de carbono vítreo (GCE) mostrado na Figura 31(a) não conseguiu determinar a Epinefrina (0,2 V), sendo capaz apenas de distinguir os picos de oxidação característicos do Paracetamol (0,5 V) e Triptofano (0,8 V). Por outro lado, o eletrodo GCE/MWCNT/TiO₂, representado nas Figuras 31(b) e (d) (em vermelho), detectou apenas o interferente TFN (0,7 V), havendo sobreposição dos sinais analíticos do ACP e EPF. Essa sobreposição pode estar relacionada à baixa afinidade do TiO₂ por compostos orgânicos²¹³⁻²¹⁵, tornando a detecção do paracetamol menos sensível e menos seletiva.

Devido à baixa seletividade apresentada pelo eletrodo GCE/MWCNT/TiO₂ em relação ao nosso analito de interesse, o ACP, sob as condições experimentais utilizadas, optamos por não realizar estudos adicionais com este eletrodo.

Por outro lado, o eletrodo GCE/MWCNT/Nb₂O₅ apresentou resultados notáveis. Os picos de oxidação do ACP (0,4 V) e dos interferentes EPF (0,2 V) e TFN (0,6 V) foram claramente definidos, como pode ser observado nas Figuras 31(c)

e (d) (em azul). A corrente de pico para o paracetamol foi aproximadamente 30 vezes superior em comparação aos demais eletrodos.

Essa superioridade pode ser atribuída à maior afinidade relativa de Nb_2O_5 por compostos orgânicos em comparação com TiO_2 ²¹⁵. Além disso, as nanopartículas de Nb_2O_5 contêm espécies peroxo-metálicas em sua superfície, formadas pela interação dos sítios ácidos de Brønsted (Nb-OH) com H_2O_2 durante o processo de síntese. Essas espécies peroxo-metálicas contribuem para a reatividade química e aumento da capacidade de adsorção do eletrodo modificado²¹⁶, tornando-o mais eficaz na detecção eletroquímica do paracetamol.

5.4.2 Determinação da Curva de Calibração, Limites de Detecção e Quantificação do Paracetamol por SWV com eletrodo GCE/MWCNT/ Nb_2O_5

A relação linear entre a corrente de pico e a concentração de paracetamol foi investigada por meio de uma curva de calibração com padrão externo. Diferentes concentrações de paracetamol foram adicionadas à solução tampão Britton-Robinson de pH 7,0, variando de 0 μM a 80 μM . Os resultados, incluindo os voltamogramas obtidos pela técnica SWV e a curva analítica correspondente, podem ser observados na Figura 32.

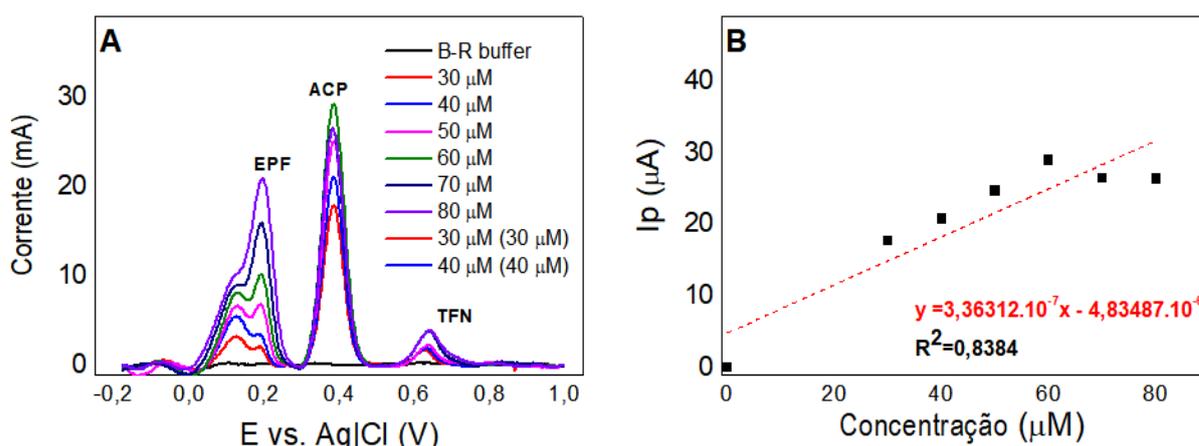


Figura 32 - Voltamogramas de onda quadrada (A) para a oxidação de Paracetamol (0,4 V) em diferentes concentrações na presença dos interferentes Epinefrina (0,2 V) e Triptofano (0,6 V) em solução-tampão B-R (pH 7,0). (B) Curva de calibração utilizando padrão externo.

Fonte: Próprio autor.

Na Figura 32(a), é possível notar um crescimento gradual das correntes de resposta tanto para o ACP quanto para os interferentes, à medida que suas concentrações aumentam. No entanto, a curva analítica apresentada na Figura

32(b) possui coeficiente de correlação linear de 0,8384. Isso indica que a relação entre a corrente de pico e a concentração dos analitos não é perfeitamente linear. Essa baixa linearidade pode ser atribuída à saturação da superfície do eletrodo pelos interferentes presentes na solução.

A saturação da superfície do eletrodo ocorre quando a quantidade de interferentes na solução é suficiente para ocupar os sítios ativos disponíveis no eletrodo, impedindo que o analito se ligue adequadamente e cause um aumento proporcional na corrente medida, resultando em uma diminuição da resposta linear do método.

Considerando a reduzida faixa dinâmica linear obtida pelo método de calibração externo, determinamos a concentração de ACP em meio aquoso na presença de interferentes utilizando a metodologia MEC (do Inglês, *Multi-Energy Calibration*) ou método de calibração multi-energética ²¹⁷. Essa abordagem é uma estratégia que visa superar essa limitação, minimizando os efeitos da matriz e aprimorando a precisão da técnica voltamétrica.

Para o MEC são necessárias por amostra somente duas soluções de calibração. A solução S1 é composta por 50% vv⁻¹ da amostra e 50% vv⁻¹ de uma solução padrão contendo os analitos. A solução S2 possui 50% vv⁻¹ da amostra e 50% vv⁻¹ branco (Tampão).

A figura 33 apresenta os voltamogramas de onda quadrada obtidos a partir das soluções preparadas de acordo com o método de calibração multi-energética (A), juntamente com a curva de calibração correspondente (B).

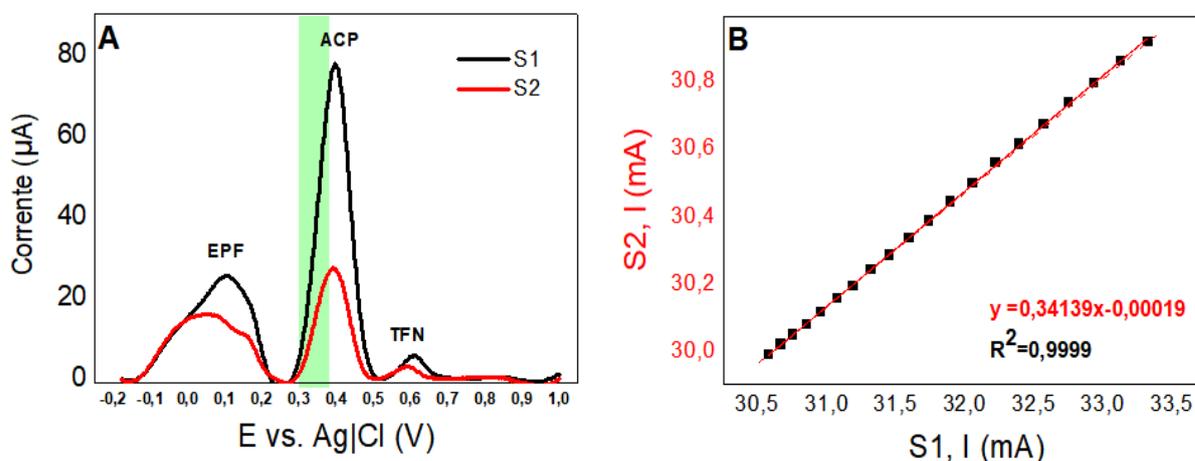


Figura 33 - Voltamograma de onda quadrada obtidos pela calibração MEC com todos os analitos (A) e (B) curva de calibração MEC.

Fonte: Próprio autor.

A curva de calibração foi construída com base na análise dos sinais analíticos de corrente (I) coletados nas laterais dos picos correspondentes ao ACP (S1 e S2) em diferentes potenciais de excitação, que variaram entre 0,3-0,4V. Esses potenciais de excitação estão destacados em verde na Figura 33(a) para cada solução. No gráfico, as intensidades de corrente de S1 são representadas no eixo x, enquanto as intensidades de corrente de S2 são representadas no eixo y.

Como ilustrado na Figura 33(b), a curva de calibração apresentou linearidade excelente, com um coeficiente R^2 de 0,9999. Os limites de detecção (LD) e de quantificação (LQ) foram calculados utilizando a abordagem proposta por Virgílio, Alex, et al.²¹³, resultando em um LD de 0,11 nM e um LQ de 0,49 nM.

Em seguida, experimentos de adição e recuperação foram realizados para validação de processo analítico, Tabela 4. Para isso, foram utilizados dois níveis de concentração da amostra $C_{amostra}$ (50 μ M e 40 μ M) e de padrões $C_{padrão}$ (100 μ M e 80 μ M).

Tabela 4 - Resultados dos testes de adição e recuperação para determinação de paracetamol na presença de triptofano e epinefrina, procedido pelo método de calibração MEC em dois níveis de concentração.

$C_{padrão}$ (μ M)	$C_{amostra}$ (μ M)	Concentração obtida (μ M)	Recuperação (%)	LD (nM)	LQ (nM)
100	50	51,60 \pm 1,83	103,24	0,11	0,49
80	40	41,20 \pm 0,17	103,10		

Fonte: Próprio autor.

Os resultados demonstram um desempenho satisfatório do eletrodo em termos de recuperação, com uma porcentagem média de 103%. Isso indica que o eletrodo proposto é capaz de detectar o paracetamol com precisão, mesmo na presença de interferentes.

Por fim, os limites de detecção e quantificação obtidos foram comparados com outros trabalhos na literatura que usaram técnicas voltamétricas para detecção de paracetamol, e os dados são apresentados na Tabela 5.

Tabela 5 - Comparação dos valores limites de detecção (LD) e quantificação (LQ) Paracetamol com outros eletrodos relacionados.

Nanomaterial	Eletrodo	Método	LD (nM)	LQ (nM)	Referência
NiFe ₂ O ₄	CPE	DPV	80	260	218
Fe ₃ O ₄ NP-MWCNT	GCE	DPV	59	—	219
AgNPs-CB-PEDOT:PSS	GCE	SWV	12		220
Não modificado	DDB	DPV	13,5	—	221
Pd@ α -MnO ₂	Grafeno	DPV	59	—	219
Po-YPX4R-MCPE	GCPE	CV	84	—	222
ERGO-SbNPs	PGE	DPV	57		223
Au@Fe-MOF	GCE	DPV	120	—	224
PMM	CNTPE	DPV	38	12	225
TiO ₂ /PB/AuNPs/CMK-3/Nafion	GCE	CV	210		226
TiO ₂	CPE	CV	5250		227
PVA-Fe ₃ O ₄	CPE	DPV	8000		228
SEP/MWCNTs	PGE	DP-ASV			
PVP/SWCNT	PGE	SWV	380		229
MWCNT-ZnO	PGE	DPV	3,32		230
BF	PGE	DPV	1,95		231
GO	GCE		49		232
N-CeO ₂ /rGO	GCE	DPV	9,8	5,3	232
MIP/MoS ₂ /CNTs	GCE	DPV	3,0		233
SWCNT/Nd ₂ O ₃	CPE	SWV	50		234
MWCNT/Nb₂O₅	GCE	SWV	0,11	0,49	Este trabalho

PGE – Eletrodo de grafite lápis; CPE – eletrodo de pasta de carbono; CNTPE – eletrodo de pasta de nanotubos de carbono; MIP – filme polimérico impresso molecularmente; rGO – grafeno reduzido; DDB – diamante dopado com boro; BF – Formazan; PMM – Laranja de metila; PVA – nanopartículas de álcool polivinílico; Nd₂O₃ – óxido de neodímio (III); DPV – voltametria de pulso diferencial; CV – voltametria cíclica; AuNPs; SWV – voltametria de ondas quadradas; DPV – voltametria de pulso diferencial; DP-ASV – voltametria de decaagem anódica de pulso diferencial.

Fonte: Próprio autor.

O eletrodo modificado com MWCNT/Nb₂O₅ apresentou limites de detecção e quantificação muito menores que os outros sensores voltamétricos relatados até

o momento. Além disso, a concentração deste fármaco encontradas em excipientes e fluidos biológicos variam de 10 a 500 μM ²⁰³, o que permite a sua utilização para análise de amostras reais de interesse clínico e farmacêutico, onde o Paracetamol está presente.

6. CONCLUSÕES E CONSIDERAÇÕES FINAIS

Este trabalho sintetizou de forma bem-sucedida um novo nanocompósito MWCNT/Nb₂O₅ por meio do método hidrotérmico usando precursor OAN (oxalato amoniacal de nióbio). Além disso, o nanocompósito MWCNT/TiO₂ foi preparado ²². A estrutura e morfologia dos materiais foram analisadas por meio de técnicas de caracterização, incluindo XRD, MEV, EDS e TGA.

Ao realizar os estudos morfológicos, observou-se que as nanopartículas de Nb₂O₅ exibiam uma dispersão homogênea, com um tamanho médio de 52 nm e cristalitos de 8,2 nm. O percentual de Nb₂O₅ presente no compósito estimado pela TGA foi de 1,04%. No caso das nanopartículas de TiO₂, constatou-se uma boa dispersão na matriz de MWCNTs, correspondendo a aproximadamente 42,72%. Os picos de difração de raios-X (XRD) indicaram a presença da fase anatase, com cristalitos de 5,5 nm.

Com base nos nanocompósitos sintetizados, foram construídos sensores eletroquímicos através da modificação de eletrodos de carbono vítreo (GCE). Esses sensores foram aplicados na determinação de peróxido de hidrogênio por meio de voltametria cíclica e na detecção de paracetamol presença de interferentes utilizando voltametria de onda quadrada. Os resultados indicaram que o eletrodo GCE/MWCNT/Nb₂O₅ apresentou uma atividade eletrocatalítica superior em comparação ao GCE/MWCNT/TiO₂ durante as caracterizações voltamétricas. Os limites de detecção e quantificação para a determinação de H₂O₂ usando o eletrodo GCE/MWCNT/Nb₂O₅ foram de 1,5 e 5 µM, respectivamente. Por outro lado, o eletrodo GCE/MWCNT/TiO₂ apresentou limites de detecção de 4,0 µM e limites de quantificação de 14,0 µM, valores que estão próximos ou até mesmo superiores aos relatados na literatura.

O eletrodo GCE/MWCNT/Nb₂O₅ também mostrou excelente seletividade na determinação de paracetamol, com limites de detecção de 0,11 nM e limites de quantificação de 0,49 nM. Além disso, foi obtida uma recuperação de 103%. Esses resultados superam os valores encontrados em trabalhos anteriores, destacando a sensibilidade e seletividade do sensor proposto.

Esses resultados promissores abrem caminho para futuras investigações e

aplicações práticas desses nanocompósitos em diversas áreas da ciência e da tecnologia.

6.1 Perspectivas

Além dos resultados alcançados neste trabalho, existem diversas oportunidades para expandir as investigações no futuro. Uma dessas oportunidades consiste em aprofundar a exploração da estrutura química e das interações entre os materiais constituintes dos nanocompósitos, bem como caracterizar seu comportamento elétrico e fotocatalítico, visando aplicações em outros contextos.

Embora o estudo tenha se concentrado principalmente na síntese de materiais e no desempenho eletroquímico dos sensores, é de extrema importância investigar a estabilidade e a reprodutibilidade dos eletrodos modificados. Isso inclui analisar a aplicação de diferentes taxas de varredura para obter informações sobre a cinética das reações eletroquímicas, a fim de obter uma compreensão mais abrangente do comportamento do sensor.

Por fim, uma direção promissora é a aplicação dos nanocompósitos na análise de amostras reais, como águas residuais e fluidos corporais. A detecção e quantificação de paracetamol e H_2O_2 nessas amostras podem fornecer valiosas informações para monitoramento ambiental, industrial e biomédico.

6.2 Publicação e Manuscrito Aceito

De Oliveira, R.H., Gonçalves, D.A., Dos Reis, D.D. (2023). TiO_2 /MWCNT/Nafion Modified Glassy Carbon Electrode as a Sensitive Voltammetric Sensor for the Determination of Hydrogen Peroxide. **Sensors**, Accepted Manuscript, ISSN 1424-8220, 08 May 2023.

De Oliveira, R.H., Gonçalves, D.A., Dos Reis, D.D. Caracterização mineralógica, físico-química e tecnológica da argila de Angélica (Brasil): Adequação para aplicação em produtos de construção. **Cerâmica Industrial**, ISSN 1413-4608, v. 27, n. 1, p. 1-11, 2022

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Xu, J.; He, X.; Xu, K.; Liao, H.; Zhang, C., Synthesis and optimization strategies of nanostructured metal oxides for chemiresistive methanol sensors. *Ceramics International* **2023**, *49* (13), 21113-21132.
2. Betty, C. A.; Choudhury, S.; Shah, A., Nanostructured metal oxide semiconductors and composites for reliable trace gas sensing at room temperature. *Surfaces and Interfaces* **2023**, *36*, 102560.
3. Abdel-Karim, R.; Reda, Y.; Abdel-Fattah, A., Review—Nanostructured Materials-Based Nanosensors. *Journal of The Electrochemical Society* **2020**, *167* (3), 037554.
4. He, X.; Wu, M.; Ao, Z.; Lai, B.; Zhou, Y.; An, T.; Wang, S., Metal-organic frameworks derived C/TiO₂ for visible light photocatalysis: Simple synthesis and contribution of carbon species. *Journal of Hazardous Materials* **2021**, *403*, 124048.
5. Wang, P.; Li, Y.; Liu, Z.; Chen, J.; Wu, Y.; Guo, M.; Na, P., In-situ deposition of Ag₃PO₄ on TiO₂ nanosheets dominated by (001) facets for enhanced photocatalytic activities and recyclability. *Ceramics International* **2017**, *43* (15), 11588-11595.
6. Come, J.; Augustyn, V.; Kim, J. W.; Rozier, P.; Taberna, P.-L.; Gogotsi, P.; Long, J. W.; Dunn, B.; Simon, P., Electrochemical Kinetics of Nanostructured Nb₂O₅ Electrodes. *Journal of The Electrochemical Society* **2014**, *161* (5), A718.
7. Rani, R. A.; Zoolfakar, A. S.; Ou, J. Z.; Field, M. R.; Austin, M.; Kalantar-zadeh, K., Nanoporous Nb₂O₅ hydrogen gas sensor. *Sensors and Actuators B: Chemical* **2013**, *176*, 149-156.
8. Zhao, Y.; Zhou, X.; Ye, L.; Chi Edman Tsang, S., Nanostructured Nb₂O₅ catalysts. *Nano Reviews* **2012**, *3* (1), 17631.
9. Ahammad, A. J. S.; Lee, J.-J.; Rahman, M. A., Electrochemical Sensors Based on Carbon Nanotubes. **2009**, *9* (4), 2289-2319.
10. Yang, K.; Gu, M.; Guo, Y.; Pan, X.; Mu, G., Effects of carbon nanotube functionalization on the mechanical and thermal properties of epoxy composites. *Carbon* **2009**, *47* (7), 1723-1737.
11. Sonkar, P. K.; Ganesan, V., Chapter Eight - Metal oxide-carbon nanotubes nanocomposite-modified electrochemical sensors for toxic chemicals. In *Metal Oxides in Nanocomposite-Based Electrochemical Sensors for Toxic Chemicals*, Pandikumar, A.; Rameshkumar, P., Eds. Elsevier: 2021; pp 235-261.
12. McDonnell, G., The Use of Hydrogen Peroxide for Disinfection and Sterilization Applications. In *PATAI'S Chemistry of Functional Groups*, 2014; pp 1-34.
13. Abdollahi, M.; Hosseini, A., Hydrogen Peroxide. In *Encyclopedia of Toxicology (Third Edition)*, Wexler, P., Ed. Academic Press: Oxford, 2014; pp 967-970.
14. Sies, H.; Jones, D. P. J. N. r. M. c. b., Reactive oxygen species (ROS) as pleiotropic physiological signalling agents. **2020**, *21* (7), 363-383.
15. Rotundo, L.; Pyrsopoulos, N., Liver injury induced by paracetamol and challenges associated with intentional and unintentional use. *World journal of hepatology* **2020**, *12* (4), 125-136.
16. Wu, S.; Zhang, L.; Chen, J. J. A. m.; biotechnology, Paracetamol in the environment and its degradation by microorganisms. **2012**, *96* (4), 875-884.
17. Daniel, D.; Nunes, B.; Pinto, E.; Ferreira, I. M. P. L. V. O.; Correia, A. T., Assessment of Paracetamol Toxic Effects under Varying Seawater pH Conditions on the Marine Polychaete Hediste diversicolor Using Biochemical Endpoints. **2022**, *11* (4), 581.

18. Agarwal, N. J. P. D. R. A. J., Paracetamol-A contaminant of high concern: Existence in environment and adverse effects. **2021**, *4*, 000128.
19. Nunes, B.; Antunes, S. C.; Santos, J.; Martins, L.; Castro, B. B., Toxic potential of paracetamol to freshwater organisms: a headache to environmental regulators? *Ecotoxicology and environmental safety* **2014**, *107*, 178-85.
20. Liu, L.; Lv, H.; Wang, C.; Ao, Z.; Wang, G., Fabrication of the protonated graphitic carbon nitride nanosheets as enhanced electrochemical sensing platforms for hydrogen peroxide and paracetamol detection. *Electrochimica Acta* **2016**, *206*, 259-269.
21. Deng, Z.; Zhao, L.; Zhou, H.; Xu, X.; Zheng, W., Recent advances in electrochemical analysis of hydrogen peroxide towards in vivo detection. *Process Biochemistry* **2022**, *115*, 57-69.
22. Patel, B. R.; Imran, S.; Ye, W.; Weng, H.; Noroozifar, M.; Kerman, K., Simultaneous voltammetric detection of six biomolecules using a nanocomposite of titanium dioxide nanorods with multi-walled carbon nanotubes. *Electrochimica Acta* **2020**, *362*, 137094.
23. Brett, C.; Oliveira-Brett, A. M. J. J. o. S. S. E., Electrochemical sensing in solution—origins, applications and future perspectives. **2011**, *15* (7), 1487-1494.
24. Wang, J., *Analytical electrochemistry*. 3^o ed.; Wiley-VCH: Hoboken, New Jersey, 2006.
25. Britannica, E., Encyclopaedia Britannica Inc. 2015.
26. Skoog, D. A.; West, D. M.; Holler, F. J.; Crouch, S. R. J. C., São Paulo SP., Fundamentos de química analítica, Ed. **2008**.
27. Inc, E. B. Electroanalysis. <https://www.britannica.com/science/chemical-analysis> (accessed 19/01/2022).
28. Elgrishi, N.; Rountree, K. J.; McCarthy, B. D.; Rountree, E. S.; Eisenhart, T. T.; Dempsey, J. L. J. J. o. c. e., A practical beginner's guide to cyclic voltammetry. **2018**, *95* (2), 197-206.
29. Agostinho, S. M.; Villamil, R. F.; Agostinho Neto, A.; Aranha, H. J. Q. N., The supporting electrolyte and its multiple functions on electrode processes. **2004**, *27* (5), 813-817.
30. Harris, D. C., *Análise Química Quantitativa*. 7^a ed.; LTC - Livros Técnicos e Científicos: Rio de Janeiro, 2008.
31. NASCIMENTO, D. Determinação simultânea de Cu, Pb, Cd, Ni, Co e Zn em etanol combustível por voltametria de redissolução adsorptiva e calibração multivariada. Dissertação Universidade Federal da Paraíba, 2013.
32. Ossila.com Cyclic Voltammetry Basics, Setup, and Applications. <https://www.ossila.com/pages/cyclic-voltammetry#cyclic-voltammograms> (accessed 20 de Janeiro de 2022).
33. Savéant, J.-M., *Elements of molecular and biomolecular electrochemistry: an electrochemical approach to electron transfer chemistry*. John Wiley & Sons: 2006.
34. Fry, A. J., *Synthetic organic electrochemistry*. John Wiley & Sons: 1989.
35. Souza, P. Estudos eletroquímicos de complexos de Cu (II) de antibióticos da classe das Fluorquinolonas, 2010, 119 p. Dissertação de Mestrado—Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade ..., 2010.
36. Souza, D. d.; Machado, S. A. S.; Avaca, L. A., Voltametria de onda quadrada. Primeira parte: aspectos teóricos. *Química Nova* **2003**, *26*.
37. Broekaert, J. A. C., Daniel C. Harris: Quantitative chemical analysis, 9th ed. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* **2015**, *407* (30), 8943-8944.
38. HARRIS, D. C. J. R. d. J. L., *Análise química quantitativa*, ed. **2008**.
39. Mirceski, V.; Gulaboski, R.; Lovric, M.; Bogeski, I.; Kappl, R.; Hoth, M. J. E., Square-wave voltammetry: a review on the recent progress. **2013**, *25* (11), 2411-2422.
40. Langhus, D. L., *Analytical Electrochemistry*, (Wang, Joseph). ACS Publications: 2001.
41. BASINC Cyclic Voltammetry - Data Analysis.

https://www.basinc.com/manuals/EC_epsilon/Techniques/CycVolt/cv_analysis (accessed 08/02/2023).

42. Bard, A. J.; Faulkner, L. R.; White, H. S., *Electrochemical methods: fundamentals and applications*. John Wiley & Sons: 2022.
43. Simões, F. R.; Xavier, M. G., 6 - Electrochemical Sensors. In *Nanoscience and its Applications*, Da Róz, A. L.; Ferreira, M.; de Lima Leite, F.; Oliveira, O. N., Eds. William Andrew Publishing: 2017; pp 155-178.
44. Kissinger, P.; Heineman, W. R., *Laboratory Techniques in Electroanalytical Chemistry, revised and expanded*. CRC press: 2018.
45. Faulkner, L. R.; Bard, A. J., *Electrochemical methods: fundamentals and applications*. John Wiley and Sons: 2002.
46. Krishnaveni, P.; Ganesh, V., Electron transfer studies of a conventional redox probe in human sweat and saliva bio-mimicking conditions. *Scientific reports* **2021**, *11* (1), 7663.
47. Tasić, Ž. Z.; Mihajlović, M. B. P.; Radovanović, M. B.; Simonović, A. T.; Medić, D. V.; Antonijević, M. M., Electrochemical determination of L-tryptophan in food samples on graphite electrode prepared from waste batteries. *Scientific reports* **2022**, *12* (1), 5469.
48. Scholz, F., Voltammetric techniques of analysis: the essentials. *ChemTexts* **2015**, *1* (4), 17.
49. Wang, X.; Salari, M.; Jiang, D.-e.; Chapman Varela, J.; Anasori, B.; Wesolowski, D. J.; Dai, S.; Grinstaff, M. W.; Gogotsi, Y., Electrode material–ionic liquid coupling for electrochemical energy storage. *Nature Reviews Materials* **2020**, *5* (11), 787-808.
50. Randviir, E. P., A cross examination of electron transfer rate constants for carbon screen-printed electrodes using Electrochemical Impedance Spectroscopy and cyclic voltammetry. *Electrochimica Acta* **2018**, *286*, 179-186.
51. Silah, H.; Erkmén, C.; Demir, E.; Uslu, B., Modified indium tin oxide electrodes: Electrochemical applications in pharmaceutical, biological, environmental and food analysis. *TrAC Trends in Analytical Chemistry* **2021**, *141*, 116289.
52. Meenakshi, S.; Rama, R.; Pandian, K.; Gopinath, S. C. B., Modified electrodes for electrochemical determination of metronidazole in drug formulations and biological samples: An overview. *Microchemical Journal* **2021**, *165*, 106151.
53. Souza, M. d. F. B. J. Q. n., Eletrodos quimicamente modificados aplicados à eletroanálise: uma breve abordagem. **1997**, *20*, 191-195.
54. Galli, A.; De Souza, D.; Garbellini, G. S.; Coutinho, C. F.; Mazo, L. H.; Avaca, L. A.; Machado, S. A. J. Q. N., Utilização de técnicas eletroanalíticas na determinação de pesticidas em alimentos. **2006**, *29* (1), 105-112.
55. Uslu, B.; Ozkan, S. A. J. C. c.; screening, h. t., Solid electrodes in electroanalytical chemistry: present applications and prospects for high throughput screening of drug compounds. **2007**, *10* (7), 495-513.
56. Roduner, E. J. C. S. R., Size matters: why nanomaterials are different. **2006**, *35* (7), 583-592.
57. Sanità, G.; Carrese, B.; Lamberti, A. J. F. i. m. b., Nanoparticle surface functionalization: how to improve biocompatibility and cellular internalization. **2020**, *7*, 587012.
58. Frew, J. E.; Hill, H. A. O. J. A. c., Electrochemical biosensors. **1987**, *59* (15), 933A-944A.
59. Nagarajan, V.; Chiome, T. J.; Sudan, S., Surface Modification of Metallic Nanoparticles. In *Surface Modification of Nanoparticles for Targeted Drug Delivery*, Pathak, Y. V., Ed. Springer International Publishing: Cham, 2019; pp 237-244.
60. Kango, S.; Kalia, S.; Celli, A.; Njuguna, J.; Habibi, Y.; Kumar, R. J. P. i. P. S., Surface modification of inorganic nanoparticles for development of organic–inorganic

- nanocomposites—A review. **2013**, 38 (8), 1232-1261.
61. Mallakpour, S.; Madani, M. J. P. i. O. C., A review of current coupling agents for modification of metal oxide nanoparticles. **2015**, 86, 194-207.
 62. Yoha, K. S.; Priyadarshini, S. R.; Moses, J. A.; Anandharamakrishnan, C., Surface Modification of Bio-polymeric Nanoparticles and Its Applications. In *Green Nanomaterials: Processing, Properties, and Applications*, Ahmed, S.; Ali, W., Eds. Springer Singapore: Singapore, 2020; pp 261-282.
 63. Serp, P., 7.13 - Carbon. In *Comprehensive Inorganic Chemistry II (Second Edition)*, Reedijk, J.; Poepelmeier, K., Eds. Elsevier: Amsterdam, 2013; pp 323-369.
 64. Smyth, M. R.; Vos, J. G., *Analytical voltammetry*. Elsevier Science: 1992; Vol. 27.
 65. Uslu, B.; Ozkan, S. A. J. A. L., Electroanalytical application of carbon based electrodes to the pharmaceuticals. **2007**, 40 (5), 817-853.
 66. Schläpfer, P.; Mindt, W.; Racine, P. J. C. C. A., Electrochemical measurement of glucose using various electron acceptors. **1974**, 57 (3), 283-289.
 67. Yi, Y.; Weinberg, G.; Prenzel, M.; Greiner, M.; Heumann, S.; Becker, S.; Schlögl, R., Electrochemical corrosion of a glassy carbon electrode. *Catalysis Today* **2017**, 295, 32-40.
 68. Harris, P. J. F., New Perspectives on the Structure of Graphitic Carbons. *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences* **2005**, 30 (4), 235-253.
 69. Kassa, A.; Amare, M. J. C. C., Electrochemical determination of paracetamol, rutin and sulfonamide in pharmaceutical formulations by using glassy carbon electrode—A Review. **2019**, 5 (1), 1681607.
 70. Xia, Y.; Wang, K.; Shi, Y.; Gui, X.; Lv, C.; Tao, H. J. F., Reduced graphene oxide cross-linked L-cysteine modified glassy carbon electrode for detection of environmental pollutant of hydroquinone. **2021**, 25, 100214.
 71. Lakhera, P.; Chaudhary, V.; Jha, A.; Singh, R.; Kush, P.; Kumar, P., Recent developments and fabrication of the different electrochemical biosensors based on modified screen printed and glassy carbon electrodes for the early diagnosis of diverse breast cancer biomarkers. *Materials Today Chemistry* **2022**, 26, 101129.
 72. Rana, A.; Baig, N.; Saleh, T. A., Electrochemically pretreated carbon electrodes and their electroanalytical applications – A review. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **2019**, 833, 313-332.
 73. Varshney, K. J. I. j. o. e. r.; science, g., Carbon nanotubes: a review on synthesis, properties and applications. **2014**, 2 (4), 660-677.
 74. De Volder, M. F.; Tawfick, S. H.; Baughman, R. H.; Hart, A. J. J. s., Carbon nanotubes: present and future commercial applications. **2013**, 339 (6119), 535-539.
 75. Maruyama, T., Carbon nanotubes. In *Handbook of Carbon-Based Nanomaterials*, Elsevier: 2021; pp 299-319.
 76. Berger, C.; Poncharal, P.; Yi, Y.; de Heer, W. J. J. o. n.; nanotechnology, Ballistic conduction in multiwalled carbon nanotubes. **2003**, 3 (1-2), 171-177.
 77. Pop, E.; Mann, D.; Wang, Q.; Goodson, K.; Dai, H., Thermal Conductance of an Individual Single-Wall Carbon Nanotube above Room Temperature. *Nano Letters* **2006**, 6 (1), 96-100.
 78. Treacy, M. J.; Ebbesen, T. W.; Gibson, J. M. J. n., Exceptionally high Young's modulus observed for individual carbon nanotubes. **1996**, 381 (6584), 678-680.
 79. Taei, M.; Abedi, F., New modified multiwalled carbon nanotubes paste electrode for electrocatalytic oxidation and determination of warfarin in biological and pharmaceutical samples. *Chinese Journal of Catalysis* **2016**, 37 (3), 436-445.
 80. Britto, P. J.; Santhanam, K. S. V.; Ajayan, P. M., Carbon nanotube electrode for oxidation of dopamine. *Bioelectrochemistry and Bioenergetics* **1996**, 41 (1), 121-125.
 81. Raj, M. A.; John, S. A., Simultaneous determination of uric acid, xanthine,

hypoxanthine and caffeine in human blood serum and urine samples using electrochemically reduced graphene oxide modified electrode. *Analytica Chimica Acta* **2013**, *771*, 14-20.

82. Li, S.; Noroozifar, M.; Kerman, K., Nanocomposite of ferricyanide-doped chitosan with multi-walled carbon nanotubes for simultaneous sensory detection of redox-active biomolecules. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **2019**, *849*, 113376.

83. Wang, J.; Hocevar, S. B.; Ogorevc, B., Carbon nanotube-modified glassy carbon electrode for adsorptive stripping voltammetric detection of ultratrace levels of 2,4,6-trinitrotoluene. *Electrochemistry Communications* **2004**, *6* (2), 176-179.

84. You, J.-M.; Jeong, Y. N.; Ahmed, M. S.; Kim, S. K.; Choi, H. C.; Jeon, S. J. B.; Bioelectronics, Reductive determination of hydrogen peroxide with MWCNTs-Pd nanoparticles on a modified glassy carbon electrode. **2011**, *26* (5), 2287-2291.

85. Tavakkoli, H. A., Morteza Ghorbankhani, Gholam Abbas Absalan, Ghodrattollah, Electrochemical sensing of hydrogen peroxide using a glassy carbon electrode modified with multiwalled carbon nanotubes and zein nanoparticle composites: application to HepG2 cancer cell detection. *Microchimica Acta* **2020**, *187* (2), 1-12.

86. You, J.-M.; Jeon, S., Electrocatalytic oxidation of NADH on a glassy carbon electrode modified with MWCNT-Pd nanoparticles and poly 3,4-ethylenedioxy pyrrole. *Electrochimica Acta* **2011**, *56* (27), 10077-10082.

87. Zare, H. R.; Nasirizadeh, N. J. E. a., Hematoxylin multi-wall carbon nanotubes modified glassy carbon electrode for electrocatalytic oxidation of hydrazine. **2007**, *52* (12), 4153-4160.

88. Kim, S. K.; Jeong, Y. N.; Ahmed, M. S.; You, J.-M.; Choi, H. C.; Jeon, S. J. S.; Chemical, A. B., Electrocatalytic determination of hydrazine by a glassy carbon electrode modified with PEDOP/MWCNTs-Pd nanoparticles. **2011**, *153* (1), 246-251.

89. Lawrence, N. S.; Deo, R. P.; Wang, J. J. E. A. I. J. D. t. F.; Electroanalysis, P. A. o., Comparison of the electrochemical reactivity of electrodes modified with carbon nanotubes from different sources. **2005**, *17* (1), 65-72.

90. Murugan, E.; Kumar, K., Fabrication of SnS/TiO₂@GO Composite Coated Glassy Carbon Electrode for Concomitant Determination of Paracetamol, Tryptophan, and Caffeine in Pharmaceutical Formulations. *Anal Chem* **2019**, *91* (9), 5667-5676.

91. Chavali, M. S.; Nikolova, M. P., Metal oxide nanoparticles and their applications in nanotechnology. *SN Applied Sciences* **2019**, *1* (6), 607.

92. Abu-Dief, A. M. J. J. o. N.; Nanomaterials, Development of metal oxide nanoparticles as semiconductors. **2020**, *1* (1), 5-10.

93. Bansal, V.; Poddar, P.; Ahmad, A.; Sastry, M., Room-Temperature Biosynthesis of Ferroelectric Barium Titanate Nanoparticles. *Journal of the American Chemical Society* **2006**, *128* (36), 11958-11963.

94. Liu, W.-T., Nanoparticles and their biological and environmental applications. *Journal of Bioscience and Bioengineering* **2006**, *102* (1), 1-7.

95. Hahn, Y.-B.; Ahmad, R.; Tripathy, N., Chemical and biological sensors based on metal oxide nanostructures. *Chemical Communications* **2012**, *48* (84), 10369-10385.

96. Bai, J.; Zhou, B., Titanium Dioxide Nanomaterials for Sensor Applications. *Chemical Reviews* **2014**, *114* (19), 10131-10176.

97. Linsebigler, A. L.; Lu, G.; Yates, J. T., Photocatalysis on TiO₂ Surfaces: Principles, Mechanisms, and Selected Results. *Chemical Reviews* **1995**, *95* (3), 735-758.

98. Zhu, T.; Gao, S.-P. J. T. J. o. P. C. C., The stability, electronic structure, and optical property of TiO₂ polymorphs. **2014**, *118* (21), 11385-11396.

99. Byrne, C.; Fagan, R.; Hinder, S.; McCormack, D. E.; Pillai, S. C. J. R. a., New approach of modifying the anatase to rutile transition temperature in TiO₂ photocatalysts. **2016**, *6* (97), 95232-95238.

100. Goyal, R. N.; Kaur, D.; Pandey, A. K. J. T. O. C.; Journal, B. M., Voltammetric sensor

based on nano TiO₂ powder modified glassy carbon electrode for determination of dopamine. **2010**, *3* (1).

101. Peiris, S.; de Silva, H. B.; Ranasinghe, K. N.; Bandara, S. V.; Perera, I. R. J. J. o. t. C. C. S., Recent development and future prospects of TiO₂ photocatalysis. **2021**, *68* (5), 738-769.

102. Mujtahid, F.; Gareso, P. L.; Arminah, B.; Tahir, D. J. I. J. o. E. R., Review effect of various types of dyes and structures in supporting performance of dye-sensitized solar cell TiO₂-based nanocomposites. **2022**, *46* (2), 726-742.

103. Chen, D.; Cheng, Y.; Zhou, N.; Chen, P.; Wang, Y.; Li, K.; Huo, S.; Cheng, P.; Peng, P.; Zhang, R. J. J. o. C. P., Photocatalytic degradation of organic pollutants using TiO₂-based photocatalysts: A review. **2020**, *268*, 121725.

104. Hu, Y.; Tsai, H.-L.; Huang, C.-L. J. M. S.; A, E., Phase transformation of precipitated TiO₂ nanoparticles. **2003**, *344* (1-2), 209-214.

105. Bai, J.; Zhou, B., Titanium dioxide nanomaterials for sensor applications. *J Chemical reviews* **2014**, *114* (19), 10131-10176.

106. Fan, Y.; Liu, J.-H.; Lu, H.-T.; Zhang, Q., Electrochemical behavior and voltammetric determination of paracetamol on Nafion/TiO₂-graphene modified glassy carbon electrode. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces* **2011**, *85* (2), 289-292.

107. Guerrero, L. A.; Fernández, L.; González, G.; Montero-Jiménez, M.; Uribe, R.; Díaz Barrios, A.; Espinoza-Montero, P. J., Peroxide Electrochemical Sensor and Biosensor Based on Nanocomposite of TiO₂ Nanoparticle/Multi-Walled Carbon Nanotube Modified Glassy Carbon Electrode. **2020**, *10* (1), 64.

108. Murugan, E.; Kumar, K. J. A. c., Fabrication of SnS/TiO₂@ GO composite coated glassy carbon electrode for concomitant determination of paracetamol, tryptophan, and caffeine in pharmaceutical formulations. **2019**, *91* (9), 5667-5676.

109. do Prado, N. T.; Oliveira, L. C. A., Nanostructured niobium oxide synthesized by a new route using hydrothermal treatment: High efficiency in oxidation reactions. *Applied Catalysis B: Environmental* **2017**, *205*, 481-488.

110. Nowak, I.; Ziolek, M., Niobium Compounds: Preparation, Characterization, and Application in Heterogeneous Catalysis. *Chemical Reviews* **1999**, *99* (12), 3603-3624.

111. Weibin, Z.; Weidong, W.; Xueming, W.; Xinlu, C.; Dawei, Y.; Changle, S.; Liping, P.; Yuying, W.; Li, B. J. S.; analysis, i., The investigation of NbO₂ and Nb₂O₅ electronic structure by XPS, UPS and first principles methods. **2013**, *45* (8), 1206-1210.

112. Viet, A. L.; Reddy, M.; Jose, R.; Chowdari, B.; Ramakrishna, S. J. T. J. o. P. C. C., Nanostructured Nb₂O₅ polymorphs by electrospinning for rechargeable lithium batteries. **2010**, *114* (1), 664-671.

113. Ko, E. I.; Weissman, J. G., Structures of niobium pentoxide and their implications on chemical behavior. *Catalysis Today* **1990**, *8* (1), 27-36.

114. Lopes, O. F.; Mendonça, V. R. d.; Silva, F. B.; Paris, E. C.; Ribeiro, C. J. Q. N., Óxidos de nióbio: uma visão sobre a síntese do Nb₂O₅ e sua aplicação em fotocatalise heterogênea. **2015**, *38*, 106-117.

115. Soares, M. R. N.; Leite, S.; Nico, C.; Peres, M.; Fernandes, A. J. S.; Graça, M. P. F.; Matos, M.; Monteiro, R.; Monteiro, T.; Costa, F. M., Effect of processing method on physical properties of Nb₂O₅. *Journal of the European Ceramic Society* **2011**, *31* (4), 501-506.

116. Raba, A. M.; Bautista-Ruíz, J.; Joya, M. R. J. M. R., Synthesis and structural properties of niobium pentoxide powders: a comparative study of the growth process. **2016**, *19*, 1381-1387.

117. Lee, S.-H.; Kim, J.; Kim, S.-J.; Kim, S.; Park, G.-S. J. P. r. l., Hidden structural order in orthorhombic Ta₂O₅. **2013**, *110* (23), 235502.

118. Boschker, J. E.; Markurt, T.; Albrecht, M.; Schwarzkopf, J. J. N., Heteroepitaxial growth of T-Nb₂O₅ on SrTiO₃. **2018**, *8* (11), 895.

119. Park, S.; Park, S.; Lee, S.; Kim, H. W.; Lee, C., Hydrogen sensing properties of multiple networked Nb₂O₅/ZnO core-shell nanorod sensors. *Sensors and Actuators B: Chemical* **2014**, *202*, 840-845.
120. Arenas, L. T.; Villis, P. C. M.; Arguello, J.; Landers, R.; Benvenuti, E. V.; Gushikem, Y., Niobium oxide dispersed on a carbon-ceramic matrix, SiO₂/C/Nb₂O₅, used as an electrochemical ascorbic acid sensor. *Talanta* **2010**, *83* (1), 241-248.
121. Xu, X.; Tian, B.; Zhang, S.; Kong, J.; Zhao, D.; Liu, B. J. A. c. a., Electrochemistry and biosensing reactivity of heme proteins adsorbed on the structure-tailored mesoporous Nb₂O₅ matrix. **2004**, *519* (1), 31-38.
122. Pessôa, C. A.; Gushikem, Y.; Kubota, L. T. J. E. a., Ferrocenecarboxylic acid adsorbed on Nb₂O₅ film grafted on a SiO₂ surface: NADH oxidation study. **2001**, *46* (16), 2499-2505.
123. Yang, M.; Zhao, X.; Zheng, S.; Liu, X.; Jin, B.; Li, H.; Gan, Y., A new electrochemical platform for ultrasensitive detection of atrazine based on modified self-ordered Nb₂O₅ nanotube arrays. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **2017**, *791*, 17-22.
124. Mirzaei, A.; Sun, G.-J.; Lee, J. K.; Lee, C.; Choi, S.; Kim, H. W., Hydrogen sensing properties and mechanism of NiO-Nb₂O₅ composite nanoparticle-based electrical gas sensors. *Ceramics International* **2017**, *43* (6), 5247-5254.
125. Chu, L.; Liu, W.; Yu, A.; Qin, Z.; Hu, R.; Shu, H.; Luo, Q.-P.; Min, Y.; Yang, J.; Li, X. a., Effect of TiO₂ modification on urchin-like orthorhombic Nb₂O₅ nanospheres as photoelectrodes in dye-sensitized solar cells. *Solar Energy* **2017**, *153*, 584-589.
126. Varghese, B.; Haur, S. C.; Lim, C.-T., Nb₂O₅ Nanowires as Efficient Electron Field Emitters. *The Journal of Physical Chemistry C* **2008**, *112* (27), 10008-10012.
127. Wen, H.; Liu, Z.; Wang, J.; Yang, Q.; Li, Y.; Yu, J., Facile synthesis of Nb₂O₅ nanorod array films and their electrochemical properties. *Applied Surface Science* **2011**, *257* (23), 10084-10088.
128. Wang, Z.; Hu, Y.; Wang, W.; Zhang, X.; Wang, B.; Tian, H.; Wang, Y.; Guan, J.; Gu, H., Fast and highly-sensitive hydrogen sensing of Nb₂O₅ nanowires at room temperature. *International Journal of Hydrogen Energy* **2012**, *37* (5), 4526-4532.
129. Cvelbar, U.; Mozetič, M., Behaviour of oxygen atoms near the surface of nanostructured Nb₂O₅. *Journal of Physics D: Applied Physics* **2007**, *40* (8), 2300.
130. Yan, C.; Xue, D. J. A. M., Formation of Nb₂O₅ nanotube arrays through phase transformation. **2008**, *20* (5), 1055-1058.
131. Wu, T.-T.; Zhu, L.-Y.; Wu, X.-Y.; Miao, X.-Y.; Mao, L.-W.; Jin, X.-H.; Lu, H.-L., Hierarchical Nb₂O₅@ZnO hetero-branched nanorods for enhanced H₂S gas sensing. *Sensors and Actuators B: Chemical* **2023**, *374*, 132806.
132. Zou, Y.; He, J.; Hu, Y.; Huang, R.; Wang, Z.; Gu, Q., Room-temperature hydrogen sensing performance of Nb₂O₅ nanorod arrays. *RSC Advances* **2018**, *8* (30), 16897-16901.
133. Durai, L.; Badhulika, S. J. I. S. J., One-Pot Synthesis of rGO Supported Nb₂O₅ Nanospheres for Ultra-Selective Sensing of Bisphenol a and Hydrazine in Water Samples. **2020**, *21* (4), 4152-4159.
134. Mattos, I. L. d.; Shiraishi, K. A.; Braz, A. D.; Fernandes, J. R., Peróxido de hidrogênio: importância e determinação. *J Química nova* **2003**, *26*, 373-380.
135. Geiszt, M.; Leto, T. L., The Nox family of NAD (P) H oxidases: host defense and beyond. *J Journal of Biological Chemistry* **2004**, *279* (50), 51715-51718.
136. Giorgio, M.; Trinei, M.; Migliaccio, E.; Pelicci, P. G., Hydrogen peroxide: a metabolic by-product or a common mediator of ageing signals? *J Nature reviews Molecular cell biology* **2007**, *8* (9), 722-728.
137. Martinez-Calatayu, J., *Flow injection analysis of pharmaceuticals: automation in the laboratory*. CRC Press: 1996.
138. Sarmiento-Salinas, F. L.; Perez-Gonzalez, A.; Acosta-Casique, A.; Ix-Ballote, A.;

- Diaz, A.; Treviño, S.; Rosas-Murrieta, N. H.; Millán-Perez-Peña, L.; Maycotte, P., Reactive oxygen species: Role in carcinogenesis, cancer cell signaling and tumor progression. *Life Sciences* **2021**, *284*, 119942.
139. Dhara, K.; Mahapatra, D. R., Recent advances in electrochemical nonenzymatic hydrogen peroxide sensors based on nanomaterials: a review. *J Journal of Materials Science* **2019**, *54* (19), 12319-12357.
140. Portorreal-Bottier, A.; Gutiérrez-Tarriño, S.; Calvente, J. J.; Andreu, R.; Roldán, E.; Oña-Burgos, P.; Olloqui-Sariego, J. L., Enzyme-like activity of cobalt-MOF nanosheets for hydrogen peroxide electrochemical sensing. *Sensors and Actuators B: Chemical* **2022**, *368*, 132129.
141. Pang, P.; Yang, Z.; Xiao, S.; Xie, J.; Zhang, Y.; Gao, Y., Nonenzymatic amperometric determination of hydrogen peroxide by graphene and gold nanorods nanocomposite modified electrode. *J Journal of Electroanalytical Chemistry* **2014**, *727*, 27-33.
142. Bosch, M. E.; Sánchez, A. J. R.; Rojas, F. S.; Ojeda, C. B., Determination of paracetamol: Historical evolution. *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis* **2006**, *42* (3), 291-321.
143. Toklu, H. Z.; Şehirli, A. Ö.; Velioglu-Öğünç, A.; Çetinel, Ş.; Şener, G. J. E. j. o. p., Acetaminophen-induced toxicity is prevented by β -d-glucan treatment in mice. **2006**, *543* (1-3), 133-140.
144. Fatta-Kassinos, D.; Meric, S.; Nikolaou, A. J. A.; chemistry, b., Pharmaceutical residues in environmental waters and wastewater: current state of knowledge and future research. **2011**, *399* (1), 251-275.
145. Avinash, B.; Ravikumar, C. R.; Kumar, M. R. A.; Nagaswarupa, H. P.; Santosh, M. S.; Bhatt, A. S.; Kuznetsov, D., Nano CuO: Electrochemical sensor for the determination of paracetamol and d-glucose. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **2019**, *134*, 193-200.
146. Kang, X.; Wang, J.; Wu, H.; Liu, J.; Aksay, I. A.; Lin, Y., A graphene-based electrochemical sensor for sensitive detection of paracetamol. *Talanta* **2010**, *81* (3), 754-759.
147. Ahmed, J.; Faisal, M.; Alsareii, S. A.; Jalalah, M.; Alsaiari, M.; Harraz, F. A., Mn₂O₃ nanoparticle-porous silicon nanocomposite based amperometric sensor for sensitive detection and quantification of Acetaminophen in real samples. *Ceramics International* **2023**, *49* (1), 933-943.
148. Ferreira-Neto, E. P.; Ullah, S.; Simões, M. B.; Perissinotto, A. P.; de Vicente, F. S.; Noeske, P.-L. M.; Ribeiro, S. J. L.; Rodrigues-Filho, U. P., Solvent-controlled deposition of titania on silica spheres for the preparation of SiO₂@TiO₂ core@shell nanoparticles with enhanced photocatalytic activity. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **2019**, *570*, 293-305.
149. Nogueira, A. E.; Longo, E.; Leite, E. R.; Camargo, E. R., Synthesis and photocatalytic properties of bismuth titanate with different structures via oxidant peroxo method (OPM). *Journal of Colloid and Interface Science* **2014**, *415*, 89-94.
150. Narendar, Y.; Messing, G. L. J. C. o. m., Synthesis, decomposition and crystallization characteristics of peroxo– citrato– niobium: an aqueous niobium precursor. **1997**, *9* (2), 580-587.
151. Camargo, E. R.; Kakihana, M., Peroxide-Based Route Free from Halides for the Synthesis of Lead Titanate Powder. *Chemistry of Materials* **2001**, *13* (4), 1181-1184.
152. Kourkoumelis, N., PowDLL, a reusable .NET component for interconverting powder diffraction data: Recent developments. *J Powder Diffr* **2013**, *28*, 137-148.
153. Yang, S.; Yang, R.; Li, G.; Qu, L.; Li, J.; Yu, L., Nafion/multi-wall carbon nanotubes composite film coated glassy carbon electrode for sensitive determination of caffeine. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **2010**, *639* (1), 77-82.
154. Gonçalves, D. A.; Carmo, J. S.; Zanon, L. T. S.; Marangoni, B. S.; Cena, C.; Camara,

- G. A.; Donati, G. L.; Trindade, M. A. J. T., Simultaneous quantification of seven multi-class organic molecules by single-shot dilution differential pulse voltammetric calibration. **2022**, 237, 122975.
155. Rosa, T. M.; Roveda, A. C.; da Silva Godinho, W. P.; Martins, C. A.; Oliveira, P. R.; Trindade, M. A. G. J. T., Electrochemical cell designed for in situ integrate microextraction and electroanalysis: Trace-level determination of norfloxacin in aqueous samples. **2019**, 196, 39-46.
156. Peng, T.; Zhao, D.; Dai, K.; Shi, W.; Hirao, K., Synthesis of Titanium Dioxide Nanoparticles with Mesoporous Anatase Wall and High Photocatalytic Activity. *The Journal of Physical Chemistry B* **2005**, 109 (11), 4947-4952.
157. Klung, H.; Alexander, L., X-ray diffraction procedures. *J John Wiley Sons, New York* **1962**, 1, 974.
158. Serp, P.; Corrias, M.; Kalck, P., Carbon nanotubes and nanofibers in catalysis. *J Applied Catalysis A: General* **2003**, 253 (2), 337-358.
159. Datsyuk, V.; Kalyva, M.; Papagelis, K.; Parthenios, J.; Tasis, D.; Siokou, A.; Kallitsis, I.; Galiotis, C., Chemical oxidation of multiwalled carbon nanotubes. *Carbon* **2008**, 46 (6), 833-840.
160. de Souza, T. E., Catalisadores de nióbio com propriedades anfifílica empregados no estudo de transformação de biomassa. **2017**.
161. Su, T.; Zhai, Y.; Jiang, H.; Gong, H. J. J. o. t. a.; calorimetry, Studies on the thermal decomposition kinetics and mechanism of ammonium niobium oxalate. **2009**, 98 (2), 449-455.
162. Kitano, T.; Shishido, T.; Teramura, K.; Tanaka, T. J. T. J. o. P. C. C., Brønsted acid property of alumina-supported niobium oxide calcined at high temperatures: characterization by acid-catalyzed reactions and spectroscopic methods. **2012**, 116 (21), 11615-11625.
163. Wen, Y.; Liu, C.; Huang, R.; Zhang, H.; Li, X.; García de Arquer, F. P.; Liu, Z.; Li, Y.; Zhang, B., Introducing Brønsted acid sites to accelerate the bridging-oxygen-assisted deprotonation in acidic water oxidation. *Nature Communications* **2022**, 13 (1), 4871.
164. Yang, Q.; Xu, W.; Gong, S.; Zheng, G.; Tian, Z.; Wen, Y.; Peng, L.; Zhang, L.; Lu, Z.; Chen, L., Atomically dispersed Lewis acid sites boost 2-electron oxygen reduction activity of carbon-based catalysts. *Nature Communications* **2020**, 11 (1), 5478.
165. Toebes, M. L.; van Heeswijk, J. M. P.; Bitter, J. H.; Jos van Dillen, A.; de Jong, K. P., The influence of oxidation on the texture and the number of oxygen-containing surface groups of carbon nanofibers. *Carbon* **2004**, 42 (2), 307-315.
166. Ajayan, P. M.; Ebbesen, T. W.; Ichihashi, T.; Iijima, S.; Tanigaki, K.; Hiura, H., Opening carbon nanotubes with oxygen and implications for filling. *Nature* **1993**, 362 (6420), 522-525.
167. Zhang, X.; Zhang, F.; Song, Z.; Lin, L.; Zhao, X.; Sun, J.; Mao, Y.; Wang, W., Review of chemical looping process for carbonaceous feedstock Conversion: Rational design of oxygen carriers. *Fuel* **2022**, 325, 124964.
168. Mallakpour, S.; Khadem, E. J. C. E. J., Carbon nanotube–metal oxide nanocomposites: Fabrication, properties and applications. **2016**, 302, 344-367.
169. de Magalhães Gomes, G. H., Unraveling the anomalous nature of the niobium pentoxide. **2021**.
170. Santos, K. M. A.; Albuquerque, E. M.; Coelho, T. L.; Fraga, M. A., Continuous aqueous-phase cascade conversion of trioses to lactic acid over Nb₂O₅ catalysts. *Biomass Conversion and Biorefinery* **2021**.
171. Benck, J. D.; Pinaud, B. A.; Gorlin, Y.; Jaramillo, T. F., Substrate selection for fundamental studies of electrocatalysts and photoelectrodes: inert potential windows in acidic, neutral, and basic electrolyte. *J PloS one* **2014**, 9 (10), e107942.
172. Fayemi, O.; Adekunle, A.; Ebenso, E., Biosensors & Bioelectronics Metal Oxide

- Nanoparticles/Multi-Walled Carbon Nanotube Nanocomposite Modified Electrode for the Detection of Dopamine: Comparative Electrochemical Study. *J J. Biosens. Bioelectron* **2015**, *6*, 1-14.
173. Poornajar, M.; Nguyen, N. T.; Ahn, H.-J.; Büchler, M.; Liu, N.; Kment, S.; Zboril, R.; Yoo, J. E.; Schmuki, P., Fe₂O₃ blocking layer produced by cyclic voltammetry leads to improved photoelectrochemical performance of hematite nanorods. *J Surfaces* **2019**, *2* (1), 131-144.
174. Hassaninejad-Darzi, S. K.; Shajie, F., A sensitive voltammetric determination of Anti-Parkinson drug pramipexole using titanium dioxide nanoparticles modified carbon paste electrode. *J Journal of the Brazilian Chemical Society* **2017**, *28*, 529-539.
175. Marken, F.; Bhambra, A. S.; Kim, D.-H.; Mortimer, R. J.; Stott, S. J., Electrochemical reactivity of TiO₂ nanoparticles adsorbed onto boron-doped diamond surfaces. *Electrochemistry Communications* **2004**, *6* (11), 1153-1158.
176. Yu, H.; Ma, J.; Zhang, Y.; Zhang, X.; Shi, W., Cyclic voltammetry studies of TiO₂ nanotube arrays electrode: Conductivity and reactivity in the presence of H⁺ and aqueous redox systems. *J Electrochimica acta* **2011**, *56* (18), 6498-6502.
177. Silva-Galindo, G.; Zapata-Torres, M., Synthesis and Characterization of TiO₂ Thick Films for Glucose Sensing. *J Biosensors* **2022**, *12* (11), 973.
178. Li, R.; Zhu, X.; Fu, Q.; Liang, G.; Chen, Y.; Luo, L.; Dong, M.; Shao, Q.; Lin, C.; Wei, R. J. C. C., Nanosheet-based Nb₂O₅ hierarchical microspheres for enhanced lithium storage. **2019**, *55* (17), 2493-2496.
179. Pourbaix, M., *Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions*. National Association of Corrosion Engineers: 1974.
180. Dronskowski, R.; Kikkawa, S.; Stein, A., *Handbook of Solid State Chemistry, 6 Volume Set*. John Wiley & Sons: 2017.
181. Idrees, F.; Hou, J.; Cao, C.; Butt, F. K.; Shakir, I.; Tahir, M.; Idrees, F., Template-free synthesis of highly ordered 3D-hollow hierarchical Nb₂O₅ superstructures as an asymmetric supercapacitor by using inorganic electrolyte. *Electrochimica Acta* **2016**, *216*, 332-338.
182. Deng, Q.; Yao, L., Advanced Nb₂O₅ Anode towards Fast Pseudocapacitive Sodium Storage. **2022**, *12* (12), 1873.
183. Park, J. C.; Park, S.; Kim, D.-W., High-power lithium-ion capacitor using orthorhombic Nb₂O₅ nanotubes enabled by cellulose-based electrospun scaffolds. *Cellulose* **2020**, *27* (17), 9991-10006.
184. Wu, T.; Zhao, H.; Zhu, X.; Xing, Z.; Liu, Q.; Liu, T.; Gao, S.; Lu, S.; Chen, G.; Asiri, A. M.; Zhang, Y.; Sun, X., Identifying the Origin of Ti³⁺ Activity toward Enhanced Electrocatalytic N₂ Reduction over TiO₂ Nanoparticles Modulated by Mixed-Valent Copper. **2020**, *32* (30), 2000299.
185. Koch, D.; Manzhos, S., On the Charge State of Titanium in Titanium Dioxide. *The Journal of Physical Chemistry Letters* **2017**, *8* (7), 1593-1598.
186. Zhang, C.; Kim, S. J.; Ghidui, M.; Zhao, M.-Q.; Barsoum, M. W.; Nicolosi, V.; Gogotsi, Y., Layered Orthorhombic Nb₂O₅@Nb₄C₃Tx and TiO₂@Ti₃C₂Tx Hierarchical Composites for High Performance Li-ion Batteries. **2016**, *26* (23), 4143-4151.
187. Opra, D. P.; Gnedenkov, S. V.; Sokolov, A. A.; Podgorbunsky, A. B.; Ustinov, A. Y.; Mayorov, V. Y.; Kuryavii, V. G.; Sinebryukhov, S. L., Vanadium-doped TiO₂-B/anatase mesoporous nanotubes with improved rate and cycle performance for rechargeable lithium and sodium batteries. *Journal of Materials Science & Technology* **2020**, *54*, 181-189.
188. BALLY, A. ELECTRONIC PROPERTIES OF NANO-CRYSTALLINE TITANIUM DIOXIDE THIN FILMS. Citeseer, 1999.
189. Ozkan, S.; Nguyen, N. T.; Hwang, I.; Mazare, A.; Schmuki, P. J. S., Highly

Conducting Spaced TiO₂ Nanotubes Enable Defined Conformal Coating with Nanocrystalline Nb₂O₅ and High Performance Supercapacitor Applications. **2017**, *13* (14).

190. Zeng, G.-Y.; Wang, H.; Guo, J.; Cha, L.-M.; Dou, Y.-H.; Ma, J.-M., Fabrication of Nb₂O₅/C nanocomposites as a high performance anode for lithium ion battery. *Chinese Chemical Letters* **2017**, *28* (4), 755-758.

191. Wang, T.; Le, Q.; Zhang, J.; Zhang, Y.; Li, W., Carbon cloth@T-Nb₂O₅@MnO₂: A rational exploration of manganese oxide for high performance supercapacitor. *Electrochimica Acta* **2017**, *253*, 311-318.

192. Qamar, M.; Abdalwadoud, M.; Ahmed, M. I.; Azad, A. M.; Merzougui, B.; Bukola, S.; Yamani, Z. H.; Siddiqui, M. N., Single-Pot Synthesis of {001}-Faceted N-Doped Nb₂O₅/Reduced Graphene Oxide Nanocomposite for Efficient Photoelectrochemical Water Splitting. *ACS Applied Materials & Interfaces* **2015**, *7* (32), 17954-17962.

193. Lin, J.; Yuan, Y.; Su, Q.; Pan, A.; Dinesh, S.; Peng, C.; Cao, G.; Liang, S., Facile synthesis of Nb₂O₅/carbon nanocomposites as advanced anode materials for lithium-ion batteries. *Electrochimica Acta* **2018**, *292*, 63-71.

194. Wu, Z.-Z.; Gao, F.-Y.; Gao, M.-R., Regulating the oxidation state of nanomaterials for electrocatalytic CO₂ reduction. *Energy & Environmental Science* **2021**, *14* (3), 1121-1139.

195. Oliveira, L. C. A.; Ramalho, T. C.; Souza, E. F.; Gonçalves, M.; Oliveira, D. Q. L.; Pereira, M. C.; Fabris, J. D., Catalytic properties of goethite prepared in the presence of Nb on oxidation reactions in water: Computational and experimental studies. *Applied Catalysis B: Environmental* **2008**, *83* (3), 169-176.

196. Peng, X.; Bao, Z.; Zhang, S.; Li, Y.; Ding, L.; Shi, H.; Liu, J.; Zhong, X.; Li, X.; Wang, J., Modulation of Lewis and Brønsted acid centers with oxygen vacancies for Nb₂O₅ electrocatalysts: Towards highly efficient simultaneously electrochemical ozone and hydrogen peroxide production. *Chemical Engineering Science* **2023**, *271*, 118573.

197. Nakajima, K.; Baba, Y.; Noma, R.; Kitano, M.; N. Kondo, J.; Hayashi, S.; Hara, M. J. J. o. t. A. C. S., Nb₂O₅·nH₂O as a heterogeneous catalyst with water-tolerant Lewis acid sites. **2011**, *133* (12), 4224-4227.

198. Pinto, M. B.; Soares, A. L., Jr.; Quintão, M. C.; Duarte, H. A.; De Abreu, H. A., Unveiling the Structural and Electronic Properties of the B-Nb₂O₅ Surfaces and Their Interaction with H₂O and H₂O₂. *The Journal of Physical Chemistry C* **2018**, *122* (12), 6618-6628.

199. Oliveira, L. C. A.; Portilho, M. F.; Silva, A. C.; Taroco, H. A.; Souza, P. P., Modified niobia as a bifunctional catalyst for simultaneous dehydration and oxidation of glycerol. *Applied Catalysis B: Environmental* **2012**, *117-118*, 29-35.

200. Annamalai, S. K.; Palani, B.; Chandrasekara Pillai, K., Highly stable and redox active nano copper species stabilized functionalized-multiwalled carbon nanotube/chitosan modified electrode for efficient hydrogen peroxide detection. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **2012**, *395*, 207-216.

201. Mujica, M. L.; Sotomayor-Santander, I.; Hermosilla-Ibáñez, P.; Oyarzun-Ampuero, F.; Rodríguez, M. C.; Rivas, G. A.; Venegas-Yazigi, D.; Bollo, S., MWCNT-Organoido Polyoxomolybdate Hybrid Material: Analytical Applications for Amperometric Sensing of Hydrogen Peroxide. **2021**, *33* (9), 2105-2114.

202. Mounesh; Reddy, K. R. V., Detection of Nanomolar Concentrations H₂O₂ Using Cobalt (II) Phthalocyanine Modified GCE with MWCNTs. *Analytical Chemistry Letters* **2020**, *10* (1), 33-48.

203. Ohannesian, L.; Streeter, A., *Handbook of pharmaceutical analysis*. CRC Press: 2001.

204. Rashed, M. A.; Harraz, F. A.; Faisal, M.; El-Toni, A. M.; Alsaiari, M.; Al-Assiri, M. S., Gold nanoparticles plated porous silicon nanopowder for nonenzymatic voltammetric detection of hydrogen peroxide. *Analytical Biochemistry* **2021**, *615*, 114065.

205. Liu, H.; Su, X.; Duan, C.; Dong, X.; Zhu, Z., A novel hydrogen peroxide biosensor based on immobilized hemoglobin in 3D flower-like MoS₂ microspheres structure. *Materials Letters* **2014**, *122*, 182-185.
206. Islam, M. F.; Islam, M. T.; Hasan, M. M.; Rahman, M. M.; Nagao, Y.; Hasnat, M. A., Facile fabrication of GCE/Nafion/Ni composite, a robust platform to detect hydrogen peroxide in basic medium via oxidation reaction. *Talanta* **2022**, *240*, 123202.
207. Palanisamy, S.; Chen, S.-M.; Sarawathi, R., A novel nonenzymatic hydrogen peroxide sensor based on reduced graphene oxide/ZnO composite modified electrode. *Sensors and Actuators B: Chemical* **2012**, *166-167*, 372-377.
208. Haritha, V. S.; Vijayan, A.; Sarath Kumar, S. R.; Rakhi, R. B., Voltammetric determination of hydrogen peroxide using MoS₂ modified glassy carbon electrodes. *Materials Letters* **2021**, *301*, 130258.
209. Jiang, L. C.; Zhang, W. D., Electrodeposition of TiO₂ nanoparticles on multiwalled carbon nanotube arrays for hydrogen peroxide sensing. *J Electroanalysis* **2009**, *21* (8), 988-993.
210. Gao, W.; Tjiu, W. W.; Wei, J.; Liu, T., Highly sensitive nonenzymatic glucose and H₂O₂ sensor based on Ni(OH)₂/electroreduced graphene oxide–Multiwalled carbon nanotube film modified glass carbon electrode. *Talanta* **2014**, *120*, 484-490.
211. Khan, M. M.; Ansari, S. A.; Lee, J.; Cho, M. H., Novel Ag@TiO₂ nanocomposite synthesized by electrochemically active biofilm for nonenzymatic hydrogen peroxide sensor. *Materials Science and Engineering: C* **2013**, *33* (8), 4692-4699.
212. Shalauddin, M.; Akhter, S.; Jeffrey Basirun, W.; Sanghiran Lee, V.; Rafie Johan, M., A metal free nanosensor based on nanocellulose-polypyrrole matrix and single-walled carbon nanotube: Experimental study and electroanalytical application for determination of paracetamol and ciprofloxacin. *Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management* **2022**, *18*, 100691.
213. Virgilio, A.; Silva, A. B. S.; Nogueira, A. R. A.; Nóbrega, J. A.; Donati, G. L., Calculating limits of detection and defining working ranges for multi-signal calibration methods. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* **2020**, *35* (8), 1614-1620.
214. Dong, H.; Zeng, G.; Tang, L.; Fan, C.; Zhang, C.; He, X.; He, Y., An overview on limitations of TiO₂-based particles for photocatalytic degradation of organic pollutants and the corresponding countermeasures. *Water Research* **2015**, *79*, 128-146.
215. Yang, H.; Cao, G.; Huang, Y.; Lin, Y.; Zheng, F.; Lin, L.; Liu, F.; Li, S., Nitrogen-doped carbon@TiO₂ double-shelled hollow spheres as an electrochemical sensor for simultaneous determination of dopamine and paracetamol in human serum and saliva. *Journal of Pharmaceutical Analysis* **2022**, *12* (3), 436-445.
216. Zhou, M.; Crabtree, R. H., C–H oxidation by platinum group metal oxo or peroxo species. *Chemical Society Reviews* **2011**, *40* (4), 1875-1884.
217. Virgilio, A.; Gonçalves, D. A.; McSweeney, T.; Neto, J. A. G.; Nóbrega, J. A.; Donati, G. L. J. A. C. A., Multi-energy calibration applied to atomic spectrometry. **2017**, *982*, 31-36.
218. Kumar, M.; Kumara Swamy, B. E.; Sravanthi, C.; Praveen Kumar, C. M.; Jayaprakash, G. K., NiFe₂O₄ nanoparticle modified electrochemical sensor for the voltammetric study of folic acid and paracetamol. *Materials Chemistry and Physics* **2022**, *284*, 126087.
219. Kader Mohiuddin, A.; Shamsuddin Ahmed, M.; Jeon, S., Palladium doped α -MnO₂ nanorods on graphene as an electrochemical sensor for simultaneous determination of dopamine and paracetamol. *Applied Surface Science* **2022**, *578*, 152090.
220. Wong, A.; Santos, A. M.; Fatibello-Filho, O., Simultaneous determination of paracetamol and levofloxacin using a glassy carbon electrode modified with carbon black, silver nanoparticles and PEDOT:PSS film. *Sensors and Actuators B: Chemical* **2018**, *255*, 2264-2273.

221. Tyszczyk-Rotko, K.; Jaworska, I.; Jędruchniewicz, K., Application of unmodified boron-doped diamond electrode for determination of dopamine and paracetamol. *Microchemical Journal* **2019**, *146*, 664-672.
222. Sukanya; Kumara Swamy, B. E.; Shashikumara, J. K.; Sharma, S. C., Poly (yellow PX4R) carbon paste electrode sensor for paracetamol: A voltammetric study. *Inorganic Chemistry Communications* **2022**, *140*, 109394.
223. Leve, Z. D.; Jahed, N.; Sanga, N. A.; Iwuoha, E. I.; Pokpas, K., Determination of Paracetamol on Electrochemically Reduced Graphene Oxide–Antimony Nanocomposite Modified Pencil Graphite Electrode Using Adsorptive Stripping Differential Pulse Voltammetry. **2022**, *22* (15), 5784.
224. Kavya, K. V.; Muthu, D.; Varghese, S.; Pattappan, D.; Kumar, R. T. R.; Haldorai, Y., Glassy carbon electrode modified by gold nanofibers decorated iron metal-organic framework nanocomposite for voltammetric determination of acetaminophen. *Carbon Letters* **2022**, *32* (6), 1441-1449.
225. Hazani, N. N.; Mohd, Y.; Ghazali, S. A. I. S. M.; Farina, Y.; Dzulkifli, N. N. J. J. o. E. S.; Technology, Electrochemical studies on corrosion inhibition behaviour of synthesised 2-acetylpyridine 4-ethyl-3-thiosemicarbazone and its Tin (IV) complex for mild steel in 1 M HCl solution. **2019**, *10* (1), 29-36.
226. Pollap, A.; Baran, K.; Kuszewska, N.; Kochana, J. J. J. o. E. C., Electrochemical sensing of ciprofloxacin and paracetamol in environmental water using titanium sol based sensor. **2020**, *878*, 114574.
227. Manjunatha, K.; Swamy, B. K.; Madhuchandra, H.; Vishnumurthy, K. J. C. D. C., Synthesis, characterization and electrochemical studies of titanium oxide nanoparticle modified carbon paste electrode for the determination of paracetamol in presence of adrenaline. **2021**, *31*, 100604.
228. Andawiyah, R. a.; Mulyasuryani, A.; Sulistyarti, H. In *Voltammetric determination of paracetamol using polyvinyl alcohol (PVA)-Fe₃O₄ modified glassy carbon electrode*, IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, IOP Publishing: 2020; p 012059.
229. Pinyou, P.; Blay, V.; Chansaepak, K.; Lisnund, S., Paracetamol Sensing with a Pencil Lead Electrode Modified with Carbon Nanotubes and Polyvinylpyrrolidone. **2020**, *8* (4), 133.
230. Patil, D. S.; Shetti, N. P.; Nayak, D. S.; Revankar, R. S., Fabrication of multi-walled carbon nanotubes and ZnO nanoparticles composite electrode as a sensor for paracetamol. *Materials Today: Proceedings* **2019**, *18*, 1124-1131.
231. Görçay, H.; Türkoğlu, G.; Şahin, Y.; Berber, H., Electrochemical Determination of Paracetamol by a Novel Derivative of Formazan Modified Pencil Graphite Electrode. *IEEE Sensors Journal* **2014**, *14* (8), 2529-2536.
232. Annadurai, K.; Sudha, V.; Murugadoss, G.; Thangamuthu, R., Electrochemical sensor based on hydrothermally prepared nickel oxide for the determination of 4-acetaminophen in paracetamol tablets and human blood serum samples. *Journal of Alloys and Compounds* **2021**, *852*, 156911.
233. Ren, S.; Cui, W.; Liu, Y.; Cheng, S.; Wang, Q.; Feng, R.; Zheng, Z., Molecularly imprinted sensor based on 1T/2H MoS₂ and MWCNTs for voltammetric detection of acetaminophen. *Sensors and Actuators A: Physical* **2022**, *345*, 113772.
234. Arancibia, V.; Penagos-Llanos, J.; Nagles, E.; García-Beltrán, O.; Hurtado, J. J., Development of a microcomposite with single-walled carbon nanotubes and Nd₂O₃ for determination of paracetamol in pharmaceutical dosage by adsorptive voltammetry. *Journal of Pharmaceutical Analysis* **2019**, *9* (1), 62-69.