



**Universidade Federal de Uberlândia
Instituto de Química – IQ
Programa de Pós-graduação em Química - PPGQUI**

**AVALIAÇÃO DE FERRITAS DE NÍQUEL E SEUS
COMPÓSITOS COM NANOTUBO DE CARBONO COMO
SENSOR ELETROQUÍMICO NÃO ENZIMÁTICO PARA
DETERMINAÇÃO DE GLICOSE**

Amanda Beatriz Nascimento

**Uberlândia
20/07/202**

**Universidade Federal de Uberlândia
Instituto de Química - IQ**

**AVALIAÇÃO DE FERRITAS DE NÍQUEL E SEUS
COMPÓSITOS COM NANOTUBO DE CARBONO COMO
SENSOR ELETROQUÍMICO NÃO ENZIMÁTICO PARA
DETERMINAÇÃO DE GLICOSE**

Dissertação de mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação do Instituto de Química da Universidade Federal de Uberlândia como requisito para obtenção do título de Mestre em Química.

Mestranda: Amanda Beatriz Nascimento
Orientador: Prof. Dr. Rodrigo A. A. Muñoz
Coorientador: Prof. Dr. Osmando F. Lopes

**Uberlândia
20/07/2023**

Ficha Catalográfica Online do Sistema de Bibliotecas da UFU
com dados informados pelo(a) próprio(a) autor(a).

N244
2023

Nascimento, Amanda Beatriz, 1999-
Avaliação de ferritas de níquel e seus compósitos com nanotubos de carbono como sensor eletroquímico não enzimático para determinação de glicose [recurso eletrônico] / Amanda Beatriz Nascimento. - 2023.

Orientador: Rodrigo Alejandro Abarza Muñoz.

Coorientador: Osmando Ferreira Lopes.

Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Uberlândia, Pós-graduação em Química.

Modo de acesso: Internet.

Disponível em: <http://doi.org/10.14393/ufu.di.2023.410>

Inclui bibliografia.

Inclui ilustrações.

1. Química. I. Muñoz, Rodrigo Alejandro Abarza, 1980-, (Orient.). II. Lopes, Osmando Ferreira, 1989-, (Coorient.). III. Universidade Federal de Uberlândia. Pós-graduação em Química. IV. Título.

CDU: 54

Bibliotecários responsáveis pela estrutura de acordo com o AACR2:

Gizele Cristine Nunes do Couto - CRB6/2091

Nelson Marcos Ferreira - CRB6/3074



UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
 Coordenação do Programa de Pós-Graduação em Química
 Av. João Naves de Ávila, 2121, Bloco 5I - Bairro Santa Mônica, Uberlândia-MG, CEP 38400-902
 Telefone: (34) 3239-4385 - www.cpgquimica.iq.ufu.br - cpgquimica@ufu.br



ATA

Programa de Pós-Graduação em:	Química				
Defesa de:	Dissertação de Mestrado Acadêmico, 374, PPGQUI				
Data:	Vinte de julho de dois mil e vinte e três	Hora de início:	14:00	Hora de encerramento:	16:20
Matrícula do Discente:	12122QMI001				
Nome do Discente:	Amanda Beatriz Nascimento				
Título do Trabalho:	"Avaliação de ferritas de níquel e seus compósitos com nanotubos de carbono como sensor eletroquímico não enzimático para determinação de glicose"				
Área de concentração:	Química				
Linha de pesquisa:	Eletroquímica aplicada				
Projeto de Pesquisa de vinculação:	Sensores eletroquímicos de alto desempenho: Novos materiais e estratégias de produção				

Reuniu-se no Auditório Manuel Gonzalo Hernández-Terrones, a Banca Examinadora, designada pelo Colegiado do Programa de Pós-graduação em Química, assim composta: Professores Doutores: Edson Nossol, do IQUFU - Universidade Federal de Uberlândia; Rogério V. Gelamo, da Universidade Federal do Triângulo Mineiro e Rodrigo Alejandro Abarza Munoz, orientador da candidata.

Iniciando os trabalhos o presidente da mesa, Dr. Rodrigo Alejandro Abarza Munoz, apresentou a Comissão Examinadora e a candidata, agradeceu a presença do público, e concedeu à Discente a palavra para a exposição do seu trabalho. A duração da apresentação da Discente e o tempo de arguição e resposta foram conforme as normas do Programa.

A seguir o senhor(a) presidente concedeu a palavra, pela ordem sucessivamente, aos(às) examinadores(as), que passaram a arguir o(a) candidato(a). Ultimada a arguição, que se desenvolveu dentro dos termos regimentais, a Banca, em sessão secreta, atribuiu o resultado final, considerando o(a) candidato(a):

Aprovada.

Esta defesa faz parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre.

O competente diploma será expedido após cumprimento dos demais requisitos, conforme as normas do Programa, a legislação pertinente e a regulamentação interna da UFU.



Documento assinado eletronicamente por **Rodrigo Alejandro Abarza Munoz, Professor(a) do Magistério Superior**, em 20/07/2023, às 16:17, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Edson Nossol, Professor(a) do Magistério Superior**, em 20/07/2023, às 16:18, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **ROGÉRIO VALENTIM GELAMO, Usuário Externo**, em 20/07/2023, às 16:20, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site https://www.sei.ufu.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0, informando o código verificador **4564865** e o código CRC **47A58598**.

**“A vida é curta, mas as emoções que podemos
deixar, duram uma eternidade”
Clarice Lispector**

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho aos meus pais, Luiz Fernando e Marlene dos Passos, e a
minha irmã, Viviane Nascimento.

AGRADECIMENTOS

Gostaria de iniciar agradecendo aos meus pais, Luiz Fernando Nascimento e Marlene Ananias dos Passos Nascimento; e a minha irmã, Viviane Cássia Nascimento, por sempre me apoiarem e permanecerem ao meu lado torcendo e comemorando comigo.

Agradeço também aos meus orientadores, prof. Dr. Rodrigo Muñoz e ao meu coorientador, prof. Dr. Osmando Lopes por me auxiliarem durante esta jornada de dois anos de mestrado. Agradeço pelos ensinamentos, conversas e pelo apoio durante esta importante fase.

Gostaria de estender os agradecimentos aos meus amigos Jade Carvalho e Matheus Guardiano que me acompanham nos bons e maus momentos desde a graduação. Agradeço também aos meus amigos Adrielle, Roberta, Gabriela, Higor e Thamires que são companheiros de trabalho, mas também são bons amigos que fiz durante o mestrado. Não posso deixar de agradecer ao Marcos Eduardo por estar do meu lado desde o início do mestrado, me escutando, aconselhando, me fazendo rir e sendo um apoio extremamente importante. Te amo, moço.

Deixo aqui o agradecimento ao Laboratório de Fotoquímica e Ciência dos materiais (LAFOT) pela estrutura disponibilizada durante o processo de síntese, tanto de reagentes como de instrumentos para caracterização do material. Agradeço também ao Laboratório Multiusuário de Física (LAFIS) da Universidade Federal de Uberlândia pela caracterização das amostras.

Um agradecimento especial e caloroso para os integrantes do Núcleo de Pesquisa em Eletroanalítica (NUPE), laboratório do qual faço parte e tenho o prazer de trabalhar com pessoas muito especiais. Agradeço ao Lucas, Tiago, Diele, Raquel, David, Jian, Mayane, Gilvana, Isabella e Marina por todos os momentos no laboratório, conversas, desabafos, parcerias e apoio durante todo este período do mestrado. Vocês e o restante do grupo são pessoas sensacionais que contribuem para que o laboratório seja um lugar confortável e amistoso de trabalho.

Por fim, gostaria de agradecer a Universidade Federal de Uberlândia e ao Programa de Pós-graduação em química pela estrutura fornecida durante o mestrado. Agradeço também a Capes e Fapemig pelo fomento à pesquisa realizada durante este período.

RESUMO

Diabete Mellitus é uma das doenças mais comuns no mundo sendo necessário o monitoramento dos níveis de glicose encontrados nos fluidos biológicos como sangue, urina e saliva. Dentre os sensores para monitoramento de glicose, os não enzimáticos vêm se destacando devido a vantagens como estabilidade, alta sensibilidade e reprodutibilidade. No desenvolvimento de sensores não enzimáticos são utilizados materiais como as ferritas de níquel (NiFe_2O_4), que são óxidos mistos que apresentam fórmula geral MFe_2O_4 e têm como principal característica a capacidade de atuar como eletrocatalisadores na oxidação de moléculas orgânicas. Contudo, esta classe de material costuma apresentar uma baixa área superficial específica e baixa condutividade elétrica e por isso, a obtenção de compósitos entre NiFe_2O_4 e nanotubo de carbono de paredes múltiplas (MWCNT) é uma excelente estratégia para superar esses desafios. Com isso, este trabalho tem por objetivo a síntese de ferritas de níquel através do método de co-precipitação com tratamento hidrotérmico, e a aplicação deste material no desenvolvimento de um sensor não enzimático para glicose através da formação de um compósito de NiFe_2O_4 e MWCNT. A síntese com o tratamento hidrotérmico resultou em partículas de NiFe_2O_4 do tipo espinélio inverso, e as alterações na temperatura e tempo de síntese mostraram que o aumento destas condições resulta em um material com maior grau de cristalinidade. A caracterização do compósito por espectroscopia Raman confirmou a presença de NiFe_2O_4 e de MWCNT. O cálculo de área eletroativa foi feito utilizando a Equação de Randles-Sevcik mostrou que a modificação da amostra NiFe_2O_4 com 50% de MWCNT aumentou a área cerca de 5 vezes (de 0,018 para 0,094 cm^2). Os testes eletroquímicos evidenciaram que a presença de NiFe_2O_4 torna o sistema mais reversível. A sensibilidade para glicose também aumenta na presença de NiFe_2O_4 , onde foi obtido um valor de 0,05419 $\mu\text{A L } \mu\text{mol}^{-1}$. Além disso, a presença de NiFe_2O_4 aumenta a resposta eletroquímica para glicose, obtendo uma faixa linear de 50 a 600 $\mu\text{mol L}^{-1}$ e um LD de 28 $\mu\text{mol L}^{-1}$. O teste de efeito de memória demonstrou que os coeficientes angulares das curvas ascendentes e descendentes apresentam valores próximos, evidenciando a ausência do efeito de memória. O teste na urina sintética apresentou valor de recuperação de 94,73 % para a concentração de 300 $\mu\text{mol L}^{-1}$.

Palavras-chave: glicose, ferrita de níquel, sistema de injeção em batelada, nanotubos de carbono de paredes múltiplas, amperometria

ABSTRACT

Diabetes Mellitus is one of the most common diseases in the world and it is necessary to monitor glucose levels found in biological fluids such as blood, urine, and saliva. Among the sensors for glucose monitoring, non-enzymatic ones have been highlighted due to advantages such as stability, high sensitivity, and reproducibility. In the development of non-enzymatic sensors, materials such as nickel ferrites (NiFe_2O_4) are used, which are mixed oxides that have the general formula MFe_2O_4 and whose main characteristic is the ability to act as electrocatalysts in the oxidation of organic molecules. However, this class of material usually has a low specific surface area and low electrical conductivity and therefore, obtaining composites between NiFe_2O_4 and multi-walled carbon nanotube (MWCNT) is an excellent strategy to overcome these challenges. Thus, this work aims at the synthesis of nickel ferrites through the co-precipitation method with hydrothermal treatment, and the application of this material in the development of a non-enzymatic sensor for glucose through the formation of a composite of NiFe_2O_4 and MWCNT. Synthesis with hydrothermal treatment resulted in inverse spinel-type NiFe_2O_4 particles, and changes in temperature and time of synthesis showed that increasing these conditions results in a material with a higher degree of crystallinity. The characterization of the composite by Raman spectroscopy confirmed the presence of NiFe_2O_4 and MWCNT. The area calculation performed using the Randles-Sevcik Equation showed that modifying the NiFe_2O_4 sample with 50% MWCNT increased the area of about 5 times (from 0.018 to 0.094 cm^2). Electrochemical tests showed that the presence of NiFe_2O_4 makes the system more reversible. Glucose sensitivity also increases in the presence of NiFe_2O_4 , where a value of 0.05419 $\mu\text{AL } \mu\text{mol}^{-1}$ was obtained. Furthermore, the presence of NiFe_2O_4 increases the electrochemical response to glucose, obtaining a linear range from 50 to 600 $\mu\text{mol L}^{-1}$ and an LD of 28 $\mu\text{mol L}^{-1}$. The memory effect test demonstrated that the angular coefficients of the ascending and descending curves present similar values, evidencing the absence of the memory effect. The synthetic urine test showed a recovery value of 94.73% for the concentration of 300 $\mu\text{mol L}^{-1}$.

Keywords: glucose, nickel ferrite, batch injection analysis, multi walled carbon nanotubes, amperometry.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Representação estrutural, no modelo de Fisher, da molécula de glicose.....	17
Figura 2 – Classificação dos sensores para determinação de glicose.....	18
Figura 3 – Representação de ferrita do tipo espinélio.....	22
Figura 4 – Classificação de nanotubos de carbono: (A) SWCNT - <i>single walled carbon nanotube</i> , (B) DWCNT - <i>double walled carbon nanotubes</i> , (C) MWCNT - <i>multi walled carbon nanotubes</i>	24
Figura 5 – Representação do sinal transiente obtido com o sistema BIA com as etapas de adição da solução.....	26
Figura 6 – Representação do método de síntese por co-precipitação com tratamento hidrotérmico para síntese de NiFe_2O_4	28
Figura 7 – Esquema da modificação do eletrodo GCE com suspensão contendo NiFe_2O_4 e MWCNT.....	32
Figura 8 – Ilustração da célula BIA para carbono vítreo (A) e imagem aproximada da célula BIA utilizada durante a realização do trabalho com os eletrodos de referência, trabalho e contra eletrodo.....	33
Figura 9 – Difractogramas para NiFe_2O_4 em diferentes condições de síntese: 8 h/180°C (em preto); 16 h/180°C (em vermelho); 8 h/200°C (em azul); e 16 h/200°C (em verde) e padrão (em roxo).....	35
Figura 10 – Espectros de FTIR para NiFe_2O_4 sintetizada em 8 h/ 180°C (em preto); 16 h/ 180°C (vermelho); 8 h/ 200°C (azul) e 16 h/ 200°C (verde).....	38
Figura 11 – Imagens de MEV para NiFe_2O_4 sintetizada por 8 h em 180°C.	42
Figura 12 – Imagens de MEV para NiFe_2O_4 sintetizada por 16 h em 180°C.....	42
Figura 13 – Imagens de MEV para NiFe_2O_4 sintetizada por 8 h em 200°C.....	43
Figura 14 – Imagens de MEV para NiFe_2O_4 sintetizada por 16 h em 200°C.....	43
Figura 15 – Mapa elementar para átomos de ferro (A), oxigênio (B), níquel (C) e carbono (D); e espectro de EDS (F) para NiFe_2O_4 sintetizado por 8 h em 180°C.....	44
Figura 16 – Mapa elementar para átomos de ferro (A), oxigênio (B), níquel (C) e carbono (D); e espectro de EDS (F) para NiFe_2O_4 sintetizado por 16 h em 180°C.....	44

Figura 17 – Mapa elementar para átomos de ferro (A), oxigênio (B), níquel (C) e carbono (D); e espectro de EDS (F) para NiFe ₂ O ₄ sintetizado por 8 h em 200°C.....	45
Figura 18 – Mapa elementar para átomos de ferro (A), oxigênio (B), níquel (C) e carbono (D); e espectro de EDS (F) para NiFe ₂ O ₄ sintetizado por 16 h em 200°C.....	45
Figura 19 – Imagens de MEV para MWCNT.....	46
Figura 20 – Imagens de MEV para compósito NiFe ₂ O ₄ -50%/MWCNT.....	46
Figura 21 – Espectros Raman para MWCNT (em preto), NiFe ₂ O ₄ (em vermelho) e para compósito NiFe ₂ O ₄ -50% /MWCNT (em azul).....	48
Figura 22 – Voltamogramas cíclicos do par [K ₃ Fe ^{III} (CN) ₆]/K ₄ Fe ^{II} (CN) ₆] em KCl 0,1 mol L ⁻¹ para as suspensões MWCNT/GCE (em vermelho); NiFe ₂ O ₄ -5%/MWCNT/GCE (em azul); NiFe ₂ O ₄ -10% /MWCNT/GCE (em verde); NiFe ₂ O ₄ -30% /MWCNT/GCE (em lilás); NiFe ₂ O ₄ -50%/MWCNT/GCE (em amarelo) e para o eletrodo GCE não modificado (em preto). Velocidade de varredura: 50 mV s ⁻¹	50
Figura 23 – Resposta voltamétrica para adições de glicose de 2 a 4 mmol L ⁻¹ para GCE não modificado (A), MWCNT/GCE (B), NiFe ₂ O ₄ -5%/MWCNT/GCE (C), NiFe ₂ O ₄ -10%/MWCNT/GCE (D), NiFe ₂ O ₄ -30%/MWCNT/GCE (E), e NiFe ₂ O ₄ -50%/MWCNT/GCE (F). Eletrólito suporte: NaOH 1,0 mol L ⁻¹ . Velocidade de varredura: 50 mV s ⁻¹	53
Figura 24 - Voltamogramas cíclicos do par [K ₃ Fe ^{III} (CN) ₆]/K ₄ Fe ^{II} (CN) ₆] em KCl 0,1 mol L ⁻¹ para GCE (em preto), MWCNT/GCE (em vermelho) e NiFe ₂ O ₄ -50%/MWCNT/GCE (em azul). Velocidade de varredura: 50 mV s ⁻¹	54
Figura 25 – Voltamogramas cíclicos com adições de glicose de 2 a 10 mmol L ⁻¹ em NaOH 1,0 mol L ⁻¹ com o eletrodo NiFe ₂ O ₄ -50%/MWCNT/GCE. Velocidade de varredura: 50 mV s ⁻¹	56
Figura 26 – (A) Voltamogramas cíclicos para o eletrodo NiFe ₂ O ₄ -50%/MWCNT/GCE em NaOH 1,0 mol L ⁻¹ em diferentes velocidades de varredura (de 10 a 100 mV s ⁻¹)....	57
Figura 27 – (A) Voltamogramas cíclicos em diferentes velocidades de varredura (de 5 a 250 mV s ⁻¹) para o eletrodo NiFe ₂ O ₄ -50%/MWCNT/GCE na presença de glicose 2 mmol L ⁻¹ . (B) Aproximação da região de + 0,3 a + 1,0 V dos voltamogramas cíclicos com velocidade de 5 a 250 mV s ⁻¹ . Eletrólito suporte: NaOH 1,0 mol L ⁻¹	59
Figura 28 – (A) Gráfico corrente (em μA) <i>versus</i> velocidade de varredura (mV s ⁻¹) e (B) Gráfico corrente (em μA) <i>versus</i> raiz quadrada da velocidade de varredura (mV s ⁻¹) na presença de glicose 2 mmol L ⁻¹ em NaOH 1,0 mol L ⁻¹	60

Figura 29 – Voltamogramas cíclicos com adições de glicose de 2 a 8 mmol L ⁻¹ na presença de (A) KOH 1,0 mol L ⁻¹ e (B) NaOH 1,0 mol L ⁻¹ utilizando o eletrodo NiFe ₂ O ₄ -50%/MWCNT/GCE. Velocidade de varredura: 50 mV s ⁻¹	61
Figura 30 – Gráfico hidrodinâmico para glicose 100 µmol L ⁻¹ nos potenciais de + 0,4 a + 1,0 V (A) e amperograma para os potenciais + 0,8 a + 1,0 V para glicose 100 µmol L ⁻¹ (B) para o eletrodo NiFe ₂ O ₄ -50%/MWCNT/GCE em NaOH 1,0 mol L ⁻¹ utilizando o sistema BIA.....	62
Figura 31 – (A) Amperograma do estudo de otimização de volume de injeção variando o volume de 50 a 300 µL. (B) Amperograma do estudo de otimização da velocidade de injeção (a) 34,5; (b) 50,0; (c) 83,3; (d) 166,0; (e) 200,0; (f) 227,0; e (g) 299 µL s ⁻¹ utilizando eletrodo NiFe ₂ O ₄ -50%/MWCNT/GCE na presença de 100 µmol L ⁻¹ de glicose. Eletrólito de suporte: NaOH 1,0 mol L ⁻¹	64
Figura 32 – (A) Amperograma com adições de glicose de 50 a 600 µmol L ⁻¹ em NaOH 1,0 mol L ⁻¹ utilizando o sistema BIA. (B) Curva analítica obtida através do amperograma para glicose. Potencial de trabalho: + 0,9 V; volume de injeção: 250 µL; e volume de injeção: 299 µL s ⁻¹	65
Figura 33 – (A) Amperograma para adições de glicose de 50 a 600 µmol L ⁻¹ utilizando o eletrodo modificado com MWCNT/GCE. (B) Amperograma para adições de glicose de 50 a 600 µmol L ⁻¹ utilizando o eletrodo modificado com NiFe ₂ O ₄ -50%/MWCNT/GCE. Eletrólito de suporte: NaOH 1,0 mol L ⁻¹	67
Figura 34 – Curva analítica com glicose de 50 a 600 µmol L ⁻¹ na presença do eletrodo MWCNT/GCE (em preto) e NiFe ₂ O ₄ -50%/MWCNT/GCE (em vermelho) em NaOH 1,0 mol L ⁻¹	68
Figura 35 – (A) Amperogramas ascendentes e descendentes para adições de glicose: (a) 50; (b) 100; (c) 200; (d) 300; (e) 400; (f) 500; (g) 600; (h) 700; (i) 800 e (j) 900 µmol L ⁻¹ utilizando o sistema BIA com o eletrodo NiFe ₂ O ₄ -50%/MWCNT/GCE. (B) Curvas analíticas obtidas para as adições de glicose no sentido ascendente e no sentido descendente. Eletrólito utilizado: NaOH 1,0 mol L ⁻¹	70
Figura 36 – (A) Injeções de glicose 300 µmol L ⁻¹ (n=10) no eletrodo NiFe ₂ O ₄ -50%/MWCNT/GCE. (B) Injeções de glicose 300 µmol L ⁻¹ (n=3) com diferentes eletrodos.....	71
Figura 37 – Estudo de recuperação para urina sintética com a curva analítica com adições de glicose: (a) 50; (b) 100; (c) 200; (d) 300; (e) 400; (f) 500 e (g) 600 µmol L ⁻¹ de glicose;	

com urina diluída (A) 200 vezes e dois pontos de recuperação: $A_{F1} - 100 \mu\text{mol L}^{-1}$ e $A_{F2} - 100 \mu\text{mol L}^{-1}$	73
Figura 38 – Testes de interferentes utilizando glicose $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$, ácido ascórbico (AA), ácido úrico (AU) e ureia (U) na concentração de $0,1 \text{ mmol L}^{-1}$. Eletrólito: NaOH $1,0 \text{ mol L}^{-1}$	74
Figura 39- Variação na concentração de ácido de úrico de $0,1$ a $0,05 \text{ mmol L}^{-1}$	76
Figura 40 – Voltamogramas cíclicos para NiFe-8 h/ 180° -50%/MWCNT/GCE e NiFe-16 h/ 200° -50%/MWCNT/GCE em NaOH $1,0 \text{ mol L}^{-1}$. Velocidade de varredura: 50 mV s^{-1}	78
Figura 41 – Voltamogramas cíclicos com eletrodo NiFe-8 h/ 180° -50%/MWCNT/GCE com adições de glicose de 2 a 8 mmol L^{-1} em NaOH $1,0 \text{ mol L}^{-1}$. Velocidade de varredura: 50 mV s^{-1}	79

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Condições experimentais utilizadas nas sínteses de NiFe ₂ O ₄ utilizando o método de co-precipitação seguido do tratamento hidrotérmico.....	29
Tabela 2 – Condições das suspensões preparadas (n=5) com NiFe ₂ O ₄ e MWCNT em DMF para modificação do eletrodo de trabalho.....	30
Tabela 3 – Relação das bandas presentes no espectro de FTIR com as respectivas ligações para NiFe ₂ O ₄ sintetizadas nas condições NiFe ₂ O ₄ - 8 h/180°C, NiFe ₂ O ₄ - 16 h/180°C, NiFe ₂ O ₄ - 8 h/200°C e NiFe ₂ O ₄ - 16 h/200°C.....	38
Tabela 4 – Relação do número de onda e da respectiva banda para MWCNT, NiFe ₂ O ₄ e NiFe ₂ O ₄ -50%/MWCNT.....	48
Tabela 5 – Valores de corrente de pico de oxidação, de redução e I _{pa} /I _{pc} para as diferentes suspensões contendo NiFe ₂ O ₄ e MWCNT, e para o eletrodo GCE não modificado.....	51
Tabela 6 – Valores de ipa e de área eletroquímica calculados a partir do par [K ₃ Fe ^{III} (CN) ₆]/K ₄ Fe ^{II} (CN) ₆] para GCE, MWCNT/GCE e NiFe ₂ O ₄ -50%/MWCNT/GCE.....	55
Tabela 7 – Valores otimizados de potencial, volume de injeção e velocidade de injeção para sistema BIA.....	65
Tabela 8 – Valores de coeficiente angular, coeficiente linear e coeficiente de determinação da curva analítica para glicose.....	66
Tabela 9 – Valores de limite de detecção (LD) e limite de quantificação (LQ) em μmol L ⁻¹	67
Tabela 10 – Valores de sensibilidade, em μAL μmol ⁻¹ ; e de coeficiente de determinação para as curvas ascendente e descendente com adição de glicose de 50 a 900 μmol L ⁻¹ ..	70
Tabela 11 – Valores de recuperação, em porcentagem para as concentrações de 100 e 300 μmol L ⁻¹	74
Tabela 12 – Desvios em porcentagem (%) para os interferentes: ácido ascórbico, ácido úrico e ureia na concentração de 0,1 mmol L ⁻¹ com relação ao sinal da glicose 1,0 mmol L ⁻¹	75

LISTA DE ABREVIACÕES E SIGLAS

ATR – do inglês *Attenuated total reflectance*

BIA – do inglês *Batch injection analysis* – Análise por injeção em batelada

DM – Diabete Mellitus

DMF – Dimetilformamida

DRX – Difração de raios X

DWCNT – do inglês *double walled carbon nanotubes* - Nanotubos de camadas duplas

EDS – do inglês *Energy Dispersive x-ray Spectroscopy* – Espectroscopia de energia dispersiva de raios x

FIA – do inglês *Flow injection analysis* – Análise por injeção em fluxo

FTIR – do inglês *Fourier-transform infrared spectroscopy*- Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier

GCE - do inglês – *Glass Carbon electrode*- Eletrodo de carbono vítreo

GOx – Glicose oxidase

LD – Limite de detecção

LQ – Limite de quantificação

MEV – Microscopia Eletrônica de varredura

MWCNT –do inglês *multi walled carbon nanotubes* – Nanotubos de camadas múltiplas

OER – do inglês *Oxygen Evolution Reaction* – Reação de evolução de oxigênio

SWCNT – do inglês *single walled carbon nanotube* – Nanotubos de camada única

VC – Voltametria cíclica

SUMÁRIO

1.0 INTRODUÇÃO	17
1.1 – DIABETE MELLITUS E GLICOSE.....	18
1.2 – SENSORES ENZIMÁTICOS E SENSORES NÃO ENZIMÁTICOS.....	19
1.2.1 – Sensores eletroquímicos enzimáticos.....	20
1.2.2 – Sensores não enzimáticos para determinação de glicose.....	20
1.3 – FERRITAS DE NÍQUEL (NiFe₂O₄).....	21
1.4 – NANOTUBOS DE CARBONO.....	23
1.5 – MÉTODOS ELETROANALÍTICOS: AMPEROMETRIA.....	24
2.0 OBJETIVOS.....	27
2.1 –OBJETIVOS GERAIS.....	27
2.2 – OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	27
3 - MATERIAIS E MÉTODOS.....	28
3.1 - SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE NiFe₂O₄.....	28
3.2 - CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS DE NiFe₂O₄.....	29
3.3 – PREPARO DOS ELETRODOS DE NiFe₂O₄ MODIFICADOS COM MWCNT.....	30
3.3.1 – Funcionalização de MWCNT.....	30
3.3.2 – Preparo das suspensões de NiFe₂O₄ e MWCNT para modificação do GCE e modificação do eletrodo GCE pelo método de drop casting.....	30
3.4 – TESTES ELETROQUÍMICOS.....	32
3.4.1 – Voltametria cíclica (VC).....	32
3.4.2 – Teste amperométrico utilizando o sistema de análise por injeção em batelada (BIA).....	33
3.4.3 – Teste na amostra de urina sintética.....	34
4 – RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	35
4.1- CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL DAS AMOSTRAS DE NiFe₂O₄.....	35
4.2 – ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NO INFRAVERMELHO POR TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR).....	37
4.3 – CARACTERIZAÇÃO MORFOLÓGICA E ELEMENTAR DAS AMOSTRAS DE NiFe₂O₄.....	42

4.4 – CARACTERIZAÇÃO DO COMPÓSITO NiFe₂O₄-50%/MWCNT POR MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV) E POR ESPECTROSCOPIA RAMAN.....	45
4.5 – AVALIAÇÃO DO COMPORTAMENTO ELETROQUÍMICO DA NiFe₂O₄ EM COMPÓSITOS CONTENDO MWCNT EM ELETRODO DE CARBONO VÍTREO(GCE).....	50
4.5.1 – Análise do comportamento eletroquímico da NiFe₂O₄ no compósito de NiFe₂O₄/MWCNT/GCE através de medidas voltamétricas.....	50
4.5.2- Análise do comportamento eletroquímico da NiFe₂O₄ no compósito de NiFe₂O₄/MWCNT/GCE através de medidas voltamétricas na presença de glicose em meio básico.....	52
4.6 – CÁLCULO DA ÁREA ELETROQUÍMICA ATIVA PARA O ELETRODO DE CARBONO VÍTREO MODIFICADO COM MWCNT (MWCNT/GCE) e NiFe₂O₄-50%/MWCNT (NiFe₂O₄-50%/MWCNT/GCE).....	54
4.7 – RESPOSTA ELETROQUÍMICA DA GLICOSE NA PRESENÇA DO ELETRODO MODIFICADO COM NiFe₂O₄-50%/MWCNT/GCE.....	56
4.7.1 – Comportamento eletroquímico da glicose em meio básico e elucidção do mecanismo de oxidação.....	56
4.7.2 – Estudo da velocidade de varredura e estudo do eletrólito de suporte	59
4.8 – ESTUDO AMPEROMÉTRICO UTILIZANDO O SISTEMA DE INJEÇÃO EM BATELADA (BIA) PARA DETERINAÇÃO DE GLICOSE UTILIZANDO O ELETRODO MODIFICADO NiFe₂O₄-50%/MWCNT/GCE.....	62
4.8.1 – Otimização dos parâmetros BIA utilizando eletrodo modificado NiFe₂O₄-50%/MWCNT/GCE.....	62
4.8.2 – Curva analítica para glicose em meio alcalino com eletrodo NiFe₂O₄-50%/MWCNT/GCE utilizando método amperométrico com auxílio do sistema BIA.....	65
4.8.3 – Avaliação da resposta para glicose comparando a presença de NiFe₂O₄ no eletrodo modificado com NiFe₂O₄-50%/MWCNT na determinação de glicose utilizando o sistema BIA.....	67
4.8.4 – Estudo do efeito de memória para NiFe₂O₄-50%/MWCNT/GCE e análise da estabilidade do eletrodo através dos testes de reprodutibilidade e repetibilidade.....	69

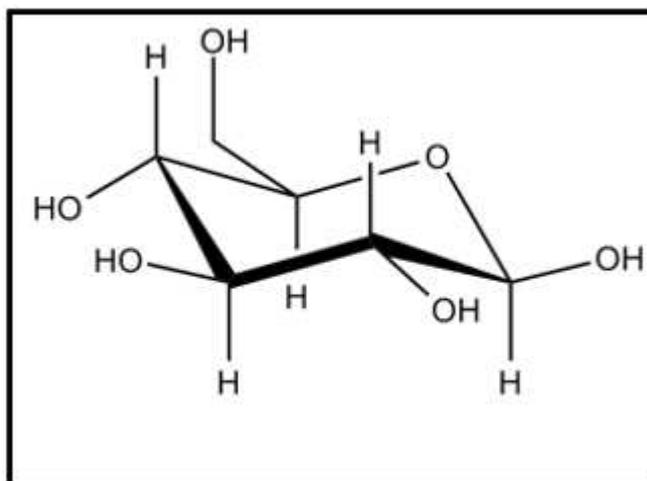
4.8.5 – Teste na urina sintética e de interferentes utilizando o eletrodo NiFe ₂ O ₄ -50%/MWCNT/GCE.....	72
4.9– ESTUDO VOLTAMÉTRICO UTILIZANDO NiFe ₂ O ₄ SINTETIZADA NA CONDIÇÃO 8 h/ 180°C E COMPARAÇÃO COM A RESPOSTA OBTIDA PARA NiFe ₂ O ₄ SINTETIZADA NA CONDIÇÃO 16 h/ 200°C.....	77
5 – CONCLUSÃO.....	80
6- REFERÊNCIAS.....	82

1- INTRODUÇÃO

1.1 – DIABETE MELLITUS E GLICOSE

A glicose, de fórmula molecular $C_6H_{12}O_6$, cuja estrutura está representada na Figura 1, é um carboidrato primário que atua como fonte de energia para o corpo, que apresenta solubilidade em água e massa molecular de $180,15 \text{ g mol}^{-1}$. A glicose faz parte do grupo de monossacarídeos, também conhecidos como açúcares simples, e é encontrada na forma livre no sangue (Caballero et al., 2016). Além disso pode ser encontrada na forma de dissacarídeos como sacarose (glicose + frutose), lactose (glicose + galactose) e maltose (glicose) (Caballero et al., 2005). Contudo, a presença de grandes quantidades de glicose indica uma doença comum, conhecida como diabetes mellitus.

Figura 1 – Representação estrutural da molécula de glicose.



Fonte: Adaptado de (Silva et al., 2023).

Diabetes Mellitus é definida como a presença de elevadas concentrações de glicose no corpo, e pode resultar em anomalias metabólicas associadas a problemas vasculares, que a longo prazo podem causar cegueira, ataque cardíaco, acidente vascular cerebral, entre outros (Vasiliou et al., 2022). É uma doença que vêm crescendo entre a população mundial, que de acordo com a Organização Mundial da Saúde (OMS) afeta mais de 400 milhões de pessoas (Han et al., 2023).

Diabetes mellitus é classificado em dois tipos: diabetes tipo I e diabetes tipo II. O diabetes tipo I é uma doença autoimune, uma vez que a insulina produzida pelo corpo é atacada e destruída pelas células produzidas pelo pâncreas, resultando na deficiência de insulina. Já diabetes do tipo II é caracterizada por problemas na insulina que é produzida

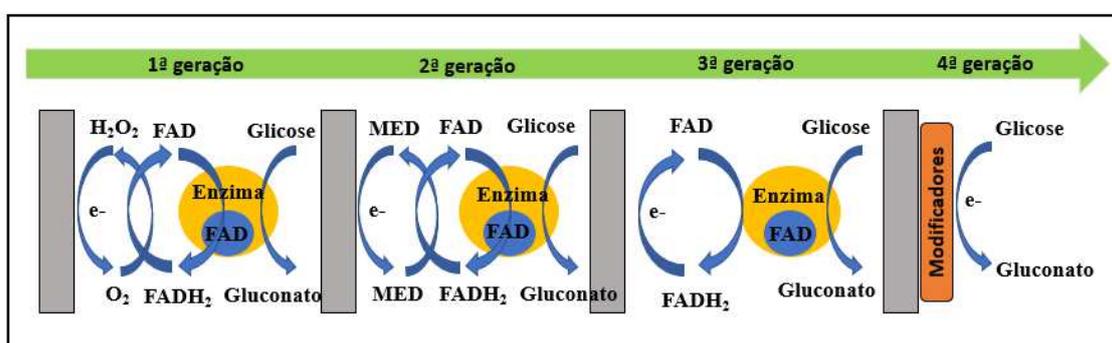
pelo corpo (Guo et al., 2023). Como a insulina é a responsável pelo controle da glicose no corpo, a disfunção desta enzima leva ao descontrole da concentração de glicose. Por este motivo, é crucial o controle do nível de glicose no corpo humano.

Para monitorar a concentração de glicose no corpo, existem diversos métodos como colorimétricos (Sun et al., 2022; D. Wang et al., 2022), por espectroscopia de fluorescência (T. Li et al., 2022; Liang et al., 2022), métodos eletroquímicos (Singh et al., 2023; Y. Wang et al., 2023) e outros. Dentre os métodos existentes, os métodos eletroquímicos vêm ganhando destaque devido as vantagens frente aos outros métodos, como rapidez, sensibilidade, miniaturização, alta sensibilidade, simplicidade e portabilidade (Gao et al., 2022; Han et al., 2023; Singh et al., 2023).

1.2 – SENSORES ENZIMÁTICOS E SENSORES NÃO ENZIMÁTICOS

Os métodos eletroquímicos para determinação de glicose envolvem a construção de sensores que são divididos em dois tipos. O primeiro tipo diz respeito aos sensores enzimáticos que possuem enzimas que atuarão no processo de oxidação da glicose. O segundo tipo são os sensores não enzimáticos, que substituem a enzima por outros materiais como óxidos, metais e materiais carbonáceos (Gao et al., 2022; Liu et al., 2023). Os sensores para glicose são classificados em quatro gerações, das quais os enzimáticos compõem três destas gerações, enquanto os não enzimáticos fazem parte de apenas uma geração.

Figura 2 – Classificação dos sensores para determinação de glicose.



Fonte: Adaptado de (Y. Du et al., 2022).

Os sensores de primeira geração são aqueles que utilizam a enzima que vai gerar gluconato e H_2O_2 , e toda a reação de oxidação da glicose será mediada pelo oxigênio. O sinal da glicose nestes casos é proporcional a concentração de oxigênio (G. Wang et al.,

2013). Os sensores de segunda geração utilizam, como mediadores da reação, outras espécies como derivados do ferroceno e hidroquinona, não utilizando o oxigênio como mediador (Y. Du et al., 2022). Os de terceira geração, não utilizam mediadores de reação e a troca de elétron é feita de forma direta entre a enzima e o eletrodo. Para isso, utilizam-se materiais, como condutores orgânicos, para que o eletrodo seja capaz de atuar como mediador (G. Wang et al., 2013) Por último, os sensores da quarta geração não fazem uso de enzimas, ao contrário das outras três gerações citadas, e são conhecidos como sensores não enzimáticos. Para substituir as enzimas, os sensores da quarta geração utilizam outros materiais para promover a oxidação da glicose, como nanopartículas de materiais de platina e ouro (Yang et al., 2019), óxidos (Nagpal et al., 2023) e materiais carbonáceos (Karimi-Maleh et al., 2020).

1.2.1 – Sensores eletroquímicos enzimáticos

Sensores eletroquímicos enzimáticos são aqueles que têm a presença de enzimas e são elas as responsáveis pela detecção de glicose (Liu et al., 2023). O primeiro sensor criado para determinação de glicose foi um sensor enzimático desenvolvido por Lyons e Clark, em 1962, que utilizava a glicose oxidase (GOx) para detectar glicose (He et al., 2023; G. Wang et al., 2013). Desde a criação deste sensor, o estudo envolvendo a aplicação da glicose oxidase em biosensores, assim como o amplo desenvolvimento destes aparelhos, promoveram o rápido avanço de sensores enzimáticos direcionados ao controle na concentração de glicose no corpo. Com isso, a comercialização dos dispositivos enzimáticos para determinação de glicose ganhou espaço dentre os sensores destinados a este propósito. Este avanço utilizando os sensores enzimáticos se deve, principalmente as vantagens que estes sensores oferecem como a alta sensibilidade, especificidade e o baixo limite de detecção (G. Wang et al., 2013).

Mesmo sendo uma classe de sensores tão importante na determinação de glicose, os sensores enzimáticos apresentam algumas desvantagens. Uma das principais desvantagens diz respeito a manutenção do sensor devido a presença da enzima. Fatores como pH, temperatura e umidade podem alterar a estrutura da enzima e afetar a estabilidade do sensor (Y. Du et al., 2022; He et al., 2023). Além disso, comparado com o valor de outros materiais que vêm sendo utilizados para fabricação de sensores, as enzimas apresentam um alto valor, o que pode encarecer o dispositivo (Y. Du et al., 2022). Outra desvantagem que os sensores enzimáticos oferecem é relacionada com determinações de glicose envolvendo outras amostras biológicas, como saliva e suor, pois

estes meios oferecem condições adversas que diminuem a eficiência do dispositivo (Y. Wang et al., 2023).

Por conta destas desvantagens, estudos recentes têm focado na construção de dispositivos que eliminem estas características negativas dos sensores enzimáticos. A principal solução vêm sendo o estudo e a criação de sensores de quarta geração, isto é, os não enzimáticos para detecção de glicose.

1.2.2 – Sensores não enzimáticos para determinação de glicose

Como já mencionado, os sensores não enzimáticos fazem parte da quarta geração de sensores para determinação de glicose e fazem uso de outros materiais para promover a oxidação da glicose. Os estudos envolvendo os sensores não enzimáticos começaram com os metais como platina, por apresentarem alta atividade catalítica (Liu et al., 2023) e foram se desenvolvendo e utilizando materiais carbonáceos, como nanotubos de carbono (Kuznowicz et al., 2022) e óxido de grafeno reduzido (Gengan et al., 2023); materiais como óxido de cobre (Arunbalaji et al., 2020) e óxido de níquel (Salarizadeh et al., 2022); óxidos mistos como ferritas (Nagpal et al., 2023), e materiais compósitos que combinam materiais carbonáceos e óxidos metálicos, a fim de obter o efeito sinérgico dos dois materiais (Archana et al., 2019).

Atualmente, os sensores não enzimáticos ganham atenção devido as vantagens comparadas com outras classes de sensores. Uma das principais vantagens se deve a estabilidade que este sensor oferece, uma vez que os materiais usados são estáveis em uma ampla faixa de pH, temperatura e a presença de outras moléculas, o que não acontece com os sensores enzimáticos (Tee et al., 2017). Além disso, os sensores não enzimáticos oferecem alta sensibilidade e reprodutibilidade, boa biocompatibilidade e estabilidade térmica (He et al., 2023; Liu et al., 2023). Contudo, a principal dificuldade para os sensores não enzimáticos está na especificidade para a glicose, uma vez que as enzimas presentes nos sensores enzimáticos reagem de forma específica com a glicose. Por estes motivos é necessário o estudo de novos materiais para o desenvolvimento de sensores não enzimáticos que ofereçam maior especificidade para glicose, mas também apresentem as vantagens como baixo limite de detecção e alta reprodutibilidade.

Uma outra razão para o sucesso dos sensores não enzimáticos se deve as novas formas de monitorar o nível de glicose no corpo, que utilizam outros fluidos corporais para o monitoramento. A forma mais comum de se medir o nível de glicose é através do sangue, pois nele é possível encontrar glicose na forma livre (Caballero et al., 2016). No

entanto, as coletas de sangue são uma forma invasiva, e como os pacientes com diabetes precisam de medidas constantes, as amostras de sangue podem ser um problema. Por este motivo que outras amostras vêm sendo exploradas para o controle de glicose no organismo, como saliva (Rinaldi et al., 2019), suor (Yamuna et al., 2022) e urina (Fenoy et al., 2022). Com isso, é necessário que os sensores para glicose tenham uma maior sensibilidade pois nestas amostras as concentrações de glicose são menores que no sangue, e por isso os sensores não enzimáticos são importantes por apresentam maior sensibilidade. (Y. Du et al., 2022).

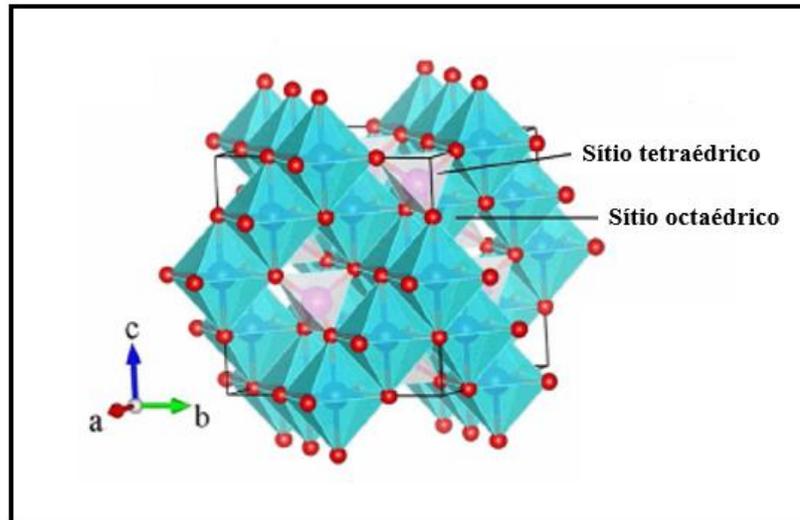
1.3 – FERRITAS DE NÍQUEL (NiFe_2O_4)

Dentre os materiais que vêm sendo aplicados na fabricação de sensores não enzimáticos, os óxidos de metais de transição ganham destaque por causa de características como condutividade, estabilidade e a capacidade de atuarem como catalisadores (Gonçalves et al., 2022). Um exemplo de óxidos de metais de transição são as ferritas, que são definidas como óxidos mistos de fórmula geral MFe_2O_4 onde M corresponde ao metal bivalente como níquel, cobre, cobalto, manganês, zinco e outros (Dalawai et al., 2019; Gonçalves et al., 2022). As ferritas foram sintetizadas pela primeira vez em 1930 e de acordo com a estrutura, podem ser classificadas em quatro tipos: hexagonais, orto-ferritas, espinélio e granadas (Dalawai et al., 2019). Dependendo da forma de síntese e do tamanho das partículas, as ferritas podem ser obtidas com diferentes estruturas, composição e distribuição dos cátions, e por este motivo que as ferritas do tipo espinélio são as mais comuns (Issa et al., 2013). As ferritas do tipo espinélio atraem bastante interesse devido a relação entre composição química, estrutura e como estes fatores alteram as propriedades do material, como a característica magnética e elétrica (Mathew & Juang, 2007).

A forma mais importante de ferrita é do tipo espinélio, que possui estrutura cúbica de face centrada. A estrutura cúbica da ferrita é composta por sítio tetraédricos e por sítios octaédricos que são ocupados pelos cátions de Ni^{2+} e Fe^{3+} (Kaliyaraj Selva Kumar et al., 2020). De acordo com o preenchimento destes sítios, a ferrita pode ser classificada em espinélio do tipo normal, inverso e misto. Na ferrita do tipo normal, os sítios tetraédricos são ocupados pelos cátions Ni^{2+} , enquanto os sítios octaédricos são ocupados pelos cátions de Fe^{3+} . Na ferrita do tipo inverso, os cátions Ni^{2+} ocupam a metade dos sítios octaédricos, enquanto os cátions Fe^{3+} ocupam a metade restante dos sítios octaédricos, e

todos os sítios tetraédricos. A ferrita mista é uma junção da ferrita normal com a ferrita inversa (Mantilla et al., 2018; Narang & Pubby, 2021a; Xie et al., 2022).

Figura 3 – Representação de ferrita do tipo espinélio



Fonte: Adaptado de (Gonçalves et al., 2022).

Dentre as características das ferritas está a alta estabilidade, possuem atividade catalítica e são materiais que apresentam condutividade (Kesavan et al., 2020; Wei et al., 2020). Nas ferritas, a condutividade ocorre pelo salto de elétron entre os cátions presentes nos sítios tetraédricos e octaédricos, e o elétron pode ser transferido do cátion bivalente para o cátion trivalente, e vice-versa (Gabal et al., 2021; Hosseinpour et al., 2007). Este processo de salto entre cátions de valências diferentes requer uma menor energia de ativação, melhorando tanto a condutividade quanto a atividade catalítica (M. Li et al., 2015). Por esta razão que a condutividade das ferritas é afetada pela distribuição dos cátions nos sítios octaédricos e tetraédricos (Gabal et al., 2021).

Como já citado, as ferritas podem ser de vários metais de transição e um dos mais usados é a ferrita de níquel, de fórmula NiFe_2O_4 . A ferrita de níquel foi sintetizada pela primeira vez em 1953, mas começou a atrair o interesse de pesquisadores a partir da década de 1990 (Narang & Pubby, 2021b). Materiais de níquel são utilizados por apresentarem baixo custo, abundância, são materiais encontrados de forma natural e possuem boa atividade eletrocatalítica (Liu et al., 2023). Por estas razões que este material vem sendo aplicado em diversas áreas como na criação de sensores (Chu et al., 2020), como catalisador na reação de evolução de oxigênio (Mahala et al., 2018) e na degradação de poluentes orgânicos (Z. Wang et al., 2016).

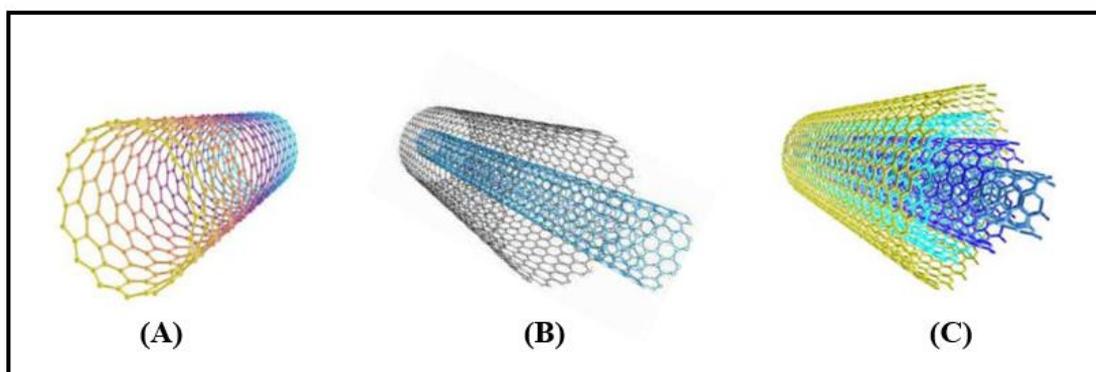
A utilização de NiFe_2O_4 em sensores atrai muito interesse devido à baixa resistência em transferência de carga, aumentando a cinética de transferência de elétrons (Akhtar et al., 2023). Por este motivo que as ferritas de níquel são utilizadas para determinação de peróxido de hidrogênio (H_2O_2) (Hammad et al., 2023), como catalisadores para reação de evolução de oxigênio (OER – do inglês *Oxygen Evolution Reaction*) (Sanjaya et al., 2023) e como sensores para gases (BindiyaDey et al., 2023; Zhu et al., 2023). Mesmo sendo um material muito utilizado na fabricação de sensores, as ferritas de níquel não são muito usadas em sensores para determinação de glicose. Em meio alcalino, as ferritas de níquel formam NiOOH e FeOOH , cuja primeira espécie é relatada como responsável pela oxidação da glicose (Zhang et al., 2018), mostrando que sensores contendo NiFe_2O_4 podem ser uma alternativa positiva para determinação de glicose.

1.4 – NANOTUBOS DE CARBONO

Uma classe de materiais muito importante são os materiais derivados do carbono como nanotubos de carbono, grafeno, grafite e suas variações. Dentre os materiais carbonáceos citados, os nanotubos de carbono ganham bastante visibilidade devido as características como alta condutividade elétrica, estabilidade química e grande área superficial (Karimi-Maleh et al., 2020; Mohan et al., 2016).

Os nanotubos de carbono foram descobertos no Japão, em 1991, por Iijima e são definidos como folhas de grafeno enroladas formando uma estrutura oca (Iijima, 1991). Na estrutura da folha de grafeno, com os átomos de carbono formando anéis hexagonais (Ana Paula de Lima, 2017; Ganesh, 2013). Os nanotubos podem ser classificados em nanotubos de múltiplas camadas (MWCNT – *multi walled carbon nanotubes*), camadas duplas (DWCNT – *double walled carbon nanotubes*) e camada única (SWCNT – *single walled carbon nanotube*). Os MWCNTs têm como característica duas ou mais folhas de grafeno enroladas entre si; os DWNTs são constituídos por apenas duas folhas de grafeno, e por fim, o SWNTs apresentam apenas uma folha de grafeno (Ana Paula de Lima, 2017).

Figura 4 – Classificação de nanotubos de carbono: (A) SWCNT - *single walled carbon nanotube*, (B) DWCNT - *double walled carbon nanotubes*, (C) MWCNT - *multi walled carbon nanotubes*.



Fonte: Adaptado de (Ana Paula de Lima, 2017).

Os nanotubos de carbono, devido a boa condutividade, também são utilizados na formação de compósitos. A construção de compósitos contendo nanotubos de carbono e outros materiais, como óxidos metálicos, fazem com que se tenha um efeito sinérgico dos dois materiais (Ahmadi et al., 2021; Baghayeri et al., 2021a).

A junção de nanotubos de carbono com outros materiais, como óxidos, vem sendo utilizada para construção de compósitos. Um exemplo é o compósito de MWCNT com ferritas de cobre (CuFe_2O_4) para determinação de bisfenol A feito por Baghayeri e colaboradores (Baghayeri et al., 2021), onde foi possível observar que CuFe_2O_4 atua como eletrocatalisador para a reação, enquanto o MWCNT melhora a condutividade. Este efeito sinérgico proporciona um eletrodo com característica de eletrocatalise e condutor. O mesmo comportamento foi observado no trabalho de Karimi-Maleh e colaboradores onde foi feito um compósito com nanopartículas de níquel e paládio com MWCNT para determinação de glicose (Karimi-Maleh et al., 2020). As nanopartículas atuaram como catalisadores e como mediador para a reação de oxidação da glicose, enquanto o MWCNT melhorava a condutividade. Estes exemplos mostram como a formação de compósitos de MWCNT com nanopartículas e óxidos é uma medida atraente para desenvolvimento de sensores.

1.5 – MÉTODOS ELETROANALÍTICOS: AMPEROMETRIA

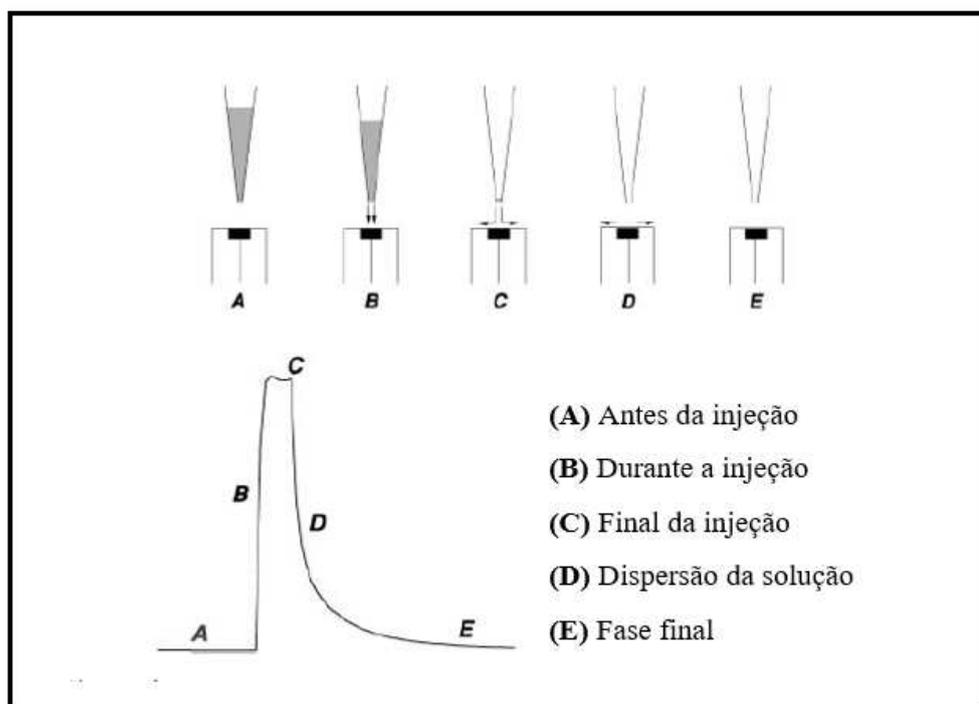
Os métodos eletroanalíticos são divididos em duas grandes classes: os métodos não interfaciais e os métodos interfaciais. Por sua vez, os métodos interfaciais são divididos em duas classes: os métodos estáticos, onde a passagem de corrente é muito

baixa; e os métodos dinâmicos, onde acontece a passagem de corrente (Fatibello-Filho et al., 2022). A amperometria é classificada como um processo interfacial dinâmico, e se baseia na aplicação de um potencial constante no eletrodo de trabalho, e a corrente é medida com o decorrer do tempo, gerando um gráfico corrente *versus* tempo (Brett & Brett, 1993; Fatibello-Filho et al., 2022).

Juntamente com a amperometria, existem dois sistemas que são comumente usados que são a análise por injeção em fluxo (FIA – *Flow injection analysis*) e a análise por injeção em batelada (BIA – *Batch injection analysis*) (Quintino & Angnes, 2004). O sistema BIA foi criado em 1991 por Wang e Taha e é uma forma simples e rápida de se fazer vários ensaios, e apresenta vantagens como rapidez, precisão e a possibilidade de trabalhar com soluções em pequenos volumes, em comparação com outros métodos eletroquímicos, além da portabilidade em comparação ao sistema FIA (Quintino & Angnes, 2004).

O sistema BIA se baseia na injeção da solução contendo o analito, com o auxílio de uma micropipeta, diretamente na superfície do eletrodo de trabalho. O eletrodo de trabalho está imerso em uma solução de eletrólito, juntamente com o eletrodo de referência e o eletrodo auxiliar. A injeção do analito resulta em um sinal transiente onde é observado o aumento da corrente proporcional a concentração injetada (de Oliveira et al., 2020; Quintino & Angnes, 2004). Pelas suas vantagens, o sistema BIA vem sendo aplicado em diversos estudos como a determinação de glicose (D. P. Rocha et al., 2018), determinação de tadalafila (de Oliveira et al., 2020) e catequina (Ribeiro et al., 2019).

Figura 5 – Representação do sinal transiente obtido com o sistema BIA com as etapas de adição da solução.



Fonte: Adaptado de (Quintino & Angnes, 2004).

2- OBJETIVOS

2.1 – OBJETIVOS GERAIS

O trabalho tem como objetivo principal o desenvolvimento de um sensor não enzimático para glicose utilizando compósito de NiFe_2O_4 e MWCNT utilizando método amperométrico com auxílio do sistema BIA.

2.2 – OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Averiguar como a temperatura e o tempo afetam as propriedades físico-químicas NiFe_2O_4 após o tratamento hidrotérmico;
- Averiguar o comportamento eletroquímico de NiFe_2O_4 através da voltametria cíclica e da amperometria com utilização do sistema BIA;
- Estudar a contribuição de NiFe_2O_4 e de MWCNT no compósito $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{MWCNT}$
- Estudar mecanismo da oxidação da glicose em meio alcalino utilizando NiFe_2O_4 ;
- Averiguar a resposta eletroquímica para NiFe_2O_4 sintetizada em diferentes condições de temperatura e tempo de síntese

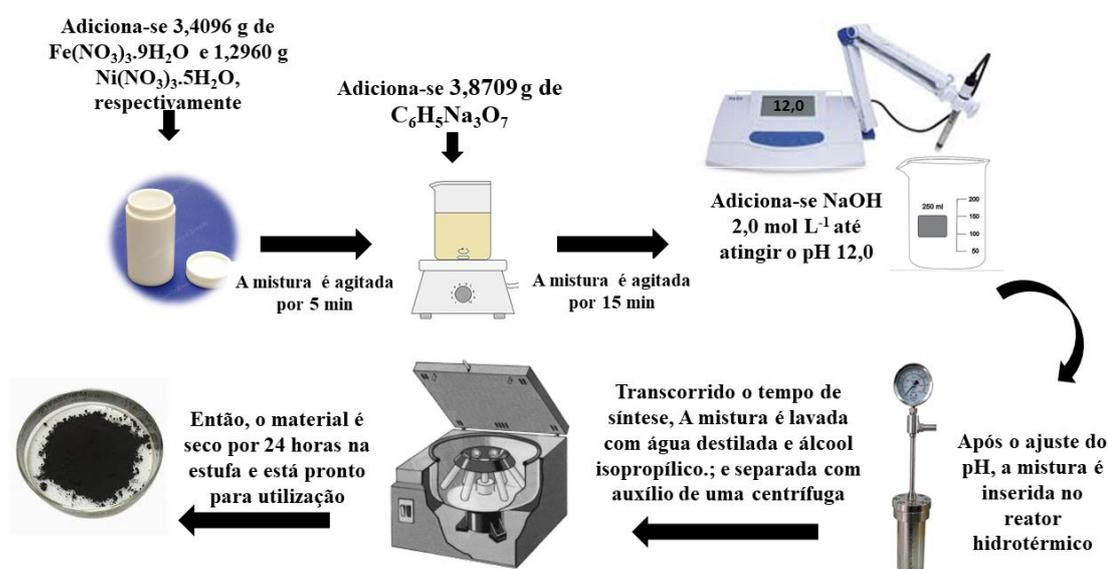
3 - MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 - SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE NiFe_2O_4

As partículas de NiFe_2O_4 foram obtidas a partir de um método de síntese adaptado, co-precipitação com cristalização sob condições hidrotérmicas, que foi proposto por KURIAN et al. 2021. A temperatura e o tempo de síntese empregados no reator hidrotérmico foram avaliados, com intuito de estudar o efeito destas variações nas propriedades físico-químicas dos materiais obtidos.

As sínteses foram realizadas utilizando os sais precursores de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ e $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ na proporção 2:1 (em mol). Foi adicionado 3,4096 g de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ e 1,2960 g $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, respectivamente, em 100 mL de água destilada. A mistura ficou sob agitação por 5 minutos. Então, foi acrescentado 3,8709 g de citrato de sódio tribásico e a solução resultante foi agitada por 15 minutos. Depois, o pH foi ajustado para aproximadamente 12 pela adição gota a gota de uma solução de NaOH 2,0 mol L^{-1} (Kurian et al., 2021). A solução resultante foi então adicionada ao reator hidrotérmico e tratada em diferentes temperaturas (180° e 200°C) e tempos de síntese (8 e 16 h), de acordo com a Tabela 1. Após o tratamento hidrotérmico, a amostra foi separada por centrifugação e lavada com água destilada e álcool isopropílico, e o material obtido foi seco na estufa à 60 °C por 24 h.

Figura 6 – Representação do método de síntese por co-precipitação com tratamento hidrotérmico para síntese de NiFe_2O_4 .



Fonte: A autora.

Tabela 1 – Condições experimentais utilizadas nas sínteses de NiFe₂O₄ utilizando o método de co-precipitação seguido do tratamento hidrotérmico.

Condição	Tempo no reator hidrotérmico (h)	Temperatura no reator hidrotérmico (°C)
1	8	180
2	8	200
3	16	180
4	16	200

Fonte: A autora.

3.2 - CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS DE NiFe₂O₄

Depois de seco, o material obtido foi estudado pelas seguintes técnicas de caracterização: difração de raios X (DRX); microscopia eletrônica de varredura (MEV); espectroscopia de raios-X por energia dispersiva (EDS); espectroscopia de absorção na região do infravermelho por transformada de Fourier (FTIR); espectroscopia Raman.

As medidas de DRX das amostras de ferritas de níquel foram realizadas em um difratômetro Shimadzu (modelo XRD6000) utilizando radiação de CuK α , $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$ com voltagem de 40 kV e corrente de 30 mA. As amostras foram analisadas em uma velocidade de passo de $0,5^\circ \text{ min}^{-1}$ e em um intervalo de 2θ de 10° a 70° .

A morfologia das amostras foi analisada em um microscópio Tescan (modelo VEJA 3 LMU) operado em 10 kV. Junto com o MEV utilizou-se o detector de microanálises por Espectroscopia por energia dispersiva (EDS) Oxford (modelo INSCA X-ACT) para verificar elementos nas amostras.

As medidas de espectroscopia de absorção na região do infravermelho por transformada de Fourier foram realizadas em um espectrômetro PerkinElmer (modelo Spectrum Two), no modo de reflectância total atenuada (ATR) com detector de CsI. Foram realizadas 16 varreduras para cada espectro na região de 500 a 4000 cm^{-1} .

As medidas por espectroscopia Raman foram realizadas em um espectrômetro Horiba (modelo LabRAM HR Evolution), utilizando o software HORIBA Scientific's LabSpec – (LABSpec 6 Spectroscopy Suite), com detector OSD Syncerity. As medidas foram realizadas utilizando o laser de 532 nm , com potência de 50 mW .

3.3 – PREPARO DOS ELETRODOS DE NiFe₂O₄ MODIFICADOS COM MWCNT

Nesta seção será descrito em detalhes o método de modificação dos eletrodos de carbono vítreo com NiFe₂O₄ e MWCNT. Será descrito o procedimento de funcionalização dos MWCNT, preparo das suspensões de NiFe₂O₄ e MWCNT e por fim a deposição da suspensão (NiFe₂O₄@MWCNT) no eletrodo de carbono vítreo (do inglês – *Glassy Carbon electrode* – GCE).

3.3.1 – Funcionalização de MWCNT

Os MWCNT foram funcionalizados utilizando uma solução composta pela mistura dos ácidos H₂SO₄/HNO₃ 3:1 (v/v). A suspensão contendo MWCNT foi sonicada no ultrassom de banho por 3 h a 40°C. Após este tempo, a solução foi resfriada até temperatura ambiente e filtrada com auxílio de uma bomba a vácuo, sendo lavada com água deionizada. Depois de filtrado, o material retido no filtro foi seco na estufa por 8 h a 80°C (MONTES et al., 2014).

3.3.2 – Preparo das suspensões de NiFe₂O₄ e MWCNT para modificação do GCE e modificação do eletrodo GCE pelo método de drop casting

Para investigar o efeito de diferentes proporções de NiFe₂O₄ e MWCNT no desempenho do sensor eletroquímico, foram preparadas suspensões variando as proporções dos dois materiais em 10 mL de dimetilformamida (DMF). A Tabela 2 mostra as proporções estudadas de NiFe₂O₄ e de MWCNT em cada suspensão feita. Vale ressaltar que todas foram feitas em dimetilformamida (DMF) e em cada condição, havia uma proporção de NiFe₂O₄ e MWCNT. O DMF foi escolhido como solvente pois garante uniformidade na modificação devido a lenta evaporação do solvente.

Tabela 2 – Condições das suspensões preparadas com NiFe₂O₄ e MWCNT em DMF para modificação do eletrodo de trabalho.

Condição	Nomenclatura	Porcentagem de NiFe ₂ O ₄ / %m	Porcentagem de MWCNT / %m	Massa de MWCNT / mg	Massa de NiFe ₂ O ₄ / mg
----------	--------------	--	---------------------------	---------------------	--

1	NiFe-0 /MWCNT	-	100	10,0	0
2	NiFe-5 % /MWCNT	5	95	9,50	0,5
3	NiFe-10 % /MWCNT	10	90	9,00	1,00
4	NiFe-30 % /MWCNT	30	70	7,00	3,00
5	NiFe-50 % /MWCNT	50	50	5,00	5,00

Fonte: A autora.

As suspensões foram feitas de forma separada para cada condição citada na Tabela 2. Para a produção das suspensões, o MWCNT foi suspenso em DMF utilizando um ultrassom de ponta com amplitude de 30 %, pulso de 05:02, onde o ultrassom funcionava por 5 s e parava por 2 s, com tempo total de 15 minutos. Após os 15 minutos, a suspensão com MWCNT foi removida do ultrassom. O mesmo procedimento foi realizado com a suspensão contendo NiFe₂O₄ nas mesmas condições citadas. Em seguida, a suspensão de NiFe₂O₄ foi adicionada gota a gota na suspensão contendo MWCNT para garantir a uniformidade da suspensão final. A suspensão resultante (NiFe₂O₄ + MWCNT) foi então sonicada nas mesmas condições citadas anteriormente. Depois de prontas, as suspensões foram armazenadas em temperatura ambiente.

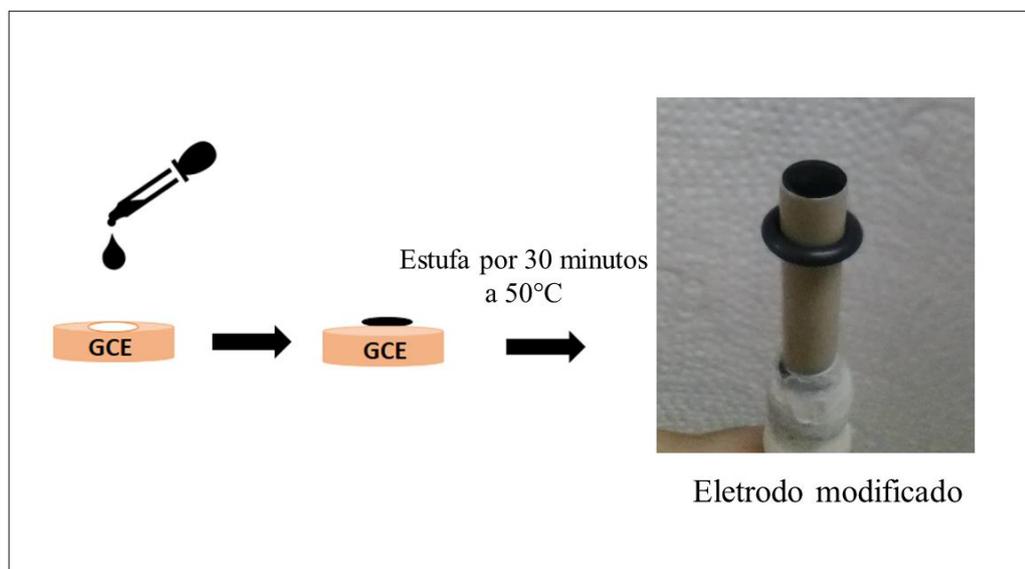
Antes da modificação do eletrodo de trabalho, as suspensões eram sonicadas com auxílio do ultrassom de ponteira por 10 minutos, com amplitude de 20 % para suspender os materiais envolvidos, garantindo a uniformidade da suspensão antes da modificação.

O GCE foi escolhido como eletrodo de trabalho para avaliar o comportamento e desempenho das amostras de NiFe₂O₄, pois ele possui uma ampla janela de potencial, além de ter um comportamento já descrito detalhadamente na literatura, possibilitando entender mais sobre o comportamento eletroquímico das NiFe₂O₄ (Fatibello-Filho et al., 2022).

Antes da modificação, a superfície do GCE foi polida com alumina no feltro de polimento, lavada com água destilada e seca com auxílio de papel seco. O GCE foi modificado com 10 µL da suspensão a ser estudada, conforme descrita na Tabela 2, com auxílio de uma micropipeta. O eletrodo foi seco na estufa por 30 minutos a 50°C. Após a

secagem, a superfície do eletrodo foi lavada com água destilada para remoção de possíveis impurezas.

Figura 7 – Esquema da modificação do eletrodo GCE com suspensão contendo NiFe_2O_4 e MWCNT.



Fonte: A autora.

3.4 – TESTES ELETROQUÍMICOS

Todos os testes eletroquímicos foram realizados utilizando uma célula eletroquímica de três eletrodos, onde o carbono vítreo, eletrodo de $\text{Ag}|\text{AgCl}|\text{KCl}_{(\text{sat.})}$ e fio de platina foram usados como eletrodo de trabalho, referência e contra eletrodo, respectivamente. Para as análises realizadas com a voltametria cíclica, utilizou-se KCl ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$) como eletrólito suporte. Por sua vez, para as análises feitas através da amperometria, utilizou-se uma solução de NaOH ($1,0 \text{ mol L}^{-1}$) como eletrólito suporte.

3.4.1 – Voltametria cíclica (VC)

Os estudos por voltametria cíclica foram realizados utilizando o potenciostato μ -Autolab Tipo III, com software Nova 1.11. Em todos os estudos, utilizou-se o intervalo de $-1,0$ a $+1,0 \text{ V vs. Ag}|\text{AgCl}|\text{KCl}_{(\text{sat.})}$ para avaliação do comportamento eletroquímico da NiFe_2O_4 e MWCNT. Para avaliar a resposta da glicose, foram realizados experimentos de voltametria cíclica na presença de glicose com diferentes concentrações (2 a 10 mmol L^{-1}) em NaOH $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ utilizando o eletrodo modificado com as suspensões preparadas.

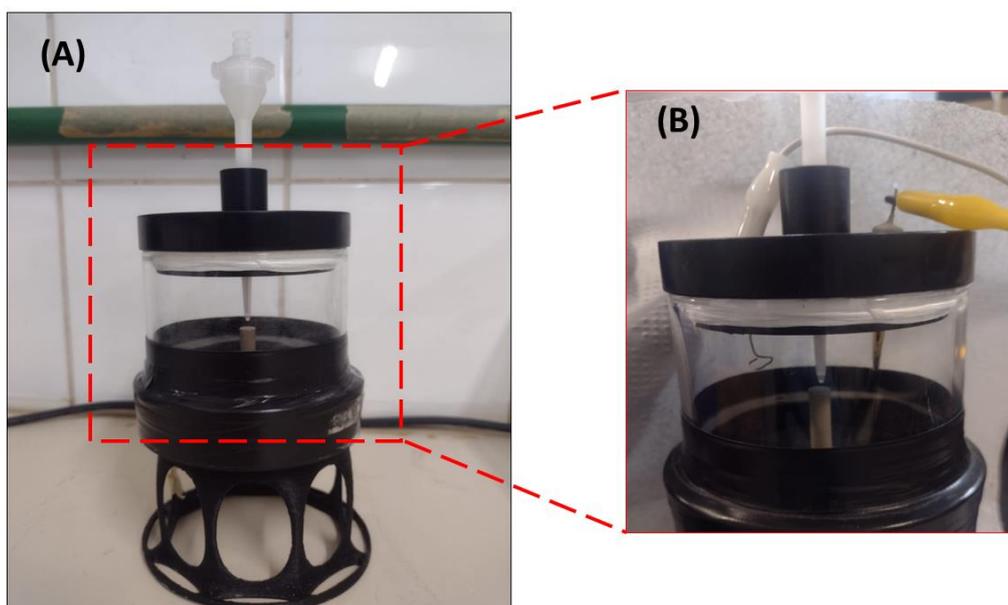
3.4.2 – Teste amperométrico utilizando o sistema de análise por injeção em batelada (BIA)

Os testes amperométricos foram feitos utilizando o potenciostato Autolab (AUT85340, Metrohm), com o software Nova 2.4. Na célula BIA também foram utilizados três eletrodos e o eletrólito suporte utilizado foi NaOH 1,0 mol L⁻¹. A partir dos resultados obtidos por voltametria cíclica onde se avaliou as diferentes suspensões de NiFe₂O₄ e MWCNT, foi escolhida aquela que apresentou os melhores resultados nesta análise e esta suspensão foi estudada por amperometria utilizando o sistema BIA.

Para os testes amperométricos feitos por BIA, o eletrodo de trabalho foi modificado com a suspensão de NiFe₂O₄-50% /MWCNT que apresentou melhor desempenho através dos resultados de voltametria cíclica.

As soluções de glicose em diferentes concentrações (50 a 600 μmol L⁻¹) foram preparadas em eletrólito suporte. As adições do analito foram realizadas utilizando uma micropipeta automática própria para BIA (marca *Eppendorf-Repeater*® E3/E3x), sem agitação, e as condições como volume do analito (50 a 300 μL), velocidade de injeção (16,9 a 299 μL s⁻¹) e potencial eletroquímico aplicado (+ 0,4 a + 1,0 V) foram otimizadas.

Figura 8 – Ilustração da célula BIA para carbono vítreo (A) e imagem aproximada da célula BIA utilizada durante a realização do trabalho com os eletrodos de referência, trabalho e contra eletrodo.



Fonte: A autora.

3.4.3 – Teste na amostra de urina sintética

Após a otimização das condições para determinação da glicose, o eletrodo desenvolvido foi aplicado na determinação de glicose em uma amostra de urina sintética (Brooks & Keevil, 1997) e todos os experimentos foram feitos através da amperometria utilizando a célula BIA. A urina foi diluída 200 vezes em NaOH 1,0 mol L⁻¹ e foram utilizados dois pontos de recuperação: 100 e 300 μmol L⁻¹ de glicose.

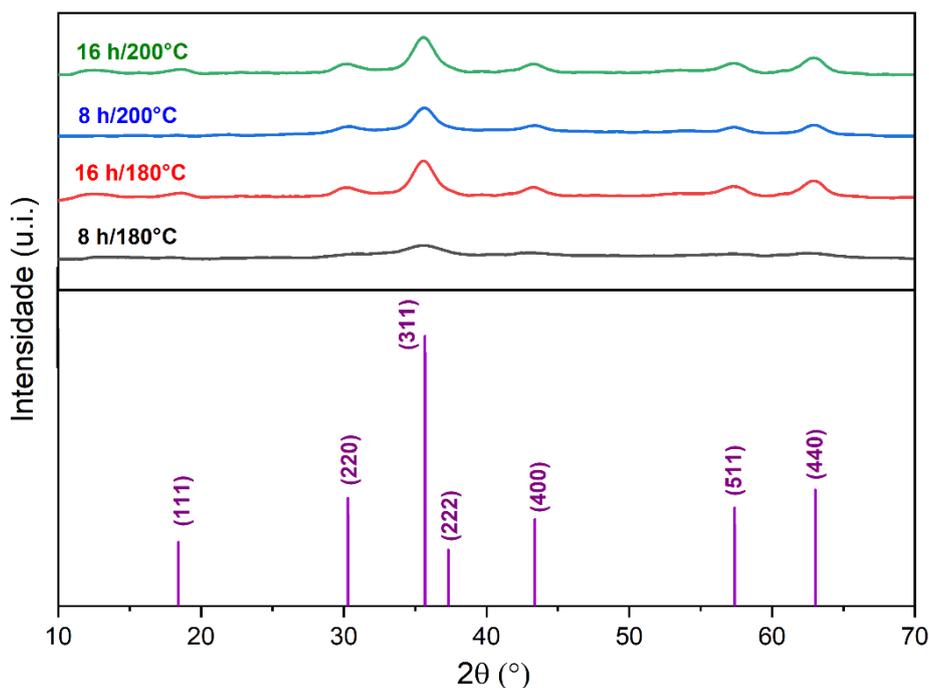
Os interferentes escolhidos para os testes foram o ácido ascórbico (AA), ácido úrico (AU) e ureia (U). As soluções foram preparadas contendo 1,00 mmol L⁻¹ de glicose e 0,0100 mmol L⁻¹ dos interferentes, também em NaOH 1,0 mol L⁻¹. Fez-se um estudo mais minucioso para o ácido úrico variando as concentrações do interferente com o objetivo de averiguar em qual concentração a interferência era minimizada.

4 – RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1- CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL DAS AMOSTRAS DE NiFe₂O₄

As amostras de NiFe₂O₄ foram primeiramente caracterizadas por DRX a fim de averiguar a formação da fase cristalina e a cristalinidade do material de acordo com as diferentes condições de síntese. É sabido que a variação de temperatura e tempo de síntese afetam a cristalinidade de materiais (Chebbi et al., 2023; Hoghoghifard & Moradi, 2022; Tan et al., 2013), tornando o material mais cristalino conforme se aumentam os parâmetros em questão. Na Figura 9 encontram-se os difratogramas para as amostras NiFe₂O₄ sintetizada em cada condição trabalhada.

Figura 9 – Difratogramas para amostras de NiFe₂O₄ em diferentes condições de síntese: 8 h/180°C (em preto); 16 h/180°C (em vermelho); 8 h/200°C (em azul); e 16 h/200°C (em verde) e o padrão (em roxo).



Fonte: A autora.

A partir da Figura 9 é possível observar a presença de picos de difração em 18,5° (111); 30,3° (220); 35,7° (311); 37,4° (222); 43,3° (400); 57,3° (511) e 63,0° (440) que são característicos da fase cristalina do NiFe₂O₄ com simetria cúbica e grupo espacial Fd-3m (JCPDS 86-2267). A partir destes picos encontrados pode-se afirmar que houve formação de NiFe₂O₄ do tipo espinélio invertido, que se caracteriza pelos sítios

octaédricos ocupados por Ni^{2+} e Fe^{3+} , enquanto os sítios tetraédricos são ocupados apenas por Fe^{3+} . A ausência de picos referentes a outros materiais, como óxido de ferro ou óxido de níquel (fases espúrias comumente observadas), mostra que a síntese proposta foi eficiente para obter o material sem impurezas (Chebbi et al., 2023).

Avaliando como a variação nas condições de síntese alteraram a cristalinidade do material, a partir da Figura 9 é possível afirmar que o aumento do tempo e da temperatura influenciam na cristalinidade de NiFe_2O_4 , tornando-a mais cristalina conforme se eleva a temperatura e o tempo de síntese. Comparando os difratogramas obtidos na temperatura de 180°C , é possível observar que em um tempo menor de síntese, a NiFe_2O_4 apresentou baixa cristalinidade, com o difratograma contendo apenas um pico pouco definido e de baixa intensidade em $35,7^\circ$ (311). Já no difratograma na mesma temperatura, mas em um tempo maior, de 16 h, foi possível observar a presença de picos definidos e intensos, resultando em um material mais cristalino. Este resultado mostra como a cristalinidade depende do tempo de síntese.

A fim de confirmar o aumento da cristalinidade com o aumento da temperatura e tempo, calculou-se o tamanho do cristalito para as amostras 8 h/ 180° e 16 h/ 200°C utilizando a Equação de Scherrer (Equação 1), onde 'd' é o tamanho do cristalito, 'K' é a constante que depende do formato das partículas, ' λ ' é o comprimento de onda, ' β ' é a largura da metade da altura do pico e ' θ ' é o ângulo de difração (Holzwarth & Gibson, 2011).

$$d = \frac{K\lambda}{\beta \cos(\theta)} \quad (\text{Equação 1})$$

A partir dos cálculos utilizando a Equação de Scherrer para as duas amostras, é possível averiguar que a cristalinidade aumentou com o aumento da temperatura e tempo, uma vez que o tamanho do cristalito para a condição de 8 h/ 180°C foi de 3,1 nm e para a condição de 16 h/ 200°C foi de 5,5 nm. O aumento do cristalito com o tempo e a temperatura mostra como os dois fatores influenciam na cristalinidade do material, o que também pode ser confirmado pelos difratogramas apresentados na Figura 9 (Asiri et al., 2018). Para as amostras de 16 h/ 180°C e 8 h/ 200°C foi encontrado, respectivamente, valores de tamanho de cristalito de 4,6 e 4,7 nm, evidenciando também o comportamento verificado anteriormente.

A dependência do perfil do material com tempo de síntese pode ser explicada pelo mecanismo de formação de NiFe_2O_4 que se baseia no processo de dissolução-recristalização, seguido pelo processo de amadurecimento de Ostwald (Tan et al., 2013). No mecanismo em questão, a primeira etapa diz respeito a nucleação e crescimento de cristalitos, que se juntam para minimizar a energia do sistema. No processo de nucleação acontece a formação de partículas pequenas, conhecidas como núcleo. Estas partículas são responsáveis pelo formato do material, uma vez que atuam como um molde para o material. Por sua vez, o processo de crescimento diz respeito ao real crescimento da amostra e é dividido em dois mecanismos: a difusão das espécies em solução e as reações de formação (Thanh et al., 2014). Então, a presença de hidróxido altera a viscosidade e pH do meio, sendo o fator importante para a cristalização. Em um tempo maior de síntese, o processo de nucleação e crescimento acontecerá por mais tempo, e assim os átomos irão se arranjar de uma forma mais organizada, proporcionando um material com as fases cristalinas mais definidas e mais cristalino.

A variação da temperatura alterou a cristalinidade das amostras de NiFe_2O_4 , percebe-se que o material sintetizado por 8 h em 180°C apresentou baixa cristalinidade quando comparado com aquele sintetizado por 8 h em 200°C . No entanto, ao avaliar o difratograma da amostra de NiFe_2O_4 sintetizada por 16 h em 180°C e 200°C , averigua-se que não houve diferenças significativas quanto a cristalinidade do material sintetizado. Este comportamento observado pelos difratogramas confirma como o tempo de síntese é um parâmetro importante na cristalinidade do material, pois em alguns casos a variação da temperatura não influenciou na cristalinidade de NiFe_2O_4 , como foi observado ao comparar os difratogramas de NiFe_2O_4 obtidas por 16 h em 180°C e 200°C .

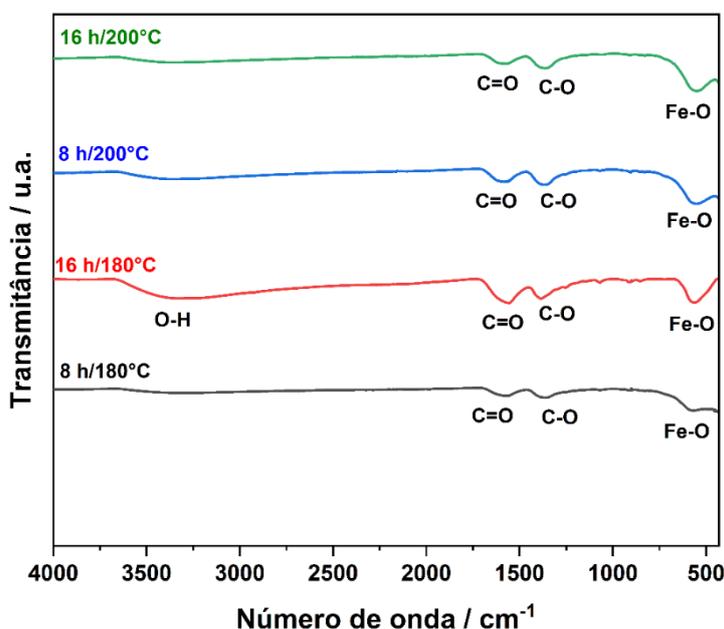
No caso dos difratogramas obtidos para NiFe_2O_4 sintetizada por 8h em 180°C e 200°C percebe-se o aumento na cristalinidade conforme se eleva a temperatura. Este perfil é observado pois com o aumento da temperatura se fornece mais energia para que os átomos se posicionem de forma mais organizada na estrutura cristalina, tornando o material mais cristalino (Soto-Arreola et al., 2018; W. Wang et al., 2015).

4.2 – ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NO INFRAVERMELHO POR TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)

Além da caracterização utilizando o DRX, fez-se também a caracterização das amostras de NiFe_2O_4 por espectroscopia de absorção no infravermelho por transformada

de Fourier (FTIR) com o intuito de verificar bandas características das ferritas de níquel, assim como verificar a presença de impurezas no material. A Figura 10 apresenta os espectros FTIR obtidos para as amostras de NiFe_2O_4 sintetizadas em cada condição.

Figura 10 – Espectros de FTIR para as amostras de NiFe_2O_4 sintetizada em 8 h/ 180°C (em preto); 16 h/ 180°C (vermelho); 8 h/ 200°C (azul) e 16 h/ 200°C (verde).



Fonte: A autora.

A partir da Figura 10 é possível observar que os espectros de FTIR para as amostras de NiFe_2O_4 apresentam três bandas que se repetem para os materiais sintetizados nas quatro condições trabalhadas. A Tabela 3 apresenta as bandas encontradas para cada um dos espectros e a ligação referente a cada uma das bandas presentes.

Tabela 3 – Relação das bandas presentes no espectro de FTIR com as respectivas ligações para NiFe_2O_4 sintetizadas nas condições NiFe_2O_4 - 8 h/180°C, NiFe_2O_4 - 16 h/180°C, NiFe_2O_4 - 8 h/200°C e NiFe_2O_4 - 16 h/200°C.

Condição	Número de onda / cm^{-1}	Ligação	Referência
NiFe_2O_4 - 8 h/180°C	581	Fe-O	(Asiri et al., 2018)
	1364	C-O	(Adibi et al., 2021)
	1576	C=O	(Adibi et al., 2021)

NiFe₂O₄- 16 h/180°C	570	Fe-O	(Asiri et al., 2018)
	1385	C-O	(Adibi et al., 2021)
	1565	C=O	(Adibi et al., 2021)
	3322	O-H	(Xian et al., 2020)
NiFe₂O₄- 8 h/200°C	563	Fe-O	(Asiri et al., 2018)
	1367	C-O	(Adibi et al., 2021)
	1579	C=O	(Adibi et al., 2021)
NiFe₂O₄- 16 h/200°C	552	Fe-O	(Asiri et al., 2018)
	1363	C-O	(Adibi et al., 2021)
	1585	C=O	(Adibi et al., 2021)

Fonte: A autora.

Analisando tantos os espectros obtidos por FTIR quanto os valores presentes na Tabela 3, percebe-se para todas as amostras de NiFe₂O₄ sintetizadas existe a presença de uma banda em 581, 570, 563 e 552 cm⁻¹ para as condições 8 h/180°C, 16 h/180°C, 8h/200°C e 16 h/200°C, respectivamente. A banda em questão diz respeito a ligação do metal com o oxigênio (M-O) presente no sítio tetraédrico do espinélio.

A ferrita de níquel é do tipo espinélio invertido, no qual os cátions bivalentes (Ni²⁺) ocupam a metade dos sítios octaédricos, enquanto os cátions trivalentes (Fe³⁺) ocupam a metade restante dos sítios octaédricos e todos os sítios tetraédricos (Anu & Hemalatha, 2022). Como a banda na região de 550 cm⁻¹ diz respeito a ligação no sítio tetraédrico e pela definição de espinélio invertido quem ocupa estes sítios são os cátions Fe³⁺, é possível afirmar que a banda em na região de 550 cm⁻¹ é referente a ligação Fe-O no sítio tetraédrico. Esta informação pode ser confirmada pela equação que relaciona a frequência com a massa reduzida.

Para fazer esta análise utiliza-se a Equação 2, onde “ν” é frequência, “μ” massa reduzida, “c” é a velocidade da luz e “K” é a constante de força (Pavia et al., 2015).

$$\nu = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{K/\mu} \quad (\text{Equação 2})$$

A partir da Equação 1 é possível observar que a frequência é inversamente proporcional a massa reduzida. Ou seja, com o aumento da massa reduzida dos átomos envolvidos na ligação, existe a redução na frequência onde a banda referente a esta ligação

aparecerá. Ao analisar as ligações Ni-O e Fe-O percebe-se que o que distingue uma ligação da outra é o cátion, e sabendo que a massa do níquel é de 58,69 u e do ferro é 55,84 u pode-se afirmar que a ligação Ni-O teria uma massa reduzida maior que a ligação Fe-O, e assim a ligação Ni-O aparecerá em frequências menores. Sabendo que as ferritas de níquel apresentam duas bandas características nas regiões de 400 e 500 cm^{-1} referentes as ligações metal-oxigênio (M-O) nos sítios octaédricos e tetraédricos, respectivamente (Asiri et al., 2018), é possível afirmar, de acordo com a massa reduzida e frequência das ligações citadas, que a banda na região de 550 cm^{-1} diz respeito a ligação Fe-O.

Um ponto importante é que não foi observada a banda na região de 400 cm^{-1} referente a ligação metal-oxigênio (M-O) no sítio octaédrico (Asiri et al., 2018; Maensiri et al., 2007). Esta banda não foi observada nos espectros da Figura 4 por limitações do próprio instrumento.

Outra questão relevante é a posição que as bandas dos sítios tetraédricos e octaédricos aparecem nos espectros de FTIR das amostras de NiFe_2O_4 . Como as ferritas de níquel são do tipo espinélio invertido, tanto os sítios octaédricos quanto os tetraédricos são ocupados por cátions Fe^{3+} . Com isso, para justificar a posição das bandas no espectro deve-se analisar a diferença entre o comprimento das ligações Fe-O no sítio tetraédrico e octaédrico. O comprimento de ligação é inversamente proporcional a frequência, então uma ligação de comprimento maior aparecerá em frequências menores. Além disso, a energia para provocar a vibração de uma ligação é proporcional a frequência. Ou seja, se uma ligação química precisa de muita energia para provocar a vibração, esta ligação apresentará uma banda em frequências maiores (Pavia et al., 2015).

Sabendo que no sítio tetraédrico a ligação Fe-O apresenta um comprimento de ligação menor que a mesma ligação no sítio octaédrico, pode-se dizer que as ligações no sítio octaédrico aparecem em frequência menores (Poudel et al., 2019). Devido à proximidade dos átomos de ferro e níquel envolvidos na ligação no sítio tetraédrico, é necessária mais energia para provocar a vibração da ligação, e como energia e frequência são proporcionais, a ligação Fe-O no sítio tetraédrico aparecerá em frequências maiores que a ligação Fe-O no sítio octaédrico.

Nota-se ainda que houve uma variação na posição da banda na região de 500 cm^{-1} conforme se variou as condições de síntese. Para NiFe_2O_4 -8 h/180°, a banda de Fe-O apareceu em 581 cm^{-1} , mas para amostra de NiFe_2O_4 -16 h/200° a mesma banda apareceu em 552 cm^{-1} . Considerando que o número de onda é proporcional a energia para provocar a vibração da ligação (Equação 2), pode-se afirmar que na condição NiFe_2O_4 -8 h/180° foi

necessária mais energia para provocar a vibração da ligação Fe-O. Considerando que nos dois casos a ligação é a mesma, a razão para o deslocamento em questão deve-se a diferença na organização dos átomos nos sítios do espinélio, no qual em condições de maior temperatura e tempo, o cátion Fe^{3+} vai se alocando nos sítios octaédricos, uma vez que a ligação Fe-O no sítio octaédrico aparece em menores comprimentos de onda, como já discutido.

Outras bandas que aparecem nos espectros da Figura 10 são as bandas em 1364 e 1576 cm^{-1} para a condição 8 h/180°C, em 1385 e 1565 cm^{-1} para a condição 16 h/180°C, 1367 e 1579 cm^{-1} para a condição 8 h/200°C e 1363 e 1585 cm^{-1} para a condição 16 h/200°C; que são oriundas do íon carboxila (COO^-). A banda em 1364; 1385; 1367 e 1363 cm^{-1} diz respeito a vibração assimétrica (ν_{ass}) da ligação C-O da carboxila, e a banda em 1576, 1565, 1579 e 1585 cm^{-1} refere-se à vibração simétrica (ν_{as}) da ligação C=O da carboxila (Adibi et al., 2021; Xian et al., 2020). O íon carboxila presente na NiFe_2O_4 é provavelmente oriundo de um dos reagentes utilizados na síntese, o sódio citrato tribásico que atua como o agente estabilizante. O agente estabilizante é responsável principalmente pelo controle da morfologia do material e participa do mecanismo de formação da ferrita de níquel, através da formação de complexos metálicos (Adibi et al., 2021).

O mecanismo de formação de NiFe_2O_4 pelo método de co-precipitação com tratamento hidrotérmico ocorre em três etapas (Adibi et al., 2021). A primeira etapa (I) é a formação de complexos dos íons metálicos com o citrato do agente estabilizante. Com a formação do complexo metálico e o tratamento em altas temperaturas e pressões, ocasionado pelo tratamento hidrotérmico, o complexo se decompõe formando hidróxidos em meio alcalino. Este processo configura a segunda etapa (II). A terceira e última etapa (III) é a conversão dos hidróxidos em NiFe_2O_4 . Avaliando o mecanismo que foi descrito para formação de NiFe_2O_4 , é possível observar que a presença das bandas referentes ao íon carboxila mostra que nem todo complexo metálico formado na primeira etapa foi decomposto com a temperatura.

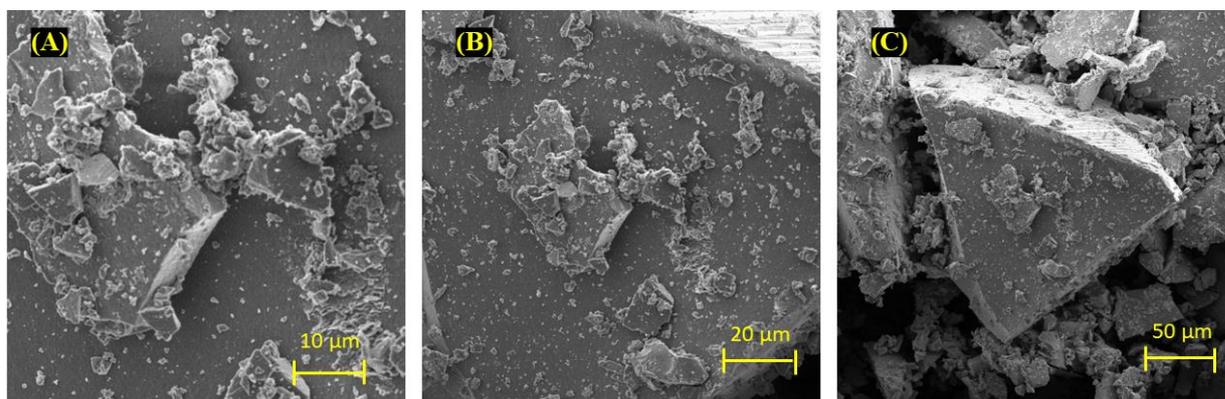
Avaliando os espectros da Figura 10 percebe-se que as bandas referentes ao COO^- em todas as condições apresentam intensidades próximas, mostrando que as temperaturas utilizadas na síntese não foram suficientes para decompor todo complexo metálico. A razão para isto ocorrer pode vir da estabilidade do complexo formado, sendo necessária uma temperatura maior que 200°C para promover a decomposição da espécie (Adibi et al., 2021).

A última banda que aparece nos espectros de FTIR para amostra de NiFe₂O₄-16 h/180°C em 3322 cm⁻¹ é característica de ligação O-H oriunda da água. A presença de O-H é justificada pelo solvente utilizado na síntese, no caso a água pois é característica do método hidrotérmico a utilização de soluções aquosas como solventes (S. H. Feng & Li, 2017).

4.3 – CARACTERIZAÇÃO MORFOLÓGICA E ELEMENTAR DAS AMOSTRAS DE NiFe₂O₄

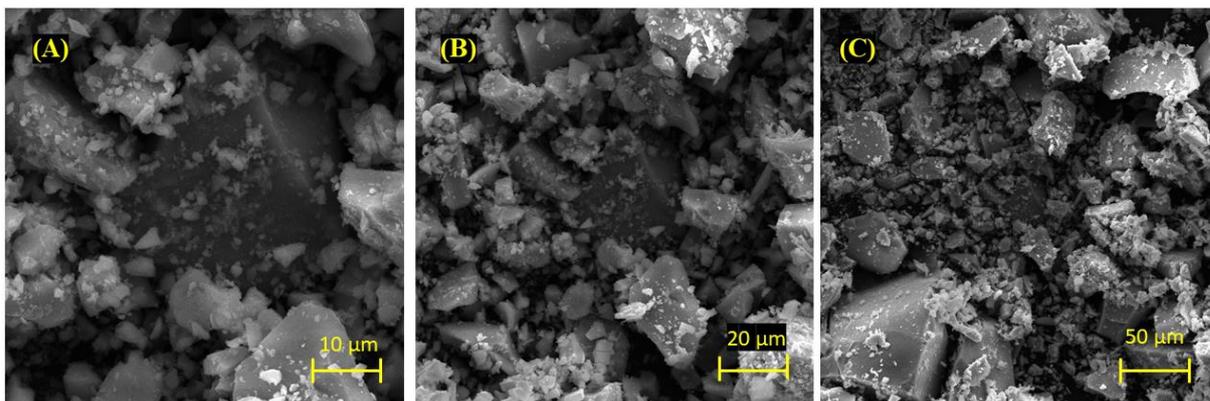
A fim de averiguar a morfologia das ferritas de níquel sintetizadas, as amostras foram caracterizadas por microscopia eletrônica de varredura para verificar se as alterações de tempo e temperatura modificaram a morfologia das amostras de NiFe₂O₄. As Figuras 11 a 14 apresentam as imagens obtidas por MEV para as amostras de NiFe₂O₄ sintetizadas nas 4 condições distintas.

Figura 11 – Imagens de MEV para as amostras de NiFe₂O₄ sintetizadas por 8 h em 180°C.



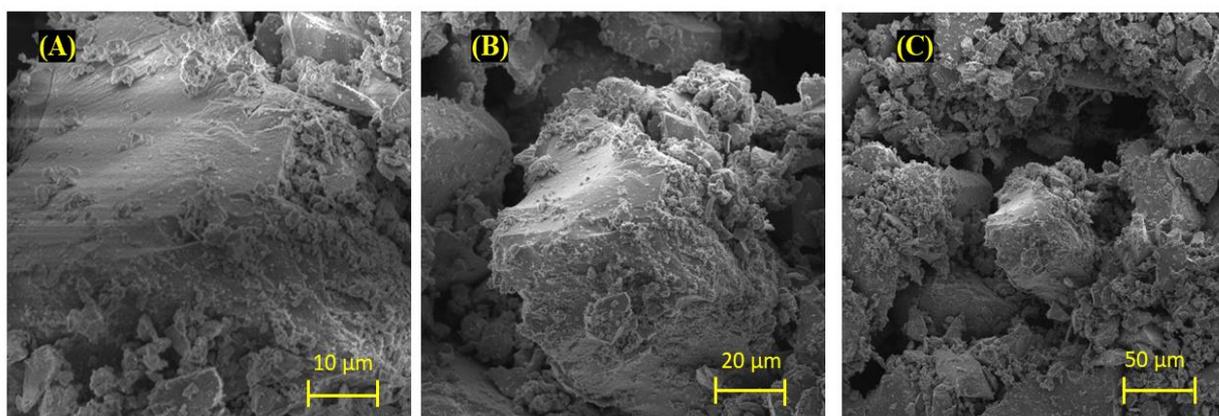
Fonte: A autora.

Figura 12 – Imagens de MEV para as amostras de NiFe₂O₄ sintetizadas por 16 h.



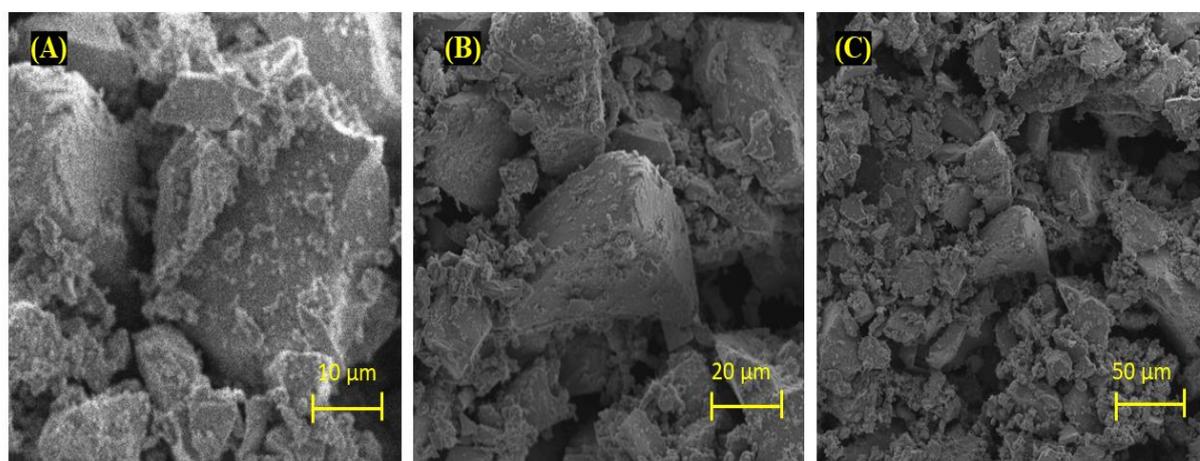
Fonte: A autora.

Figura 13 – Imagens de MEV para as amostras de NiFe_2O_4 sintetizadas por 8 h em 200°C .



Fonte: A autora.

Figura 14 – Imagens de MEV para as amostras de NiFe_2O_4 sintetizadas por 16 h em 200°C .

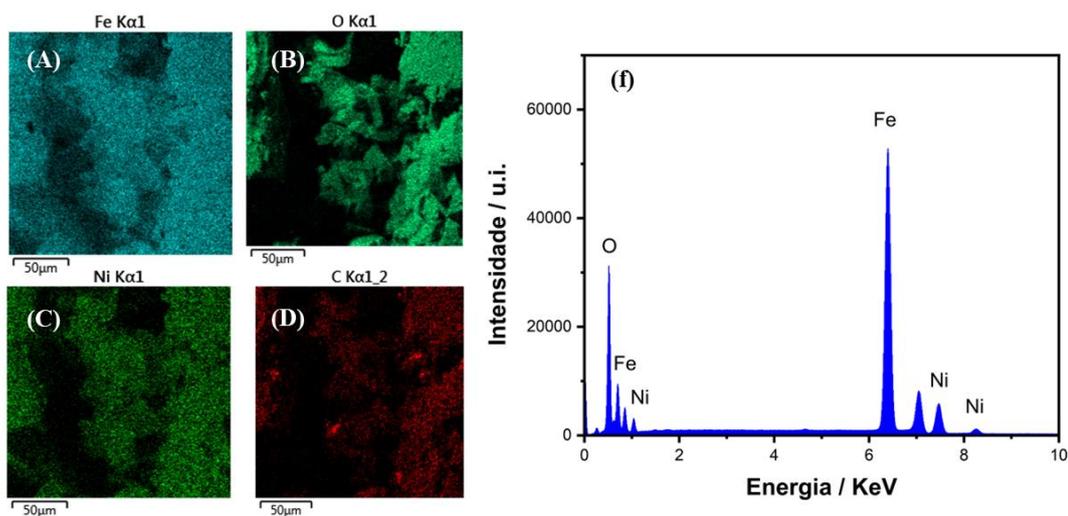


Fonte: A autora.

A partir das Figuras de 11 a 14 pode-se verificar que as alterações de temperatura e tempo de síntese não influenciaram na morfologia das amostras de NiFe_2O_4 pois em todos os casos o material apresenta o formato de blocos com as faces definidas e sem a presença de poros. Observa-se que as partículas de NiFe_2O_4 estão agregadas em todas as condições de síntese trabalhadas. A característica de se agregar vem do próprio material devido as interações entre os polos magnéticos das ferritas de níquel, uma vez que as ferritas são materiais ferromagnéticos (Esther Nimshi et al., 2022; Wei et al., 2020).

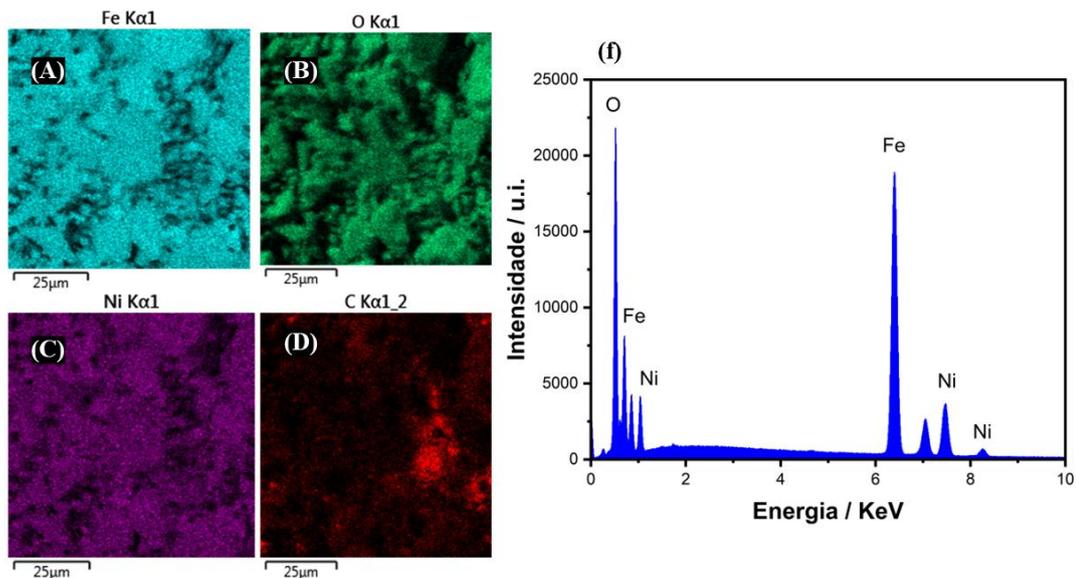
Além da caracterização por MEV, também foi feita a análise utilizando espectroscopia por energia dispersiva (EDS). O espectro de EDS e o mapa elementar para cada amostra encontram-se nas Figuras de 15 a 18.

Figura 15 – Mapa elementar para átomos de ferro (A), oxigênio (B), níquel (C) e carbono (D); e espectro de EDS (F) para amostra de NiFe_2O_4 sintetizada por 8 h em 180°C .



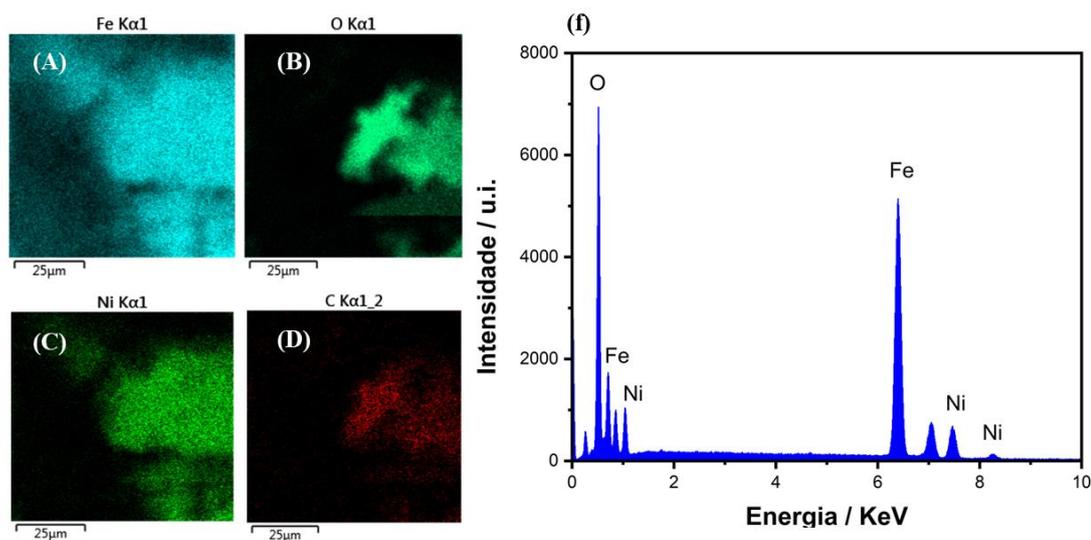
Fonte: A autora.

Figura 16 – Mapa elementar para átomos de ferro (A), oxigênio (B), níquel (C) e carbono (D); e espectro de EDS (F) para amostra de NiFe_2O_4 sintetizada por 16 h em 180°C .



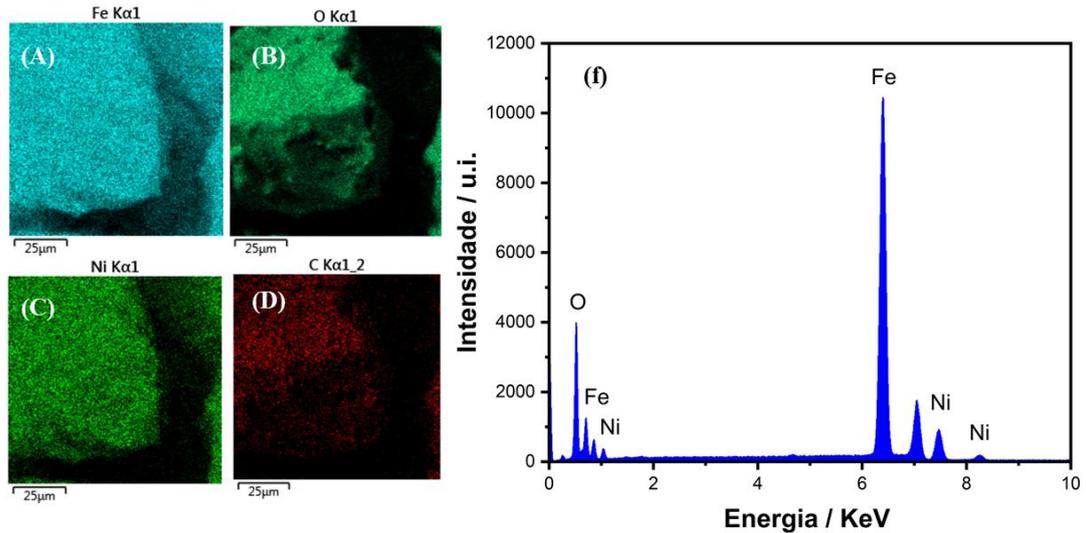
Fonte: A autora

Figura 17 – Mapa elementar para átomos de ferro (A), oxigênio (B), níquel (C) e carbono (D); e espectro de EDS (F) para amostra de NiFe₂O₄ sintetizada por 8 h em 200°C.



Fonte: A autora.

Figura 18 – Mapa elementar para átomos de ferro (A), oxigênio (B), níquel (C) e carbono (D); e espectro de EDS (F) para amostra de NiFe₂O₄ sintetizada por 16 h em 200°C.



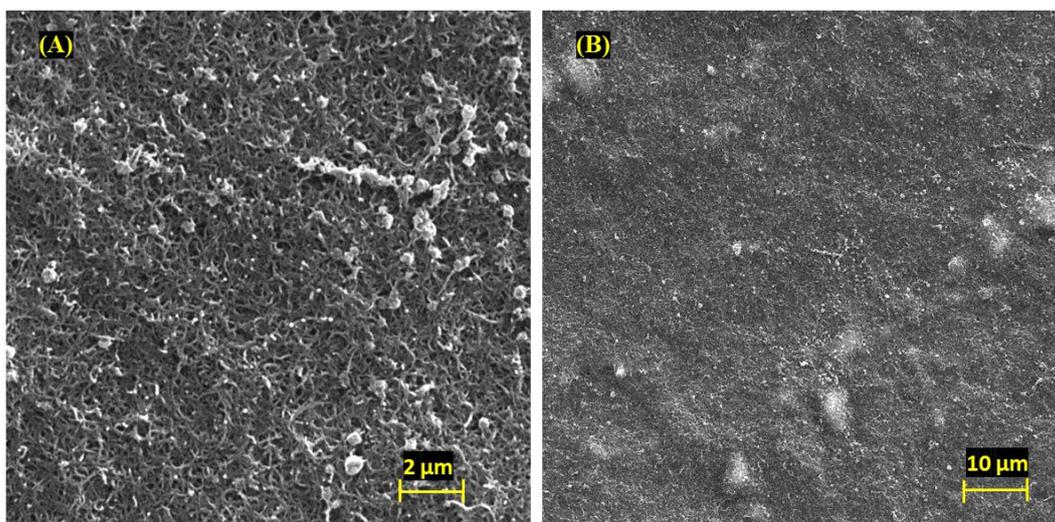
Fonte: A autora.

A partir das Figuras 15,16,17 e 18 é possível observar a presença de níquel, oxigênio e ferro em todas as amostras sintetizadas nas quatro condições trabalhadas. A presença destes três elementos já era esperada uma vez que são os constituintes de NiFe_2O_4 , confirmando a formação do material sintetizado.

4.4 – CARACTERIZAÇÃO DO COMPÓSITO NiFe_2O_4 -50%/MWCNT POR MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV) E POR ESPECTROSCOPIA RAMAN

Com a finalidade de caracterizar o compósito obtido com amostra de NiFe_2O_4 (NiFe_2O_4 -16 h / 200°C) e MWCNT foram feitas análises utilizando a microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia Raman. . A justificativa da escolha da amostra de NiFe_2O_4 se deve pela maior cristalinidade observada através dos difratogramas apresentados anteriormente, pois a cristalinidade foi o parâmetro principal de escolha entre as diferentes amostras de NiFe_2O_4 . A Figura 19 apresenta as imagens obtidas por MEV para o MWCNT.

Figura 19 – Imagens de MEV para MWCNT.

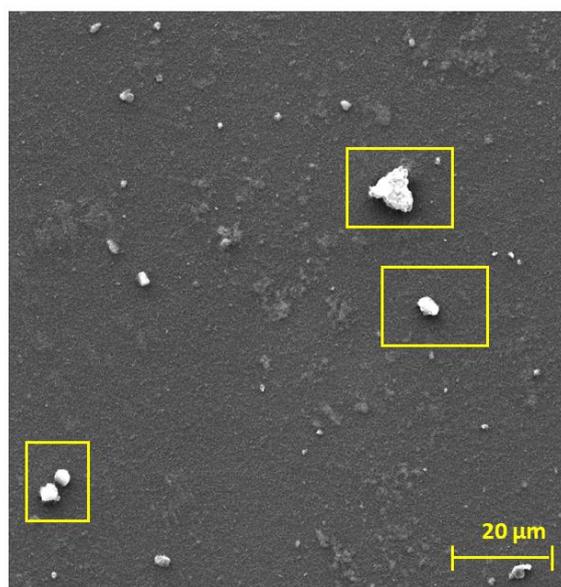


Fonte: A autora.

A partir da imagem contida na Figura 19-A é possível observar que amostra de MWCNT apresenta a forma de tubos emaranhados entre si, característico do próprio material.

A suspensão de NiFe_2O_4 -50%/MWCNT depositado na superfície do Si e sua morfologia foi caracterizada por MEV. Importante salientar que a ferrita de níquel escolhida para os testes eletroquímicos foi a sintetizada por 16 h em 200°C , então as caracterizações do compósito abordam o material sintetizado nestas condições

Figura 20 – Imagens de MEV para compósito NiFe_2O_4 -50%/MWCNT.

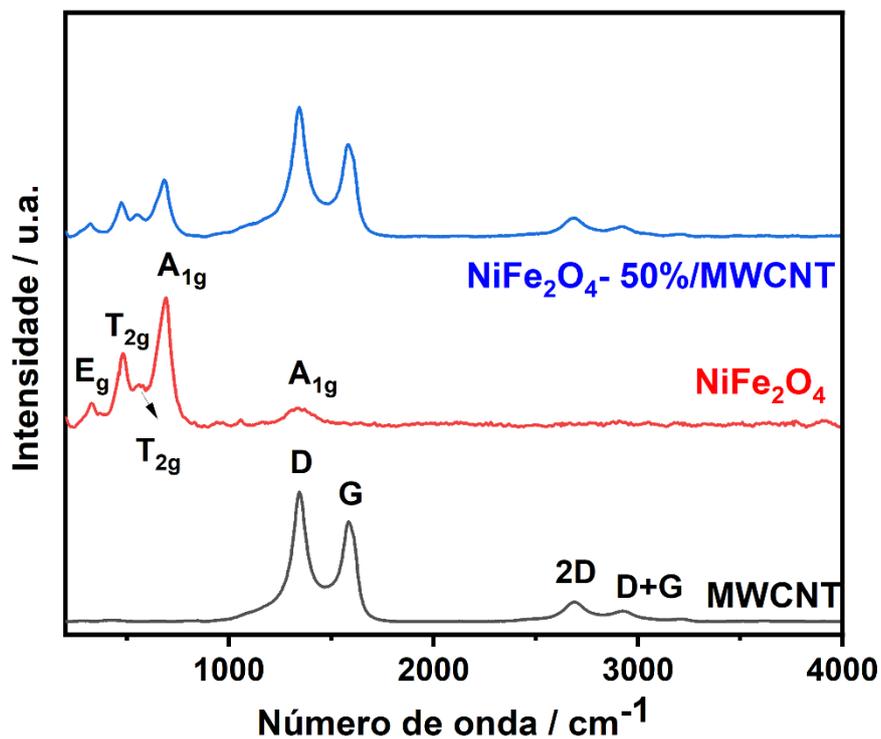


Fonte: A autora.

A partir da Figura 20 é possível confirmar a presença de NiFe_2O_4 no compósito, que estão destacadas em amarelo na imagem de MEV. A Figura 20 mostra a diferença nas dimensões dos dois materiais que compõem o compósito, pois é evidente que NiFe_2O_4 apresenta maior dimensão que o MWCNT. Esta diferença nas dimensões dos dois materiais fica evidente ao comparar as imagens de MEV separadas para os dois materiais. As amostras de NiFe_2O_4 apresentam partículas em escala micrométrica, enquanto a amostra de MWCNT funcionalizada apresenta partículas em escala nanométrica. Por esta razão, na Figura 20 não pode ser visto os MWCNTs e suas características morfológicas.

Além da caracterização por MEV, os compósitos também foram caracterizados por espectroscopia Raman. A Figura 21 apresenta os espectros para MWCNT, NiFe_2O_4 e para o compósito NiFe_2O_4 -50 % /MWCNT.

Figura 21 – Espectros Raman para MWCNT (em preto), NiFe_2O_4 (em vermelho) e para compósito NiFe_2O_4 -50 % /MWCNT (em azul).



Fonte: A autora.

Na Figura 21-A observa-se a presença de bandas para o MWCNT, para amostra de NiFe_2O_4 e para o compósito NiFe_2O_4 -50%/MWCNT. Os números de onda para cada uma das bandas encontradas nos espectros da Figura 21 encontram-se na Tabela 4 .

Tabela 4 – Relação do número de onda e da respectiva banda para MWCNT, NiFe₂O₄ e NiFe₂O₄-50%/MWCNT.

Material	Número de onda / cm⁻¹	Banda ou simetria	Referência
MWCNT	1340	D	(Ma et al., 2019)
	1576	G	(Ma et al., 2019)
	2680	2D	(Feng & Dai, 2013)
	2931	G+D	(Feng & Dai, 2013)
NiFe₂O₄	330	E _g	(Chandramohan et al., 2011)
	485	T _{2g}	(Chandramohan et al., 2011)
	558	T _{2g}	(Chandramohan et al., 2011)
	692	A _{1g}	(Chandramohan et al., 2011)
	1340	A _{1g}	(Chandramohan et al., 2011)
NiFe₂O₄-50%/MWCNT	330	E _g	(Chandramohan et al., 2011)
	484	T _{2g}	(Chandramohan et al., 2011)
	551	T _{2g}	(Chandramohan et al., 2011)
	686	A _g	(Chandramohan et al., 2011)
	1337	D	(Ma et al., 2019)
	1585	G	(Ma et al., 2019)
	2682	2D	(Feng & Dai, 2013)
	2925	G+D	(Feng & Dai, 2013)

Fonte: A autora.

Analisando as bandas presentes nos espectros Raman da Figura 21 observa-se que as bandas características para MWCNT e para amostra de NiFe₂O₄ estão presentes também no compósito NiFe₂O₄-50%/MWCNT, o que confirma a presença dos dois materiais sem alterações significativas na estrutura após a suspensão e deposição. Analisando as bandas características de cada material separadamente, observa-se que para o MWCNT existem quatro bandas características em 1340, 1576, 2680 e 2931 cm⁻¹ referentes as bandas D, G, 2D e G+D respectivamente. A banda D, em 1340 cm⁻¹, diz respeito a ligação C-C e aparece devido a perda da simetria na rede do grafeno. Por sua vez, a banda em 1576 cm⁻¹ refere-se a banda G que corresponde a vibração de átomos com hibridização sp². A banda G diz respeito a ligação C-C na qual os átomos de carbono se movem um contra o outro, de maneira tangencial (Ana Paula de Lima, 2017; Ma et al.,

2019). Ainda para o MWCNT, nota-se a presença de uma banda em 2680 cm^{-1} , representada pela banda 2D que é característica do grafeno. A banda 2D, também chamada de G', representa ligação de carbonos com hibridização sp^2 , e a intensidade da banda em questão está relacionada com o número de camada de grafeno, sendo que a intensidade é proporcional ao número de camadas do material (J. M. Feng & Dai, 2013; Ferrari et al., 2006).

Com relação ao espectro Raman da amostra de NiFe_2O_4 , é possível observar a presença de cinco bandas em $330, 485, 558, 692$ e 1340 cm^{-1} , referentes aos modos vibracionais $E_g, T_{2g(1)}, T_{2g(2)}, A_{1g}$ e A_{1g} respectivamente. As bandas em regiões de menores número de onda, na região de 400 a 600 cm^{-1} , referem-se as ligações presentes nos sítios octaédricos. Já as bandas nas regiões de maiores número de onda, acima de 600 cm^{-1} dizem respeito as ligações envolvidas nos sítios tetraédricos (Chandramohan et al., 2011). Com isso, as bandas em $330, 484$ e 551 cm^{-1} dizem respeito a curvatura simétrica e assimétrica do oxigênio ligado ao metal (M-O) dentro do sítio octaédrico. Por sua vez, a banda em 692 cm^{-1} corresponde ao estiramento simétrico do átomo de oxigênio ligado ao metal no sítio tetraédrico (Ortiz-Quíñonez et al., 2018). A última banda presente no espectro Raman da ferrita de níquel, aparecendo em 1340 cm^{-1} diz respeito a presença do grupo carboxilato, o que já foi visualizado e discutido ao avaliar os espectros de FTIR para NiFe_2O_4 (Sahoo et al., 2016).

Ao comparar os espectros Raman do MWCNT e da NiFe_2O_4 , com o espectro do compósito NiFe_2O_4 -50%/MWCNT percebe-se a presença das bandas características tanto do MWCNT quanto de NiFe_2O_4 , pode ser verificado ainda que não houve deslocamento dos picos, mostrando que o compósito apresenta os dois materiais.

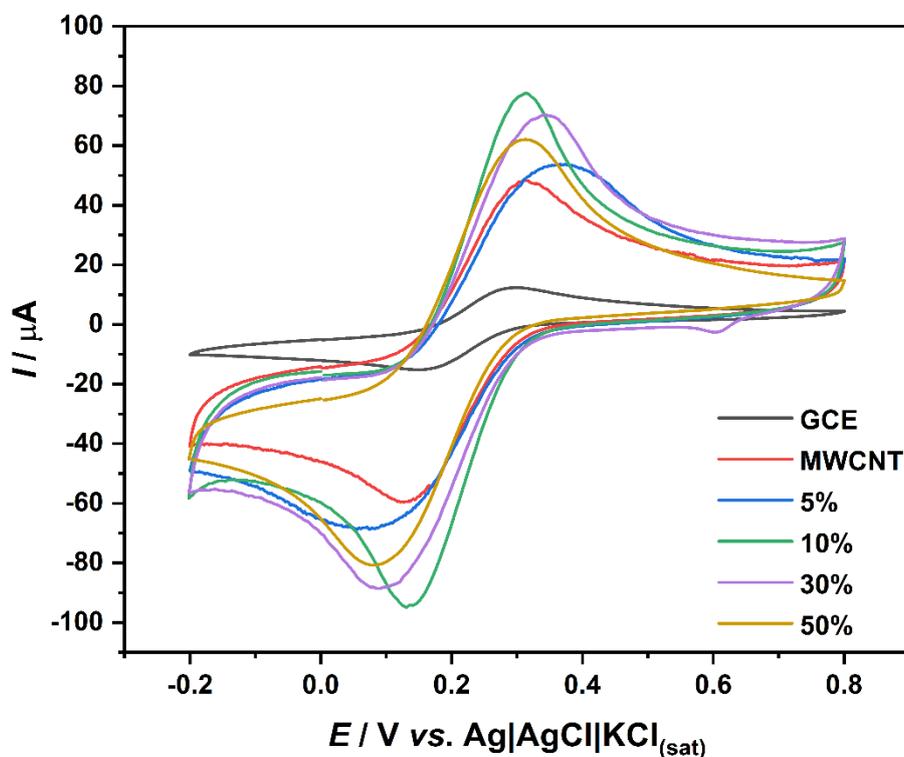
4.5 – AVALIAÇÃO DO COMPORTAMENTO ELETROQUÍMICO DA NiFe_2O_4 EM COMPÓSITOS CONTENDO MWCNT EM ELETRODO DE CARBONO VÍTREO (GCE)

4.5.1 – Análise do comportamento eletroquímico da NiFe_2O_4 no compósito de NiFe_2O_4 /MWCNT/GCE através de medidas voltamétricas

Com o intuito de averiguar o comportamento eletroquímico das ferritas de níquel foram realizadas medidas utilizando voltametria cíclica. Para os testes eletroquímicos, foi selecionada a NiFe_2O_4 sintetizada por 16 h em 200°C pois esta apresentou alta cristalinidade comparada com os materiais sintetizados em outras condições de síntese.

A Figura 22 apresenta os voltamogramas cíclicos para o eletrodo modificado com as cinco suspensões estudadas, além do voltamograma cíclico apenas do GCE não modificado. Importante ressaltar que não foi feito nenhum estudo contendo apenas NiFe_2O_4 pois o material se agrega e não se dispersa no solvente. O motivo para a agregação de NiFe_2O_4 deve-se a característica magnéticas próprias das ferritas de níquel.

Figura 22 – Voltamogramas cíclicos do par $[\text{K}_3\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]/[\text{K}_4\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]$ em $\text{KCl } 0,1 \text{ mol L}^{-1}$ para as suspensões MWCNT/GCE (em vermelho); NiFe_2O_4 -5% /MWCNT/GCE (em azul); NiFe_2O_4 -10% /MWCNT/GCE (em verde); NiFe_2O_4 -30% /MWCNT/GCE (em lilás); NiFe_2O_4 -50%/MWCNT/GCE (em amarelo) e para o eletrodo GCE não modificado (em preto). Velocidade de varredura: 50 mV s^{-1} .



Fonte: A autora.

A partir da Figura 22 é possível observar que as diferentes suspensões contendo diferentes concentrações de NiFe_2O_4 apresentaram respostas distintas para o par $[\text{K}_3\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]/[\text{K}_4\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]$. A fim de avaliar a resposta eletroquímica obtida através dos voltamogramas cíclicos, foi calculado $|I_{pa}/I_{pc}|$ para todas as condições trabalhadas. Os valores referentes ao cálculo para as diferentes suspensões, assim como os valores de corrente de pico para oxidação e redução encontram-se na Tabela 5. Importante ressaltar que os valores em questão foram retirados dos voltamogramas cíclicos apresentados na Figura 22.

Tabela 5 – Valores de corrente de pico de oxidação, de redução e $|I_{pa}/I_{pc}|$ para as diferentes suspensões contendo $NiFe_2O_4$ e MWCNT, e para o eletrodo GCE não modificado.

Condição	I_{pa} (μA)	I_{pc} (μA)	ΔE_p / V
GCE	13,912	-11,658	0,13
MWCNT/GCE	49,465	-41,795	0,24
$NiFe_2O_4$ -5%/MWCNT/GCE	55,011	-44,076	0,28
$NiFe_2O_4$ -10%/MWCNT/GCE	79,634	-71,504	0,25
$NiFe_2O_4$ -30%/MWCNT/GCE	70,699	-60,030	0,37
$NiFe_2O_4$ -50%/MWCNT/GCE	72,290	-60,269	0,28

Fonte: A autora.

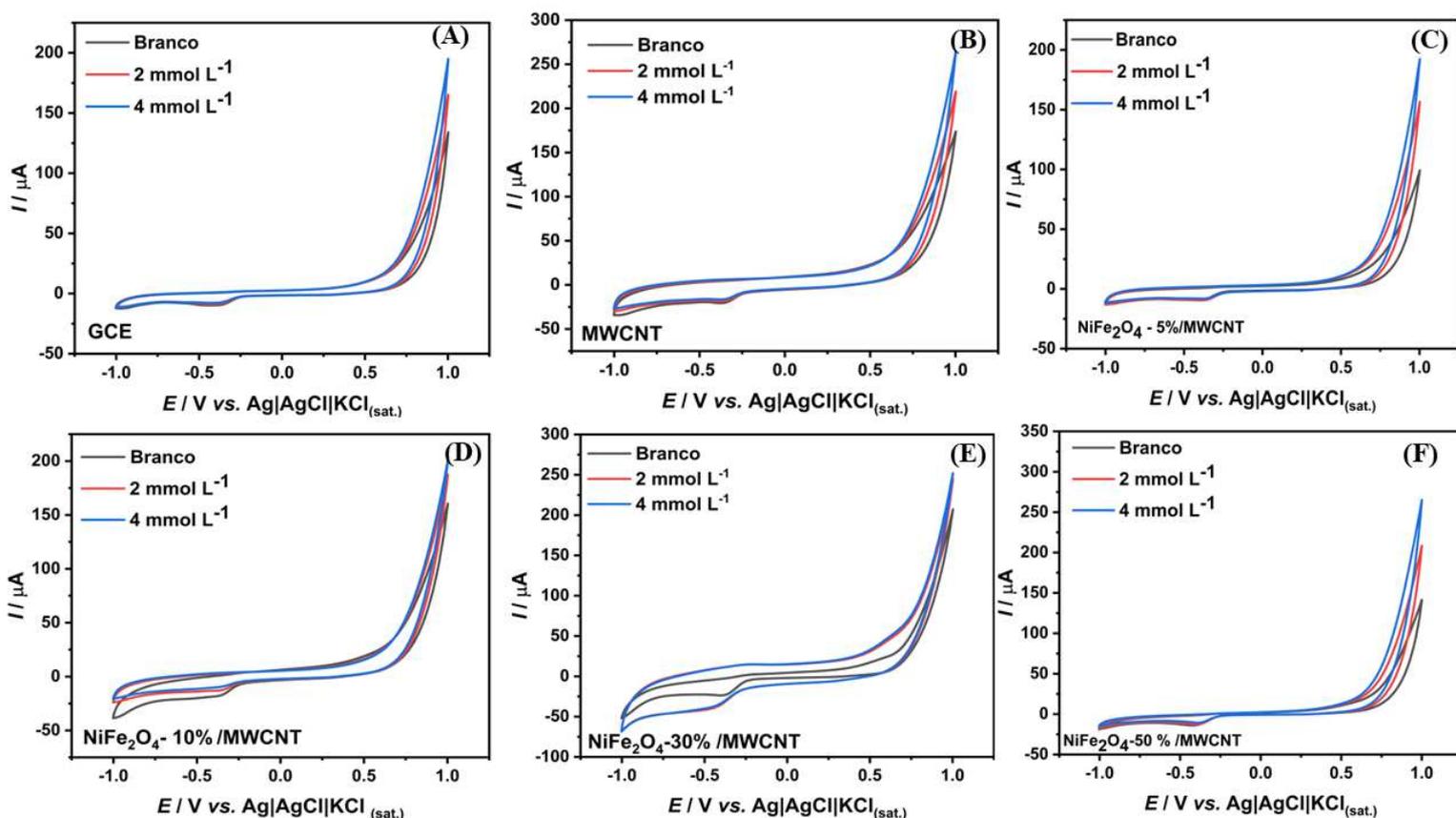
Analisando os dados contidos na Tabela 5 percebe-se que a modificação com as suspensões contendo $NiFe_2O_4$ e MWCNT aumentaram a corrente de pico tanto na oxidação quanto na redução. Este resultado no aumento da corrente com a modificação já era esperado, uma vez que a corrente de pico é proporcional à área, e a modificação do eletrodo ocasiona este aumento de área, segundo a equação de Randles-Sevcik (Fatibello-Filho et al., 2022). Analisando os valores de ΔE_p obtidos para cada condição, nota-se que as condições contendo $NiFe_2O_4$ apresentam valores maiores de ΔE_p , mostrando a diminuição da reversibilidade do sistema. Este comportamento ocorre devido a condutividade do material, uma vez que as ferritas são materiais que não apresentam alta condutividade (Baghayeri et al., 2021). Este comportamento fica mais evidente ao comparar os valores obtidos na presença de $NiFe_2O_4$ com o valor obtido para a condição contendo apenas MWCNT, cujo valor foi de 0,24 V, indicando maior reversibilidade devido a maior condutividade.

Ao comparar os valores para todas as situações, nota-se uma divergência entre a proporção de $NiFe_2O_4$ e a reversibilidade do sistema. A razão para isto é falta de homogeneidade das suspensões utilizadas, pois não há garantia que a quantidade de $NiFe_2O_4$ na superfície do eletrodo condiz com a quantidade do material contida na suspensão preparada.

4.5.2- Análise do comportamento eletroquímico da $NiFe_2O_4$ no composto de $NiFe_2O_4$ /MWCNT/GCE através de medidas voltamétricas na presença de glicose em meio básico

Além de estudar a resposta eletroquímica de NiFe_2O_4 para o par $[\text{K}_3\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]/[\text{K}_4\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]$, também se avaliou a resposta para a glicose em meio básico através da voltametria cíclica. A Figura 23 apresenta os voltamogramas cíclicos para as diferentes suspensões estudadas, assim como a resposta para o eletrodo não modificado na presença de glicose.

Figura 23 – Resposta voltamétrica para adições de glicose de 2 a 4 mmol L^{-1} para GCE não modificado (A), MWCNT/GCE (B), NiFe_2O_4 -5%/MWCNT/GCE (C), NiFe_2O_4 -10%/MWCNT/GCE (D), NiFe_2O_4 -30%/MWCNT/GCE (E), e NiFe_2O_4 -50%/MWCNT/GCE (F). Eletrólito suporte: $\text{NaOH } 1,0 \text{ mol L}^{-1}$. Velocidade de varredura: 50 mV s^{-1} .



Fonte: A autora.

Analisando os voltamogramas cíclicos da Figura 23, observa-se que com a adição de glicose nas concentrações 2 e 4 mmol L^{-1} , obteve-se um aumento na corrente para a reação de evolução de oxigênio, a partir de + 0,5 V. Este aumento em questão é a resposta observada para glicose, já que a glicose é uma molécula eletroquimicamente inativa em superfícies contendo carbono e não apresenta picos característicos da molécula (R. G. Rocha et al., 2020). Analisando os voltamogramas cíclicos é possível notar que para as

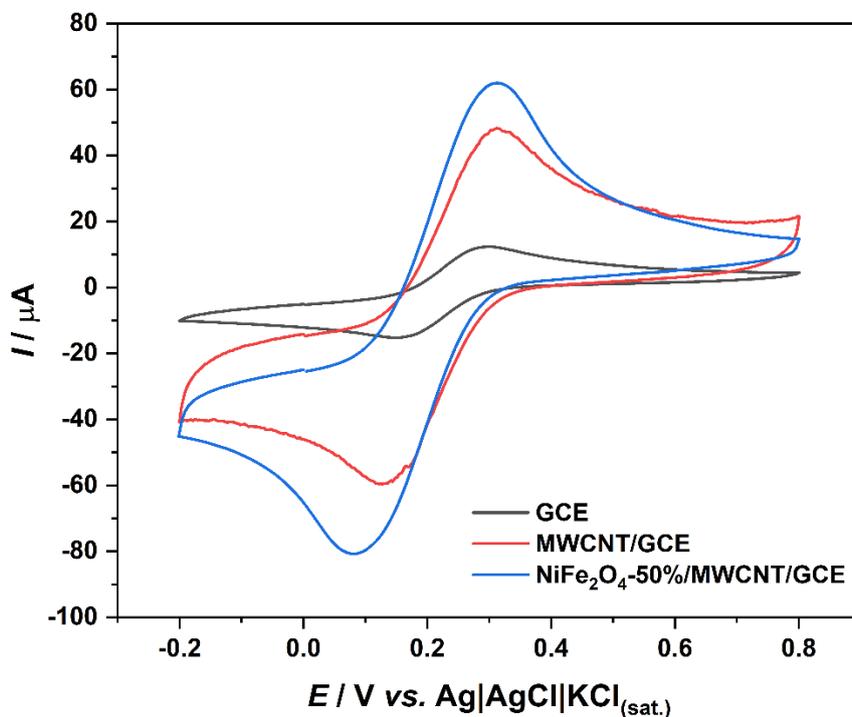
diferentes suspensões utilizadas, houve variação na resposta para glicose. As condições NiFe₂O₄-10%/MWCNT e NiFe₂O₄-30%/MWCNT/GCE apresentaram baixas respostas para as adições de glicose. Observando o voltamograma da Figura 23-E, da condição NiFe₂O₄-30%/MWCNT/GCE é possível perceber que não houve aumento do sinal de corrente quando se adicionou a concentração de 4 mmol L⁻¹ de glicose, mostrando que o sensor parou de responder para o analito. Já nas condições NiFe₂O₄-5%/MWCNT e NiFe₂O₄-50%/MWCNT verificou-se um considerável aumento de corrente para as adições de glicose nas duas concentrações trabalhadas, mostrando que as condições em questão são sensíveis a detecção de glicose. Considerando a resposta para glicose, pode-se afirmar que as condições NiFe₂O₄-5%/MWCNT e NiFe₂O₄-50%/MWCNT apresentaram melhores respostas para glicose. Ao analisar a questão de reversibilidade, abordado anteriormente (Tabela 5) e a resposta voltamétrica para glicose, pode-se afirmar que a condição NiFe₂O₄-50%/MWCNT é a melhor para determinação de glicose.

Além das condições envolvendo a presença de NiFe₂O₄, o eletrodo modificado apenas com MWCNT (MWCNT/GCE) também apresentou resposta para glicose. A resposta observada deve-se a característica do próprio material, já que os MWCNTs são materiais com alta condutividade, aumentando a velocidade de transferência de elétrons e concomitante a corrente para glicose (Ahmadi et al., 2021). No decorrer do trabalho será avaliada a resposta para o MWCNT e para NiFe₂O₄.

4.6 – CÁLCULO DA ÁREA ELETROQUÍMICA ATIVA PARA O ELETRODO DE CARBONO VÍTREO MODIFICADO COM MWCNT (MWCNT/GCE) e NiFe₂O₄-50%/MWCNT (NiFe₂O₄-50%/MWCNT/GCE)

De acordo com os resultados apresentados anteriormente é possível dizer que a condição NiFe₂O₄-50%/MWCNT apresenta melhor resposta para glicose, e então esta condição foi escolhida para os estudos a seguir. Primeiramente, calculou-se a área eletroquímica ativa para os sensores MWCNT/GCE e NiFe₂O₄-50%/MWCNT/GCE, além do eletrodo não modificado. O cálculo de área foi realizado utilizando o par [K₃Fe^{III}(CN)₆]/K₄Fe^{II}(CN)₆ em KCl 0,1 mol L⁻¹. A Figura 24 apresenta os voltamogramas cíclicos para o par [K₃Fe^{III}(CN)₆]/K₄Fe^{II}(CN)₆ para o eletrodo de carbono vítreo não modificado, para MWCNT/GCE e para NiFe₂O₄-50%/MWCNT/GCE.

Figura 24 - Voltamogramas cíclicos do par $[K_3Fe^{III}(CN)_6]/K_4Fe^{II}(CN)_6$ em KCl 0,1 mol L^{-1} para GCE (em preto), MWCNT/GCE (em vermelho) e $NiFe_2O_4$ -50%/MWCNT/GCE (em azul). Velocidade de varredura: 50 mV s^{-1} .



Fonte: A autora.

A Figura 24 mostra que as modificações aumentaram a corrente tanto do pico de oxidação quanto de redução para a espécie $[K_3Fe^{III}(CN)_6]/K_4Fe^{II}(CN)_6$. Para o cálculo da área utilizou-se equação de Randles-Sevcik, demonstrada pela Equação 3, onde “A” é a área eletroativa do eletrodo em cm^2 , “ i_p ” é a corrente de pico em amperes, “ v ” é velocidade de varredura em $V s^{-1}$, “ n ” é o número de elétrons, “ D ” é o coeficiente de difusão em $cm^2 s^{-1}$ (Brett & Brett, 1993).

$$A = \frac{i_p}{\sqrt{v}} \times \frac{1}{2,686 \times 10^5 \times n^{3/2} \times D^{1/2} \times C_0} \quad (\text{Equação 3})$$

Utilizando a Equação 3 calculou-se a área eletroquímica para o eletrodo não modificado, para MWCNT/GCE e para $NiFe_2O_4$ -50%/MWCNT/GCE. Os valores de área para cada uma das condições, assim como os valores de i_{pa} utilizados constam na Tabela 6.

Tabela 6 – Valores de i_{pa} e de área eletroquímica calculados a partir do par $[K_3Fe^{III}(CN)_6]/K_4Fe^{II}(CN)_6]$ para GCE, MWCNT/GCE e $NiFe_2O_4$ -50%/MWCNT/GCE.

Condição	i_{pa} / μA	Área / cm^2
GCE	13,912	0,018
MWCNT/GCE	49,465	0,064
$NiFe_2O_4$ - 50%/MWCNT/GCE	72,290	0,094

Fonte: A autora.

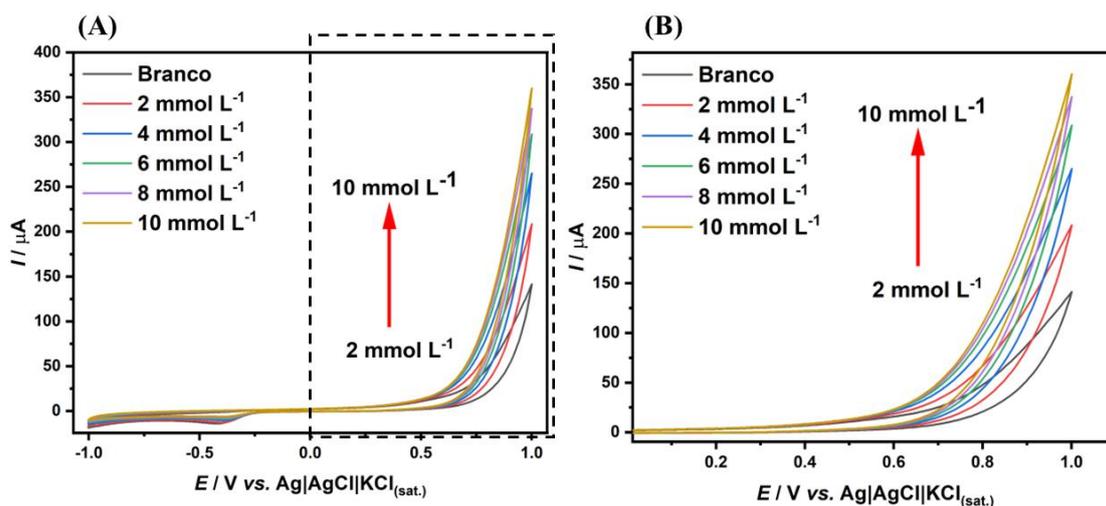
Analisando os valores contidos na Tabela 6, percebe-se que a modificação do eletrodo aumentou a área em até 5 vezes, com a área do eletrodo não modificado de 0,018 cm^2 e a área do eletrodo na condição $NiFe_2O_4$ -50%/MWCNT/GCE no valor de 0,094 cm^2 . Percebe-se também que a área do eletrodo contendo apenas MWCNT é menor que a área do eletrodo na condição $NiFe_2O_4$ -50%/MWCNT/GCE.

4.7 – RESPOSTA ELETROQUÍMICA DA GLICOSE NA PRESENÇA DO ELETRODO MODIFICADO COM $NiFe_2O_4$ -50%/MWCNT/GCE

4.7.1 – Comportamento eletroquímico da glicose em meio básico e elucidation do mecanismo de oxidação

Para avaliar a resposta eletroquímica da glicose em meio básico utilizando o eletrodo $NiFe_2O_4$ -50%/MWCNT/GCE foram realizadas análises por voltametria cíclica a fim de verificar o perfil do analito nas condições de trabalho. A Figura 25 apresenta os voltamogramas cíclicos para adição de glicose de 2 a 10 $mmol L^{-1}$ em NaOH 1,0 $mol L^{-1}$ utilizando o eletrodo $NiFe_2O_4$ -50%/MWCNT/GCE.

Figura 25 – (A) Voltamogramas cíclicos com adições de glicose de 2 a 10 $mmol L^{-1}$ em NaOH 1,0 $mol L^{-1}$ com o eletrodo $NiFe_2O_4$ -50%/MWCNT/GCE. (B) Região ampliada da área tracejada do gráfico (A). Velocidade de varredura: 50 $mV s^{-1}$.



Fonte: A autora.

A Figura 25 apresenta os voltamogramas cíclicos para as adições de glicose de 2 a 10 mmol L⁻¹. Assim como nos voltamogramas cíclicos apresentados na Figura 23, percebe-se a ausência de um pico referente a glicose. No entanto, é perceptível o aumento da corrente após + 0,5 V, e este sinal aumenta conforme se acrescenta glicose no sistema. Com isso, pode-se dizer que o sinal em questão é uma forma de resposta para a glicose. A Figura 25-B apresenta a aproximação para que o aumento da corrente fique mais visível.

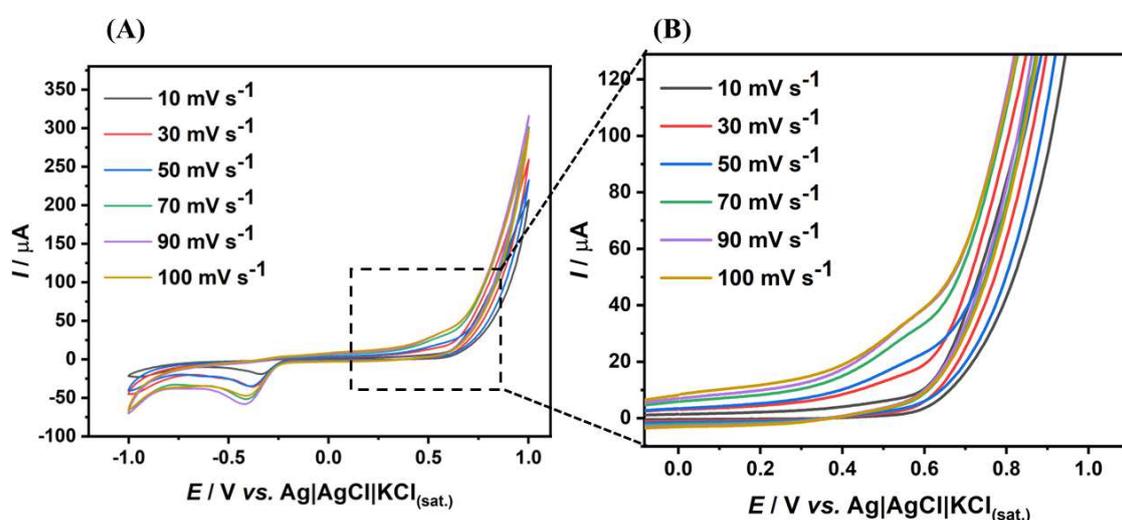
A partir da Figura 25, é possível notar a presença significativa de evolução de oxigênio, representada pelo aumento de corrente após + 0,8 V. A reação de evolução de oxigênio acontece de forma natural, mas a presença de níquel no sistema faz com que a reação ocorra em potenciais menores, tornando o níquel um catalisador para a reação de evolução de oxigênio (Y. Zhou & López, 2020). Além disso, outros dois fatores contribuem para o aumento da reação de evolução de oxigênio. O primeiro deles é o pH do meio pois em meios mais alcalinos acontece o favorecimento da reação em questão. Isso acontece pois o NiOOH é desprotonado, produzindo espécies carregadas negativamente que aumentam a evolução de oxigênio (Diaz-Morales et al., 2016). O outro fator é a presença de ferro no eletrodo, pois pode formar espécies intermediárias junto com níquel e atuam como catalisador para a reação (Diaz-Morales et al., 2016).

Outro ponto importante nos voltamogramas da Figura 25 é o pico de redução em -0,4 V. O pico em questão é característico da reação de redução do oxigênio, e se origina pela presença de MWCNT em meio alcalino (Mohammadi & Tavakol, 2018).

O mecanismo de oxidação da glicose em meio alcalino envolvendo substratos que contém materiais com níquel é baseado na transferência eletrônica mediada pelo par

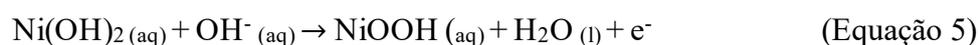
redox NiOOH/Ni(OH)₂ (DANAEE et al., 2012; JAFARIAN et al., 2009). Como a oxidação da glicose se dá pela mediação do par NiOOH/Ni(OH)₂ fez-se um estudo através da voltametria cíclica para verificar a formação do pico de oxidação do níquel em meio alcalino. A Figura 26 apresenta o voltamograma cíclico do eletrodo NiFe₂O₄-50%/MWCNT/GCE em NaOH 1,0 mol L⁻¹ para verificar a formação do par redox em diferentes velocidades de varredura.

Figura 26 – (A) Voltamogramas cíclicos para o eletrodo NiFe₂O₄-50%/MWCNT/GCE em NaOH 1,0 mol L⁻¹ em diferentes velocidades de varredura (de 10 a 100 mV s⁻¹). (B) Região ampliada da área tracejada no gráfico (A).



Fonte: A autora.

A partir dos dados contidos na Figura 26 é possível notar a presença de um pico de oxidação, em + 0,5 V e que este pico aumenta a intensidade conforme se aumenta a velocidade de varredura. O pico em questão corresponde a oxidação do níquel, formando o NiOOH. Importante ressaltar que antes da formação do NiOOH, ocorre a formação do Ni(OH)₂, produto da reação entre o níquel da ferrita e o NaOH do meio. As reações de formação de Ni(OH)₂ e NiOOH estão demonstradas, respectivamente, nas Equação 4 e 5.



Importante ressaltar que o pico de oxidação do níquel, visualizado nos voltamogramas da Figura 26, aparece depois de se fazer 10 ciclos de leitura. Este comportamento se dá, pois em cada varredura, acontece o acúmulo de Ni(OH)₂ na

superfície do eletrodo, aumentando a concentração da espécie em questão. Com a maior concentração de Ni(OH)₂, mais espécies serão convertidas em NiOOH, o que aumenta a corrente referente a oxidação do níquel, tornando possível a observação pico em + 0,5 V (Danaee et al., 2012; Trafela et al., 2019). Ainda nos voltamogramas da Figura 26 percebe-se a ausência do pico de redução do níquel, mesmo em maiores velocidades de varredura. A razão para isso acontecer se deve pelo baixo número de espécies de Ni(OH)₂ presentes na superfície do eletrodo, mostrando que nem todas as espécies de NiOOH formadas foram reduzidas em Ni(OH)₂ (Danaee et al., 2012).

Com a formação do par NiOOH/Ni(OH)₂, é possível discutir o mecanismo de oxidação da glicose. O mecanismo mais aceito foi proposto por Fleischmann, que relaciona a formação de NiOOH com a oxidação da glicose. (Franceschini & Taurino, 2022). A reação que demonstra o processo é demonstrada pela Equação 6.



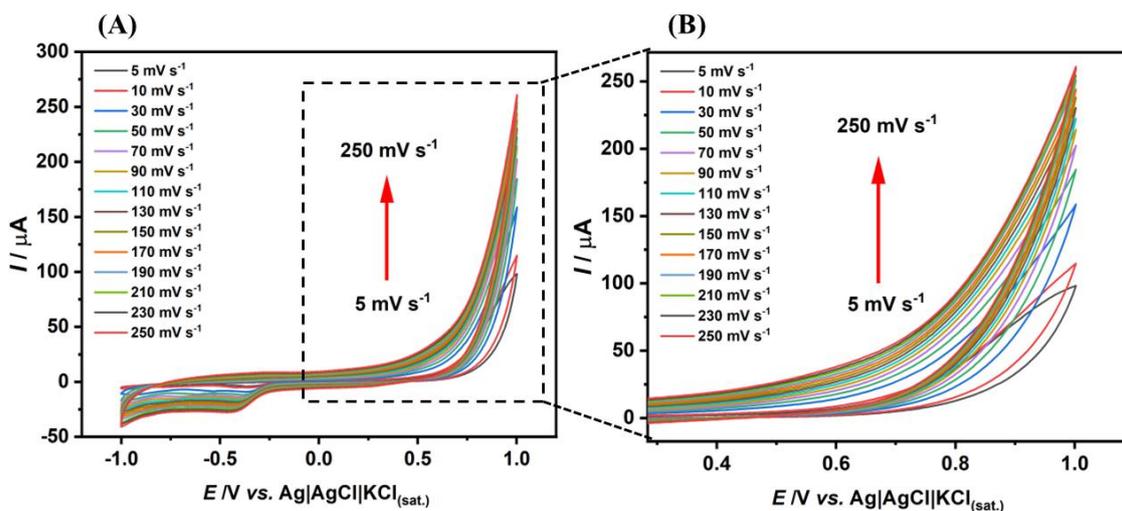
A partir da Equação 6 é possível perceber que a oxidação da glicose tem como produto principal a glucolactona (C₆H₈O₆), produto principal da oxidação de glicose em meio alcalino. Durante a reação de oxidação, a glicose tem uma forte interação com a espécie contendo Ni²⁺ e com isso, a glicose se adsorve na superfície do Ni(OH)₂. No decorrer da reação, acontece dois processos simultâneos. Um deles é a oxidação da glicose adsorvida no Ni(OH)₂ pelo Ni³⁺ presente na espécie NiOOH. O outro processo que também ocorre é a oxidação do níquel, de Ni²⁺ para Ni³⁺ formando a espécie NiOOH, que como mencionado é a espécie responsável pela oxidação da glicose. A reação de oxidação ocorre até o início do pico de redução do níquel, onde as espécies contendo Ni²⁺ são regeneradas, pois são as espécies que contém os sítios ativos para a adsorção da glicose, dando a continuidade de todo o processo (Danaee et al., 2012).

4.7.2 – Estudo da velocidade de varredura e estudo do eletrólito de suporte

Após o estudo do comportamento eletroquímico da glicose na presença do eletrodo NiFe₂O₄-50%/MWCNT/GCE, foi realizado o estudo de velocidade de varredura para se determinar a etapa determinante da reação. Para isso, foram feitos voltamogramas cíclicos variando a velocidade de varredura de 5 a 250 mV s⁻¹ na presença de glicose 2

mmol L⁻¹. A Figura 27 apresenta os voltamogramas nas diferentes velocidades de varredura.

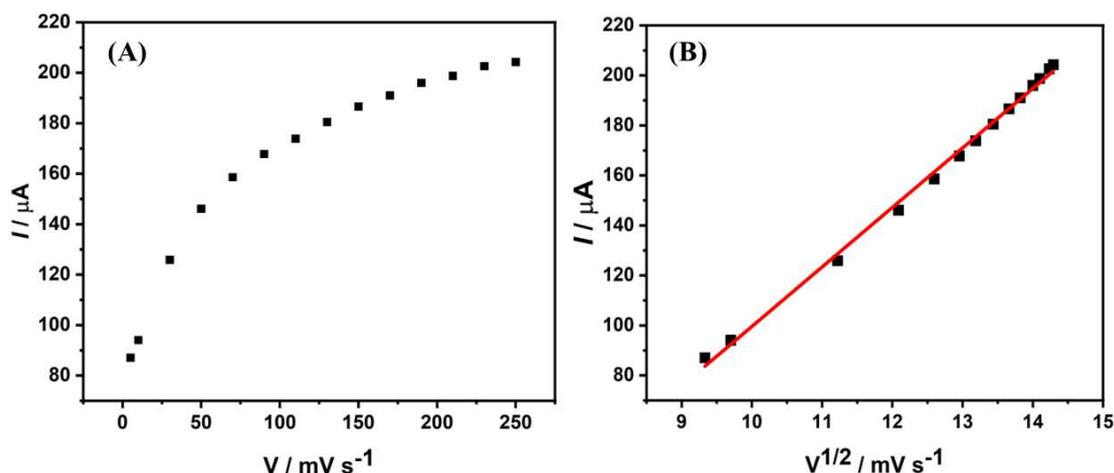
Figura 27 – (A) Voltamogramas cíclicos em diferentes velocidades de varredura (de 5 a 250 mV s⁻¹) para o eletrodo NiFe₂O₄-50%/MWCNT/GCE na presença de glicose 2 mmol L⁻¹. (B) Aproximação da região de + 0,3 a + 1,0 V dos voltamogramas cíclicos com velocidade de 5 a 250 mV s⁻¹. Eletrólito suporte: NaOH 1,0 mol L⁻¹.



Fonte: A autora.

A partir dos voltamogramas da Figura 27 é possível perceber que com o aumento da velocidade de varredura, observou-se o aumento da corrente. Para a análise de velocidade de varredura, utilizou-se os valores de corrente no potencial de + 0,9 V. Este potencial foi escolhido pois o pico de oxidação da glicose acontece em + 0,5 V, então escolhendo um potencial maior, toda glicose do meio estaria oxidada. Com os valores de corrente obtidos para o potencial de + 0,9 V, fez-se dois gráficos: O primeiro deles é corrente *versus* velocidade de varredura, e o segundo é corrente *versus* raiz quadrada da velocidade de varredura. Os respectivos gráficos estão representados na Figura 28.

Figura 28 – (A) Gráfico corrente (em μA) *versus* velocidade de varredura (mV s⁻¹) e (B) Gráfico corrente (em μA) *versus* raiz quadrada da velocidade de varredura (mV s⁻¹) na presença de glicose 2 mmol L⁻¹ em NaOH 1,0 mol L⁻¹.



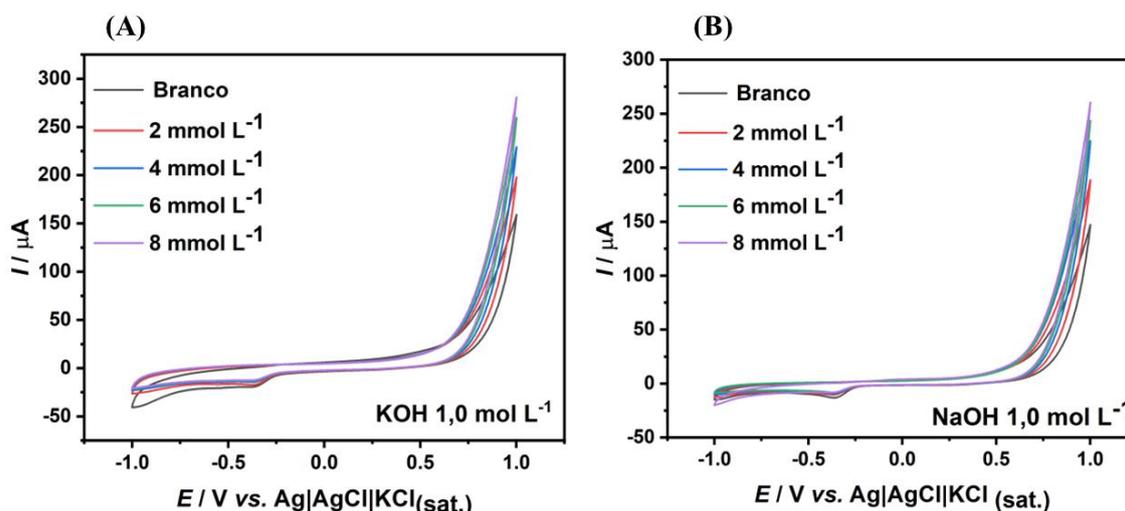
Fonte: A autora.

A partir do estudo de velocidade de varredura é possível saber como é o processo de transferência de massa, difusional ou adsorptivo, e com isso definir qual a etapa determinante da reação. A corrente total de um sistema é a soma da corrente capacitiva com a corrente faradaica. A corrente capacitiva é consequência da formação da dupla camada elétrica, com a polarização do eletrodo. Já a corrente faradaica, se dá pela transferência de elétrons na superfície do eletrodo (Fatibello-Filho et al., 2022). Um ponto importante é que a corrente capacitiva varia linearmente com velocidade de varredura, e a corrente faradaica varia linearmente com a raiz quadrada da velocidade de varredura.

Com isso, e analisando os gráficos da Figura 28, é possível perceber que a corrente varia linearmente com a raiz quadrada da velocidade de varredura. Isto é mostrado na Figura 28-B, onde foi feito o ajuste de regressão linear, obtendo um r^2 de 0,996. Este comportamento demonstra que o sistema é controlado por difusão, pois a etapa determinante da reação é transporte dos íons até à superfície do eletrodo.

Além do estudo de velocidade de varredura, fez- também o estudo de eletrólito. Para este estudo, foram utilizadas duas bases diferentes para comparar a resposta obtida para glicose. A Figura 29 apresenta os respectivos voltamogramas cíclicos para as duas bases escolhidas: o KOH e o NaOH, ambos na concentração de 1,0 mol L⁻¹.

Figura 29 – Voltamogramas cíclicos com adições de glicose de 2 a 8 mmol L⁻¹ na presença de (A) KOH 1,0 mol L⁻¹ e (B) NaOH 1,0 mol L⁻¹ utilizando o eletrodo NiFe₂O₄-50%/MWCNT/GCE. Velocidade de varredura: 50 mV s⁻¹.



Fonte: A autora.

Os dados apresentados na Figura 29 mostram que não houve variação na resposta para glicose ao mudar o eletrólito de KOH para NaOH. Este comportamento era esperado pois as duas bases escolhidas são bases fortes, que se dissociam por completo no meio. Com isso, os íons OH^- ficam disponíveis para reagirem com os cátions de Ni^{2+} , formando $\text{Ni}(\text{OH})_2$ e começando todo o mecanismo de oxidação de glicose discutido anteriormente. Além disso, um ponto importante se deve pela concentração de eletrólito utilizada, na concentração de mmol L^{-1} . A concentração em questão é justificada pela estabilização do cátion Ni^{2+} no sistema, uma vez que os íons hidroxila reagem com o níquel (Zhang et al., 2015). Por este motivo que para formação de espécies NiOOH utiliza-se meio alcalino (Franceschini & Taurino, 2022).

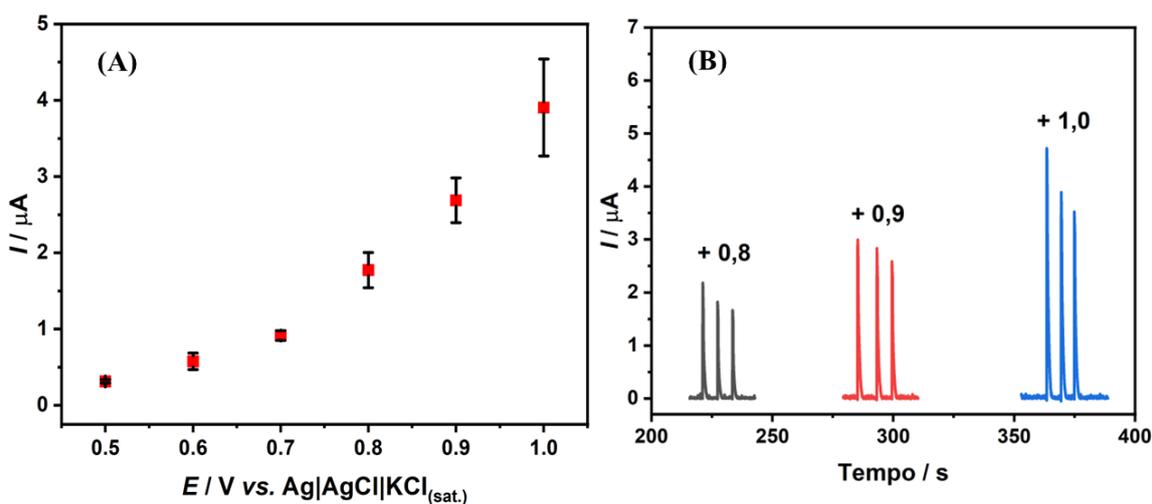
4.8 – ESTUDO AMPEROMÉTRICO UTILIZANDO O SISTEMA DE INJEÇÃO EM BATELADA (BIA) PARA DETERMINAÇÃO DE GLICOSE UTILIZANDO O ELETRODO MODIFICADO NiFe_2O_4 -50%/MWCNT/GCE

4.8.1 – Otimização dos parâmetros BIA utilizando eletrodo modificado NiFe_2O_4 -50%/MWCNT/GCE

Após os estudos para saber a resposta eletroquímica de NiFe_2O_4 e da glicose através de medidas voltamétricas, foi feito o estudo utilizando a amperometria com auxílio do sistema BIA. Para a utilização do sistema BIA, antes de aplicá-lo no estudo para o analito, deve-se fazer a otimização dos parâmetros a fim de se obter as melhores condições dentro do sistema a ser trabalhado. Três parâmetros foram otimizados: velocidade de injeção, volume de injeção e potencial de trabalho.

O primeiro parâmetro que avaliado foi o potencial de trabalho. A Figura 30 apresenta o gráfico hidrodinâmico para glicose $100 \mu\text{mol L}^{-1}$ para os potenciais variando de + 0,4 a + 1,0 V.

Figura 30 – (A) Gráfico hidrodinâmico para glicose $100 \mu\text{mol L}^{-1}$ nos potenciais de + 0,4 a + 1,0 V. **(B)** Amperograma para os potenciais + 0,8 a + 1,0 V para glicose $100 \mu\text{mol L}^{-1}$ para o eletrodo $\text{NiFe}_2\text{O}_4\text{-50\%/MWCNT/GCE}$ em $\text{NaOH } 1,0 \text{ mol L}^{-1}$ utilizando o sistema BIA.



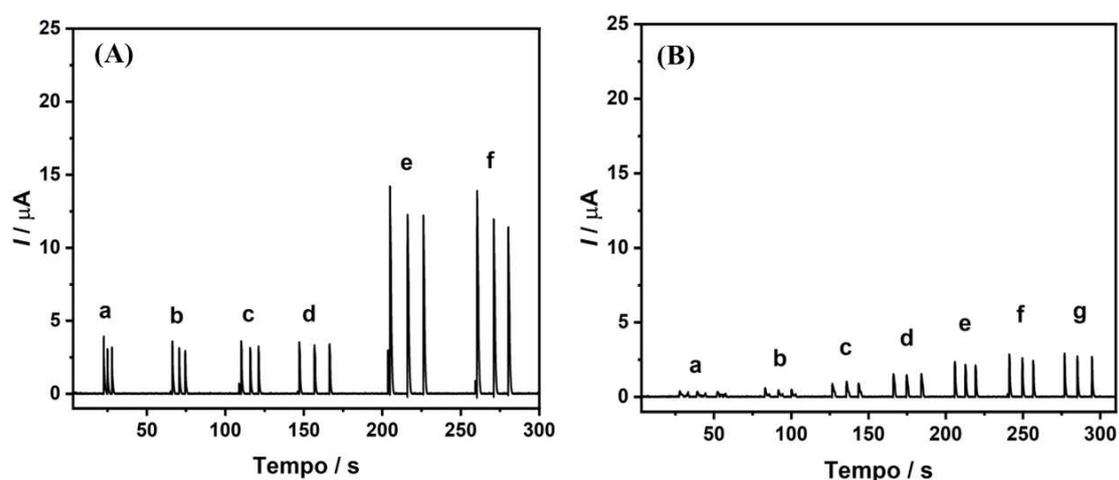
Fonte: A autora.

Avaliando a Figura 30-A é possível perceber que conforme se aumentou o potencial aplicado, observou-se o aumento da corrente. Para uma reação acontecer é necessária uma quantidade de energia, chamada de energia de ativação. Ao aplicar potencial, estamos fornecendo energia para o sistema e quando este valor é suficiente para vencer a barreira de energia de ativação, é observado o aumento de corrente com a variação do potencial. Com isso, o aumento de corrente observado na Figura 30-A mostra este comportamento.

Assim, analisando os sinais de corrente para cada potencial trabalhado, é possível dizer que o potencial + 0,9 V é o melhor para a detecção de glicose. Entre os motivos para escolha do potencial em questão estão o maior valor de corrente, superior aos valores obtidos para os menores potenciais; e o menor desvio entre as injeções ($n=3$) de glicose. Analisando a Figura 30-B é possível ver que o desvio entre as injeções no potencial + 0,9 V foi menor que o desvio no potencial de +1,0 V. Por conta destes dois fatores, concluiu-se que o potencial de + 0,9 V é o melhor para as análises.

Além da otimização de potencial também foram feitas otimizações relacionadas ao volume de injeção e velocidade de injeção. A Figura 31 apresenta os amperogramas obtidos a partir do estudo de otimização para os dois parâmetros citados.

Figura 31– (A) Amperograma do estudo de otimização de volume de injeção variando o volume de (a)50, (b) 100, (c) 150, (d) 200, (e) 250 e (f) 300 μL . (B) Amperograma do estudo de otimização da velocidade de injeção (a) 34,5; (b) 50,0; (c) 83,3; (d) 166,0; (e) 200,0; (f) 227,0; e (g) 299 $\mu\text{L s}^{-1}$ utilizando eletrodo NiFe_2O_4 -50%/MWCNT/GCE na presença de 100 $\mu\text{mol L}^{-1}$ de glicose. Eletrólito de suporte: $\text{NaOH } 1,0 \text{ mol L}^{-1}$, volume de injeção: 250 μL .



Fonte: A autora.

Analisando primeiramente o amperograma da Figura 31-A, relacionado a otimização do volume de injeção, é possível notar que os volumes de 250 e 300 μL apresentaram maiores sinais de corrente para a concentração de glicose trabalhada. Isso acontece pois com o aumento do volume, uma maior quantidade do analito entrará em contato com a superfície do eletrodo, resultando no aumento da corrente observada. Comparando as correntes obtidas nos volumes de 250 e 300 μL ambos os valores de corrente são próximos, e com isso, com o intuito de economizar solução, escolheu-se o volume de 250 μL .

Na Figura 31-B é possível ver o amperograma referente ao estudo da velocidade de injeção. Analisando os sinais de corrente obtidos para cada velocidade estudada, nota-

se que em maiores velocidades se obtém maiores valores de corrente. Por isso que para as análises foi escolhida a velocidade de 299 $\mu\text{L s}^{-1}$ pois nesta velocidade se tem um alto valor de corrente para glicose e um baixo desvio entre as injeções. A razão para que em maiores velocidades de injeção se tenha um maior sinal de corrente, assim como para o volume de injeção, é a maior quantidade de analito que entrará em contato com o eletrodo.

Com as otimizações feitas, fez-se uma tabela com os valores escolhidos para cada um dos parâmetros otimizados. Os valores em questão encontram-se na Tabela 7.

Tabela 7 – Valores otimizados de potencial, volume de injeção e velocidade de injeção para sistema BIA.

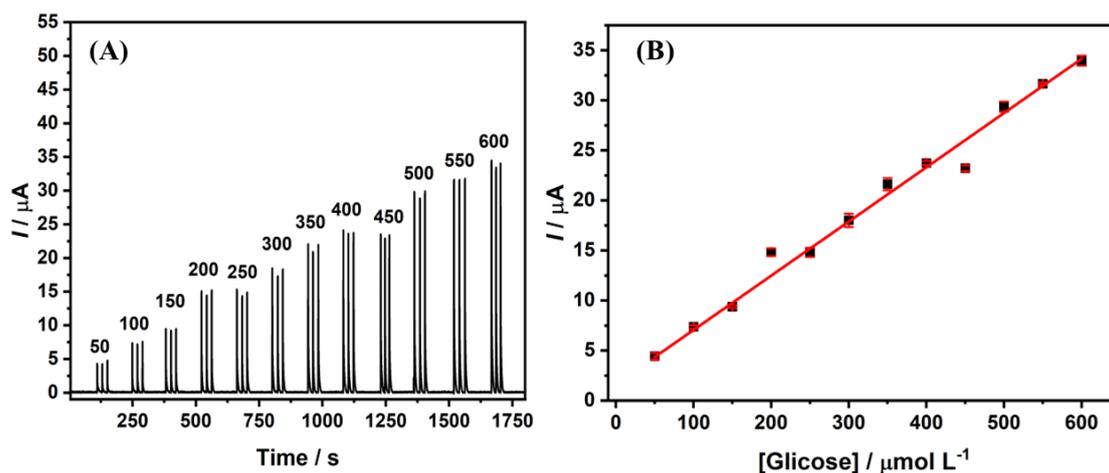
Parâmetro	Valor
Potencial / V	+ 0,9
Volume de injeção / μL	250
Velocidade de injeção / $\mu\text{L s}^{-1}$	299

Fonte: A autora.

4.8.2 – Curva analítica para glicose em meio alcalino com eletrodo NiFe_2O_4 -50%/MWCNT/GCE utilizando método amperométrico com auxílio do sistema BIA

Com os valores do sistema BIA já otimizados, fez-se a curva analítica para glicose utilizando o eletrodo NiFe_2O_4 -50%/MWCNT/GCE. A Figura 32 apresenta o amperograma referente as adições de glicose, juntamente com curva analítica.

Figura 32 – (A) Amperograma com adições de glicose de 50 a 600 $\mu\text{mol L}^{-1}$ em NaOH 1,0 mol L^{-1} utilizando o sistema BIA. (B) Curva analítica obtida através do amperograma para glicose. Potencial de trabalho: + 0,9 V; volume de injeção: 250 μL ; e volume de injeção: 299 $\mu\text{L s}^{-1}$.



Fonte: A autora.

A Figura 32-A apresenta os amperogramas com adições de glicose, e é possível notar que conforme a concentração de glicose aumenta, a corrente observada também aumenta. Isso mostra que o eletrodo contendo o composto $\text{NiFe}_2\text{O}_4\text{-50\%/MWCNT}$ é sensível para glicose, detectando-a em concentrações na escala de $\mu\text{mol L}^{-1}$. Ainda com relação ao amperograma da Figura 32-A, analisou-se o tempo médio de injeção, resultando no tempo de 11 s. Este valor mostra que o analito se dispersa na solução de forma rápida, pois logo após a injeção observa-se a queda do sinal referente a glicose.

A partir do amperograma da Figura 32-A fez-se a curva analítica apresentada na Figura 32-B. Analisando a curva analítica observa-se o perfil linear entre a corrente e a concentração de glicose, e com isso fez-se o ajuste linear com a finalidade de determinar a equação da reta. A Tabela 8 apresenta os valores obtidos com a regressão linear a partir da curva analítica.

Tabela 8 – Valores de coeficiente angular, coeficiente linear e coeficiente de determinação da curva analítica para glicose.

Coeficiente angular	Coeficiente linear	Coeficiente de determinação / R^2
0,05419	1,63813	0,994

Fonte: A autora.

A partir dos valores obtidos na Tabela 8, fez-se a equação da reta para a curva analítica. Por se tratar de um comportamento linear, a equação da reta segue o perfil $y = ax \pm b$, onde 'a' é o coeficiente angular e 'b' é o coeficiente linear. A equação da reta

obtida a partir dos dados da Tabela 8 é representada na Equação 7, onde ‘y’ representa a corrente em μA e ‘x’ é a concentração de glicose em $\mu\text{mol L}^{-1}$.

$$y = ax \pm b$$

$$y = 0,05419x + 1,63813 \quad (\text{Equação 7})$$

Ainda com valores apresentados na Tabela 8, calculou-se o limite de detecção (LD) e o limite de quantificação (LQ) para averiguar as concentrações que o sensor proposto pode ser aplicado. Para o cálculo dos dois limites utilizou-se as normas da IUPAC (Mocaka-’ et al., 1997) e as respectivas equações estão demonstradas nas Equações 8 e 9, respectivamente.

$$\text{LD} = 3 \times \frac{\text{Desvio padrão intercepto}}{\text{Sensibilidade}} \quad (\text{Equação 8})$$

$$\text{LQ} = 10 \times \frac{\text{Desvio padrão intercepto}}{\text{Sensibilidade}} \quad (\text{Equação 9})$$

Utilizando as Equações 8 e 9 obteve-se os valores de LD e LQ, respectivamente. Ambos os valores se encontram na Tabela 9.

Tabela 9 – Valores de limite de detecção (LD) e limite de quantificação (LQ) em $\mu\text{mol L}^{-1}$

Limite de detecção (LD) / $\mu\text{mol L}^{-1}$	Limite de quantificação (LQ) / $\mu\text{mol L}^{-1}$
28	93

Fonte: A autora.

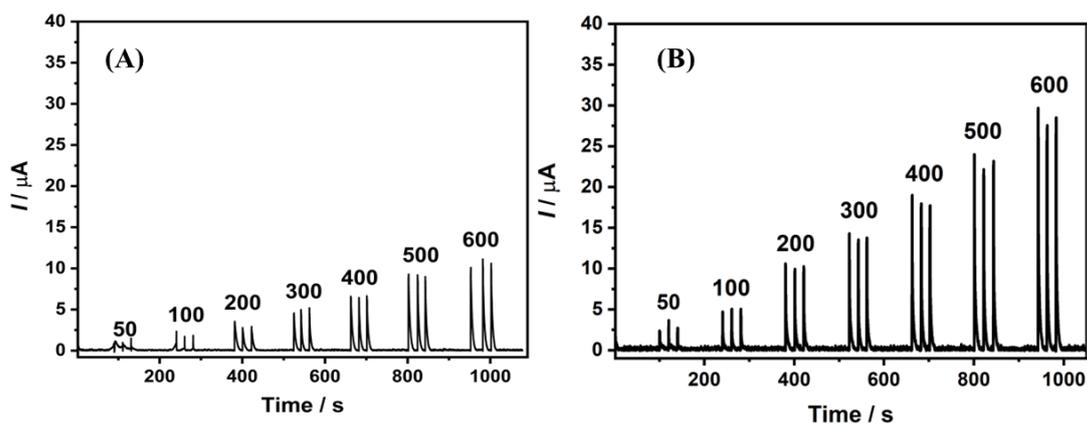
Avaliando os valores de LD e LQ obtidos, que foram de 28 e 93 $\mu\text{mol L}^{-1}$ respectivamente, pode-se afirmar que o sensor em questão consegue detectar e quantificar glicose em concentrações baixas. Considerando que o LD é o valor mínimo que se pode detectar da amostra, o valor de 28 $\mu\text{mol L}^{-1}$ se mostra um valor aceitável, uma vez que a concentração de glicose em amostras humanas é na concentração de mmol L^{-1} (Adriana Scotti da Silva Colombeli, 2006). O mesmo ponto pode ser abordado para o LQ, já que o limite de quantificação mostra a menor concentração que pode ser quantificada. Considerando que na urina humana, a concentração de glicose varia de 0 a 9 mmol L^{-1} , estes resultados indicam que o sensor proposto pode ser utilizado para determinação de glicose em urina.

4.8.3 – Avaliação da resposta para glicose comparando a presença de NiFe₂O₄ no eletrodo modificado com NiFe₂O₄-50%/MWCNT na determinação de glicose utilizando o sistema BIA

Depois da construção da curva analítica para glicose utilizando o sistema BIA, foi realizado um estudo a fim de comparar a influência da NiFe₂O₄ no eletrodo. Para isso, fez-se adições de glicose de 50 a 600 $\mu\text{mol L}^{-1}$ utilizando o eletrodo modificado com NiFe₂O₄-50%/MWCNT/GCE e eletrodo contendo apenas MWCNT (MWCNT/GCE). A Figura 33 apresenta os amperogramas com adições de glicose utilizando os dois eletrodos.

Figura 33 – (A) Amperograma para adições de glicose de 50 a 600 $\mu\text{mol L}^{-1}$ utilizando o eletrodo modificado com MWCNT/GCE. (B) Amperograma para adições de glicose de 50 a 600 $\mu\text{mol L}^{-1}$ utilizando o eletrodo modificado com NiFe₂O₄-50%/MWCNT/GCE.

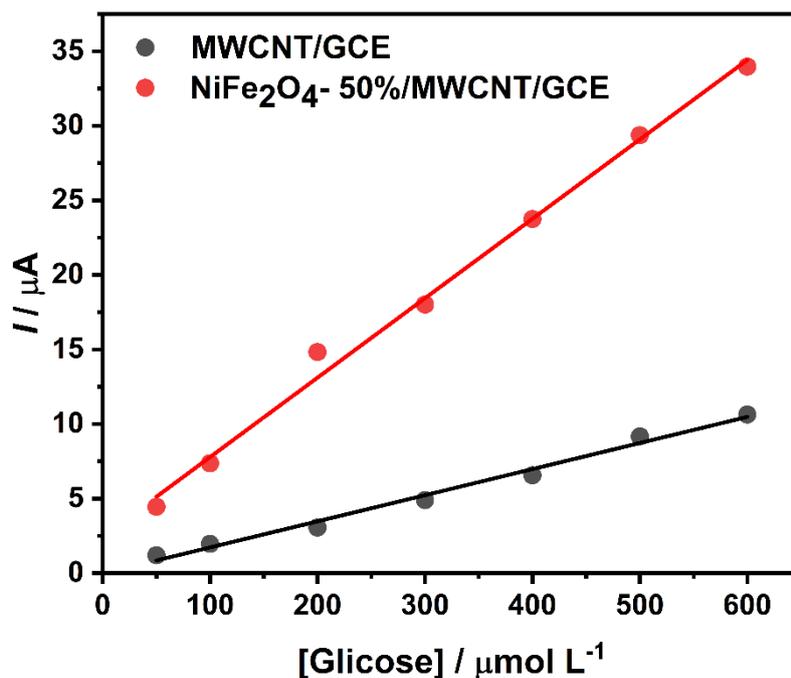
Eletrólito de suporte: NaOH 1,0 mol L⁻¹.



Fonte: A autora.

Ao analisar os amperogramas contidos na Figura 33 é possível observar que tanto na presença de MWCNT/GCE e de NiFe₂O₄-50%/MWCNT/GCE existe uma resposta para glicose, pois a corrente aumenta conforme se aumenta a concentração de glicose. A fim de comparar as duas respostas, fez-se a curva analítica a partir dos dois amperogramas apresentados na Figura 33. A comparação das curvas analíticas é apresentada na Figura 34.

Figura 34 – Curva analítica com glicose de 50 a 600 $\mu\text{mol L}^{-1}$ na presença do eletrodo MWCNT/GCE (em preto) e NiFe₂O₄-50%/MWCNT/GCE (em vermelho) em NaOH 1,0 mol L⁻¹



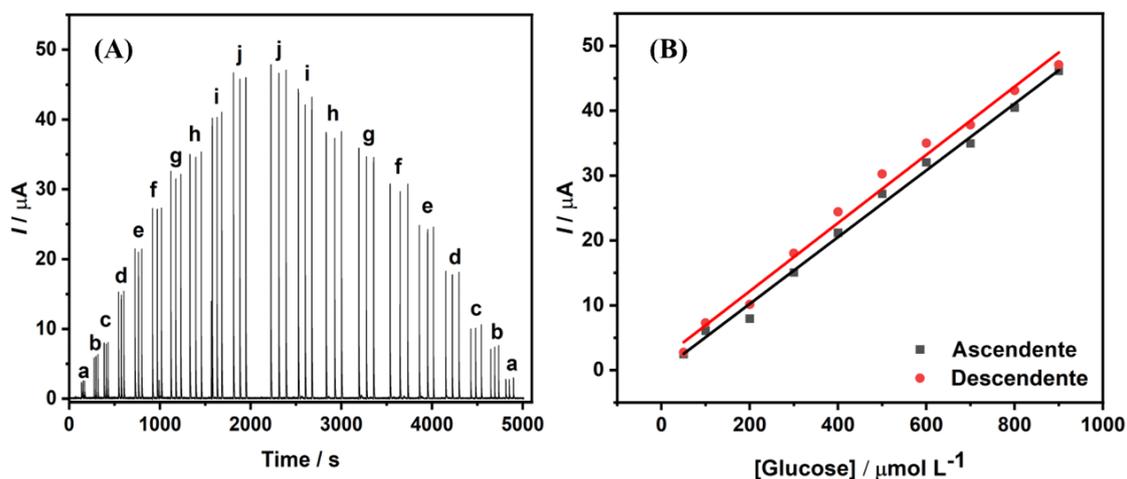
Fonte: A autora.

Analisando as curvas presentes na Figura 34 percebe-se que a presença de NiFe₂O₄ aumenta a sensibilidade para glicose, uma vez que para NiFe₂O₄-50%/MWCNT/GCE tem-se uma sensibilidade de 0,05419 $\mu\text{AL } \mu\text{mol}^{-1}$ e para MWCNT/GCE obteve-se um valor de 0,01771 $\mu\text{AL } \mu\text{mol}^{-1}$. A razão para a NiFe₂O₄ aumentar a sensibilidade se deve ao mecanismo que envolve a oxidação da glicose. Como já citado, o níquel forma espécies que atuam como mediadores de elétrons, promovendo a oxidação da glicose. A presença deste cátion faz com que a sensibilidade para glicose seja maior. Em contrapartida, o MWCNT atua apenas como um bom condutor, e por ser um material que apresenta grande número de sítios ativos, resultando em uma resposta para glicose, mas em menor sensibilidade comparada para o eletrodo contendo o composto com NiFe₂O₄ (Akbar et al., 2021; Baghayeri et al., 2021b).

4.8.4 – Estudo do efeito de memória para NiFe₂O₄-50%/MWCNT/GCE e análise da estabilidade do eletrodo através dos testes de reprodutibilidade e repetibilidade

A fim de avaliar a presença ou não de efeito de memória foi realizado um teste com adições de glicose de 50 a 900 $\mu\text{mol L}^{-1}$, no sentido ascendente e descendente, utilizando o eletrodo NiFe₂O₄-50%/MWCNT/GCE. A Figura 35 apresenta os amperogramas com as adições no sentido ascendente e descendente, bem como as curvas analíticas obtidas para cada uma das condições.

Figura 35 – (A) Amperogramas ascendentes e descendentes para adições de glicose: (a) 50; (b) 100; (c) 200; (d) 300; (e) 400; (f) 500; (g) 600; (h) 700; (i) 800 e (j) 900 $\mu\text{mol L}^{-1}$ utilizando o sistema BIA com o eletrodo $\text{NiFe}_2\text{O}_4\text{-50\%/MWCNT/GCE}$. (B) Curvas analíticas obtidas para as adições de glicose no sentido ascendente e no sentido descendente. Eletrólito utilizado: $\text{NaOH } 1,0 \text{ mol L}^{-1}$.



Fonte: A autora.

Os dados apresentados na Figura 35-A mostram que as intensidades de corrente para cada concentração de glicose, tanto no sentido ascendente quanto descendente, são próximas. Isso é confirmado analisando as curvas presentes na Figura 35-B que mostram a proximidade das sensibilidades para os dois sentidos. Os valores de sensibilidade, assim como o coeficiente de determinação (R^2) para cada uma das curvas estão na Tabela 10.

Tabela 10 – Valores de sensibilidade, em $\mu\text{A L } \mu\text{mol}^{-1}$; e de coeficiente de determinação para as curvas ascendente e descendente com adição de glicose de 50 a 900 $\mu\text{mol L}^{-1}$.

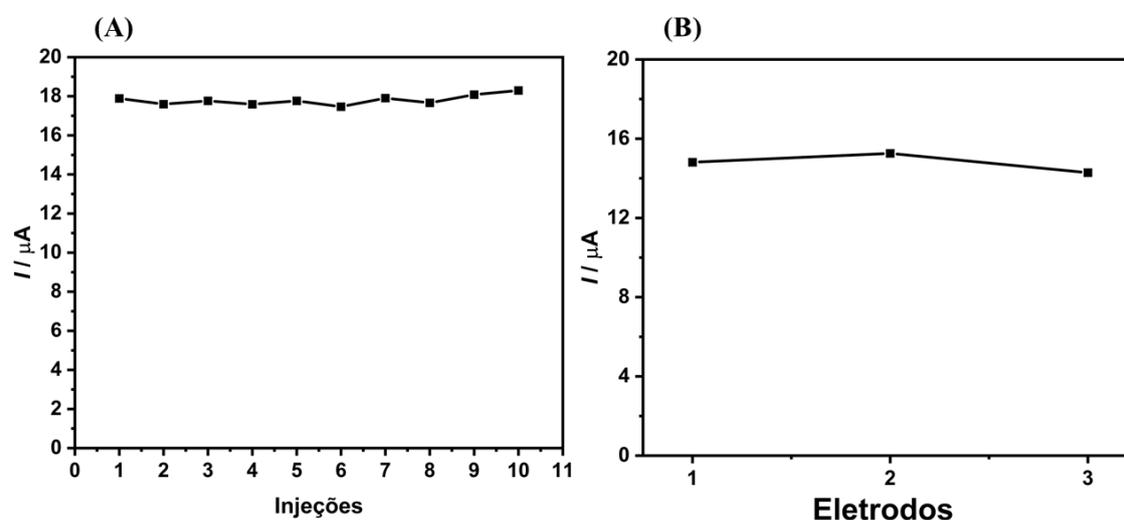
Curva	Sensibilidade / $\mu\text{A L } \mu\text{mol}^{-1}$	Coefficiente de determinação / R^2
Ascendente	$0,0514 \pm 0,0014$	0,994
Descendente	$0,0526 \pm 0,0019$	0,989

Fonte: A autora.

Avaliando os valores de sensibilidade obtidos e que estão na Tabela 10, é possível afirmar que não existe efeito de memória para o sistema em questão, pois os valores encontrados são estatisticamente iguais.

Além do efeito de memória, também foi avaliada a estabilidade do eletrodo através do teste de reprodutibilidade e repetibilidade. Para os testes em questão, utilizou-se glicose na concentração de 300 $\mu\text{mol L}^{-1}$. A concentração em questão foi escolhida pois a curva analítica obtida para glicose utilizando o eletrodo NiFe_2O_4 -50%/MWCNT/GCE apresentou um comportamento linear de 50 a 600 $\mu\text{mol L}^{-1}$. Com isso, a concentração de 300 $\mu\text{mol L}^{-1}$ está dentro na faixa de trabalho. A Figura 36 apresenta, respectivamente, os resultados do teste de repetibilidade e reprodutibilidade.

Figura 36 – (A) Injeções de glicose 300 $\mu\text{mol L}^{-1}$ (n=10) no eletrodo NiFe_2O_4 -50%/MWCNT/GCE. (B) Injeções de glicose 300 $\mu\text{mol L}^{-1}$ (n=3) com diferentes eletrodos.



Fonte: A autora.

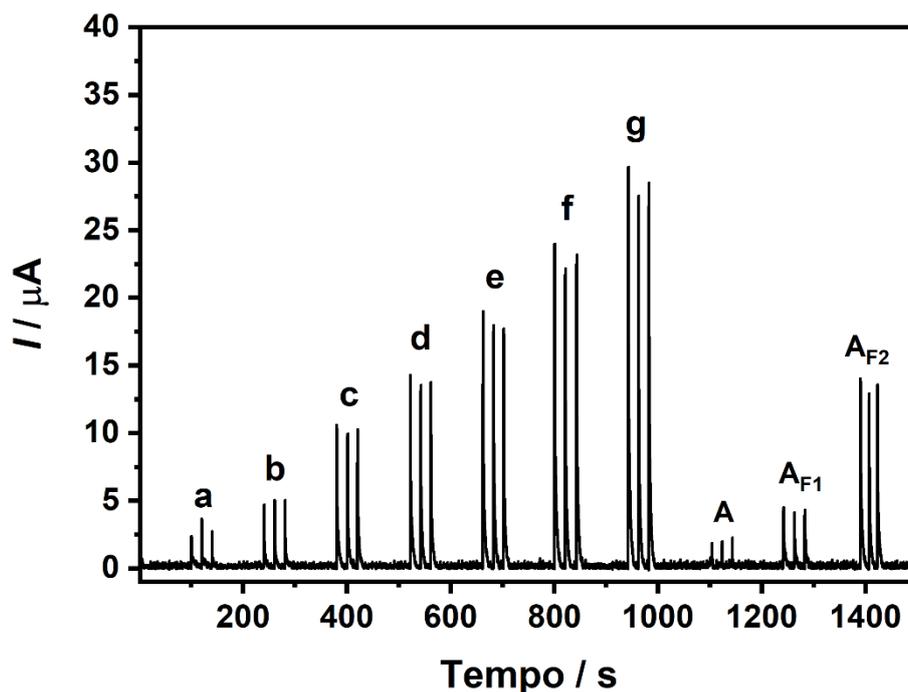
A Figura 36 apresenta os resultados dos testes de repetibilidade (A) e de reprodutibilidade (B). Analisando cada gráfico de forma separada, a Figura 36-A mostra o teste de repetibilidade e é possível observar que para todas as injeções realizadas ($n=10$), obteve-se valores próximos de corrente. O teste de repetibilidade foi feito utilizando o eletrodo com a mesma modificação para todas as injeções, e com a finalidade de confirmar a estabilidade, foi calculado o desvio entre as injeções, obtendo um valor de 1,41 %. O valor de desvio encontrado confirma que o eletrodo é estável pois valores de desvio menores que 5 % são considerados como variações pequenas.

A Figura 36-B apresenta o teste de reprodutibilidade. O teste em questão foi feito trocando a modificação para cada medida. Ou seja, modificava-se o eletrodo e media-se a corrente com as injeções de glicose. Ao término das injeções, a modificação em questão era removida e substituída por uma nova, e fazia-se novas medidas de corrente para injeções de glicose. A partir das correntes observadas na Figura 36-B nota-se que para os três eletrodos utilizados, as correntes obtidas para glicose apresentam valores semelhantes. Assim como para o teste de repetibilidade, foi calculado o desvio entre os eletrodos, obtendo um valor de 3,31 %. Novamente, o valor de desvio encontrado foi menor de 5 %, mostrando que o eletrodo é estável mesmo alterando as modificações. Avaliando os resultados do teste de repetibilidade e reprodutibilidade, é possível afirmar que o eletrodo $\text{NiFe}_2\text{O}_4\text{-50\%/MWCNT/GCE}$ apresenta estabilidade na aplicação para determinação de glicose.

4.8.5 – Teste na urina sintética e de interferentes utilizando o eletrodo $\text{NiFe}_2\text{O}_4\text{-50\%/MWCNT/GCE}$

Depois dos testes envolvendo a determinação de glicose e a estabilidade do eletrodo utilizando amperometria com o sistema BIA, o eletrodo proposto foi aplicado na determinação de glicose em urina sintética. A presença de glicose na urina é uma forma rápida e fácil de diagnóstico prévio de diabetes (T.-T. Wang et al., 2022). Com isso, para aplicação do eletrodo $\text{NiFe}_2\text{O}_4\text{-50\%/MWCNT/GCE}$ escolheu-se a urina sintética como amostra a ser analisada. A Figura 37 apresenta o teste de recuperação feito com a urina sintética diluída 200 vezes, e com pontos de recuperação: em 100 e 300 $\mu\text{mol L}^{-1}$ de glicose.

Figura 37 – Estudo de recuperação para urina sintética com a curva analítica com adições de glicose: (a) 50; (b) 100; (c) 200; (d) 300; (e) 400; (f) 500 e (g) 600 $\mu\text{mol L}^{-1}$ de glicose; com urina diluída (A) 200 vezes e dois pontos de recuperação: A_{F1} – 100 $\mu\text{mol L}^{-1}$ e A_{F2} – 300 $\mu\text{mol L}^{-1}$.



Fonte: A autora.

A Figura 37 apresenta resultado obtido para o teste de recuperação com dois pontos: 100 $\mu\text{mol L}^{-1}$ (A_{F1}) e 300 $\mu\text{mol L}^{-1}$ (A_{F2}). Analisando primeiramente o sinal obtido apenas para a urina, representado por “A”, percebe-se que o sinal é menor que o primeiro ponto da curva analítica feito com adições de glicose de 50 a 600 $\mu\text{mol L}^{-1}$. Isso mostra

que a diluição de 200 vezes diminuiu a intensidade do sinal oriundo da urina, reduzindo assim o efeito de matriz.

Com relação aos dois pontos de recuperação é possível notar que a intensidade da corrente relacionada a glicose é semelhante à corrente obtida para os dois pontos de recuperação, nas respectivas concentrações. Também foi calculada a porcentagem de recuperação para os dois pontos e o cálculo em questão foi feito através da equação da reta encontrada para a curva analítica com adições de glicose de 50 a 600 $\mu\text{mol L}^{-1}$. A equação da reta está representada na Equação 10, onde 'y' corresponde a corrente em μA e 'x' corresponde a concentração de glicose, em $\mu\text{mol L}^{-1}$.

$$y = 0,0459x + 0,4656 \quad (\text{Equação 10})$$

Utilizando a Equação 10, foram calculados os valores de recuperação para os dois pontos trabalhados. Os respectivos valores são apresentados na Tabela 11.

Tabela 11 – Valores de recuperação, em porcentagem para as concentrações de 100 e 300 $\mu\text{mol L}^{-1}$.

Concentração / $\mu\text{mol L}^{-1}$	Recuperação / %
100	83,90 \pm 0,14
300	94,73 \pm 0,54

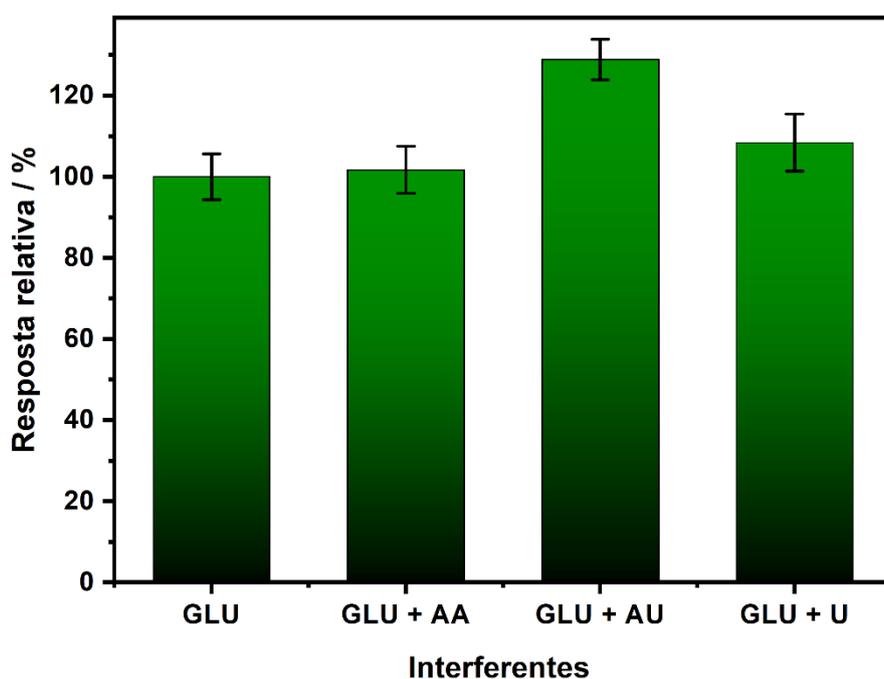
Fonte: A autora.

Analisando os dados de recuperação obtidos para as concentrações de 100 e 300 $\mu\text{mol L}^{-1}$, pode-se dizer que o eletrodo continua sensível para glicose mesmo na amostra de urina sintética, e isso é confirmado com os valores de recuperação obtidos, sendo superiores 80 %. Além disso, para a concentração de 300 $\mu\text{mol L}^{-1}$ foi encontrado um valor de recuperação maior que na concentração de 100 $\mu\text{mol L}^{-1}$. Isso ocorre, pois, a concentração de 100 $\mu\text{mol L}^{-1}$ está muito próxima do limite da curva analítica, o que pode atrapalhar na sensibilidade do eletrodo. Contudo, o valor de recuperação encontrado para esta concentração é satisfatório pois está acima de 80 %, de acordo com AOAC (do inglês – *Official Methods of Analysis Guidelines for Standard Method Performance Requirements*)(Guidelines for Standard Method Performance Requirements, 2016).

Além do teste na urina sintética, que demonstrou que o eletrodo NiFe₂O₄-50%/MWCNT/GCE consegue determinar glicose em outras matrizes, também foi realizado o estudo de interferentes. Como a amostra analisada é a urina sintética, escolheu-se três interferentes que são comumente encontrados na urina, e são eles o ácido

úrico (AU), ureia (U) e ácido ascórbico (AA). Para o estudo de interferentes trabalhou-se com solução de glicose em $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$ e os interferentes na concentração $0,1 \text{ mmol L}^{-1}$. Vale ressaltar que as concentrações em que os interferentes foram trabalhados são menores que a concentração de glicose pois na urina, a glicose é encontrada em concentrações maiores do que os interferentes (F. Zhou et al., 2020). A Figura 38 apresenta os resultados para os três interferentes estudados.

Figura 38 – Testes de interferentes utilizando glicose $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$, ácido ascórbico (AA), ácido úrico (AU) e ureia (U) na concentração de $0,1 \text{ mmol L}^{-1}$. Eletrólito: NaOH $1,0 \text{ mol L}^{-1}$.



Fonte: A autora.

A partir dos dados apresentados na Figura 38 é possível observar que dentre os três interferentes analisados, o ácido úrico apresentou maior interferência. O ácido ascórbico e a ureia não apresentaram grande interferência pois o sinal para as duas espécies está próximo ao sinal obtido apenas para glicose, mostrando que não houve grande resposta para o ácido ascórbico e ureia. A fim de analisar com mais exatidão os dados da Figura 38, fez-se o cálculo dos desvios para os três interferentes estudados. Os dados em questão constam na Tabela 12.

Tabela 12 – Desvios em porcentagem (%) para os interferentes: ácido ascórbico, ácido úrico e ureia na concentração de $0,1 \text{ mmol L}^{-1}$ com relação ao sinal da glicose $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$.

Interferentes	Desvio / %
Ácido ascórbico / AA	$1,7 \pm 5,8$
Ácido úrico / AU	29 ± 5
Ureia / U	$8,4 \pm 7,1$

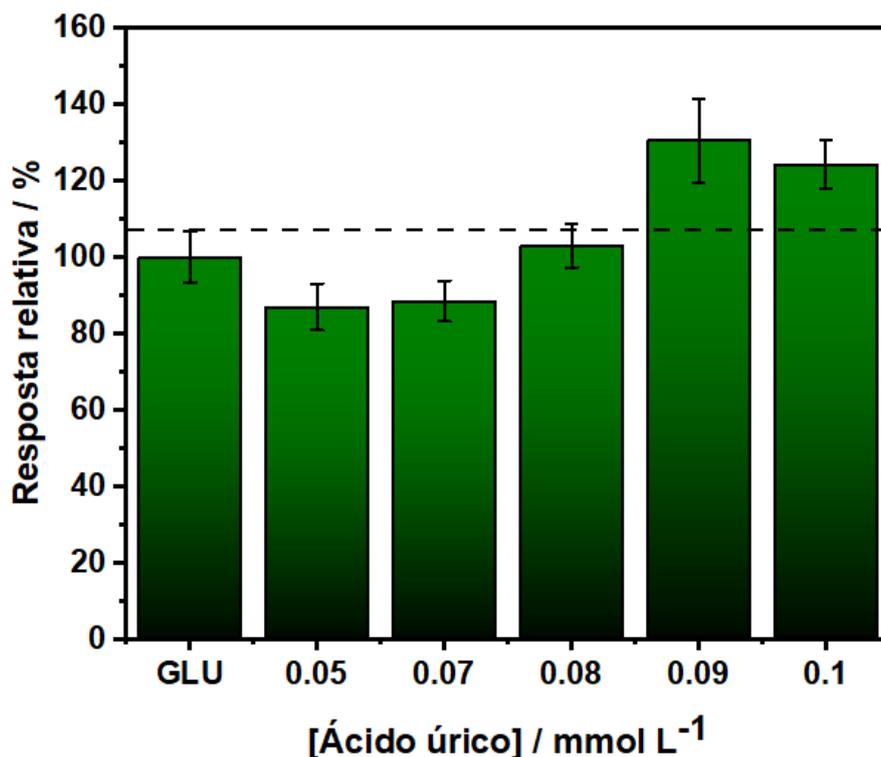
Fonte: A autora.

Com os dados apresentados na Tabela 12 é possível confirmar que o ácido úrico apresentou maior interferência que o ácido ascórbico e a ureia. O baixo desvio encontrado para o ácido ascórbico se deve pelas condições do sistema, uma vez que em meios alcalinos, o sinal do ácido ascórbico é reduzido (Noroozifar et al., 2010).

Com relação ao ácido úrico, percebe-se que ele apresentou maior interferência nas medidas, apresentando um desvio de 29 %. Assim como o ácido ascórbico, o ácido úrico apresenta uma redução no sinal de oxidação quando se eleva o pH para ambientes alcalinos (Noroozifar et al., 2010). Contudo, isso não é observado para o sistema em questão pois o ácido úrico apresentou um intenso sinal no teste realizado, e o sistema de trabalho é alcalino. A razão para isso acontecer pode estar relacionada com uma possível interação que o ácido úrico possa ter com os componentes do compósito NiFe₂O₄-50%/MWCNT.

Como o ácido úrico apresentou o maior desvio dentre as espécies estudadas, realizou-se um estudo apenas com ele com a finalidade de observar em qual concentração o ácido úrico deixa de ser um interferente. Para este estudo, variou-se a concentração de ácido úrico de $0,1$ a $0,05 \text{ mmol L}^{-1}$. Os resultados obtidos para este estudo são apresentados na Figura 39.

Figura 39- Variação na concentração de ácido de úrico de $0,05$ a $0,1 \text{ mmol L}^{-1}$.



Fonte: A autora.

Avaliando os dados presentes na Figura 39, nota-se que a variação na concentração de ácido úrico provocou alteração na intensidade do sinal. Analisando a concentração de 0,08 mmol L⁻¹ percebe-se que a intensidade do sinal diminuiu a ponto de ficar próxima ao sinal da glicose. Ao calcular o desvio para a concentração de 0,08 mmol L⁻¹ foi encontrado o valor de 3,0 %, mostrando a real redução do desvio com relação ao sinal da glicose. Ou seja, o ácido úrico na concentração de 0,08 mmol L⁻¹ deixa de ser um interferente para glicose.

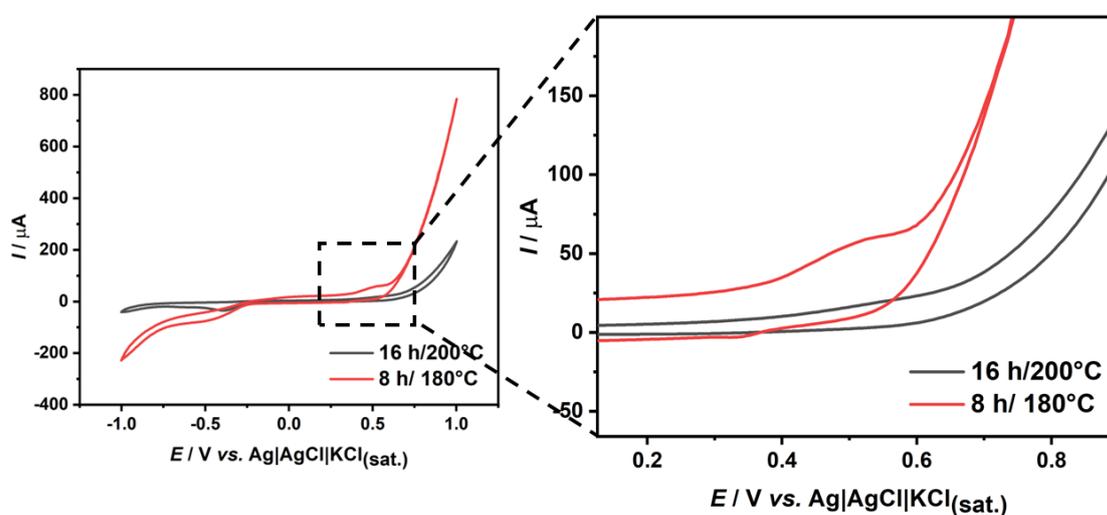
Importante ressaltar que a concentração de ácido úrico encontrada na urina é de 0,16 mmol L⁻¹ (Chandra S. Pundir, 2015). Considerando que para reduzir o efeito de matriz, a urina sintética é diluída 200 vezes, pode-se considerar que a concentração na qual o ácido úrico deixa de ser um interferente é maior que a concentração de ácido úrico encontrada na urina. Ou seja, em condições reais, o ácido úrico não interferiria nas análises.

4.9– ESTUDO VOLTAMÉTRICO UTILIZANDO NiFe₂O₄ SINTETIZADA NA CONDIÇÃO 8 h/ 180°C E COMPARAÇÃO COM A RESPOSTA OBTIDA PARA NiFe₂O₄ SINTETIZADA NA CONDIÇÃO 16 h/ 200°C

Após os estudos envolvendo a aplicação do eletrodo modificado NiFe_2O_4 -50%/MWCNT/GCE utilizando a ferrita de níquel sintetizada por 16 h em 200°C , foi feito um estudo substituindo a ferrita de níquel por outra sintetizada em uma condição diferente, por 8 h em 180°C . O objetivo deste estudo é averiguar se as características do material influenciam na resposta eletroquímica observada. Como forma de separação dos dois materiais utilizados, a NiFe_2O_4 sintetizada por 8 h em 180°C receberá a denominação de NiFe-8 h/ 180° e a NiFe_2O_4 sintetizada por 16 h em 200°C receberá a denominação de NiFe-16 h/ 200° .

Primeiramente foi realizado o estudo por voltametria cíclica do eletrodo modificado nas mesmas condições NiFe-8 h/ 180° -50%/MWCNT/GCE e comparando o perfil desta com o obtido para NiFe-16 h/ 200° -50%/MWCNT/GCE. A Figura 40 apresenta o voltamograma cíclico em $\text{NaOH } 1,0 \text{ mol L}^{-1}$ para o eletrodo contendo tanto a modificação NiFe-8 h/ 180° -50%/MWCNT/GCE quanto a modificação em NiFe-16 h/ 200° -50%/MWCNT/GCE.

Figura 40 – Voltamogramas cíclicos para NiFe-8 h/ 180° -50%/MWCNT/GCE e NiFe-16 h/ 200° -50%/MWCNT/GCE em $\text{NaOH } 1,0 \text{ mol L}^{-1}$. Velocidade de varredura: 50 mV s^{-1} .

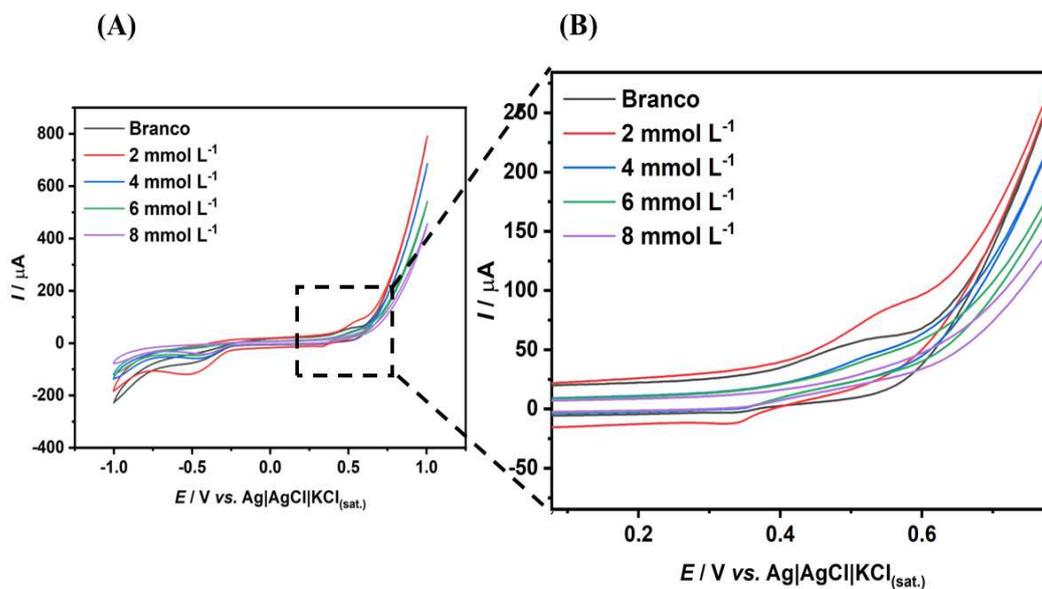


Fonte: A autora.

Analisando a Figura 40 é possível observar que a alteração de NiFe_2O_4 provocou alterações no comportamento eletroquímico. Na condição NiFe-8 h/180°-50%/MWCNT/GCE é notável a presença do pico em + 0,5 V, referente a formação do NiOOH devido a oxidação do níquel de Ni^{2+} para Ni^{3+} (Jafarian et al., 2009). Ao comparar a intensidade do pico para as duas condições analisadas, é possível perceber que na condição NiFe-8 h/180°-50%/MWCNT/GCE o pico é mais intenso que na condição NiFe-16 h/200°-50%/MWCNT/GCE. A razão para este comportamento se deve as características relacionadas a cristalinidade do material. A partir dos difratogramas de raios x obtidos para os dois materiais, verifica-se que a NiFe_2O_4 sintetizada por 8 h em 180°C apresenta menor cristalinidade comparada com a NiFe_2O_4 sintetizada por 16h em 200°C.

Além das análises envolvendo as diferentes ferritas de níquel apenas na presença de NaOH 1,0 mol L⁻¹, também se analisou a resposta eletroquímica para glicose utilizando o eletrodo modificado NiFe-8 h/180°-50%/MWCNT/GCE. A Figura 41 apresenta os voltamogramas cíclicos com adições de glicose de 2 a 8 mmol L⁻¹.

Figura 41 – (A) Voltamogramas cíclicos com eletrodo NiFe-8 h/180°-50%/MWCNT/GCE com adições de glicose de 2 a 8 mmol L⁻¹ em NaOH 1,0 mol L⁻¹. (B) Aproximação da área em destaque na Figura 41-A. Velocidade de varredura: 50 mV s⁻¹.



Fonte: A autora.

A Figura 41 mostra que o eletrodo modificado NiFe-8 h/180°-50%/MWCNT/GCE responde para glicose pois é possível notar diferenças no perfil voltamétrico conforme se adiciona glicose ao sistema. Ao analisar o sinal obtido para a adição de 2 mmol L⁻¹ de glicose, é possível observar o aumento na corrente relacionada ao de pico de oxidação do níquel, assim como um deslocamento para potenciais maiores. O aumento do sinal e o deslocamento do pico de oxidação mostram a forte interação entre o níquel e a glicose, concordando com o mecanismo proposto que aborda a adsorção da glicose no Ni(OH)₂ (Jafarian et al., 2009). Com as seguintes adições de glicose, nas concentrações de 4 a 8 mmol L⁻¹ observou-se um comportamento contrário, com a diminuição do sinal referente a oxidação do níquel, e este comportamento pode estar relacionado com a diminuição de espécies de Ni(OH)₂/NiOOH no meio. Como a glicose fica adsorvida nos sítios ativos do níquel durante a oxidação, e depois é liberada durante o processo de redução, é possível que a glicose não esteja sendo liberada, o que por consequência levaria a diminuição de espécies Ni(OH)₂ no meio. Esta diminuição das espécies levaria também a menor intensidade no sinal de corrente, que foi observado para as adições de glicose em maiores concentrações.

5 – CONCLUSÕES

A partir do que foi exposto neste trabalho, é possível concluir que a síntese e a aplicação de NiFe₂O₄ foi obtida com êxito.

Com relação a síntese pelo método de co-precipitação com tratamento hidrotérmico, pode-se concluir que foram obtidas ferritas de níquel e isso pode ser confirmado através das técnicas de caracterizações empregadas neste trabalho. De acordo com os difratogramas obtidos por difração de raios x pode-se perceber que as alterações no tempo, de 8 e 16 h; e as variações na temperatura, de 180 e 200 °C; promoveram características distintas para os materiais, das quais o aumento dos parâmetros resultou em materiais com maior cristalinidade. Ainda de acordo com os dados obtidos por DRX, pode-se confirmar a formação de NiFe₂O₄ do tipo espinélio invertido, com simetria cúbica e grupo pontual fd3m.

De acordo com os dados obtidos por espectroscopia de absorção no infravermelho por transformada de Fourier obteve-se, mais uma vez, a comprovação da formação de NiFe₂O₄, com a presença da banda em 581, 570, 563 e 552 cm⁻¹ para NiFe₂O₄ sintetizada nas condições 8 h/ 180°C; 16 h/ 180°C; 8 h/ 200°C e 16 h/ 200 °C, respectivamente. A banda em questão é relacionada a ligação Fe-O presente no sítio tetraédrico do espinélio invertido. Além disso, observou-se o deslocamento da banda em questão, mostrando que para as NiFe₂O₄ menos cristalinas, a banda em questão é visualizada em maiores número de onda.

Com relação aos dados obtidos por microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi observado que as alterações nos parâmetros de síntese não influenciaram na morfologia do material. Os dados de espectroscopia por dispersão (EDS) mostraram a presença dos elementos que compõe as ferritas de níquel: níquel, ferro e oxigênio; confirmando, mais uma vez, a formação do material de estudo. A partir dos dados de caracterização, a NiFe₂O₄ sintetizada em 8 h por 16°C foi escolhida para os testes envolvendo aplicação pois foi a que apresentou maior cristalinidade comparada com as outras.

Além disso, a caracterização do compósito NiFe₂O₄-50%/MWCNT utilizando a espectroscopia Raman confirmou a presença de NiFe₂O₄ e de MWCNT, através de bandas características dos dois materiais. A caracterização do compósito por MEV também evidenciou a presença dos dois materiais.

Com relação ao comportamento eletroquímico de NiFe₂O₄, foi observado através da voltametria cíclica que a presença do material ocasiona o aumento de corrente e o deslocamento de pico, tornando o processo mais reversível. Além disso, ao se realizar a comparação entre os compósitos NiFe₂O₄-5%/MWCNT, NiFe₂O₄-10%/MWCNT,

NiFe₂O₄-30%/MWCNT e NiFe₂O₄-50%/MWCNT pode-se concluir que o compósito NiFe₂O₄-50%/MWCNT apresenta uma melhor resposta para glicose em meio alcalino.

Com relação a oxidação da glicose em meio alcalino utilizando o eletrodo NiFe₂O₄-50%/MWCNT, pode-se concluir que a presença de ferrita de níquel é importante devido a formação do par NiOOH/Ni(OH)₂, responsável por mediar a oxidação da glicose. Os testes na amperométricos mostraram que o eletrodo NiFe₂O₄-50%/MWCNT é capaz de detectar glicose na faixa de concentração de $\mu\text{mol L}^{-1}$, e através da curva analítica pode-se verificar que o limite de quantificação do sistema é de $93 \mu\text{mol L}^{-1}$, mostrando que o eletrodo pode ser aplicado para determinações de glicose em baixas concentrações.

O teste na urina sintética evidenciou a aplicabilidade do eletrodo modificado com NiFe₂O₄-50%/MWCNT, pois o teste de recuperação apresentou percentuais de 83,90 e 94,73 % para as concentrações 100 e 300 $\mu\text{mol L}^{-1}$, mostrando que o dispositivo detecta glicose em outras matrizes. Além disso, através do teste de interferentes ficou clara a sensibilidade do eletrodo para glicose, mesmo na presença de ácido ascórbico, ácido úrico e ureia. Isso afirma que o eletrodo NiFe₂O₄-50%/MWCNT/GCE pode ser aplicado para determinação de glicose em urina sintética.

6- REFERÊNCIAS

- A. International, Appendix F: Guidelines for Standard Method Performance Requirements, AOAC Official Methods of Analysis. (2016) 1–18.
- Adibi, M., Mirkazemi, S. M., & Alamolhoda, S. (2021). The influence of citric acid on the microstructure and magnetic properties of cobalt ferrite nanoparticles synthesized by hydrothermal method. *Applied Physics A: Materials Science and Processing*, 127(7). <https://doi.org/10.1007/s00339-021-04657-9>
- Adriana Scotti da Silva Colombeli. (2006). *Avaliação do potencial de interferência analítica de fármacos na análise química do exame de urina*. Universidade Federal de Santa Catarina.
- Ahmadi, M., Ghoorchian, A., Dashtian, K., Kamalabadi, M., Madrakian, T., & Afkhami, A. (2021). Application of magnetic nanomaterials in electroanalytical methods: A review. *Talanta*, 225. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2020.121974>
- Akbar, F., Tariq, M., Khan, H. U., Khan, J., Uddin, M. K., Ahmed, S. S., & Rahim, A. (2021). Development of Ag–Ni NPs loaded on MWCNTs for highly sensitive, selective and reproducible non-enzymatic electrochemical detection of glucose. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 32(12), 16166–16181. <https://doi.org/10.1007/s10854-021-06164-2>.
- Akhtar, K., Ahmed Baig, J., Ahmed Solangi, S., Hussain, S., Elhosiny Ali, H., Perveen, S., Gul Kazi, T., & Imran Afridi, H. (2023). Biosynthesis and characterization of NiFe₂O₄-NPs for electrochemical detection of ceftriaxone from biological and pharmaceutical samples. *Microchemical Journal*, 191. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2023.108808>
- Ana Paula de Lima. (2017). *Caracterização espectroscópica, microscópica e eletroquímica de eletrodos modificados com diferentes nanotubos de carbono para a detecção de catecol e dopamina*. Universidade Federal de Uberlândia.

- Anu, K., & Hemalatha, J. (2022). Synthesis and analysis of structural, compositional, morphological, magnetic, electrical and surface charge properties of Zn-doped nickel ferrite nanoparticles. *Ceramics International*, 48(3), 3417–3425. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.10.118>.
- Archana, V., Xia, Y., Fang, R., & Gnana Kumar, G. (2019). Hierarchical CuO/NiO-Carbon Nanocomposite Derived from Metal Organic Framework on Cello Tape for the Flexible and High Performance Nonenzymatic Electrochemical Glucose Sensors. *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*, 7(7), 6707–6719. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.8b05980>.
- Arunbalaji, S., Vasudevan, R., Arivanandhan, M., Alsalmeh, A., Alghamdi, A., & Jayavel, R. (2020). CuO/MoS₂ nanocomposites for rapid and high sensitive non-enzymatic glucose sensors. *Ceramics International*, 46(10), 16879–16885. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.03.265>.
- Asiri, S., Sertkol, M., Güngüneş, H., Amir, M., Manikandan, A., Ercan, I., & Baykal, A. (2018). The Temperature Effect on Magnetic Properties of NiFe₂O₄ Nanoparticles. *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, 28(4), 1587–1597. <https://doi.org/10.1007/s10904-018-0813-z>.
- Baghayeri, M., Amiri, A., Fayazi, M., Nodehi, M., & Esmaeelnia, A. (2021a). Electrochemical detection of bisphenol a on a MWCNTs/CuFe₂O₄ nanocomposite modified glassy carbon electrode. *Materials Chemistry and Physics*, 261. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2021.124247>
- BindiyaDey, Venkateshwarlu, M., Manoharan, C., AsathBahadur, S., & Dhamodharan, P. (2023). Magnetic, electrochemical and gas sensing properties of hydrothermally synthesized NiFe₂O₄ nanoparticles. *Inorganic Chemistry Communications*, 152. <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2023.110666>
- Brett, A. M. O., & Brett, C. M. A. (1993). *Electroquímica: princípios, métodos e aplicações*. Oxford University Press Inc.

- Brooks, T., & Keevil, C. W. (1997). A simple artificial urine for the growth of urinary pathogens. *Letters in Applied Microbiology*, 24(3), 203–206. <https://doi.org/10.1046/j.1472-765X.1997.00378.x>.
- Caballero, B., Allen, L., & Prentice, A. (2005). *Encyclopedia of Human Nutrition* (B. Caballero, L. Allen, & L. Allen, Eds.; second edition). Elsevier.
- Caballero, Benjamin., Finglas, P. M., & Toldrá, Fidel. (2016). Encyclopedia of food and health. In *Encyclopedia of Food and Health* (Vol. 3, pp. 239–247).
- Chandra S. Pundir. (2015). Applications of Enzyme Nanoparticles. In *Enzyme nanoparticles: Preparation, characterisation, properties and applications* (pp. 43–60). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-38913-6.00006-4>
- Chandramohan, P., Srinivasan, M. P., Velmurugan, S., & Narasimhan, S. V. (2011). Cation distribution and particle size effect on Raman spectrum of CoFe_2O_4 . *Journal of Solid State Chemistry*, 184(1), 89–96. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2010.10.019>.
- Chebbi, M., Mansouri, S., Hcini, S., Hamdaoui, N., & El Mir, L. (2023). Study of Sintering Temperature Effects on the Structural and Electrical Properties of $\text{Mg}_{0.6}\text{Co}_{0.4}\text{FeCrO}_4$ Ferrites Synthesized by the Sol–Gel Method. *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*. <https://doi.org/10.1007/s10904-023-02575-2>.
- Chu, D., Li, F., Song, X., Ma, H., Tan, L., Pang, H., Wang, X., Guo, D., & Xiao, B. (2020). A novel dual-tasking hollow cube NiFe_2O_4 - $\text{NiCo-LDH}@r\text{GO}$ hierarchical material for high performance supercapacitor and glucose sensor. *Journal of Colloid and Interface Science*, 568, 130–138. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2020.02.012>.
- Dalawai, S. P., Kumar, S., Aly, M. A. S., Khan, M. Z. H., Xing, R., Vasambekar, P. N., & Liu, S. (2019). A review of spinel-type of ferrite thick film technology: fabrication and application. In *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* (Vol. 30, Issue 8, pp. 7752–7779). Springer New York LLC. <https://doi.org/10.1007/s10854-019-01092-8>.

- Danaee, I., Jafarian, M., Forouzandeh, F., & Gobal, F. (2012). Kinetic studies of glucose electrocatalytic oxidation on GC/Ni electrode. *International Journal of Chemical Kinetics*, 44(11), 712–721. <https://doi.org/10.1002/kin.20721>.
- de Oliveira, F. M., Ferreira, P. A., Neves, C. G., Rosa, T. M., dos Santos, W. T. P., de Melo, E. I., & da Silva, R. A. B. (2020). Fast Screening and Determination of Tadalafil in Pharmaceuticals by Batch Injection Analysis (BIA) with Amperometric Detection. *Electroanalysis*, 32(10), 2253–2259. <https://doi.org/10.1002/elan.202060106>.
- Diaz-Morales, O., Ferrus-Suspedra, D., & Koper, M. T. M. (2016). The importance of nickel oxyhydroxide deprotonation on its activity towards electrochemical water oxidation. *Chemical Science*, 7(4), 2639–2645. <https://doi.org/10.1039/c5sc04486c>.
- Du, K., Hua, Y., Wang, T., Zhao, M., & Cai, H. (2022). Determination of glucose solution concentration by laser confocal Raman spectroscopy. 43. <https://doi.org/10.1117/12.2651141>.
- Du, Y., Zhang, X., Liu, P., Yu, D. G., & Ge, R. (2022). Electrospun nanofiber-based glucose sensors for glucose detection. In *Frontiers in Chemistry* (Vol. 10). Frontiers Media S.A. <https://doi.org/10.3389/fchem.2022.944428>.
- Esther Nimshi, R., Judith Vijaya, J., Al-Najar, B., Hazeem, L., Bououdina, M., John Kennedy, L., Kombaiah, K., & Bellucci, S. (2022). Multifunctional Core-Shell NiFe₂O₄Shield with TiO₂/rGO Nanostructures for Biomedical and Environmental Applications. *Bioinorganic Chemistry and Applications*, 2022. <https://doi.org/10.1155/2022/4805490>.
- Fatibello-Filho, O., Silva, T. A., de Moraes, F. C., & Sitta, E. (2022). *Eletroanálises: Aspectos teóricos e práticos*. Universidade Federal de São Carlos - EdUFSCar.

- Feng, J. M., & Dai, Y. J. (2013). Water-assisted growth of graphene on carbon nanotubes by the chemical vapor deposition method. *Nanoscale*, 5(10), 4422–4426. <https://doi.org/10.1039/c3nr33855j>.
- Feng, S. H., & Li, G. H. (2017). Hydrothermal and Solvothermal Syntheses. In *Modern Inorganic Synthetic Chemistry: Second Edition* (pp. 73–104). Elsevier Inc. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-63591-4.00004-5>.
- Fenoy, G. E., Marmisollé, W. A., Knoll, W., & Azzaroni, O. (2022). Highly sensitive urine glucose detection with graphene field-effect transistors functionalized with electropolymerized nanofilms. *Sensors & Diagnostics*, 1(1), 139–148. <https://doi.org/10.1039/d1sd00007a>.
- Ferrari, A. C., Meyer, J. C., Scardaci, V., Casiraghi, C., Lazzeri, M., Mauri, F., Piscanec, S., Jiang, D., Novoselov, K. S., Roth, S., & Geim, A. K. (2006). Raman spectrum of graphene and graphene layers. *Physical Review Letters*, 97(18). <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.97.187401>.
- Franceschini, F., & Taurino, I. (2022). Nickel-based catalysts for non-enzymatic electrochemical sensing of glucose: A review. In *Physics in Medicine* (Vol. 14). Elsevier B.V. <https://doi.org/10.1016/j.phmed.2022.100054>.
- Gabal, M. A., Katowah, D. F., Hussein, M. A., Al-Juaid, A. A., Awad, A., Abdel-Daiem, A. M., Saeed, A., Hessien, M. M., & Asiri, A. M. (2021). Structural and Magnetoelectrical Properties of MFe_2O_4 ($M = Co, Ni, Cu, Mg, \text{ and } Zn$) Ferros spinels Synthesized via an Egg-White Biotemplate. *ACS Omega*, 6(34), 22180–22187. <https://doi.org/10.1021/acsomega.1c02858>.
- Ganesh, E. N. (2013). Single Walled and Multi Walled Carbon Nanotube Structure, Synthesis and Applications. In *International Journal of Innovative Technology and Exploring Engineering (IJITEE)* (Issue 2).
- Gao, T., Li, T. T., Liao, X., Lin, J. H., Shiu, B. C., & Lou, C. W. (2022). Construction of Cu_2O/TiO_2 heterojunction photoelectrodes for photoelectrochemical determination

- of glucose. *Journal of Materials Research and Technology*, 21, 798–809. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2022.09.043>.
- Gengan, S., Gnanamuthu, R. M., Sankaranarayanan, S., Reddy, V. M., Marepally, B. C., & Biroju, R. K. (2023). Electrochemical modified Pt nanoflower @ rGO for non-enzymatic electrochemical sensing of glucose. *Sensors and Actuators A: Physical*, 353. <https://doi.org/10.1016/j.sna.2023.114232>.
- Gonçalves, J. M., de Faria, L. V., Nascimento, A. B., Germscheidt, R. L., Patra, S., Hernández-Saravia, L. P., Bonacin, J. A., Munoz, R. A. A., & Angnes, L. (2022). Sensing performances of spinel ferrites MFe_2O_4 (M = Mg, Ni, Co, Mn, Cu and Zn) based electrochemical sensors: A review. *Analytica Chimica Acta*, 1233. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2022.340362>.
- Guo, K., Li, Y., & Bian, H. (2023). Development of an electrochemical sensor for simultaneous determination of glucose and insulin: Application for accurate classification of diabetes mellitus. *International Journal of Electrochemical Science*, 18(7), 100212. <https://doi.org/10.1016/j.ijoes.2023.100212>.
- Han, D. K., Li, C. A., Song, S. H., Cho, K., Choi, J. S., Son, S. E., & Seong, G. H. (2023). Electroanalytical biosensor based on GOx/FCA/PEG-modified SWCNT electrode for determination of glucose. *Journal of Analytical Science and Technology*, 14(1). <https://doi.org/10.1186/s40543-023-00371-8>
- Hammad, A. B. A., Magar, H. S., Mansour, A. M., Hassan, R. Y. A., & El Nahrawy, A. M. (2023). Construction and characterization of nano-oval $BaTi_{0.7}Fe_{0.3}O_3@NiFe_2O_3$ nanocomposites as an effective platform for the determination of H_2O_2 . *Scientific Reports*. <https://doi.org/10.1038/s41598-023-36076-6>
- He, J., Xu, X., Li, M., Zhou, S., & Zhou, W. (2023). Recent advances in perovskite oxides for non-enzymatic electrochemical sensors: A review. In *Analytica Chimica Acta* (Vol. 1251). Elsevier B.V. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2023.341007>.

- Hoghoghifard, S., & Moradi, M. (2022). Influence of annealing temperature on structural, magnetic, and dielectric properties of NiFe₂O₄ nanorods synthesized by simple hydrothermal method. *Ceramics International*, 48(12), 17768–17775. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2022.03.047>.
- Hosseinpour, A., Sadeghi, H., & Morisako, A. (2007a). Simulation of DC-hopping conduction in spinel ferrites using free electron gas model. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 316(2 SPEC. ISS.). <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2007.02.119>.
- Hosseinpour, A., Sadeghi, H., & Morisako, A. (2007b). Simulation of DC-hopping conduction in spinel ferrites using free electron gas model. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 316(2 SPEC. ISS.). <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2007.02.119>.
- Iijima, S. (1991). Helical microtubules of graphitic carbon. *Nature*, 354, 56–58. <https://doi.org/10.1038/354056a0>
- Issa, B., Obaidat, I. M., Albiss, B. A., & Haik, Y. (2013). Magnetic nanoparticles: Surface effects and properties related to biomedicine applications. In *International Journal of Molecular Sciences* (Vol. 14, Issue 11, pp. 21266–21305). <https://doi.org/10.3390/ijms141121266>
- Jafarian, M., Forouzandeh, F., Danaee, I., Gobal, F., & Mahjani, M. G. (2009). Electrocatalytic oxidation of glucose on Ni and NiCu alloy modified glassy carbon electrode. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 13(8), 1171–1179. <https://doi.org/10.1007/s10008-008-0632-1>.
- Kaliyaraj Selva Kumar, A., Zhang, Y., Li, D., & Compton, R. G. (2020). A mini-review: How reliable is the drop casting technique? In *Electrochemistry Communications* (Vol. 121). Elsevier Inc. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2020.106867>.
- Karimi-Maleh, H., Cellat, K., Arıkan, K., Savk, A., Karimi, F., & Şen, F. (2020). Palladium–Nickel nanoparticles decorated on Functionalized-MWCNT for high

- precision non-enzymatic glucose sensing. *Materials Chemistry and Physics*, 250. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2020.123042>.
- Kesavan, G., Nataraj, N., Chen, S. M., & Lin, L. H. (2020). Hydrothermal synthesis of NiFe₂O₄ nanoparticles as an efficient electrocatalyst for the electrochemical detection of bisphenol A. *New Journal of Chemistry*, 44(19), 7698–7707. <https://doi.org/10.1039/d0nj00608d>.
- Kurian, J., Lahiri, B. B., Mathew, M. J., & Philip, J. (2021). High magnetic fluid hyperthermia efficiency in copper ferrite nanoparticles prepared by solvothermal and hydrothermal methods. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 538. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2021.168233>.
- Kuznowicz, M., Rębiś, T., Jędrzak, A., Nowaczyk, G., Szybowicz, M., & Jesionowski, T. (2022). Glucose determination using amperometric non-enzymatic sensor based on electroactive poly(caffeic acid)@MWCNT decorated with CuO nanoparticles. *Microchimica Acta*, 189(4). <https://doi.org/10.1007/s00604-022-05256-y>.
- Li, M., Xiong, Y., Liu, X., Bo, X., Zhang, Y., Han, C., & Guo, L. (2015). Facile synthesis of electrospun MFe₂O₄ (M = Co, Ni, Cu, Mn) spinel nanofibers with excellent electrocatalytic properties for oxygen evolution and hydrogen peroxide reduction. *Nanoscale*, 7(19), 8920–8930. <https://doi.org/10.1039/c4nr07243j>.
- Li, T., Deng, D., Tan, D., Chen, S., Ji, Y., & Li, R. (2022). Immobilized glucose oxidase on hierarchically porous COFs and integrated nanozymes: a cascade reaction strategy for ratiometric fluorescence sensors. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 414(20), 6247–6257. <https://doi.org/10.1007/s00216-022-04197-y>.
- Liang, A., Zhao, Y., Huang, X., & Jiang, Z. (2022). A facile and sensitive fluorescence assay for glucose via hydrogen peroxide based on MOF-Fe catalytic oxidation of TMB. *Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 265. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2021.120376>.

- Liu, J., Shen, J., Ji, S., Zhang, Q., & Zhao, W. (2023). Research progress of electrode materials for non-enzymatic glucose electrochemical sensors. *Sensors & Diagnostics*, 2(1), 36–45. <https://doi.org/10.1039/d2sd00165a>.
- Ma, W., Zhao, Y., Zhu, Z., Guo, L., Cao, Z., Xia, Y., Yang, H., Gong, F., & Zhong, J. (2019). Synthesis of poly(methyl methacrylate) grafted multiwalled carbon nanotubes via a combination of RAFT and alkyne-azide click reaction. *Applied Sciences (Switzerland)*, 9(3). <https://doi.org/10.3390/app9030603>.
- Maensiri, S., Masingboon, C., Boonchom, B., & Seraphin, S. (2007). A simple route to synthesize nickel ferrite (NiFe₂O₄) nanoparticles using egg white. *Scripta Materialia*, 56(9), 797–800. <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2006.09.033>.
- Mahala, C., Sharma, M. D., & Basu, M. (2018). 2D Nanostructures of CoFe₂O₄ and NiFe₂O₄: Efficient Oxygen Evolution Catalyst. *Electrochimica Acta*, 273, 462–473. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2018.04.079>.
- Mantilla, J., Félix, L. L., Rodriguez, M. A., Aragon, F. H., Morais, P. C., Coaquira, J. A. H., Kuzmann, E., de Oliveira, A. C., Gonzalez, I., Macedo, W. A. A., & Garg, V. K. (2018). Washing effect on the structural and magnetic properties of NiFe₂O₄ nanoparticles synthesized by chemical sol-gel method. *Materials Chemistry and Physics*, 213, 295–304. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2018.04.022>.
- Mathew, D. S., & Juang, R. S. (2007). An overview of the structure and magnetism of spinel ferrite nanoparticles and their synthesis in microemulsions. In *Chemical Engineering Journal* (Vol. 129, Issues 1–3, pp. 51–65). <https://doi.org/10.1016/j.cej.2006.11.001>
- Mocaka-’, J., Bonda, A. M., Mitchella, S., & Scollaryb, G. (1997). INTERNATIONAL UNION OF PURE AND APPLIED CHEMISTRY ANALYTICAL CHEMISTRY DIVISION COMMISSION ON ELECTROANALYTICAL CHEMISTRY* A STATISTICAL OVERVIEW OF STANDARD (IUPAC AND ACS) AND NEW PROCEDURES FOR DETERMINING THE LIMITS OF DETECTION AND QUANTIFICATION: APPLICATION TO VOLTAMMETRIC AND STNPPING

TECHNIQUES Prepared for publication by. In *Pure & Appl. Chem* (Vol. 69, Issue 2). <https://doi.org/10.1351/pac199769020297>

Mohammadi, F., & Tavakol, H. (2018). Synthesis of phosphorus doped carbon nanotubes using chemical vapor deposition. *Fullerenes Nanotubes and Carbon Nanostructures*, 26(4), 218–225. <https://doi.org/10.1080/1536383X.2018.1428567>.

Mohan, S., Oluwafemi, O. S., Songca, S. P., Rouxel, D., Miska, P., Lewu, F. B., Kalarikkal, N., & Thomas, S. (2016). Completely green synthesis of silver nanoparticle decorated MWCNT and its antibacterial and catalytic properties. *Pure and Applied Chemistry*, 88(1–2), 71–81. <https://doi.org/10.1515/pac-2015-0602>.

Nagpal, D., Gupta, A., Mariappan, C. R., & Kumar, A. (2023). Mesoporous cobalt ferrite flowers based excellent non enzymatic glucose sensor. *Journal of Porous Materials*, 30(1), 83–91. <https://doi.org/10.1007/s10934-022-01320-3>.

Narang, S. B., & Pubby, K. (2021a). Nickel Spinel Ferrites: A review. In *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* (Vol. 519). Elsevier B.V. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2020.167163>.

Narang, S. B., & Pubby, K. (2021b). Nickel Spinel Ferrites: A review. In *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* (Vol. 519). Elsevier B.V. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2020.167163>.

Noroozifar, M., Khorasani-Motlagh, M., & Taheri, A. (2010). Preparation of silver hexacyanoferrate nanoparticles and its application for the simultaneous determination of ascorbic acid, dopamine and uric acid. *Talanta*, 80(5), 1657–1664. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2009.10.005>.

Ortiz-Quiñonez, J. L., Pal, U., & Villanueva, M. S. (2018). Structural, Magnetic, and Catalytic Evaluation of Spinel Co, Ni, and Co-Ni Ferrite Nanoparticles Fabricated by Low-Temperature Solution Combustion Process. *ACS Omega*, 3(11), 14986–15001. <https://doi.org/10.1021/acsomega.8b02229>.

- Pavia, D. L., Lampman, G. M., Kriz, G. S., & Vyvyan, J. R. (2015). *Introdução à espectroscopia* (5^a).
- Poudel, T. P., Rai, B. K., Yoon, S., Guragain, D., Neupane, D., & Mishra, S. R. (2019). The effect of gadolinium substitution in inverse spinel nickel ferrite: Structural, Magnetic, and Mössbauer study. *Journal of Alloys and Compounds*, 802, 609–619. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.06.201>.
- Quintino, M. S. M., & Angnes, L. (2004). Batch injection analysis: An almost unexplored powerful tool. In *Electroanalysis* (Vol. 16, Issue 7, pp. 513–523). <https://doi.org/10.1002/elan.200302878>.
- Ribeiro, G. A. C., da Rocha, C. Q., Veloso, W. B., Fernandes, R. N., da Silva, I. S., & Tanaka, A. A. (2019). Determination of the catechin contents of bioactive plant extracts using disposable screen-printed carbon electrodes in a batch injection analysis (BIA) system. *Microchemical Journal*, 146, 1249–1254. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2019.02.058>.
- Rinaldi, A. L., Rodríguez-Castellón, E., Sobral, S., & Carballo, R. (2019). Application of a nickel hydroxide gold nanoparticles screen-printed electrode for impedimetric sensing of glucose in artificial saliva. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 832, 209–216. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2018.11.008>.
- Rocha, D. P., Cardoso, R. M., Tormin, T. F., de Araujo, W. R., Munoz, R. A. A., Richter, E. M., & Angnes, L. (2018). Batch-injection Analysis Better than ever: New Materials for Improved Electrochemical Detection and On-site Applications. *Electroanalysis*, 30(7), 1386–1399. <https://doi.org/10.1002/elan.201800042>.
- Rocha, R. G., Cardoso, R. M., Zambiasi, P. J., Castro, S. V. F., Ferraz, T. V. B., Aparecido, G. de O., Bonacin, J. A., Munoz, R. A. A., & Richter, E. M. (2020). Production of 3D-printed disposable electrochemical sensors for glucose detection using a conductive filament modified with nickel microparticles. *Analytica Chimica Acta*, 1132, 1–9. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2020.07.028>.

- Sahoo, P., Shrestha, R. G., Shrestha, L. K., Hill, J. P., Takei, T., & Ariga, K. (2016). Surface Oxidized Carbon Nanotubes Uniformly Coated with Nickel Ferrite Nanoparticles. *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, 26(6), 1301–1308. <https://doi.org/10.1007/s10904-016-0365-z>
- Salarizadeh, N., Habibi-Rezaei, M., & Zargar, S. J. (2022). NiO–MoO₃ nanocomposite: A sensitive non-enzymatic sensor for glucose and urea monitoring. *Materials Chemistry and Physics*, 281. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2022.125870>.
- Sanjaya, A. R., Amanda, S., Ivandini, T. A., Abnisa, F., Kadja, G. T. M., Pratomo, U., Alias, Y., & Khalil, M. (2023). Fabrication of Graphene Oxide-Decorated Mesoporous NiFe₂O₄ as an Electrocatalyst in the Hydrogen Gas Evolution Reaction. *Designs*, 7(1). <https://doi.org/10.3390/designs7010026>.
- Silva, M. N. T., Rocha, R. G., Richter, E. M., Munoz, R. A. A., & Nossol, E. (2023). Nickel Oxy-Hydroxy/Multi-Wall Carbon Nanotubes Film Coupled with a 3D-Printed Device as a Nonenzymatic Glucose Sensor. *Biosensors*, 13(6), 646. <https://doi.org/10.3390/bios13060646>
- Singh, A. K., Jaiswal, N., Tiwari, I., Ahmad, M., & Silva, S. R. P. (2023). Electrochemical biosensors based on in situ grown carbon nanotubes on gold microelectrode array fabricated on glass substrate for glucose determination. *Microchimica Acta*, 190(2). <https://doi.org/10.1007/s00604-022-05626-6>.
- Soto-Arreola, A., Huerta-Flores, A. M., Mora-Hernández, J. M., & Torres-Martínez, L. M. (2018). Comparative study of the photocatalytic activity for hydrogen evolution of MFe₂O₄ (M=Cu, Ni) prepared by three different methods. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 357, 20–29. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2018.02.016>.
- Sun, R., Lv, R., Zhang, Y., Du, T., Li, Y., Chen, L., & Qi, Y. (2022). Colorimetric sensing of glucose and GSH using core-shell Cu/Au nanoparticles with peroxidase mimicking activity. *RSC Advances*, 12(34), 21875–21884. <https://doi.org/10.1039/d2ra02375j>.

- Takassi, M. A., & Zadehnazari, A. (2016). Nanocomposites of triazole functionalized multi-walled carbon nanotube with chemically grafted polyimide: Preparation, characterization, and properties. *Fullerenes Nanotubes and Carbon Nanostructures*, 24(2), 128–138. <https://doi.org/10.1080/1536383X.2015.1115976>.
- Tan, J., Zhang, W., & Xia, A. L. (2013). Facile synthesis of inverse spinel NiFe₂O₄ nanocrystals and their superparamagnetic properties. *Materials Research*, 16(1), 237–241. <https://doi.org/10.1590/S1516-14392012005000157>.
- Tee, S. Y., Teng, C. P., & Ye, E. (2017). Metal nanostructures for non-enzymatic glucose sensing. *Materials Science and Engineering C*, 70, 1018–1030. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2016.04.009>.
- Thanh, N. T. K., Maclean, N., & Mahiddine, S. (2014). Mechanisms of nucleation and growth of nanoparticles in solution. In *Chemical Reviews* (Vol. 114, Issue 15, pp. 7610–7630). American Chemical Society. <https://doi.org/10.1021/cr400544s>
- Trafela, Š., Zavašnik, J., Šturm, S., & Rožman, K. Ž. (2019). Formation of a Ni(OH)₂/NiOOH active redox couple on nickel nanowires for formaldehyde detection in alkaline media. *Electrochimica Acta*, 309, 346–353. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2019.04.060>.
- Vasiliou, F., Plessas, A. K., Economou, A., Thomaidis, N., Papaefstathiou, G. S., & Kokkinos, C. (2022). Graphite paste sensor modified with a Cu(II)-complex for the enzyme-free simultaneous voltammetric determination of glucose and uric acid in sweat. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 917. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2022.116393>.
- Wang, D., Dang, X., Tan, B., Zhang, Q., & Zhao, H. (2022). 3D V₂O₅-MoS₂/rGO nanocomposites with enhanced peroxidase mimicking activity for sensitive colorimetric determination of H₂O₂ and glucose. *Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 269. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2021.120750>.

- Wang, G., He, X., Wang, L., Gu, A., Huang, Y., Fang, B., Geng, B., & Zhang, X. (2013). Non-enzymatic electrochemical sensing of glucose. In *Microchimica Acta* (Vol. 180, Issues 3–4, pp. 161–186). Springer-Verlag Wien. <https://doi.org/10.1007/s00604-012-0923-1>.
- Wang, T.-T., Huang, X.-F., Huang, H., Luo, P., & Qing, L.-S. (2022). Nanomaterial-based optical- and electrochemical-biosensors for urine glucose detection: A comprehensive review. *Advanced Sensor and Energy Materials*, *1*(3), 100016. <https://doi.org/10.1016/j.asems.2022.100016>.
- Wang, W., Ding, Z., Zhao, X., Wu, S., Li, F., Yue, M., & Liu, J. P. (2015). Microstructure and magnetic properties of MFe_2O_4 ($M = Co, Ni, \text{ and } Mn$) ferrite nanocrystals prepared using colloid mill and hydrothermal method. *Journal of Applied Physics*, *117*(17). <https://doi.org/10.1063/1.4917463>.
- Wang, Y., Guo, H., Yuan, M., Yu, J., Wang, Z., & Chen, X. (2023). One-step laser synthesis platinum nanostructured 3D porous graphene: A flexible dual-functional electrochemical biosensor for glucose and pH detection in human perspiration. *Talanta*, *257*. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2023.124362>.
- Wang, Z., Du, Y., Liu, Y., Zou, B., Xiao, J., & Ma, J. (2016). Degradation of organic pollutants by $NiFe_2O_4$ /peroxymonosulfate: Efficiency, influential factors and catalytic mechanism. *RSC Advances*, *6*(13), 11040–11048. <https://doi.org/10.1039/c5ra21117d>.
- Wei, Z., Li, H., Wu, J., Dong, Y., Zhang, H., Chen, H., & Ren, C. (2020). 3DRGO- $NiFe_2O_4$ / NiO nanoparticles for fast and simple detection of organophosphorus pesticides. *Chinese Chemical Letters*, *31*(1), 177–180. <https://doi.org/10.1016/j.ccllet.2019.05.031>.
- Xian, G., Kong, S., Li, Q., Zhang, G., Zhou, N., Du, H., & Niu, L. (2020). Synthesis of Spinel Ferrite MFe_2O_4 ($M = Co, Cu, Mn, \text{ and } Zn$) for Persulfate Activation to

Remove Aqueous Organics: Effects of M-Site Metal and Synthetic Method. *Frontiers in Chemistry*, 8. <https://doi.org/10.3389/fchem.2020.00177>.

Xie, X. B., Wang, B., Wang, Y., Ni, C., Sun, X., & Du, W. (2022). Spinel structured MFe_2O_4 ($M = Fe, Co, Ni, Mn, Zn$) and their composites for microwave absorption: A review. In *Chemical Engineering Journal* (Vol. 428). Elsevier B.V. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.131160>.

Yamuna, A., Chen, T. W., Akilarasan, M., Chen, S. M., & Lou, B. S. (2022). Electrochemical determination of glucose in blood serum and sweat samples by the strontium doped Co_3O_4 . *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 905. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2021.115978>.

Yang, H., Wang, Z., Zhou, Q., Xu, C., & Hou, J. (2019). Nanoporous platinum-copper flowers for non-enzymatic sensitive detection of hydrogen peroxide and glucose at near-neutral pH values. *Microchimica Acta*, 186(9). <https://doi.org/10.1007/s00604-019-3728-7>.

Zhang, Y., Zhou, E., Li, Y., & He, X. (2015). A novel nonenzymatic glucose sensor based on magnetic copper ferrite immobilized on multiwalled carbon nanotubes. *Analytical Methods*, 7(6), 2360–2366. <https://doi.org/10.1039/c4ay02731k>.

Zhang, X., Zhang, Z., Sun, S., Wu, Y., Sun, Q., & Liu, X. (2018). A facile one-step hydrothermal approach to synthesize hierarchical core-shell $NiFe_2O_4@NiFe_2O_4$ nanosheet arrays on Ni foam with large specific capacitance for supercapacitors. *RSC Advances*, 8(27), 15222–15228. <https://doi.org/10.1039/c8ra02559b>.

Zhu, L., Rong, Q., Tong, Y., Yang, Z., Li, R., Zheng, J., Wang, C., & Guo, Y. (2023). Effect of calcination temperature on sensing performance of YSZ based electrochemical H_2S gas sensor with a $NiFe_2O_4$ electrode. *Sensors and Actuators A: Physical*, 353. <https://doi.org/10.1016/j.sna.2023.114204>

Zhou, F., Jing, W., Liu, S., Mao, Q., Xu, Y., Han, F., Wei, Z., & Jiang, Z. (2020). Electrodeposition of gold nanoparticles on ZnO nanorods for improved performance

of enzymatic glucose sensors. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 105. <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2019.104708>.

Zhou, Y., & López, N. (2020). The Role of Fe Species on NiOOH in Oxygen Evolution Reactions. *ACS Catalysis*, 10(11), 6254–6261. <https://doi.org/10.1021/acscatal.0c00304>