



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA  
CENTRO DE CIÊNCIAS FÍSICAS E MATEMÁTICAS  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

Luan Gabriel Baumgarten

**SENSOR ELETROQUÍMICO NANOESTRUTURADO À BASE DE CARBETO DE  
TITÂNIO BIDIMENSIONAL PARA A DETERMINAÇÃO DE TIAMETOXAM**

Florianópolis  
2023

Luan Gabriel Baumgarten

**SENSOR ELETROQUÍMICO NANOESTRUTURADO À BASE DE CARBETO DE  
TITÂNIO BIDIMENSIONAL PARA A DETERMINAÇÃO DE TIAMETOXAM**

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal de Santa Catarina como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Química Analítica.

Orientadora: Profa. Dra. Iolanda Cruz Vieira

Florianópolis

2023

Baumgarten, Luan Gabriel

Sensor eletroquímico nanoestruturado à base de carbeto de titânio bidimensional para a determinação de tiametoxam / Luan Gabriel Baumgarten ; orientadora, Iolanda da Cruz Vieira, 2023.  
85 p.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Centro de Ciências Físicas e Matemáticas, Programa de Pós-Graduação em Química, Florianópolis, 2023.

Inclui referências.

1. Química. 2. Sensores eletroquímicos. 3. Materiais 2D. 4. MXene. 5. Neonicotinoides. I. Vieira, Iolanda da Cruz. II. Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em Química. III. Título.

Luan Gabriel Baumgarten

**Sensor eletroquímico nanoestruturado à base de carvão de  
titânio bidimensional para a determinação de tiametoxam**

O presente trabalho em nível de Mestrado foi avaliado e aprovado, em 02 de agosto de 2023  
pela banca examinadora composta pelos seguintes membros:

Prof. Almir Spinelli, Dr.

Universidade Federal de Santa Catarina

Profa. Daniela Brondani, Dra.

Universidade Federal de Santa Catarina – Campus Blumenau

Certificamos que esta é a versão original e final do trabalho de conclusão que foi julgado  
adequado para obtenção do título de Mestre em Química.

---

Prof. Giovanni Finoto Caramori, Dr.

Coordenador do Programa de Pós-Graduação de Química

---

Profa. Iolanda Cruz Vieira, Dra.

Orientadora

Florianópolis

2023

*À minha mãe, Janaina*

## AGRADECIMENTOS

Agradeço imensamente à minha mãe, cujo amor, apoio e inspiração têm sido fundamentais em todas as fases da minha vida. Não há palavras suficientes para expressar minha gratidão por tudo o que você fez e continua a fazer por mim;

Pela parceria durante a vida: ao meu irmão, João. Juntos, enfrentamos desafios, compartilhamos risos e superamos obstáculos;

Ao meu pai, Alexandre, expressei minha profunda gratidão por todo o incentivo que você me proporciona na busca dos meus objetivos. Sua dedicação como pai é simplesmente incrível, e sou grato todos os dias por tê-lo ao meu lado;

À Prof.<sup>a</sup> Iolanda pela orientação durante todo o desenvolvimento deste trabalho. Sua dedicação incansável tem sido essencial para o meu desenvolvimento pessoal e acadêmico. Por acreditar no meu potencial e me fazer acreditar;

Para aqueles que fizeram o mestrado ser mais que uma etapa: Edinho e João. Sem vocês, nada disso seria possível. De colegas que se tornaram verdadeiros amigos, pessoas que desejo levar ao longo da vida;

Aos meus amigos do laboratório: Dudu, Marie, Diogo, Thomaz, Nati, Guinther, Lucas, Gui, Pãmyla, Larissa e Matt pela amizade e companheirismo durante esta jornada. Que as risadas e a união continue sendo a força que move este grupo de pesquisa. Em especial, a Aline que me auxiliou nos primeiros passos na eletroanalítica;

As grandes amigas que o técnico e a graduação em química me proporcionaram: Lízia, Damasceno, Mendes, Gab, Indianara, Julia, Kevin, Brena, Bruna, José, Vinicius e Yas por todo apoio durante todos estes anos;

Ao Prof. Dr. Carlos Eduardo Maduro de Campos e ao LDRX pelas análises do XRD e tratamento dos dados;

À pesquisadora Dra. Juliana Priscila Dreyer, um agradecimento especial pela colaboração com as imagens de microscopia eletrônica;

Ao Prof. Dr. Almir Spinelli pelos ensinamentos e incentivo nas aulas de Eletroanalítica e por todo o suporte e carinho com o nosso grupo de pesquisa;

Ao Programa de Pós-Graduação em Química e ao Departamento de Química da Universidade Federal de Santa Catarina, pela oportunidade de concluir este trabalho;

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) e à Fundação de Amparo à Pesquisa e Inovação do Estado de Santa Catarina (FAPESC) pelo suporte financeiro.

*"Cada vez que você faz uma opção, está transformando sua  
essência em alguma coisa um pouco diferente do que era antes"*  
*(C. S. Lewis)*

## RESUMO

O tiametoxam (TMX) é um inseticida da classe dos neonicotinoides comumente utilizado em zonas agrícolas para o controle de pragas, sendo recentemente detectado em amostras de mel. Portanto, existe um risco potencial de contaminação no néctar e no pólen das plantas, que são recursos essenciais coletados pelas abelhas durante a produção de mel. A presença de resíduos de TMX em amostras de mel e derivados evidencia a necessidade de monitoramento e controle adequados para garantir a qualidade e segurança deste produto alimentício. Recentemente, o carboneto de titânio bidimensional ( $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ ) também conhecido como MXene, surgiu como um material promissor no desenvolvimento de sensores eletroquímicos devido a sua superfície hidrofílica e alta condutividade elétrica, que favorecem suas aplicações eletroanalíticas. A fim de desenvolver um sensor altamente sensível para determinar TMX em matrizes de alimentos, um novo nanomaterial foi sintetizado. Nanoplaquetas de grafite esfoliado (xGnP) e  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  foram preparadas e o material resultante foi caracterizado por técnicas espectroscópicas, morfológicas e estruturais, como UV-vis, XRD, SEM, TEM e XPS. Um novo sensor eletroquímico foi desenvolvido depositando o material em uma superfície de um eletrodo de carbono vítreo (GCE), que exibiu notável desempenho eletroquímico para TMX. As características eletroquímicas e interfaciais do xGnP- $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ /GCE foram avaliadas por voltametria cíclica e espectroscopia de impedância eletroquímica. O eletrodo modificado apresentou uma melhora expressiva nas respostas de corrente para a redução de TMX em comparação com o GCE sem modificação. Sob condições otimizadas, uma curva de calibração foi estabelecida para TMX por voltametria de pulso diferencial em solução tampão fosfato ( $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ; pH 7,0) na faixa de  $0,048$  a  $30,0 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$  e o limite de detecção foi calculado em  $20,3 \text{ nmol L}^{-1}$  e limite de quantificação igual à  $67,6 \text{ nmol L}^{-1}$ . Dados de recuperação de 90 a 105% foram obtidos em amostras de mel e derivados utilizando o sensor eletroquímico proposto. O excelente desempenho do dispositivo eletroquímico indicou que o xGnP- $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  é um nanomaterial promissor para a determinação voltamétrica de TMX com excelentes resultados de precisão e exatidão.

**Palavras-chave:** tiametoxam; materiais 2D; MXene; inseticidas; amostras de mel; nanoplaquetas esfoliadas de grafite.

## ABSTRACT

Thiamethoxam (TMX) is an insecticide of the neonicotinoid class commonly utilized in agricultural practices for pest control. This compound that has recently been detected in honey samples. Therefore, there is a potential risk of contamination in the nectar and pollen of plants, which are essential resources collected by bees during the production of honey. The presence of TMX residues in samples of honey and derivatives highlights the need for proper monitoring and control to ensure the quality and safety of this food product. Newly, two-dimensional titanium carbide ( $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ ) also known as MXene, has emerged as a promising material in the development of electrochemical sensors due to its hydrophilic surface and high electrical conductivity, which favor its electroanalytical applications. In order to produce a highly sensitive sensor to determine TMX in food matrices, a novel nanomaterial was synthesized. Exfoliated graphite nanoplatelets (xGnP) and  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  were prepared and the resulting material was characterized with spectroscopic, morphological and structural techniques, such UV-vis, XRD, SEM, TEM and XPS. A novel electrochemical sensor was developed by depositing the material onto a surface of a glassy carbon electrode (GCE), which exhibited remarkable electrochemical performance to TMX. The electrochemical and interfacial characteristics of the xGnP- $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ /GCE were evaluated by cyclic voltammetry and electrochemical impedance spectroscopy. The modified electrode displayed a remarkable improvement in current responses for the reduction of TMX compared to the bare GCE. Under optimized conditions, a calibration plot was established for TMX by differential pulse voltammetry in phosphate buffer (0.1 mol  $\text{L}^{-1}$ ; pH 7.0) in the range of 0.048 to 30.0  $\mu\text{mol L}^{-1}$  and the limit of detection was calculated to be 20.3  $\text{nmol L}^{-1}$  and limit of quantification equal to 67.6  $\text{nmol L}^{-1}$ . Recovery data from 90 to 105% were obtained in honey samples and derivatives using the proposed electrochemical sensor. The excellent performance of the electrochemical device indicated that the xGnP- $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  is a promising nanomaterial for the voltammetric determination of TMX with excellent precision and accuracy results.

**Keywords:** thiamethoxam; 2D materials; MXene; insecticides; honey samples; exfoliated graphite nanoplatelets.

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1.</b> Ilustração da aplicação de neonicotinoides em cultivos. ....	19
<b>Figura 2.</b> Estrutura básica dos neonicotinoides. ....	20
<b>Figura 3.</b> Grupos característicos para cada geração de neonicotinoides. ....	20
<b>Figura 4.</b> Estrutura química do tiametoxam. ....	24
<b>Figura 5.</b> Elementos típicos que compõem as fases MAX, precursores do MXene. ....	27
<b>Figura 6.</b> Formação dos MXenes a partir de diferentes Fases MAX ....	28
<b>Figura 7.</b> Representação esquemática da remoção da camada de elementos do grupo A até a esfoliação do MXene. ....	29
<b>Figura 8.</b> Representação esquemática da síntese de $Ti_3C_2T_x$ . ....	35
<b>Figura 9.</b> Representação esquemática da construção do sensor $xGnP-Ti_3C_2T_x/GCE$ . ....	37
<b>Figura 10.</b> Espectro UV-vis para dispersão $Ti_3C_2T_x$ . ....	39
<b>Figura 11.</b> Padrões de XRD obtidos para $xGnP$ , $Ti_3AlC_2$ , $Ti_3C_2T_x$ e o compósito $xGnP/Ti_3C_2T_x$ . ....	40
<b>Figura 12.</b> Imagens de microscopia eletrônica de varredura para: (A) e (B) fase MAX $Ti_3AlC_2$ ; (C) e (D) MXene $Ti_3C_2T_x$ ; (E) e (F) $xGnP$ e (G) e (H) $xGnPs-Ti_3AlC_2$ em diferentes magnitudes. ....	42
<b>Figura 13.</b> Micrografias de TEM para MXene (A e B), das $xGnP$ (C e D) e do compósito entre o $xGnP$ e o MXene (E e F). ....	43
<b>Figura 14.</b> Espectros XPS para a fase MAX ( $Ti_3AlC_2$ ) - (A) Survey e; espectros de alta resolução do (B) Ti 2p; (C) Al 2p; (D) C 1s e (E) O 1s. ....	45
<b>Figura 15.</b> Espectros de XPS para o $Ti_3C_2T_x$ . (A) Survey; e espectros de alta resolução (B) Ti 2p; (C) C 1s; (D) O 1s e (E) F 1s. ....	47
<b>Figura 16.</b> Espectros de XPS para o compósito $xGnP/Ti_3C_2T_x$ . (A) Espectro Survey e espectros de alta resolução do (B) Ti 2p; (C) C 1s; (D) O 1s e (E) F 1s. ....	49
<b>Figura 17.</b> Proposta de formação do compósito $Ti_3C_2T_x/xGnP$ . ....	51
<b>Figura 18.</b> Diagramas de Nyquist para (a) GCE; (b) $Ti_3C_2T_x/GCE$ e (c) $xGnP-Ti_3C_2T_x/GCE$ utilizando a sonda $K_3[Fe(CN)_6]/K_4[Fe(CN)_6]$ 5,0 mmol L <sup>-1</sup> em KCl 0,1 mol L <sup>-1</sup> . Inserido: modelo do circuito de Randles para os eletrodos, onde: $R_s$ é a resistência da solução; $R_{ct}$ é a resistência à transferência de carga, $Z_w$ é a impedância de Warburg e CPE é o elemento constante de fase. ....	52
<b>Figura 19.</b> Voltamogramas cíclicos obtidos para (A) GCE, (C) $Ti_3C_2T_x/GCE$ e (E) $xGnP-Ti_3C_2T_x/GCE$ utilizando $[Fe(CN)_6]^{3-/4-}$ 5,0 mmol L <sup>-1</sup> em KCl 0,1 mol L <sup>-1</sup> nas seguintes	

velocidades de varredura: (a) 20; (b) 30; (c) 40; (d) 50; (e) 60; (f) 70; (g) 80; (h) 90 e (i) 100 mV s <sup>-1</sup> . Gráficos da corrente de pico anódica ( <i>I<sub>pa</sub></i> ) e catódica ( <i>I<sub>pc</sub></i> ) em função do log <i>v</i> para (B) GCE, (D) Ti <sub>3</sub> C <sub>2</sub> T <sub>x</sub> /GCE e (F) xGnP-Ti <sub>3</sub> C <sub>2</sub> T <sub>x</sub> /GCE. ....	54
<b>Figura 20.</b> (A) Voltamogramas cíclicos obtidos para diferentes eletrodos em solução tampão B-R 0,1 mol L <sup>-1</sup> (pH 7,0) contendo TMX 100,0 μmol L <sup>-1</sup> : (a) GCE, (b) Ti <sub>3</sub> C <sub>2</sub> T <sub>x</sub> /GCE, (c) xGnP-Ti <sub>3</sub> C <sub>2</sub> T <sub>x</sub> /GCE, <i>v</i> = 20 mV s <sup>-1</sup> . (B) Respostas de corrente utilizando os diferentes eletrodos: (a) GCE, (b) Ti <sub>3</sub> C <sub>2</sub> T <sub>x</sub> /GCE, (c) xGnP-Ti <sub>3</sub> C <sub>2</sub> T <sub>x</sub> /GCE (n = 3). Análise de variância um fator ( <i>one-way</i> ANOVA) com teste de Tukey (n = 3 e ** <i>p</i> < 0,01).....	56
<b>Figura 21.</b> Estudo da quantidade de xGnP utilizada no preparo da dispersão xGnP-Ti <sub>3</sub> C <sub>2</sub> T <sub>x</sub> . (A) Voltamogramas cíclicos obtidos com TMX 100 μmol L <sup>-1</sup> em solução tampão fosfato (0,1 mol L <sup>-1</sup> , pH 7,0) sobre GCE e eletrodos modificados com dispersões contendo xGnP nas seguintes proporções: (a) 0,75, (b) 1,00, (c) 1,25 mg/500 μL Ti <sub>3</sub> C <sub>2</sub> T <sub>x</sub> . (B) Respostas de corrente obtidas nas seguintes proporções: (a) 0,75, (b) 1,00, (c) 1,25 mg/500 μL Ti <sub>3</sub> C <sub>2</sub> T <sub>x</sub> (n = 2). ....	57
<b>Figura 22.</b> Voltamogramas cíclicos para TMX 100 μmol L <sup>-1</sup> empregando o sensor xGnP-Ti <sub>3</sub> C <sub>2</sub> T <sub>x</sub> /GCE em solução tampão B-R 0,1 mol L <sup>-1</sup> em diferentes valores de pH (A) pH 3,0 a 5,0 e (B) pH 6,0 a 8,0; <i>v</i> = 20 mV s <sup>-1</sup> . (C) Variação da corrente (eixo a) e relação linear do potencial (eixo b) em função do pH do eletrólito de suporte. Respostas de corrente catódica de TMX 100 μmol L <sup>-1</sup> em função (D) do pH e da natureza do eletrólito de suporte (n = 2) e (E) em função da concentração solução tampão fosfato, como eletrólito de suporte (n = 2).....	58
<b>Figura 23.</b> Saída do grupo nitro do tiametoxam em condições alcalinas. ....	59
<b>Figura 24.</b> (A) Voltamogramas cíclicos para TMX 100,0 μmol L <sup>-1</sup> em uma solução tampão fosfato 0,1 mol L <sup>-1</sup> (pH 7,0) utilizando xGnP-Ti <sub>3</sub> C <sub>2</sub> T <sub>x</sub> /GCE em diferentes velocidades de varredura: (a) 20,0; (b) 50,0; (c) 75,0; (d) 100,0; (e) 150 e (f) 200 mV s <sup>-1</sup> . (B) Relação entre o logaritmo da corrente de pico catódica e o logaritmo da velocidade de variação de potencial ( <i>v</i> ), (n=2). (C) Relação entre o potencial de pico de redução ( <i>E<sub>p</sub></i> ) e o logaritmo da velocidade de variação de potencial ( <i>v</i> ), (n = 2).....	60
<b>Figura 25.</b> Representação esquemática do processo de redução do TMX na superfície do xGnP-Ti <sub>3</sub> C <sub>2</sub> T <sub>x</sub> /GCE. ....	62
<b>Figura 26.</b> (A) Voltamogramas para xGnP-Ti <sub>3</sub> C <sub>2</sub> T <sub>x</sub> /GCE, empregando TMX 40 μmol L <sup>-1</sup> em solução tampão fosfato 0,1 mol L <sup>-1</sup> (pH 7,0) para diferentes técnicas eletroanalíticas: (a) LSV, (b) SWV e (c) DPV; <i>v</i> = 50 mV s <sup>-1</sup> (B) Gráfico de barras das correntes de pico para as diferentes técnicas avaliadas (n = 2). ....	63

**Figura 27.** Voltamogramas de pulso diferencial para TMX  $40,0 \mu\text{mol L}^{-1}$  em solução tampão fosfato  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  (pH 7,0) com a variação da (A) velocidade de varredura: (a) 10; (b) 20; (c) 30; (d) 40; (e) 50; (f) 60; (g) 70; (h) 80; (i) 90 e (j)  $100 \text{ mV s}^{-1}$ , (B) tempo de pulso: (a) 1,0; (b) 2,0; (c) 3,0; (d) 4,0; (e) 5,0; (f) 6,0; (g) 7,0 e (h) 8,0 ms e (C) amplitude de pulso: (a) 10; (b) 20; (c) 30; (d) 40; (e) 50; (f) 60; (g) 70; (h) 80; (i) 90 e (j)  $100 \text{ mV}$ . Dependência da corrente de pico em relação à variação da velocidade de varredura (B), variação do tempo de pulso (D) e variação da amplitude (F). .....64

**Figura 28.** (A) Voltamogramas de pulso diferencial para diferentes concentrações de TMX em solução tampão fosfato  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  (pH 7,0) empregando  $\text{xGnP-Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x/\text{GCE}$ : (a) branco; (b) 0,048; (c) 0,090; (d) 0,25; (e) 0,5; (f) 1,0; (g) 5,0; (h) 10,0; (i) 15,0; (j) 20,0; (k) 25 e (l)  $30 \mu\text{mol L}^{-1}$ . (B) Gráfico de calibração para TMX ( $n = 3$ ). .....66

**Figura 29.** Medidas obtidas por DPV para TMX  $1,0 \mu\text{mol L}^{-1}$  empregando o sensor  $\text{xGnP-Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x/\text{GCE}$  no estudo de repetibilidade (A) intra-dia e (B) inter-dia. ....68

**Figura 30.** (A) Estudos de interferentes para TMX  $1,0 \mu\text{mol L}^{-1}$  na presença de glicose, ácido ascórbico, ácido fólico e butralina  $50,0 \mu\text{mol L}^{-1}$ . (B) Estudos de interferentes para TMX  $1,0 \mu\text{mol L}^{-1}$  na presença de  $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ , e  $\text{Cl}^-$   $50,0 \mu\text{mol L}^{-1}$ . (C) Voltamogramas de pulso diferencial para TMX  $1,0 \mu\text{mol L}^{-1}$  na presença de glicose, ácido ascórbico, ácido fólico e butralina  $50,0 \mu\text{mol L}^{-1}$  em solução tampão fosfato  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  (pH 7,0) empregando  $\text{xGnP-Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x/\text{GCE}$ . .....69

**Figura 31.** (A) Voltamogramas de pulso diferencial para (a) amostra de mel n° 1; (b) 1,00 mL de amostra de mel fortificada com TMX  $0,50 \mu\text{mol L}^{-1}$  e (c-e) adições sucessivas de  $50,0 \mu\text{L}$  de solução padrão de TMX  $0,1 \text{ mmol L}^{-1}$  em solução tampão fosfato  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  (pH 7,0) utilizando  $\text{xGnP-Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x/\text{GCE}$ . (B) Gráfico de adição de padrão média ( $n = 3$ ). ..... 70

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1.</b> Principais neonicotinoides utilizados na agricultura, suas respectivas gerações e grupos farmacóforos. ....	23
<b>Tabela 2.</b> Atribuições das energias de ligação para $Ti_3AlC_2$ , $Ti_3C_2T_x$ e $xGnP/Ti_3C_2T_x$ obtidas com os espectros de alta resolução de XPS. ....	50
<b>Tabela 3.</b> Parâmetros de impedância eletroquímica de diferentes eletrodos baseados em $Ti_3C_2T_x$ e $xGnP$ ajustando ao circuito equivalente de Randles. ....	53
<b>Tabela 4.</b> Parâmetros experimentais otimizados da técnica voltamétrica de pulso diferencial utilizados para a determinação do TMX. ....	65
<b>Tabela 5.</b> Comparação do desempenho analítico do $xGnP-Ti_3C_2T_x/GCE$ com outros eletrodos .....	67
<b>Tabela 6.</b> Determinação de tiametoxam em amostras de mel utilizando o eletrodo $xGnP-Ti_3C_2T_x/GCE$ . ....	70

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

- B-R** – solução tampão Britton-Robinson ( $\text{H}_3\text{BO}_3/\text{CH}_3\text{COOH}/\text{H}_3\text{PO}_4$ );
- CPE** – (do inglês *constant phase element*) – elemento de fase constante;
- CLO** – clotianidina;
- DPV** – (do inglês *differential pulse voltammetry*) - voltametria de pulso diferencial;
- EIS** – (do inglês *electrochemical impedance spectroscopy*) – espectroscopia de impedância eletroquímica;
- E<sub>pulso</sub>** – amplitude de pulso;
- GCE** – (do inglês, *glassy carbon electrode*) – eletrodo de carbono vítreo;
- g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>** – (do inglês *graphitic carbon nitride*) – nitreto de carbono grafítico;
- IMI** – imidacloprida;
- k<sup>0</sup>** – (do inglês *heterogeneous electron transfer rate constant*) – constante de velocidade heterogênea;
- LOD** – (do inglês *limit of detection*) – limite de detecção;
- LOQ** – (do inglês *limit of quantification*) – limite de quantificação;
- LSV** – (do inglês *linear sweep voltammetry*) – voltametria de varredura linear;
- MAX** – composto precursor de MXene em que A representa os elementos do grupo 13 ou 14;
- MRLs** – (do inglês, *maximum residue levels*) – limites máximos de resíduos;
- MXene** – carbeto/nitretos de metais de transição;
- MILD** – (do inglês *minimally intensive layer delamination*) – método de delaminação de camadas minimamente intensiva;
- nAChRs** – (do inglês, *nicotinic acetylcholine receptors*) – receptores nicotínicos de acetilcolina;
- NNIs** – neonicotinoides;
- R<sub>ct</sub>** – (do inglês, *resistance to charge transfer*) – resistência a transferência de carga;
- R<sub>s</sub>** – (do inglês, *solution resistance*) – resistência da solução
- RSD** – (do inglês, *relative standard deviation*) – desvio padrão relativo;
- SEM** – (do inglês *scanning electron microscopy*) – microscopia eletrônica de varredura;
- SWV** – (do inglês *square wave voltammetry*) – voltametria de onda quadrada;
- TEM** – (do inglês, *transmission electron microscopy*) – microscopia eletrônica de transmissão;
- Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>T<sub>x</sub>** – MXene denominado carbeto de titânio bidimensional;
- Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>T<sub>x</sub>/GCE** – eletrodo de carbono vítreo modificado com carbeto de titânio bidimensional;
- TMDs** – (do inglês, *transition metal dichalcogenides*) – dicalcogenetos de metais de transição;

**TMX** – tiametoxam;

**t<sub>pulso</sub>** – tempo de pulso;

**xGnP** – (do inglês, *exfoliated graphite nanoplatelets*) – nanoplaquetas de grafite esfoliado;

**xGnP-Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>T<sub>x</sub>/GCE** – eletrodo de carbono vítreo modificado com um compósito à base de nanoplaquetas de grafite esfoliado e carbeto de titânio bidimensional;

**XPS** – (do inglês, *X-ray photoelectron spectroscopy*) – espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X;

**XRD** – (do inglês *X-ray diffraction*) – difração de raio-X;

**v** – (do inglês *scan rate*) – velocidade de varredura;

**Z<sub>w</sub>** – Impedância de Warburg.

## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO</b> .....	<b>16</b>
<b>2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	<b>18</b>
2.1 NEONICOTINOIDES .....	18
<b>2.1.1 Tiametoxam</b> .....	<b>23</b>
<b>2.1.2 Sensores eletroquímicos baseados em materiais 2D para determinação de neonicotinoides</b> .....	<b>25</b>
2.2 CARBETOS DE METAIS DE TRANSIÇÃO 2D – MXENES .....	26
2.3 NANOPLAQUETAS DE GRAFITE ESFOLIADO .....	30
<b>3 OBJETIVOS</b> .....	<b>33</b>
3.1 OBJETIVO GERAL .....	33
3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	33
<b>4 MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	<b>34</b>
4.1 REAGENTES E SOLUÇÕES .....	34
4.2 SÍNTESE DO MXene .....	34
4.3 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS SINTETIZADOS .....	35
4.4 CONSTRUÇÃO DO SENSOR ELETROQUÍMICO .....	36
4.5 MEDIDAS ELETROQUÍMICAS .....	37
4.6. PREPARO DAS AMOSTRAS .....	38
<b>5 RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	<b>39</b>
5.1 CARACTERIZAÇÃO DO $Ti_3C_2T_x$ E DO COMPÓSITO $Ti_3C_2T_x/xGnP$ .....	39
5.2 CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA DOS ELETRODOS MODIFICADOS.....	51
5.3 COMPORTAMENTO ELETROQUÍMICO DO TIAMETOXAM SOBRE A SUPERFÍCIE DOS ELETRODOS .....	55
5.4 OTIMIZAÇÃO DA PROPORÇÃO DE $xGnP$ COMO MODIFICADOR .....	56
5.5 ESTUDO DO VALOR DE pH E DA NATUREZA DO ELETRÓLITO DE SUPORTE	57
5.6 ESTUDO DA VELOCIDADE DE VARREDURA.....	60
5.7 SELEÇÃO DA TÉCNICA VOLTAMÉTRICA E OTIMIZAÇÃO DOS PARÂMETROS EXPERIMENTAIS .....	62
5.8 CURVA DE CALIBRAÇÃO.....	65
5.9 REPETIBILIDADE, ESTABILIDADE E ESTUDO DOS INTERFERENTES .....	67
5.10 DETERMINAÇÃO DE TMX EM AMOSTRAS DE PRODUTOS APÍCOLAS .....	69
<b>6 CONCLUSÃO</b> .....	<b>71</b>
<b>REFERÊNCIAS</b> .....	<b>72</b>

## 1 INTRODUÇÃO

Nos últimos anos, estudos envolvendo novos sensores eletroquímicos vem sendo desenvolvidos como uma ferramenta alternativa para a determinação de inseticidas. Isto se torna particularmente relevante devido aos impactos negativos causados pela presença de inseticidas da classe de neonicotinoides, como por exemplo, o tiametoxam. Esses inseticidas, amplamente utilizados na agricultura, podem entrar na cadeia alimentar e atingir os seres humanos por meio do consumo de alimentos contaminados, como frutas, legumes e mel. Existem evidências de que a exposição aos neonicotinoides pode ter efeitos prejudiciais à saúde humana, como danos neurológicos e interferências na regulação hormonal.

A presença dos neonicotinoides em diferentes matrizes ressalta a necessidade de desenvolver novas abordagens para a detecção e quantificação dessa classe de substâncias. Nesse sentido, os métodos eletroanalíticos oferecem diversas vantagens, como alta sensibilidade, seletividade e portabilidade, tornando-os uma escolha promissora para a análise dos neonicotinoides. A busca por sensores cada vez mais sensíveis e seletivos através da modificação da superfície de eletrodos convencionais apresenta um constante crescimento. Nota-se que a utilização de nanomateriais é vantajosa para a construção de sensores eletroquímicos porque aumenta a área de superfície eletroativa, favorece a transferência de elétrons e promove a adsorção de moléculas.

Recentemente, folhas de carbeto ou nitreto de metais de transição bidimensionais, conhecido como MXenes, surgiram como um material promissor no desenvolvimento de sensores eletroquímicos devido à sua superfície hidrofílica, boa condutividade elétrica e presença de grupos terminais funcionais, o que favorece suas potenciais aplicações eletroanalíticas. As folhas são obtidas através da remoção seletiva do elemento A da fase precursora MAX, em que A representa os elementos do grupo 13 ou 14, como Al e Si. Os avanços no desenvolvimento de dispositivos baseados em MXene para detecção de contaminantes e remediação ambiental tem sido propostos, tornando-se cada vez mais frequentes na literatura.

Além dos MXenes, as nanoplaquetas de grafite esfoliado possuem uma elevada área superficial, o que proporciona um maior número de sítios ativos para reações eletroquímicas, ao mesmo tempo em que melhoram a transferência de elétrons devido à sua condutividade elétrica. Essas características únicas tornam as nanoplaquetas de grafite esfoliado altamente promissoras para aplicações em sensores eletroquímicos, permitindo uma detecção mais sensível e eficiente de espécies químicas.

Deste modo, este trabalho propõe o desenvolvimento de um novo sensor eletroquímico a partir da modificação da superfície de um eletrodo de carbono vítreo com carbetto de titânio bidimensional, da classe dos MXenes, e nanoplaquetas de grafite esfoliado para a determinação de tiametoxam em amostras de mel. As folhas de MXene foram obtidas por meio de uma abordagem com delaminação minimamente intensiva, que envolve apenas agitação manual. Além disso, os grupos hidrofílicos presentes no MXene permitiram a dispersão das nanoplaquetas, promovendo a formação de filmes sob a superfície do eletrodo. Por fim, o novo sensor eletroquímico foi aplicado com sucesso na quantificação de tiametoxam em amostras de mel e derivados.

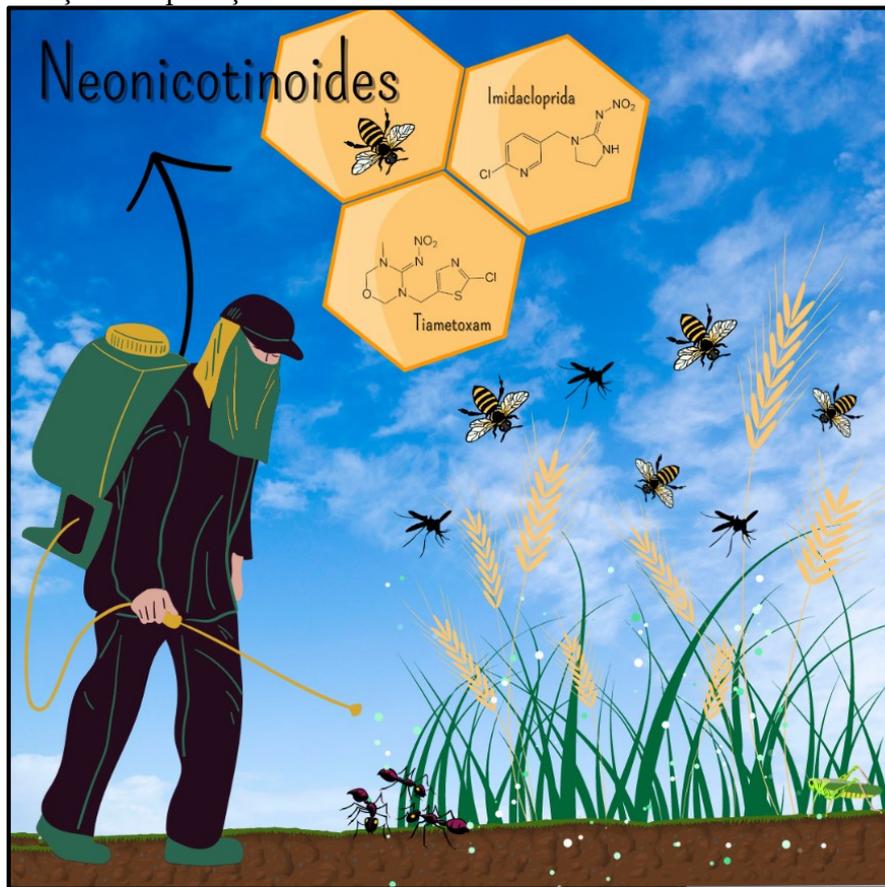
## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 NEONICOTINOIDES

Os inseticidas desempenham um papel fundamental na agricultura, sendo substâncias essenciais para a proteção de plantações contra pragas. Eles exercem uma função crucial no aumento da produtividade agrícola, garantindo a segurança alimentar e contribuindo para a economia global [1]. A exposição excessiva a esses produtos químicos pode causar impactos ambientais negativos, como a contaminação do solo, água e ar, afetando a biodiversidade e os organismos não-alvo [2]. O uso generalizado de inseticidas na agricultura é reconhecido como um fator que contribui significativamente no declínio de agentes polinizadores em todo o mundo. Esse declínio representa uma ameaça potencial aos serviços vitais de polinização que esses agentes fornecem tanto na produção agrícola quanto nos ecossistemas naturais [3].

Os neonicotinoides (NNIs) são compostos sintéticos estruturalmente semelhantes à nicotina, que são utilizados como inseticidas. NNIs são aplicados de diferentes maneiras, o que inclui predominantemente no tratamento em solos e sementes, além da pulverização foliar [4], conforme ilustrado na Figura 1. Desde a sua introdução no início da década de 90, os NNIs ganharam rapidamente popularidade no mercado. Seu sucesso pode ser atribuído à sua elevada eficácia contra uma ampla gama de pragas, ação sistêmica, atividade residual de longa duração, modo de ação único e versatilidade em diversas aplicações [5].

**Figura 1.** Ilustração da aplicação de neonicotinoides em cultivos.



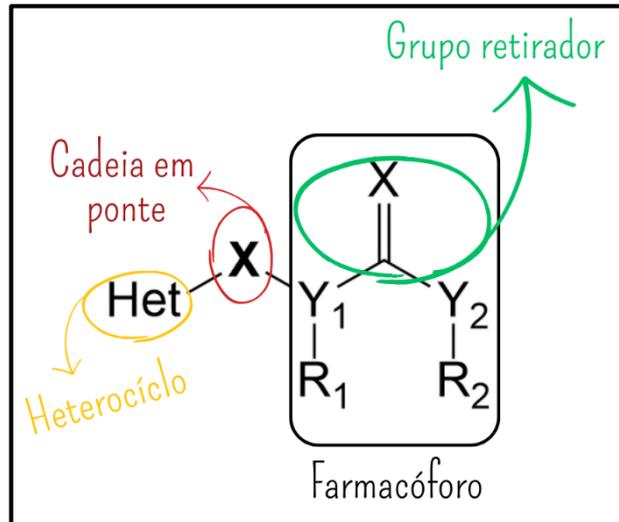
**Fonte:** O autor.

Ativos contra uma variedade de insetos, os NNIs agem através da interação com receptores nicotínicos neuronais de acetilcolina (nAChRs, do inglês *nicotinic acetylcholine receptors*) que afeta o sistema nervoso central dos insetos [6]. Os NNIs foram projetados para serem estruturalmente semelhantes à nicotina e, assim como esta substância, também atuam no sistema neurotransmissor colinérgico. Os nAChRs são canais iônicos ativados por ligantes que, quando ativados, permitem a passagem de pequenos cátions por vários milissegundos antes de retornar a um estado de repouso [7]. Comparativamente, os NNIs têm a capacidade de se ligar e ativar os nAChRs, assim como o neurotransmissor acetilcolina, mas não podem ser desativados. Esse processo leva a uma superestimulação do sistema nervoso e, eventualmente, à morte celular [8].

A estrutura comum dos NNIs (Figura 2) é composta por três partes: um farmacóforo (que possui um grupo funcional de retirada de elétrons designado =X–Y), uma cadeia em ponte e uma porção heterocíclica. Em relação aos seus farmacóforos, os NNIs se enquadram em três categorias: N-cianoamidinas (=N–CN), N-nitroguanidinas (=N–NO<sub>2</sub>) e nitrometilenos (=CH–NO<sub>2</sub>) [9]. A presença de uma configuração coplanar entre a porção amidina/guanidina e o

substituinte ciano/nitro resulta em uma extremidade eletronegativa no farmacóforo. Essa configuração permite a formação de ligações de hidrogênio e o empilhamento  $\pi$ - $\pi$  com os nAChRs [10].

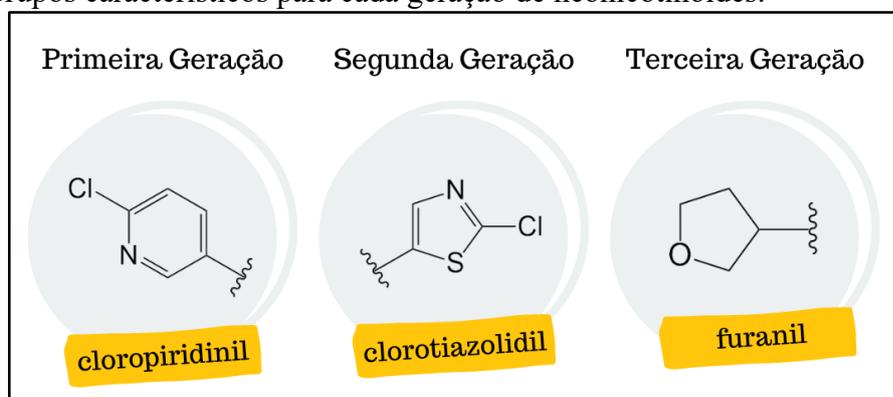
**Figura 2.** Estrutura básica dos neonicotinoides.



Fonte: O autor.

Além disso, os inseticidas desta classe também podem ser divididos em três diferentes gerações (Figura 3). A primeira geração inclui os NNIs que possuem um grupo heterocíclico cloropiridinil, enquanto a segunda geração é composta pelos NNIs que possuem um grupo heterocíclico clorotiazolidil. Em comparação com a primeira geração, os NNIs de segunda geração contêm átomos de enxofre em sua estrutura, enquanto os NNIs de terceira geração apresentam estruturas de furano.

**Figura 3.** Grupos característicos para cada geração de neonicotinoides.



Fonte: O autor.

Quando aplicados na agricultura, os NNIs são absorvidos pelas plantas e transportados para todas as suas partes, contaminando o néctar e o pólen, bem como qualquer fluido produzido [11]. Assim, abelhas e outros polinizadores são expostos a NNIs a partir do pólen e néctar contaminado, pela aplicação direta do inseticida, contato com superfícies tratadas e poeira de sementes, levando ao impacto adverso na saúde de toda a colônia [12].

Deste modo, os efeitos de NNIs em abelhas incluem distúrbios de navegação e orientação [13], locomoção [14], aprendizado e memória [15] e comportamento de forrageamento [16]. Deste modo, resíduos de NNIs contribuem no fenômeno conhecido como *distúrbio do colapso da colônia*, caracterizado pela perda repentina de abelhas operárias, enquanto a rainha e a ninhada viva estão presentes nas colônias sobreviventes [17].

Recentemente, devido a possível ameaça que os NNIs representam para as abelhas, pesquisadores tem se concentrado principalmente em determinar os resíduos desses compostos em produtos apícolas e na possível presença de NNIs nas próprias abelhas [8]. Um estudo avaliou amostras de mel coletadas em todo o mundo, indicando que os inseticidas NNIs foram detectados em 75% das amostras em diferentes condições de tratamento [18]. Relatam-se também concentrações variadas de resíduos de NNIs em outras matrizes de alimentos, o que inclui frutas [19], vegetais [20] e chá [21].

Estudos recentes têm corroborado a exposição crônica de humanos a essa classe de agrotóxicos ao detectar a presença de NNIs ou seus metabólitos em amostras de urina de crianças e adultos [22,23]. A detecção de NNIs na urina foi associada a níveis significativamente reduzidos de testosterona sérica em homens e mulheres [24]. Além disso, foram encontradas correlações positivas significativas entre a exposição a NNIs e câncer de fígado, onde as concentrações de NNIs estavam associadas a maiores chances de prevalência da doença [25]. Destaca-se que os NNIs induzem citotoxicidade e danos ao DNA em culturas de células, além de afetarem a sinalização imunológica em monócitos humanos [26,27]. Isso sugere que esses compostos exercem alguma toxicidade através do impacto em alvos independentes dos nAChRs.

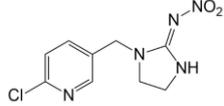
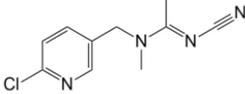
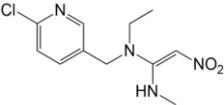
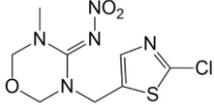
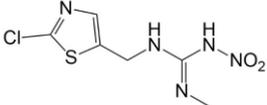
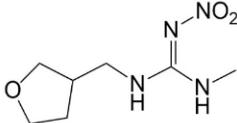
Portanto, é necessário definir limites para resíduos de NNIs nos alimentos, visando minimizar os riscos associados ao consumo desses pesticidas. Diversos países têm adotado regulamentos e padrões para monitorar e controlar os níveis de NNIs em produtos agrícolas. A União Europeia, por exemplo, estabeleceu regulamentos que determinam os limites máximos de resíduos (MRLs, do inglês *Maximum Residue Levels*) de NNIs para diferentes tipos de plantio, na faixa entre 0,02 a 5,0 mg kg<sup>-1</sup> [28–31]. Os MRLs podem variar de acordo com o tipo

de alimento e qual NNI é aplicado na cultura. No caso específico do mel, os MRLs são definidos como  $0,05 \text{ mg kg}^{-1}$  para cada um dos NNIs [32].

O Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis (Ibama) emitiu um parecer técnico sobre o risco ambiental do inseticida imidacloprida (IMI), da classe dos NNIs, para insetos polinizadores em várias culturas agrícolas [33]. Esse parecer ressalta a importância de considerar os efeitos potenciais adversos desses produtos químicos nos polinizadores e destaca a necessidade de medidas de precaução para proteger esses importantes agentes da polinização. Além disso, a Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA) estabeleceu os MRLs para NNIs em diferentes produtos agrícolas. Os MRLs variam na faixa de  $0,05$  a  $1,0 \text{ mg kg}^{-1}$ , com o objetivo de garantir a segurança alimentar e minimizar os riscos associados ao consumo desses inseticidas [34]. No entanto, é importante notar que o número de alimentos monitorados e regulamentados no Brasil é inferior ao da União Europeia, indicando diferenças nas abordagens regulatórias e na extensão da vigilância dos resíduos de NNIs em alimentos.

A Tabela 1 apresenta os principais NNIs utilizados na agricultura, juntamente com suas respectivas gerações e grupos farmacóforos. Cada um desses compostos apresenta propriedades e características específicas, mas compartilham a estrutura química comum dos NNIs.

**Tabela 1.** Principais neonicotinoides utilizados na agricultura, suas respectivas gerações e grupos farmacóforos.

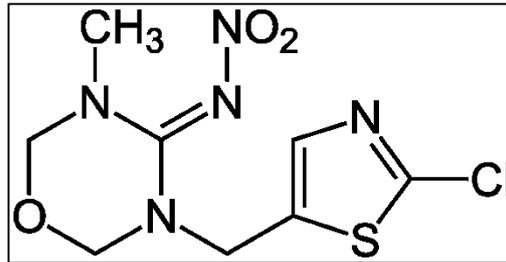
Neonicotinoide	Geração	Grupo Farmacóforo	Estrutura
Imidacloprida	Primeira Geração	N-nitroguanidina	
Acetamiprida	Primeira Geração	N-cianoamidina	
Nitempiram	Primeira Geração	nitrometileno	
Tiametoxam	Segunda Geração	N-nitroguanidina	
Clotianidina	Segunda Geração	N-nitroguanidina	
Dinotefuran	Terceira Geração	N-nitroguanidina	

Fonte: O autor.

### 2.1.1 Tiametoxam

O tiametoxam (TMX), inseticida neonicotinoide de segunda geração, cuja estrutura química é mostrada na Figura 4, é um defensivo frequentemente empregado no controle de uma ampla gama de pragas, como moscas, formigas, baratas, percevejos, mosquitos, grilos, entre outros insetos [35]. Este inseticida é aplicado em muitas culturas através de pulverizações foliares, encharcamento do solo e tratamento de sementes. Além disso, possui um efeito residual prolongado, o que significa que sua atividade persiste por um longo período de tempo após a aplicação [36].

**Figura 4.** Estrutura química do tiametoxam.



Fonte: O autor.

Devido a sua solubilidade em água satisfatória ( $4,1 \text{ g L}^{-1}$ ), o TMX apresenta facilidade de absorção e translocação nas plantas após sua aplicação [37]. Esta propriedade contribui para o acúmulo do TMX, o que pode representar um desafio na remoção de resíduos por meio do enxágue da superfície dos alimentos antes do cozimento ou consumo. Ao longo das últimas duas décadas, o TMX tem se destacado como um dos inseticidas residuais mais comumente encontrados em diversas matrizes, tais como repolho [38], mel [39], maçã [40], água [41], entre outros.

Thompson et al. [42] avaliaram o impacto da dosagem de TMX em diferentes colmeias de abelhas ao longo de seis semanas. Este estudo revelou que houve efeitos significativos nas colônias de abelhas expostas às doses mais altas de TMX, resultando em reduções no número de abelhas. As abelhas são altamente afetadas pelos efeitos do TMX resultando em impactos negativos, tanto do ponto de vista ecológico quanto social e econômico [43].

Estudos têm levantado preocupações sobre os potenciais efeitos do TMX na saúde humana. A exposição a esse composto tem sido associada a efeitos adversos, como distúrbios endócrinos, danos ao sistema nervoso, impactos no desenvolvimento e possíveis efeitos carcinogênicos [44–47]. No entanto, é importante ressaltar que a extensão exata dos riscos à saúde humana ainda não está totalmente estabelecida e requer uma investigação mais aprofundada.

Os metabólitos do TMX podem ser formados através de processos de metabolização e degradação do inseticida no ambiente e nas plantas tratadas, o que destaca a importância de considerar a presença desses compostos na avaliação dos riscos e no monitoramento de resíduos em alimentos e no meio ambiente [48]. Entre os principais metabólitos identificados do TMX, destaca-se a clotianidina (CLO), que também é um NNI. É importante ressaltar que a CLO possui uma maior lipofilicidade em comparação ao TMX, o que a torna mais tóxica.

A técnica analítica mais usual para determinação do teor de TMX em diferentes matrizes é a espectrometria de massas *tandem* [49–51]. Apesar disso, esta técnica envolve um

longo tempo de execução e alto custo instrumental. Por outro lado, o desenvolvimento de sensores eletroquímicos para detecção de TMX tem gerado interesse, devido a uma maior sensibilidade e custo moderado em relação às outras técnicas [52].

### **2.1.2 Sensores eletroquímicos baseados em materiais 2D para determinação de neonicotinoides**

Os sensores eletroquímicos têm sido amplamente explorados para a detecção e monitoramento de diversos NNIs em amostras ambientais e alimentícias. Diversos estudos vêm aprimorando os sensores com modificações em suas superfícies utilizando diferentes nanomateriais para a determinação destes NNIs em diferentes tipos de amostras [53,54].

Nesse contexto, os materiais bidimensionais (2D) têm recebido crescente atenção em virtude de suas propriedades únicas e capacidade de aprimorar o desempenho dos sensores eletroquímicos. O material 2D mais conhecido é o grafeno, o qual é composto por uma única folha de átomos de carbono com hibridização  $sp^2$  dispostos em uma rede hexagonal [55]. O grafeno serve como bloco de construção fundamental para outras nanoestruturas de carbono de várias dimensionalidades.

Os materiais 2D se distinguem por sua estrutura cristalina, a qual contém fortes ligações no plano e forças de van der Waals que acoplam as camadas [56]. Materiais 2D, especialmente nanofolhas de camada única, possuem propriedades eletrônicas altamente atraentes que são aplicados na construção de sensores eletroquímicos. Atualmente, existem diversos materiais 2D, o que inclui, nitreto de carbono grafítico ( $g-C_3N_4$ , do inglês *graphitic carbon nitride*), nitretos de boro, dicalcogenetos de metais de transição (TMDs, do inglês *transition metal dichalcogenides*) e carbetos/nitretos de metais de transição (MXene) [57,58].

O grafeno e seus compostos, em conjunto com outros nanomateriais, têm sido relatados no desenvolvimento de sensores eletroquímicos para a quantificação de NNIs. Um estudo realizado por Paula et al. [59] demonstraram essa abordagem ao desenvolver um sensor eletroquímico utilizando um eletrodo de carbono vítreo (GCE, do inglês *glassy carbon electrode*) modificado com óxido de grafeno reduzido e ftalocianina de manganês(II) como uma alternativa eficaz na determinação de IMI em amostras de mel. O óxido de grafeno reduzido também foi empregado por Wu et al. [60] em um compósito com pilar[6]areno aniônico para determinação eletroquímica de CLO em amostras de maçã.

No entanto, outras classes de materiais 2D, como os TMDs, também tem recebido atenção no preparo de sensores para NNIs. Os TMDs, como o dissulfeto de molibdênio ( $MoS_2$ )

e o dissulfeto de tungstênio ( $WS_2$ ), que são materiais semicondutores com uma elevada área superficial e capacidade de transferência de carga eficiente. Em um estudo recente, Haritha et al. [61] sintetizaram nanofolhas de  $WS_2$  com o intuito de desenvolver um sensor eletroquímico para a determinação de IMI em amostras de água. A presença de sítios ativos e a rápida transferência de elétrons no dispositivo favoreceram a redução eletroquímica do grupo nitro do IMI, possibilitando uma eletroanálise com maior sensibilidade.

Um método simples e robusto foi desenvolvido por Ganesamurthi et al. [62] para a determinação de TMX através da utilização de nanopartículas de óxido de cobalto incorporadas em um compósito de  $g-C_3N_4$ . O nanocompósito demonstrou atuar como um eletrocatalisador eficiente na detecção eletroquímica do TMX, além de proporcionar alta sensibilidade ao sensor. Estes resultados puderam ser explicados pela estrutura lamelar do  $g-C_3N_4$ , que consiste em uma rede planar de átomos de carbono e nitrogênio, o que proporciona uma maior área superficial ao material [63].

Além do  $g-C_3N_4$ , o uso de MXenes em sensores eletroquímicos para diferentes analitos tem sido investigado dada às suas excelentes propriedades [64]. Yang et al. [65] propuseram a utilização de uma heteroestrutura formado pelo  $Ti_3C_2T_x$ , da classe do MXene, e  $TiO_2$  no desenvolvimento de um sensor eletroquímico para IMI em amostras de maçã e repolho. O sensor apresentou relativa seletividade e sensibilidade, tornando-se uma plataforma promissora para a aplicação analítica na quantificação de IMI.

A utilização de MXenes no desenvolvimento de sensores eletroquímicos para NNIs é uma área que tem sido pouco explorada até o momento. Embora haja um interesse crescente na aplicação de MXene no (bio)sensoriamento [66,67] e na construção de sensores eletroquímicos [68,69], sua aplicação específica para a detecção de NNIs ainda é pequena, quando comparado a outros materiais 2D.

Os grupos hidrofílicos no MXene, como hidroxilas e fluoretos, podem promover a interação com os NNIs, que possuem grupos funcionais polarizáveis, como o nitro [70,71]. Além disso, o MXene possui uma alta condutividade elétrica, o que permite a transferência eficiente de carga durante as reações eletroquímicas, resultando em uma resposta rápida e sensível.

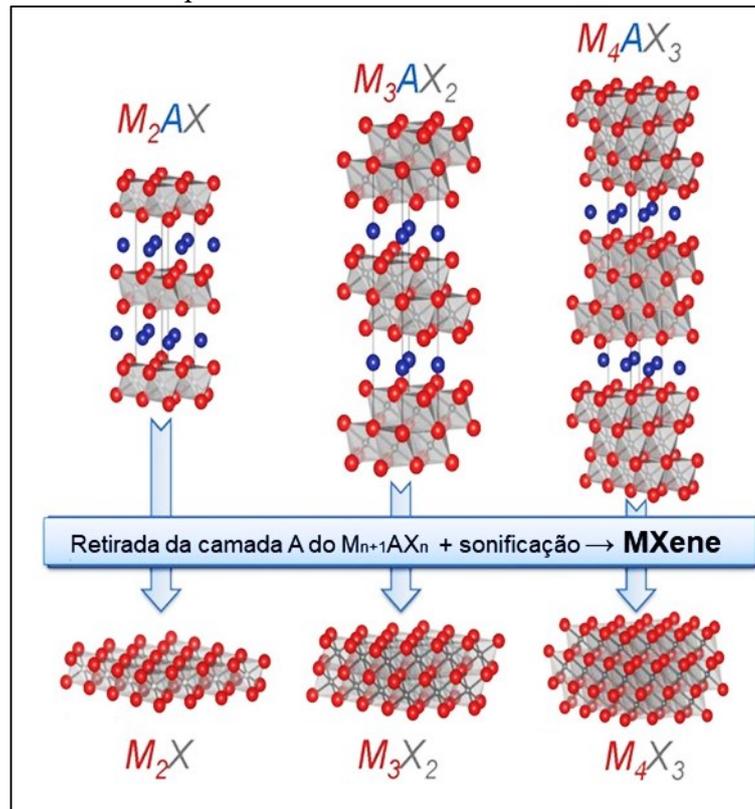
## 2.2 CARBETOS DE METAIS DE TRANSIÇÃO 2D – MXenes

Os MXenes, ou carbetos e/ou nitretos de metais de transição, são uma classe emergente de materiais 2D que têm despertado um interesse significativo na comunidade científica. Eles



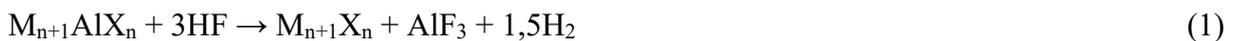
Assim, condições agressivas são necessárias para quebrar a ligação química entre os elementos M e A presentes na fase MAX [77]. Geralmente, utiliza-se HF neste processo, mas outros reagentes podem ser empregados como uma alternativa a este ácido, como uma mistura de LiF e HCl ou sais contendo íons de flúor (NH<sub>3</sub>F, KF, LiF ou NaF) [78].

**Figura 6.** Formação dos MXenes a partir de diferentes Fases MAX



**Fonte:** Adaptado de Naguib et. al [79].

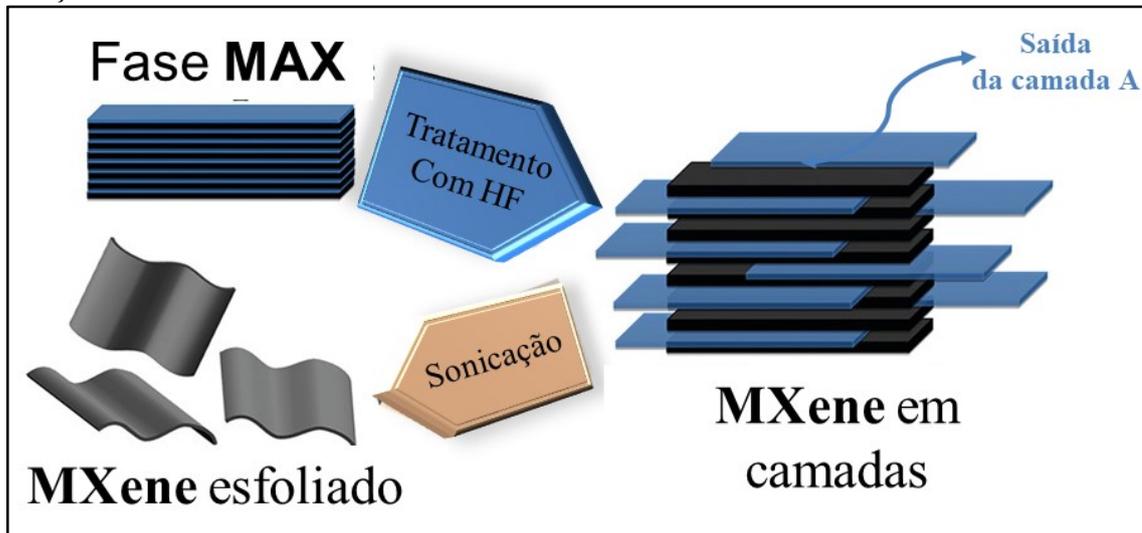
Durante o processo de delaminação, dependendo do tipo de ambiente químico, uma mistura de grupos fluoretos e hidroxilas são adicionados a superfície dos MXenes [80]. O procedimento de ataque do HF, foi esquematizado nas reações (1) a (3), em que A é representado pelo elemento Al, e assim, MXenes com terminações -F e -OH são formados.



A reação química de ataque do HF à fase MAX leva à remoção seletiva do elemento A, resultando na formação das camadas de MXene. No entanto, essas camadas permanecem empilhadas umas sobre as outras. Para obter folhas de MXene individuais, geralmente utiliza-se um processo de sonicação [81]. Este fenômeno gera forças de cisalhamento intensas e

turbulentas, que atuam nas camadas de MXene, promovendo sua separação em folhas individuais ou em poucas camadas (Figura 7) [82].

**Figura 7.** Representação esquemática da remoção da camada de elementos do grupo A até a esfoliação do MXene.



**Fonte:** Adaptado de Naguib et. al [83].

Além disso, diferentes solventes têm sido amplamente utilizados na intercalação entre as camadas do MXene. Essa estratégia busca reduzir o reempilhamento das camadas e aumentar o espaçamento entre elas, melhorando a dispersão das folhas de MXene [84]. Isopropilamina, DMSO, hidróxido de tetrabutilamônio e outros solventes têm sido empregados com sucesso nesse processo [85,86]. Adicionalmente, os sais de flúor utilizados na remoção da camada A da fase MAX também atuam como agentes intercalantes, devido a incorporação dos cátions nas folhas do MXene [87].

As folhas de  $Ti_3C_2T_x$  também podem ser obtidos por meio do método de delaminação de camadas minimamente intensiva (MILD, do inglês *minimally intensive layer delamination*), no qual é empregada somente uma agitação manual, sem sonicção [88]. Esse processo resulta em flocos únicos de maior tamanho e com menos defeitos na estrutura de MXene. É importante observar que, ao adotar o método MILD, a delaminação ocorre naturalmente durante o processo de lavagem, sem a necessidade de qualquer outro tratamento subsequente [89].

A estrutura 2D do MXene e a presença de grupos funcionais na superfície fornece um grande número de sítios ativos, que servem como uma plataforma altamente responsiva para vários estímulos externos [90,91]. Os MXenes têm se mostrado atrativo para aplicações em

muitas áreas diferentes, tais como fotocatalisadores para ‘*water-splitting*’ [92], baterias [93], supercapacitores flexíveis [94], aplicações biomédicas [95] e no (bio)sensoriamento [96].

As características distintas dos MXenes, como a condutividade elétrica, excelente hidrofiliabilidade e alta área superficial, além da possibilidade de dispersar outros nanomateriais, formando compósitos, oferece perspectivas no desenvolvimento de sensores eletroquímicos [97,98]. Os grupos funcionais na superfície conferem ao MXene uma excelente capacidade de adsorção, crucial no sensoriamento eletroquímico para a detecção de poluentes emergentes como íons nitrito e pesticidas [99].

A combinação de materiais carbonáceos, como grafeno, por exemplo, com MXenes tem sido explorada devido ao efeito sinérgico resultante dessas interações [100]. A adição de nanomateriais à base de carbono aos MXenes pode aumentar as propriedades elétricas, térmicas e mecânicas do compósito formado, além de oferecer uma maior área superficial para reações e interações químicas [101].

### 2.3 NANOPLAQUETAS DE GRAFITE ESFOLIADO

Diversas pesquisas têm sido conduzidas na área de nanomateriais de carbono, abrangendo uma ampla gama de materiais, como grafite expandido, nanoplaquetas de grafite esfoliado (xGnP, do inglês *exfoliated graphite nanoplatelets*), grafeno, nanotubos de carbono, fulerenos e nanodiamantes [102,103]. O grafeno, em particular, vem sendo amplamente explorado dada às suas propriedades excepcionais. No entanto, como possui um alto custo, o uso do grafeno é limitado. Como alternativa, a xGnP tem sido empregada como uma opção mais acessível, oferecendo diferentes tamanhos de partículas e níveis de dispersão [104]. Esse material é composto por carbonos de hibridização  $sp^2$  e consiste em camadas de grafeno empilhadas que preservam parcialmente suas propriedades elétricas, térmicas e mecânicas.

O número de camadas de carbono em um material à base de grafeno desempenha um papel fundamental em sua classificação. Quando o número de camadas é inferior a 10, o material é denominado grafeno ou grafeno de poucas camadas. Por outro lado, quando o número de camadas de carbono é igual ou superior a 10, o material é conhecido como xGnP [105]. Essa diferenciação com base no número de camadas permite uma melhor compreensão das propriedades e aplicações desses materiais. É uma forma de categorizá-los de acordo com suas características estruturais, facilitando o estudo e o desenvolvimento de novas aplicações.

A síntese das xGnP pode ser realizada por vários métodos, incluindo a intercalação de íons metálicos na estrutura do grafite, seguida de esfoliação térmica para separar as camadas de

grafeno [106]. Outro método comum é a esfoliação mecânica, que envolve a aplicação de força física para separar as camadas [107]. Esses processos permitem a obtenção de xGnP com diferentes tamanhos e espessuras.

As xGnP possuem excelentes propriedades mecânicas devido à sua estrutura cristalina, tornando-as ideais para aplicações em condutores elétricos e térmicos. Uma das aplicações mais comuns das xGnP é sua incorporação em matrizes poliméricas, com o objetivo de aumentar a condutividade elétrica dos compósitos resultantes [108]. Além disso, as xGnP podem ser utilizadas como reforço, proporcionando melhorias significativas na flexibilidade mecânica dos materiais [109]. Sua flexibilidade e baixo custo também têm impulsionado seu uso em revestimentos [110], tintas [111] e lubrificantes [112], oferecendo uma ampla gama de possibilidades para diversos setores.

Em virtude à sua característica condutora, maior área superficial e baixo custo, as xGnP têm se firmado como uma alternativa frente ao grafeno no desenvolvimento de novos sensores eletroquímicos. Silva et al. [113] propuseram a utilização de um nanomaterial constituído de xGnP e nanopartículas de ouro dispersas em carboximetilcelulose no desenvolvimento de um sensor eletroquímico para levodopa em amostras farmacêuticas. O sensor proposto atuou como uma ferramenta útil para a determinação de levodopa, apresentando boa exatidão e precisão.

Em outro estudo, Zamarchi et al. [114] exploraram as propriedades eletroquímicas de um bionanocompósito à base de xGnP e nanopartículas de prata para a determinação voltamétrica de paracetamol em amostras farmacêuticas. O excelente desempenho deste sensor foi atribuído à incorporação de nanomateriais, o que resultou no aumento significativo da área superficial e maior condutividade. Essas melhorias facilitaram a transferência eficiente de elétrons durante a reação, contribuindo para o aumento da sensibilidade.

Lu et al. [115] demonstraram que as xGnP podem ser uma alternativa de baixo custo aos nanotubos de carbono no desenvolvimento de um biossensor de glicose. Para isso, o biossensor foi desenvolvido através da modificação de um eletrodo de ouro com uma dispersão de xGnP e Nafion<sup>®</sup>. A incorporação de xGnP resultou em um notável aumento na corrente medida, ao mesmo tempo em que reduziu significativamente o sobrepotencial necessário para monitorar o peróxido de hidrogênio produzido via reação enzimática da glicose.

Nesse contexto, o desenvolvimento de novos sensores eletroquímicos nanoestruturados tem se destacado na determinação de diferentes compostos. Assim, neste trabalho propõe-se a síntese de um compósito à base de  $Ti_3C_2T_x$ , pertencente à classe dos MXenes, e xGnP para a determinação do TMX em amostras de mel. As folhas de  $Ti_3C_2T_x$  foram obtidas por meio de

uma abordagem MILD, que envolve apenas uma etapa de agitação manual. Além disso, os grupos hidrofílicos presentes no MXene permitiram a dispersão das xGnP, promovendo a formação de filmes sob a superfície de um GCE. Por fim, o novo sensor eletroquímico foi aplicado com sucesso na quantificação de TMX em amostras de mel, fornecendo dados precisos e exatos.

### 3 OBJETIVOS

#### 3.1 OBJETIVO GERAL

Este trabalho teve como objetivo principal desenvolver um sensor eletroquímico para determinação de tiametoxam em produtos apícolas a partir da modificação da superfície do eletrodo de carbono vítreo com carbeto de titânio bidimensional ( $Ti_3C_2T_x$ ) e nanoplaquetas de grafite esfoliado (xGnP).

#### 3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Sintetizar MXene ( $Ti_3C_2T_x$ ) a partir da fase MAX;
- Caracterizar o MXene sintetizado e o compósito xGnP/ $Ti_3C_2T_x$  através de espectroscopia UV-vis, espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS, do inglês *X-ray photoelectron spectroscopy*), difração de raio-X (XRD, do inglês *x-ray diffraction*) e por técnicas morfológicas tais como microscopia eletrônica de varredura (SEM, do inglês *scanning electron microscopy*) e transmissão (TEM, do inglês *transmission electron microscopy*);
- Caracterizar eletroquimicamente a superfície do GCE modificado com MXene e xGnP através da voltametria cíclica (CV, do inglês *cyclic voltammetry*) e espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS, do inglês *electrochemical impedance spectroscopy*);
- Otimizar a quantidade de xGnP na superfície do sensor proposto;
- Otimizar os parâmetros experimentais (pH, eletrólito de suporte, técnica voltamétrica) de modo a se obter a máxima resposta eletroanalítica para a análise de TMX;
- Obter a curva de calibração para o TMX nas melhores condições experimentais;
- Determinar a faixa linear, limite de detecção e limite de quantificação para o TMX;
- Avaliar a precisão dos dados obtidos pelo eletrodo modificado através de ensaios de repetibilidade intra-dia e inter-dia;
- Avaliar a seletividade do método por meio do estudo de interferentes;
- Quantificar o teor de TMX em amostras de produtos apícolas através do método de adição de padrão;
- Avaliar a exatidão dos dados obtidos pelo eletrodo modificado através de testes de adição e recuperação.

## 4 MATERIAIS E MÉTODOS

### 4.1 REAGENTES E SOLUÇÕES

As soluções foram preparadas com água ultrapura, obtidas a partir de um sistema de purificação Milli-Q (Milipore/Merck, Estados Unidos) com resistividade de 18,2 M $\Omega$  cm. Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub> em pó (> 90%), tiametoxam, acetona, ferrocianeto de potássio e ferricianeto de potássio foram adquiridos da Sigma-Aldrich/Merck, Estados Unidos. Monohidrogenofosfato de potássio e dihidrogenofosfato de potássio foram obtidos da Synth (Brasil), enquanto que o ácido bórico, ácido acético, ácido fosfórico e ácido fluorídrico (50%) da Vetec (Brasil). Nanoplaquetas de grafite esfoliado (xGnP<sup>®</sup>-M-5) de 5.0  $\mu$ m de diâmetro e área superficial específica na faixa entre 120 e 150 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> foram adquiridas da XG Sciences, Estados Unidos. Todos os reagentes nos procedimentos experimentais utilizados possuíam grau analítico.

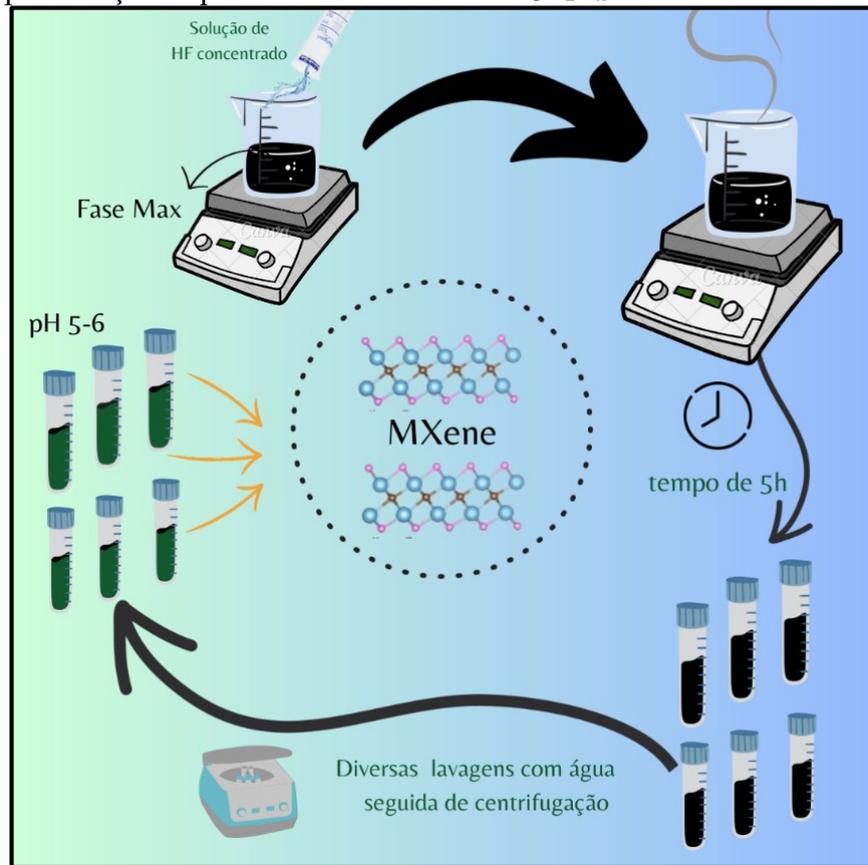
As soluções estoque de K<sub>3</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>], K<sub>4</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>] foram preparadas na concentração de 5,0 mmol L<sup>-1</sup> em KCl 0,1 mmol L<sup>-1</sup>. Três soluções tampão (0,1 mol L<sup>-1</sup>) foram testadas como eletrólito de suporte, sendo elas: Britton-Robinson (B-R) (H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>/CH<sub>3</sub>COOH/H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>), solução tampão fosfato de sódio (NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>/Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>) e McIlvaine (ácido cítrico/Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>). O ajuste do pH destas soluções foi realizado através da adição de hidróxido de sódio 40% (Lafan, Brasil) ou ácido fosfórico, conforme necessário.

A solução estoque de tiametoxam foi preparada na concentração de 5,0 mmol L<sup>-1</sup> e avolumada para 5,0 mL em acetona. As soluções de menores concentrações foram preparadas mediante diluição em acetona.

### 4.2 SÍNTESE DO MXene

A síntese do Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>T<sub>x</sub> (MXene) foi realizada em duas etapas, conforme procedimento de Sang et al. [116]: (i) 12,0 mL de HF concentrado e 8,0 mL de água ultrapura foram adicionados a 1,0 g de Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub> sob agitação em um béquer plástico e deixado em repouso por 5 h. (ii) O produto foi lavado e agitado manualmente diversas vezes com 1080 mL de água ultrapura e centrifugado por 3500 rpm em 5 min até atingir um pH entre 5-6. As etapas de síntese do Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>T<sub>x</sub> estão destacadas na Figura 8.

**Figura 8.** Representação esquemática da síntese de  $Ti_3C_2T_x$ .



Fonte: O autor.

#### 4.3 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS SINTETIZADOS

As medidas de espectroscopia UV-vis para o  $Ti_3C_2T_x$  foram realizadas dispersando o material em água ultrapura, numa cubeta de quartzo com caminho ótico de 1 cm. Foi utilizado um espectrofotômetro modelo UV-1800 (Shimadzu, Japão) conectado ao *software* UVProbe (versão 2.50).

As análises de XRD foram realizadas no Laboratório de Difração de Raios X (LDRX) da Universidade Federal de Santa Catarina. A estrutura dos materiais foi investigada num difratômetro multiuso PanAnalytical Xpert PRO na geometria Bragg-Brentano, equipado com uma fonte  $CuK\alpha$  ( $\lambda = 0,15418$  nm), fendas de  $0,04$  rad soller,  $1^\circ$  divergente fixo e  $1^\circ$  fendas anti-dispersão (ou  $\frac{1}{4}^\circ$  e  $\frac{1}{2}^\circ$ , ou  $\frac{1}{2}^\circ$  e  $1^\circ$ , respectivamente) e um monocromador de grafite acoplado a um detector rápido de estado sólido (Xcelerator).

As análises de XPS foram realizadas na Central de Análises do Instituto de Física de São Carlos – Universidade de São Paulo, utilizando um espectrômetro de raios X modelo ESCA + (Scienta-Omicron, Suécia), equipado com monocromador, fonte de raios X  $Al K\alpha$  ( $h\nu =$

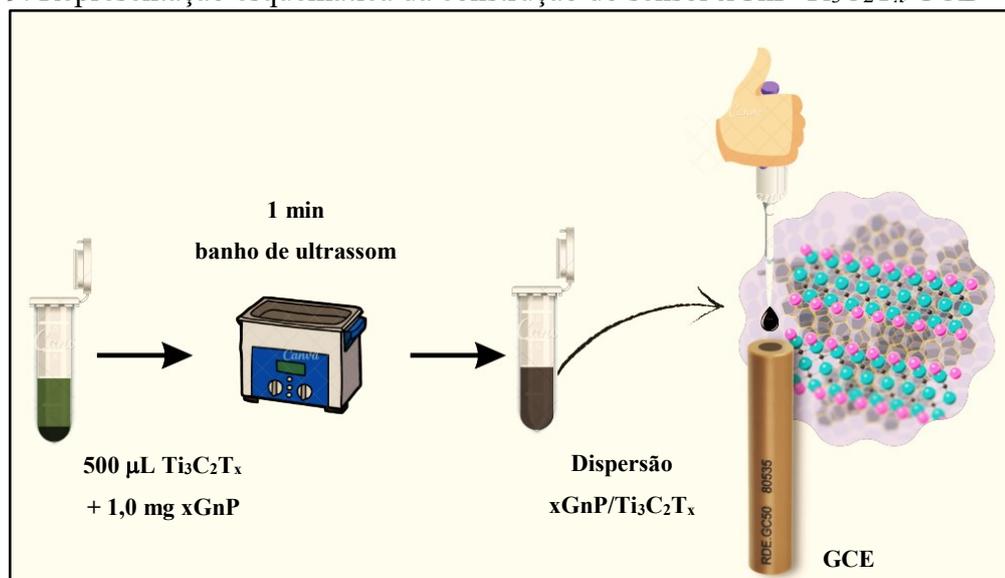
1486,6 eV) e analisador hemisfério de alto desempenho (EAC-2000) - Projeto FAPESP nº 2013/07296-2. As contribuições de fundo foram representadas pelas funções de Shirley, que foram subtraídas dos espectros XPS antes do ajuste da curva. O ajuste das curvas dos espectros de Ti 2p, Al 2p, C 1s, O 1s e F 1s para as três amostras analisadas foi obtido usando curvas gaussianas-lorentzianas assimétricas utilizando o *software* Origin Pro 8.5 (Originlab, Estados Unidos).

A morfologia dos materiais nanoestruturados foi avaliada por microscopia eletrônica TEM utilizando um microscópio JEM-1011 (JEOL, Japão). As amostras foram preparadas por deposição das dispersões em um grid de cobre (300 *mesh*) revestido com carbono. Para as análises de SEM as amostras foram fixadas com fita de carbono em stub de alumínio. O equipamento usado para obtenção das imagens foi um microscópio JSM 6390LV (JEOL, Japão) com aceleração de tensão de 0,5 a 30 kV. As análises de TEM e SEM foram realizadas no Laboratório Central de Microscopia Eletrônica (LCME) da Universidade Federal de Santa Catarina.

#### 4.4 CONSTRUÇÃO DO SENSOR ELETROQUÍMICO

Para o preparo do sensor, 1,0 mg de xGnP foi misturado com 500 µL da dispersão  $Ti_3C_2T_x$  em água e colocado em banho ultrassônico por um minuto até homogeneização. Então, 1,0 µL da dispersão xGnP/ $Ti_3C_2T_x$  foi gotejado na superfície de um GCE. Para isso, o substrato foi previamente polido com alumina (0,05 µm) e ultrasonicado por dois minutos em um banho ultrassônico com água ultrapura para remoção das partículas residuais. Por fim, o sensor xGnP- $Ti_3C_2T_x$ /GCE foi seco em estufa a 40 °C durante 3 minutos. Todas as etapas de construção do sensor foram representadas na Figura 9. Para fins de comparação, o GCE limpo e o eletrodo modificado somente com  $Ti_3C_2T_x$  ( $Ti_3C_2T_x$ /GCE) foram preparados nas mesmas condições experimentais.

**Figura 9.** Representação esquemática da construção do sensor xGnP-Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>T<sub>x</sub>/GCE



Fonte: O autor.

#### 4.5 MEDIDAS ELETROQUÍMICAS

As análises eletroquímicas foram realizadas usando um potenciostato PGSTAT101 (Metrohm Autolab B.V., Holanda). A célula eletroquímica consistiu de um eletrodo de trabalho (GCE com diâmetro de  $3,0 \pm 0,1$  mm) modificado com xGnP-Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>T<sub>x</sub>, um eletrodo de referência (Ag/AgCl com KCl 3,0 mol L<sup>-1</sup>) e um contra eletrodo (placa de platina com área de 0,5 cm<sup>2</sup>). Como condição otimizada, utilizou-se a solução tampão fosfato (0,1 mol L<sup>-1</sup>, pH 7,0) como eletrólito de suporte. A voltametria de pulso diferencial (DPV, do inglês *differential pulse voltammetry*) foi utilizada na determinação eletroquímica do TMX. A faixa de potencial de -0,9 a -1,4 V vs. Ag/AgCl foi empregada durante a análise. Os parâmetros otimizados da DPV foram: velocidade de varredura de 50 mV s<sup>-1</sup>, tempo de pulso de 5,0 ms e amplitude de 60 mV. Para remoção do oxigênio dissolvido no eletrólito de suporte foi aplicado purga de N<sub>2</sub> por 6 min.

Um potenciostato PGSTAT128N (Metrohm Autolab B.V., Holanda) foi usado para caracterizar xGnP-Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>T<sub>x</sub>/GCE por espectroscopia de impedância eletroquímica. Os espectros de EIS foram registrados em potencial de circuito aberto usando uma mistura equimolar de K<sub>3</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>]/K<sub>4</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>] 5,0 mmol L<sup>-1</sup> em KCl 0,1 mol L<sup>-1</sup>. Foi utilizado um valor de amplitude de 5,0 mV e uma faixa de frequência de 0,1-50.000 Hz.

#### 4.6. PREPARO DAS AMOSTRAS

Amostras de produtos apícolas (mel e favo de mel) foram adquiridas no comércio local de Florianópolis, Brasil. Ambas foram preparadas de acordo com o procedimento de Adane et al. [117]. Para a amostra de mel, pesou-se 1,0 g do produto e para a amostra de favo de mel, pesou-se 1,0 g de pequenos fragmentos de favo de mel. Então, adicionou-se 1,0 mL de HCl 0,1 mol L<sup>-1</sup> a essas amostras e submeteu-se a agitação magnética por 30 min. Uma razão de diluição de 1:10 (v/v) em solução tampão fosfato (0,1 mol L<sup>-1</sup>; pH 7,0) foi usada e então, a solução resultante foi filtrada. Em seguida, 9,00 mL deste tampão foram introduzidos na célula eletroquímica, juntamente com uma fração de 1,00 mL da amostra filtrada. Os ensaios de determinação de TMX foram realizados em condições otimizadas por DPV pelo método de adição de padrão através de adições sucessivas de soluções padrão de TMX.

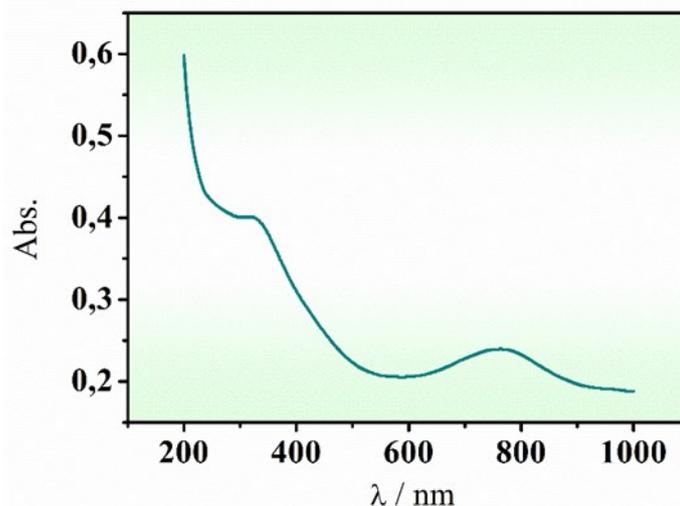
## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 CARACTERIZAÇÃO DO $Ti_3C_2T_x$ E DO COMPÓSITO $Ti_3C_2T_x/xGnP$

A síntese do  $Ti_3C_2T_x$  envolveu a remoção seletiva do alumínio presente no precursor  $Ti_3AlC_2$  pelo ataque do HF, empregando o método MILD, obtendo-se um material esverdeado. Durante a síntese, o material foi lavado diversas vezes com água, de modo a alterar o pH para valores entre 5,0 e 6,0. A escolha desta faixa de pH se deve ao fato de que condições muito ácidas alteram o equilíbrio eletrostático e enfraquecem as forças de repulsão, levando à instabilidade da suspensão e à automontagem ordenada das nanofolhas de  $Ti_3C_2T_x$ , como verificado pelas medidas do potencial- $\zeta$  em função da variação do pH [118].

O material foi caracterizado pelas técnicas espectroscópicas de UV-vis e XPS; pelas morfológicas, SEM e TEM; e estruturais como o DRX. O espectro de absorção na região do UV-vis (Figura 10) para o  $Ti_3C_2T_x$  apresentou duas bandas características na faixa de 200-1000 nm. A banda em 320 nm pode ser atribuída a presença de  $TiO_2$ , causada pela oxidação do  $Ti_3C_2T_x$  na superfície do material durante o ataque ácido [118]. A banda de absorção localizada em 750 nm foi atribuída à transição interbanda, que envolve os orbitais  $dz^2$  do titânio com orbitais p do carbono [119].

**Figura 10.** Espectro UV-vis para dispersão  $Ti_3C_2T_x$ .



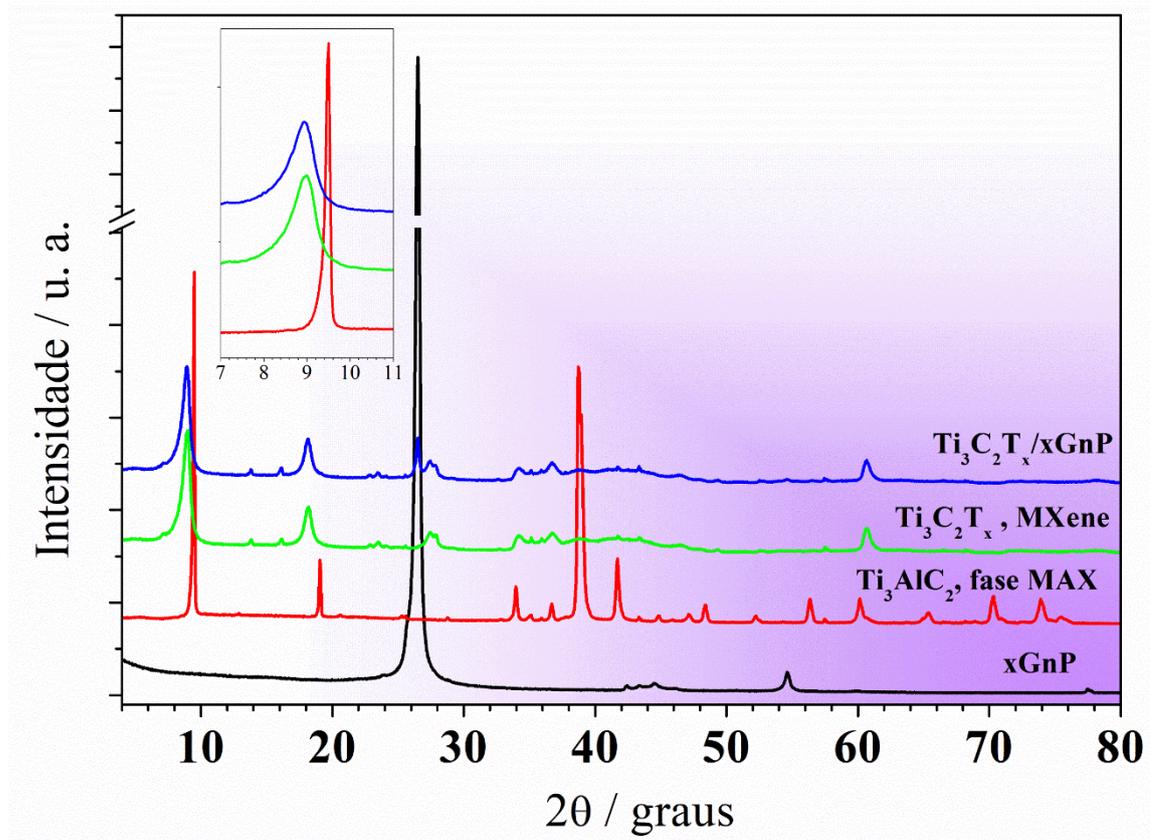
Fonte: O autor.

O padrão de XRD para o  $Ti_3AlC_2$  (Figura 11) mostra picos nítidos em valores  $2\theta$  de aproximadamente  $9,5^\circ$ ,  $19,1^\circ$ ,  $33,5^\circ$ ,  $38,8^\circ$ ,  $41,7^\circ$ ,  $48,3^\circ$ ,  $56,3^\circ$  e  $60,1^\circ$ , que podem ser atribuídos aos planos de difração (002), (004), (011), (013), (014), (015), (019) e (110),

respectivamente (JCPDS n°. 52–0875) [120]. A amostra de  $Ti_3C_2T_x$  apresenta picos bem menos intensos e em posições  $2\theta$  diferentes daquelas observadas na fase MAX, com destaque para um pico em  $8,5^\circ$  intenso, que pode ser atribuído ao plano (002) do  $Ti_3C_2T_x$ . O pico de Bragg associado com o plano cristalino (002) do precursor  $Ti_3AlC_2$  está em  $9,5^\circ$ , e para o MXene, o sinal atribuído a esse plano aparece em um ângulo inferior,  $8,8^\circ$  (ampliação da Figura 11). O deslocamento do pico para um ângulo ainda mais baixo indica que o Al foi retirado da estrutura MAX [121]. Além disso, o pico (014) característico do  $Ti_3AlC_2$  em  $38,8^\circ$  não foi observado para o MXene, indicando a reação de  $Ti_3AlC_2$  para  $Ti_3C_2T_x$  [122].

Na Figura 11, também é apresentado o padrão de difração para as xGnP. Nesse padrão, foi identificado um pico característico do plano (012) da fase hexagonal do grafite, localizado em  $2\theta = 26,6^\circ$  [123]. A distância interplanar associada a esse pico foi calculada como 0,348 nm. Além disso, a formação de um compósito contendo  $Ti_3C_2T_x$  e xGnP foi confirmada, devido a presença dos picos característicos de ambos os materiais no padrão de XRD.

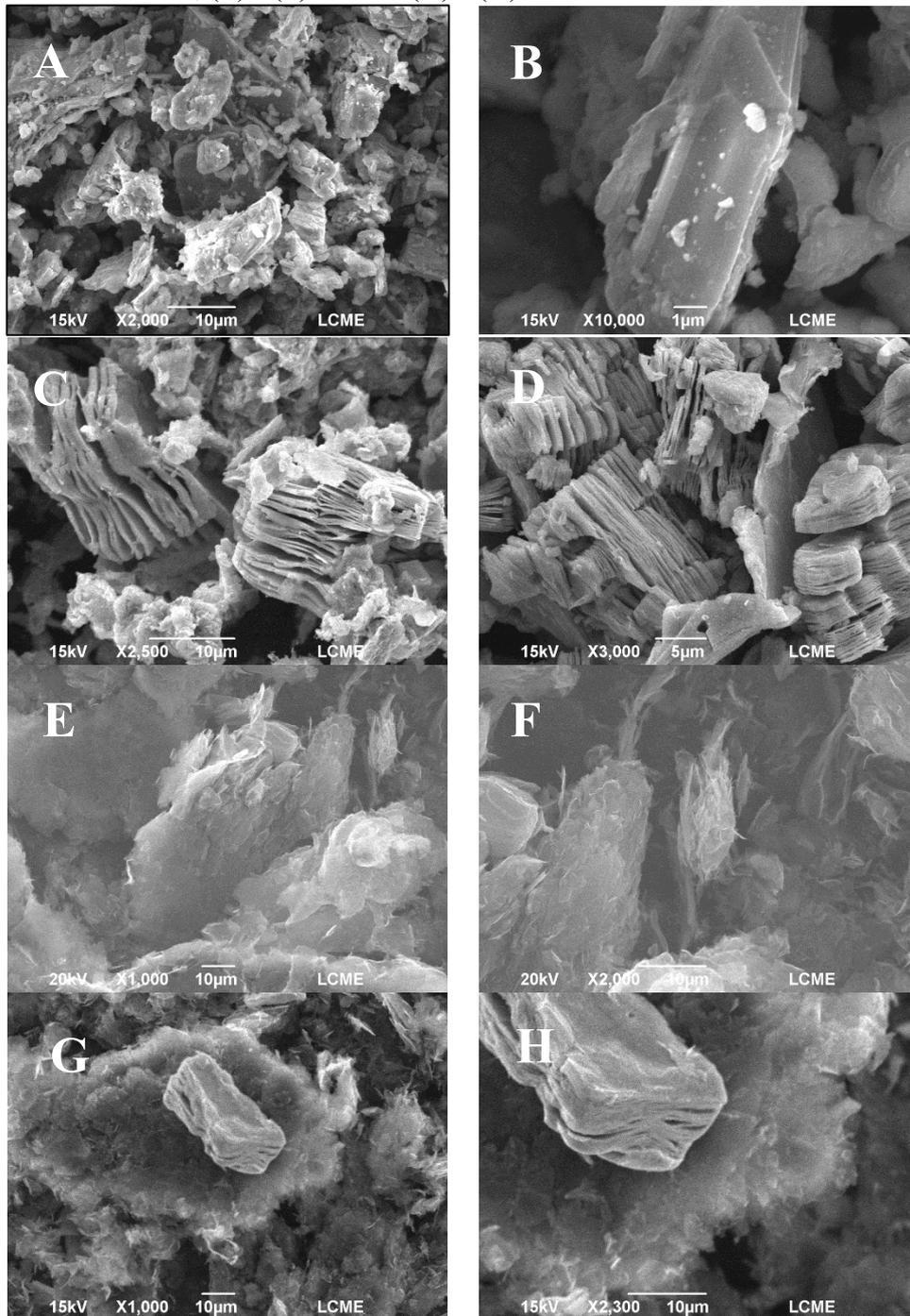
**Figura 11.** Padrões de XRD obtidos para xGnP,  $Ti_3AlC_2$ ,  $Ti_3C_2T_x$  e o compósito xGnP/ $Ti_3C_2T_x$ .



Fonte: O autor.

As morfologias da fase MAX  $Ti_3AlC_2$  e do MXene  $Ti_3C_2T_x$  por SEM são mostradas na Figura 12. Na Figura 12A, pode-se observar uma imagem de baixa ampliação o qual revelou a estrutura tridimensional. Já na Figura 12B, uma imagem de alta ampliação mostra mais detalhes dessa estrutura precursora. Após o tratamento com HF, ocorreu a remoção da camada de alumínio da fase  $Ti_3AlC_2$ , resultando na formação de multicamadas de MXene 2D. Essas multicamadas exibiram uma estrutura semelhante ao grafite esfoliado, como observou-se nas Figura 12C e 12D. As folhas de MXene apresentaram formas desintegradas, com sulcos e superfícies ásperas, lembrando a morfologia de um cristal. Os resultados deste estudo corroboram com a literatura [124–126]. Além disso, avaliou-se também a estrutura das xGnP (Figura 12E e 12F), onde observou-se que as camadas de grafeno se apresentam na forma de agregados [127]. A partir das Figura 12G e 12H, pode-se constatar que o MXene sintetizado foi incorporado entre as partículas do xGnP. Essa incorporação pode ser atribuída à presença de grupos hidrofílicos no MXene, bem como à alta área superficial das nanoplaquetas.

**Figura 12.** Imagens de microscopia eletrônica de varredura para: (A) e (B) fase MAX  $Ti_3AlC_2$ ; (C) e (D) MXene  $Ti_3C_2T_x$ ; (E) e (F) xGnP e (G) e (H) xGnPs- $Ti_3AlC_2$  em diferentes magnitudes.

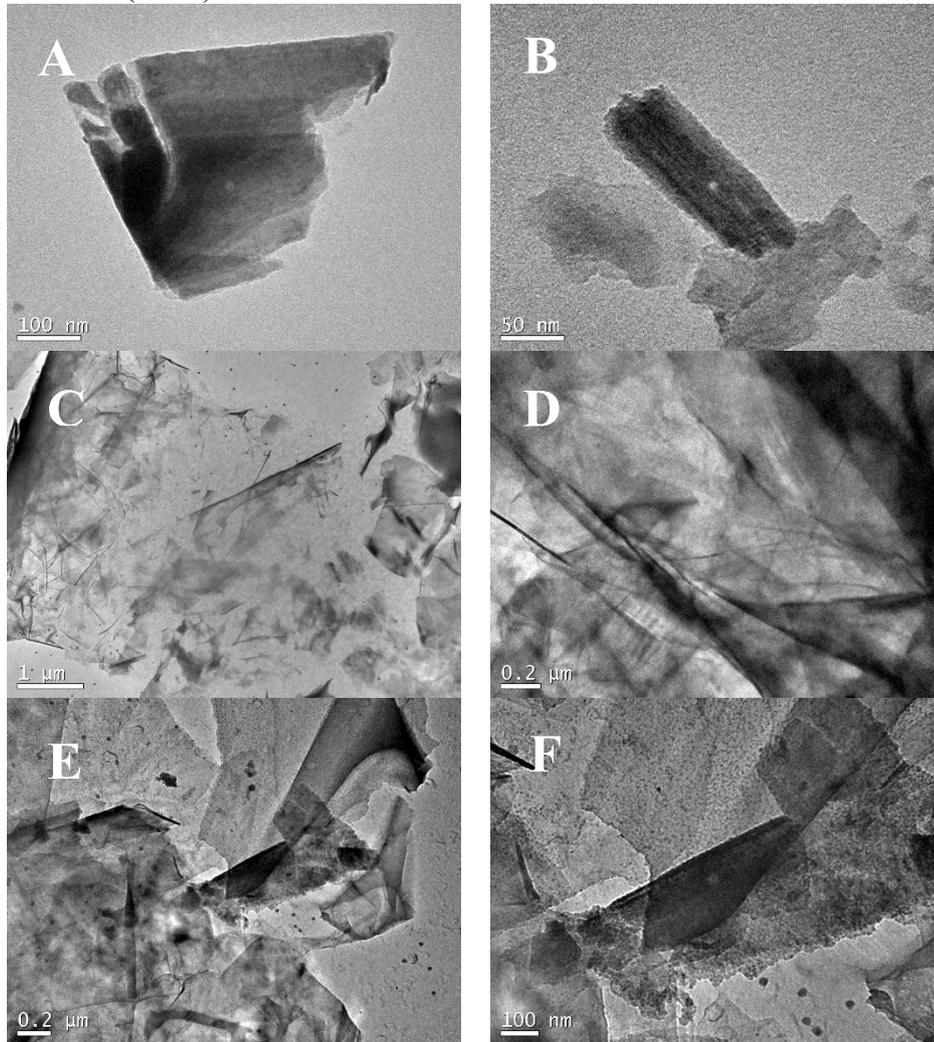


Fonte: O autor.

As imagens de TEM para o MXene (Figura 13A e 13B) revelaram uma estrutura em camadas típicas do  $Ti_3C_2T_x$ , além de finas folhas lamelares que são bastante transparentes, indicando a formação de nanofolhas de poucas camadas de MXene semelhantes às relatadas para o grafeno [126,128]. O xGnP também foi avaliada por TEM (Figura 13C e 13D), onde ficou evidente a estrutura em camadas deste material carbonáceo. Além disso, as imagens de

TEM do nanocompósito xGnP/Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>T<sub>x</sub> (Figura 13E e 13F) mostraram que as camadas de MXene estavam dispersas no xGnP, o que indicou interação entre os materiais.

**Figura 13.** Micrografias de TEM para MXene (A e B), das xGnP (C e D) e do compósito entre o xGnP e o MXene (E e F).



Fonte: O autor.

As análises de XPS foram realizadas para a obtenção das informações específicas sobre a composição química, estrutura eletrônica e estados de oxidação dos materiais precursores da formação do compósito xGnP/Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>T<sub>x</sub>. Dessa forma, os três materiais foram caracterizados: a fase MAX (Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub>), Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>T<sub>x</sub> e o compósito de xGnP/Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>T<sub>x</sub>. Na Figura 14, estão os espectros de XPS da fase MAX, precursor da síntese do Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>T<sub>x</sub>. Na Figura 14A, o espectro Survey apresenta os picos referentes ao Ti 3s em 36 eV, Al 2p em 74 eV, Al 2s em 118 eV, C 1s em 284 eV, Ti 2p em 458 eV, e O 1s em 531 eV.

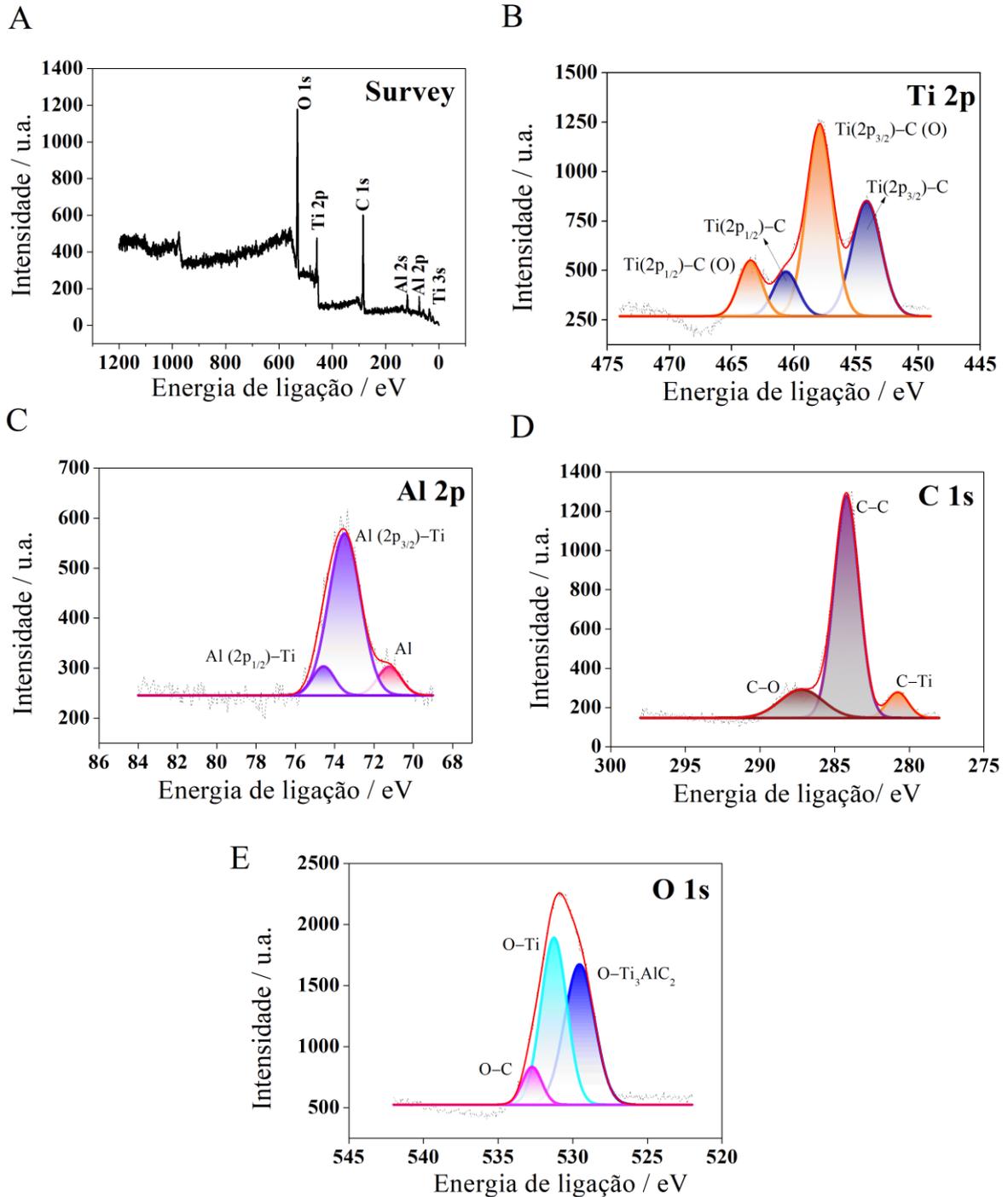
Os espectros deconvoluídos do Ti 2p consistem em dois dupletos (divisão de spin-órbita, Ti 2p<sub>3/2</sub> e Ti 2p<sub>1/2</sub>) com uma distância de separação do dupletos de 6,10 eV, conforme mostrado

na Figura 14B. Os componentes pertencentes ao Ti  $2p_{3/2}$  e centrados em 454,25 eV são atribuídos à ligação Ti–C e 457,95 eV referentes à ligação O–Ti–C. Enquanto o componente Ti  $2p_{1/2}$  centrado em 460,6 eV é atribuído à ligação Ti–C e 463,55 eV à ligação O–Ti–C [129,130]. O aparecimento dos picos referente à ligação do oxigênio ligado ao titânio (O–Ti–C) são observados, pois a fase MAX oxida mesmo em estado sólido, como é reportado por diversos autores na literatura [131–133]. Dessa forma, através da análise de XPS dessa amostra, verifica-se que o cuidado com o armazenamento desse reagente é primordial para eventuais sínteses.

O espectro de alta resolução do Al 2p (Figura 14C) apresentou um duplete em 73,5 eV e 74,25 eV, atribuídos ao Al  $2p_{3/2}$  e Al  $2p_{1/2}$ , respectivamente, referentes à ligação Al–Ti [130,134]. Outro pico na região de menor energia, em 71,25 eV refere-se ao alumínio metálico que pode estar como uma impureza no reagente [135,136], uma vez que a pureza do reagente é de 90 %, como mencionado na seção 4.1 do procedimento experimental.

No espectro de C 1s (Figura 14D) três picos foram observados em 280,75; 284,15 e 287,40 eV. O primeiro foi atribuído à ligação Ti–C, enquanto o pico em 284,15 eV corresponde à ligação C–C. O outro pico em 287,4 eV foi atribuído à ligação C–O. O espectro de O 1s (Figura 14E) demonstrou três picos com energias de ligação em 529,5 eV referentes à ligação O–Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub>, outro pico em 531,3 eV referente à ligação O–Ti, além do pico em 532,7 eV da ligação C–O [120,137].

**Figura 14.** Espectros XPS para a fase MAX ( $\text{Ti}_3\text{AlC}_2$ ) - (A) Survey e; espectros de alta resolução do (B) Ti 2p; (C) Al 2p; (D) C 1s e (E) O 1s.



Fonte: O autor.

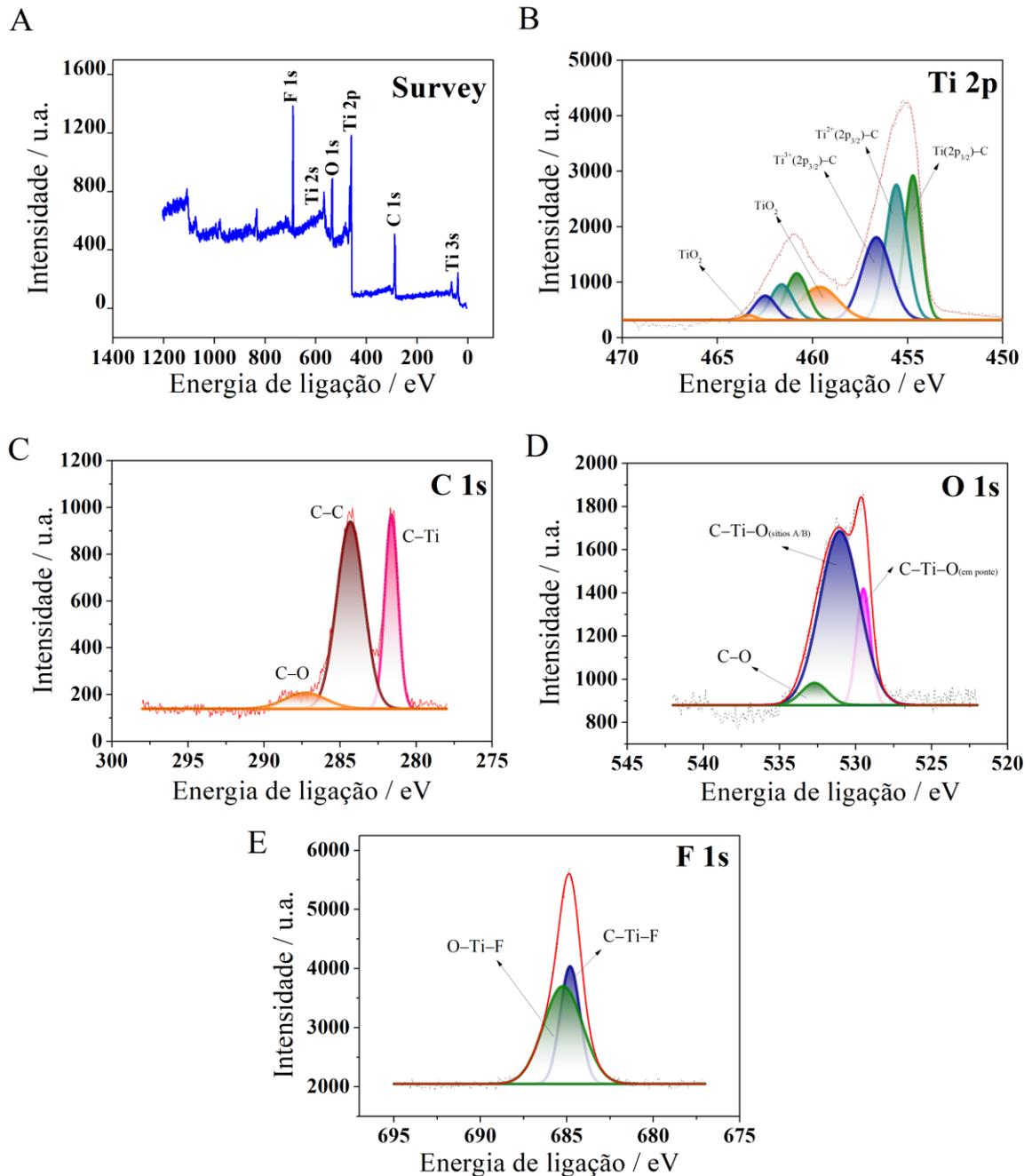
A Figura 15A mostra o espectro Survey do  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ . Comparado ao espectro Survey da fase MAX, verifica-se o desaparecimento do sinal do Al 2p na região de 74 eV. Isso é indicativo de que a síntese do  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  foi realizada com êxito e o alumínio foi retirado da estrutura do  $\text{Ti}_3\text{AlC}_2$  formando o MXene  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ . Outro sinal referente ao F 1s aparece no Survey do

Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>T<sub>x</sub>, uma vez que o flúor se liga ao titânio no processo de delaminação. Os outros sinais referentes ao Ti 2p, C 1s, O 1s também foram verificados.

Na região Ti 2p, observam-se 3 dupletos de picos assimétricos centrados em 454,7 eV, 455,6 eV e 456,6 eV e rotulados como carbetos de Ti, Ti<sup>2+</sup> e Ti<sup>3+</sup>, respectivamente. O pico em 459,6 eV refere-se ao TiO<sub>2</sub> residual e o pico em 463,4 eV referem-se à ligação Ti–F [138]. No entanto, a atribuição de cada pico a uma ligação específica não é clara, pois inúmeras discrepâncias podem ser encontradas na literatura [139–141]. A energia de ligação para o pico Ti 2p<sub>3/2</sub> da amostra Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>T<sub>x</sub> em 454,75 eV é maior que o valor de 454,25 eV na fase MAX, Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub>. Essa mudança se deve à substituição das camadas de Al por terminações de superfície mais eletronegativas, como O e F [142].

O espectro de alta resolução do C 1s, verificado na Figura 15C apresentou três picos em 281,65 eV, 284,3 eV e 287,3 eV estão atribuídos às ligações C–Ti, C–C e C–O, respectivamente [138]. O espectro de O 1s (Figura 15D) com energias de ligação em 529,5 eV refere-se à ligação C–Ti–O das ligações oxigênio em ponte, assim como em 531,0 eV refere-se à ligação C–Ti–O de maneira axial [143]. A energia de ligação em 532,65 eV está relacionada à ligação C–O. As ligações C–Ti–F e O–Ti–F centradas em 685,85 eV e 685,2 eV [138], respectivamente, estão apresentados no espectro de alta resolução do F 1s, na Figura 15E.

**Figura 15.** Espectros de XPS para o  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ . (A) Survey; e espectros de alta resolução (B) Ti 2p; (C) C 1s; (D) O 1s e (E) F 1s.



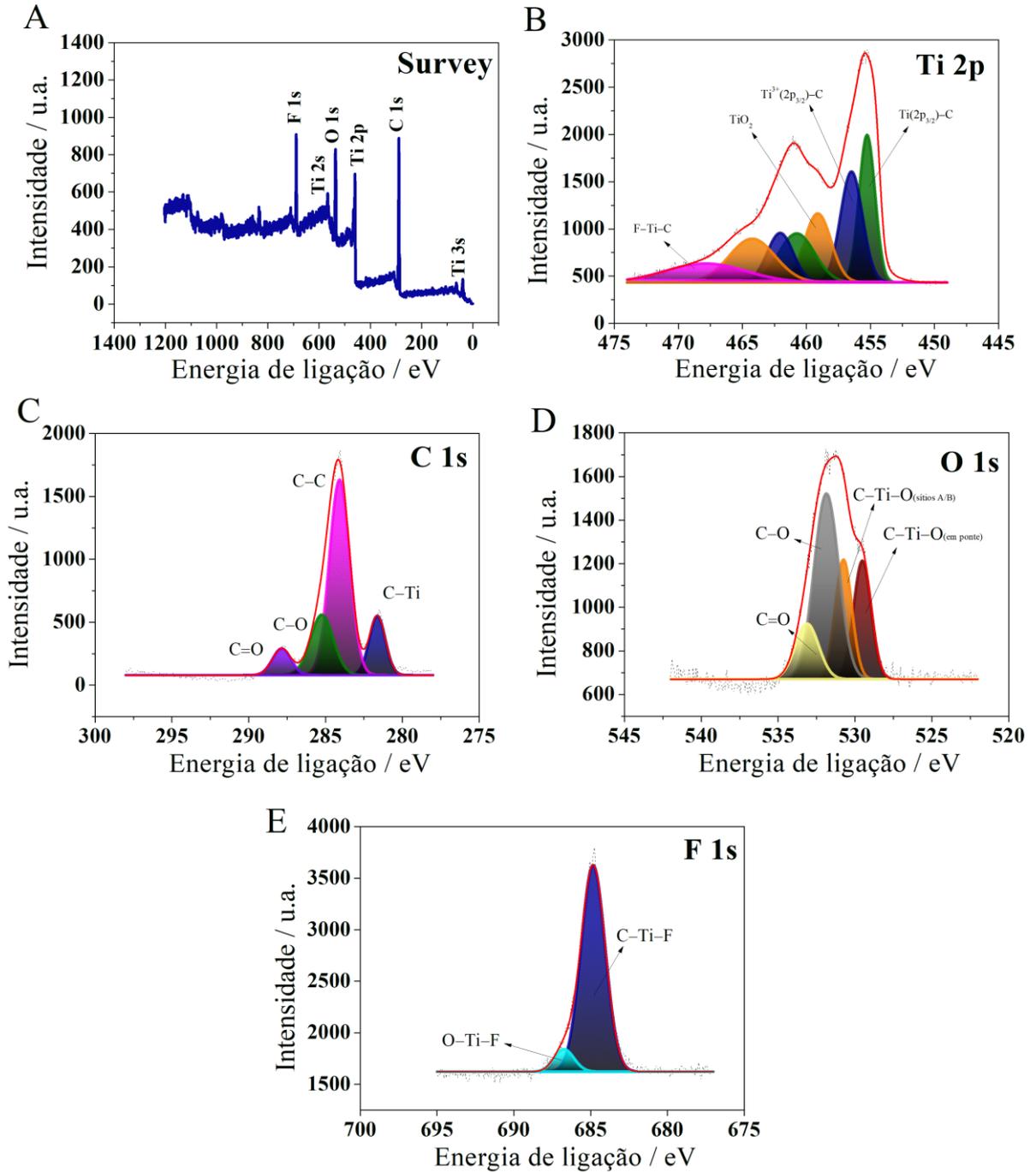
Fonte: O autor.

Na Figura 16, estão apresentados os espectros Survey e de alta resolução de XPS para o compósito  $x\text{GnP}/\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ . Verifica-se na Figura 16A, que a intensidade do pico do C 1s é aumentada em razão da adição do material carbonáceo no  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ . O espectro do Ti  $2p_{3/2}$  ( $2p_{1/2}$ ) (Figura 16B) apresenta dois dupletos deconvoluídos em 455,25 (460,75) eV; e 459,05 (464,20)

eV, referentes às ligações Ti–C e Ti<sup>3+</sup>–C, respectivamente. Além desses picos, observou-se mais um duplete referente ao TiO<sub>2</sub> em 459,05 (464,20) eV à ligação F–Ti–C em 467,25 eV [138,144].

Na Figura 16C, o espectro deconvoluído do C 1s apresentou quatro picos referentes às ligações C–Ti, C–C, C–O e C=O, nas energias de ligação em 281,65, 284,10, 285,25 e 287,75 eV. Verifica-se o aparecimento do pico referente à ligação C=O que está relacionado à inserção da xGnP na matriz do Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>T<sub>x</sub> [145,146]. Além disso, a intensidade do pico da ligação C–C está maior, reforçando que a xGnP foi inserida à matriz MXene. Na Figura 16D, o espectro O 1s corrobora com o espectro do Ti 2p e C 1s, mostrando as energias de ligação do Ti com oxigênio em ponte e axiais (como observado na Figura 16D), além da ligação C=O já observada na Figura 16C. Na Figura 16E, o espectro do F 1s com energias de ligação em 684,9 e 686,75 eV, referentes às ligações F–Ti–C e F–Ti–O, respectivamente [147].

**Figura 16.** Espectros de XPS para o composto  $x\text{GnP}/\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ . (A) Espectro Survey e espectros de alta resolução do (B) Ti 2p; (C) C 1s; (D) O 1s e (E) F 1s.



Fonte: O autor.

Construiu-se a Tabela 2 com os valores de energia de ligação e as atribuições dos três diferentes materiais.

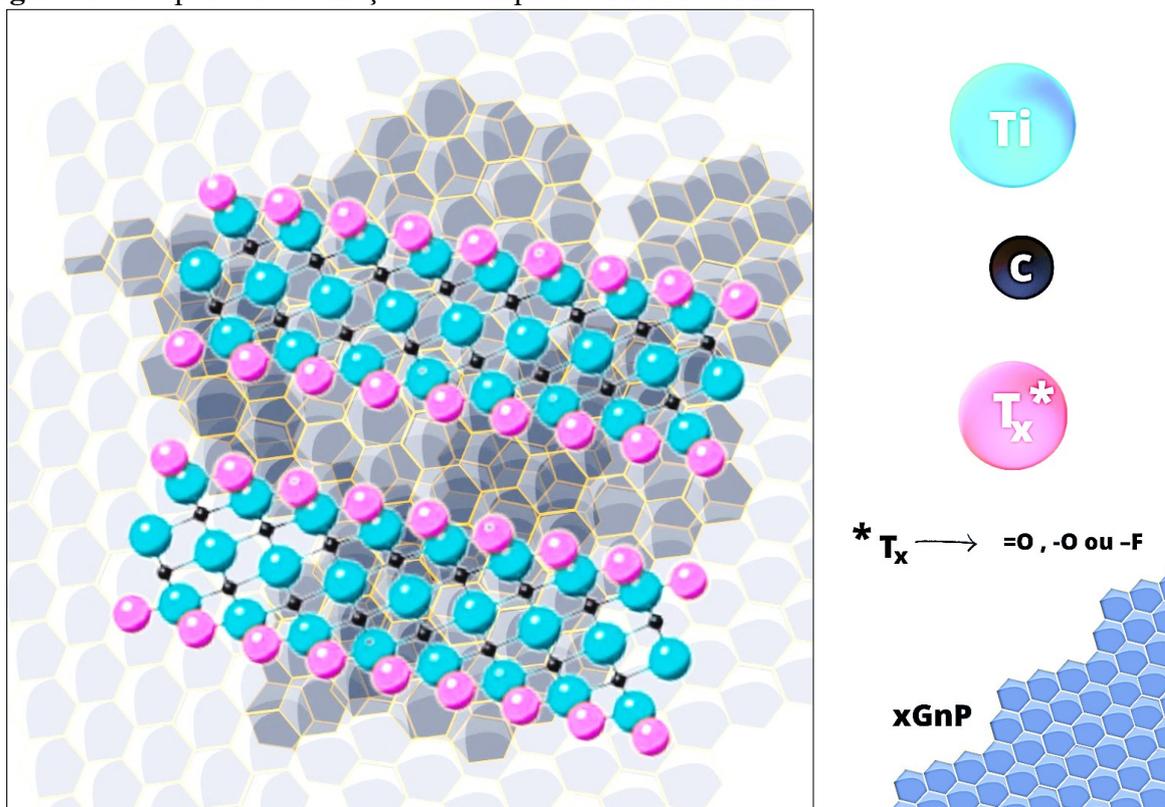
**Tabela 2.** Atribuições das energias de ligação para  $Ti_3AlC_2$ ,  $Ti_3C_2T_x$  e  $xGnP/Ti_3C_2T_x$  obtidas com os espectros de alta resolução de XPS.

Região	Energia de ligação / eV			Atribuição
	$Ti_3AlC_2$	$Ti_3C_2T_x$	$xGnP/Ti_3C_2T_x$	
Ti 2p <sub>3/2</sub> (2p <sub>1/2</sub> )	454,25 (460,60)	454,75 (460,80)	455,25 (460,75)	Ti–C
	457,95 (463,55)	-	-	O–Ti–C
	-	455,65 (461,65)	-	Ti <sup>2+</sup> –C
	-	456,60 (462,45)	456,50 (462,05)	Ti <sup>3+</sup> –C
	-	459,65 (463,45)	459,05 (464,20)	TiO <sub>2</sub>
C 1s	-	-	468,25	F–Ti–C
	280,75	281,65	281,65	Ti–C
	284,15	284,30	284,10	C–C
	287,40	287,30	285,25	C–O
O 1s	-	-	287,75	C=O
	529,50	529,5	529,55	O–Ti <sub>ponte</sub>
	531,30	531,0	530,70	O–Ti <sub>axial</sub>
	532,70	532,65	531,80	C–O
F 1s	-	-	533,15	C=O
	-	684,85	684,9	F–Ti–C
Al 2p <sub>3/2</sub> (2p <sub>1/2</sub> )	-	685,20	686,75	F–Ti–O
	73,50 (74,25)	-	-	Al–Ti
	71,25	-	-	Al

Fonte: O autor.

Baseado nas caracterizações realizadas, pode-se propor estruturalmente um esquema de como ocorre a formação do compósito das xGnP com o MXene  $Ti_3C_2T_x$ , como pode ser observado na proposta da Figura 17.

**Figura 17.** Proposta de formação do compósito  $Ti_3C_2T_x/xGnP$ .



Fonte: O autor.

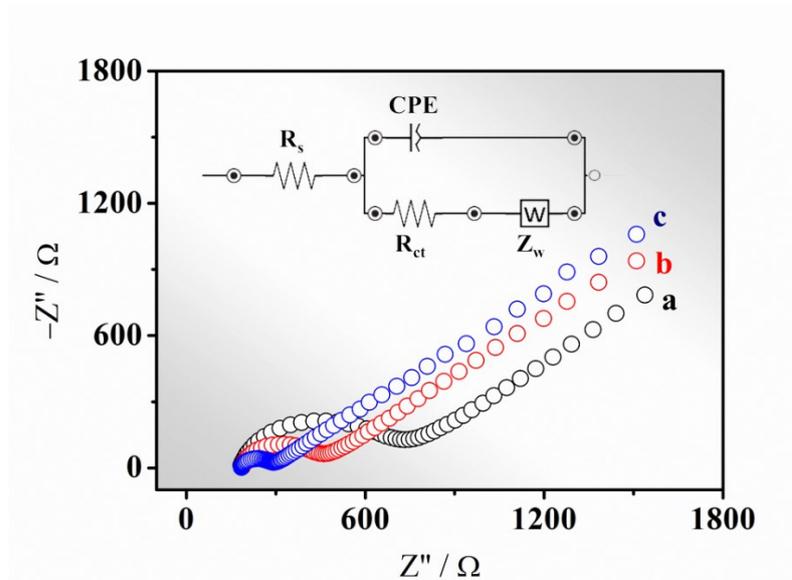
## 5.2 CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA DOS ELETRODOS MODIFICADOS

Para investigar as propriedades elétricas da interface eletrodo-solução dos diferentes sensores, realizaram-se medidas de EIS. A Figura 18 mostra os diagramas de Nyquist ( $-Z''$  vs.  $Z'$ ) para (a) GCE, (b)  $Ti_3C_2T_x/GCE$  e (c)  $xGnP-Ti_3C_2T_x/GCE$  utilizando o par  $K_3[Fe(CN)_6]/K_4[Fe(CN)_6]$  como sonda redox.

O modelo de circuito equivalente de Randles foi utilizado para ajustar os dados obtidos pelo diagrama de Nyquist. Os elementos deste circuito fornecem uma descrição mais completa das propriedades elétricas do sistema eletroquímico e auxiliam na interpretação dos resultados obtidos no diagrama de Nyquist [148,149]. A resistência da solução ( $R_s$ ), por exemplo, considera a resistência do eletrólito em que a reação eletroquímica ocorre. A resistência à transferência de carga ( $R_{ct}$ ) é representada pelo arco do semicírculo no diagrama e está relacionada à resistência da transferência de elétrons entre o eletrodo e a solução. O elemento de fase constante (CPE, do inglês *constant phase element*) é utilizado para descrever a capacitância específica na interface eletrodo-eletrólito. Por fim, a impedância de Warburg ( $Z_w$ )

é representada por uma linha reta que se inicia no final do semicírculo e forma um ângulo de 45 graus, indicando que a difusão é a etapa limitante da reação.

**Figura 18.** Diagramas de Nyquist para (a) GCE; (b)  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x/\text{GCE}$  e (c)  $x\text{GnP-Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x/\text{GCE}$  utilizando a sonda  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]/\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$   $5,0 \text{ mmol L}^{-1}$  em  $\text{KCl } 0,1 \text{ mol L}^{-1}$ . Inserido: modelo do circuito de Randles para os eletrodos, onde:  $R_s$  é a resistência da solução;  $R_{ct}$  é a resistência à transferência de carga,  $Z_w$  é a impedância de Warburg e CPE é o elemento de fase constante.



Fonte: O autor.

O valor  $R_{ct}$  obtido para o eletrodo não modificado pode ser comparado com o valor de  $R_{ct}$  obtido para os eletrodos  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x/\text{GCE}$  e  $x\text{GnP-Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x/\text{GCE}$ , conforme mostrado na Tabela 3. Os valores de  $R_{ct}$  obtidos para os três diferentes eletrodos foram: GCE ( $533,8 \text{ } \Omega$ );  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x/\text{GCE}$  ( $292,1 \text{ } \Omega$ ) e  $x\text{GnP-Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x/\text{GCE}$  ( $123 \text{ } \Omega$ ). Observou-se que após a incorporação do carbeto de titânio, a resistência à transferência de carga diminuiu aproximadamente 1,8 vezes, o que pode estar associado a presença da intercalação entre os átomos de titânio e carbono na estrutura do modificador, tornando a superfície do eletrodo mais condutora [150]. Quando houve a adição de  $x\text{GnP}$  na superfície, a diminuição da  $R_{ct}$  foi ainda maior, devido às propriedades condutoras das nanoplaquetas, que em conjunto com o MXene fez com que o eletrodo se torna-se 4,3 vezes ainda menos resistivo em relação ao GCE não modificado [151]. Observa-se que o valor de  $R_{ct}$  para o eletrodo modificado com  $x\text{GnP-Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  é significativamente menor, o que sugere uma maior eficiência na transferência de elétrons entre a sonda e a interface do eletrodo. Além disso, os valores de CPE aumentaram com a adição de  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  e  $x\text{GnP}$  e estão relacionados à rugosidade da superfície e a natureza porosa dos

eletrodos modificados [152]. Os eletrodos também exibiram baixos valores de  $\chi^2$ , indicando que os dados ajustados foram consistentes com os dados experimentais.

**Tabela 3.** Parâmetros de impedância eletroquímica de diferentes eletrodos baseados em  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  e xGnP ajustando ao circuito equivalente de Randles.

Eletrodos	$R_s/\Omega$	$R_{ct}/\Omega$	$k^0/\text{cm s}^{-1}$	CPE / $\mu\text{F s}^{a-1}$	$\chi^2$
GCE	185,8	533,8	$1,42 \times 10^{-3}$	2,85	$4,4 \times 10^{-4}$
$\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x/\text{GCE}$	183,2	292,1	$2,60 \times 10^{-3}$	15,2	$6,2 \times 10^{-4}$
xGnP- $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x/\text{GCE}$	184,0	123,0	$6,18 \times 10^{-3}$	36,4	$4,8 \times 10^{-4}$

Fonte: O autor.

Quando a sobretensão é pequena, a equação de Butler-Volmer pode ser aproximada por uma forma linear simplificada. Nessa região linear, a corrente de troca, que representa a taxa de transferência de elétrons na ausência de sobretensão, pode ser estimada a partir dos valores de  $R_{ct}$  obtidos por EIS e relacionada com a constante de velocidade heterogênea ( $k^0$ , do inglês *heterogeneous electron transfer rate constant*). Portanto, para determinar os valores de  $k^0$  com base nos valores de  $R_{ct}$ , a equação 4 pode ser utilizada [153,154]:

$$k^0 = \frac{RT}{z^2 F^2 A C R_{ct}} \quad (4)$$

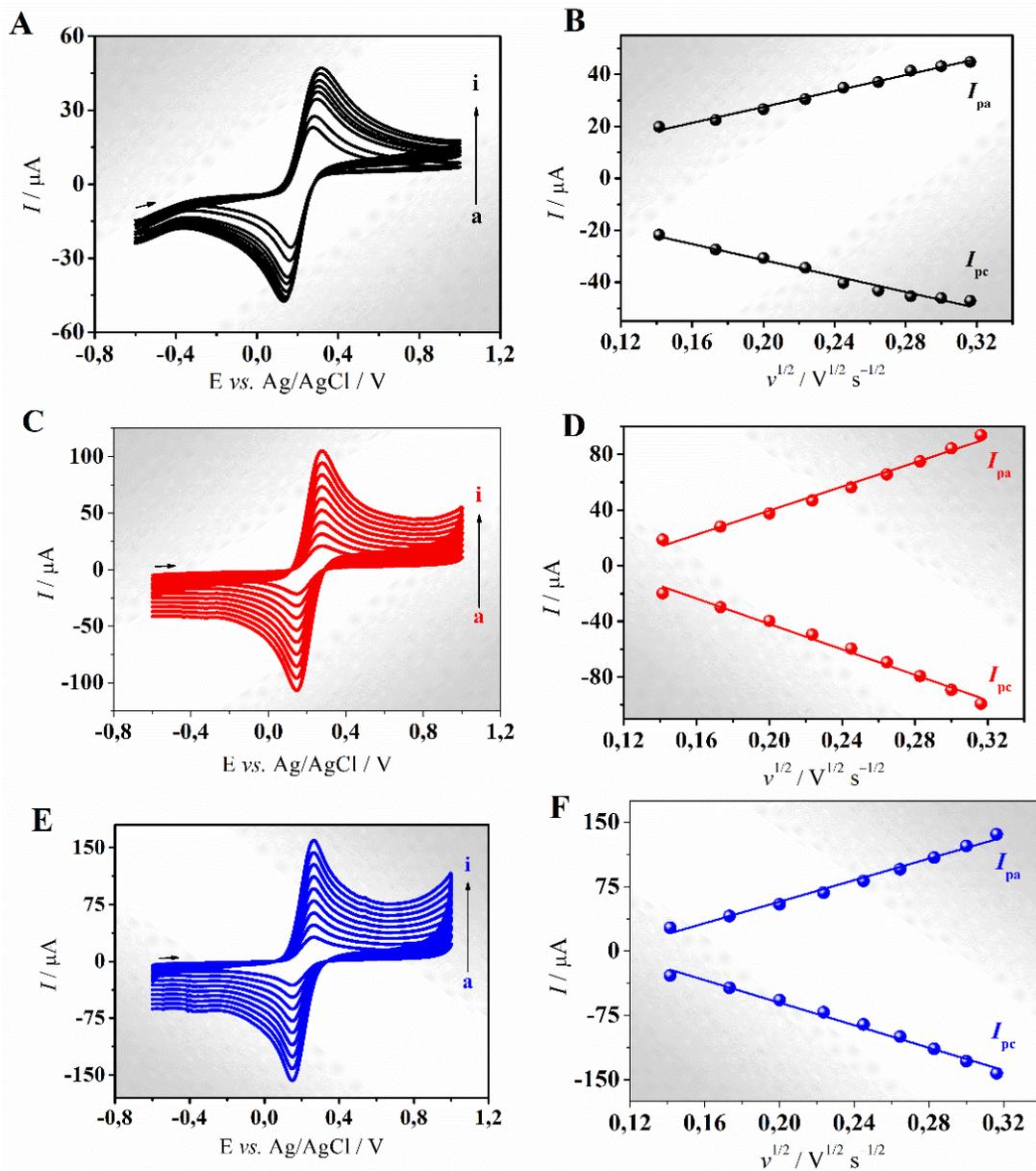
onde, R representa a constante dos gases ( $8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ); T representa a temperatura termodinâmica, definida como 298 K; F é a constante de Faraday, que possui um valor de  $96485 \text{ C mol}^{-1}$ ; A é a área geométrica do eletrodo, medindo  $0,071 \text{ cm}^2$ ; enquanto C representa a concentração da espécie eletroativa ( $5,0 \mu\text{mol cm}^{-3}$ ) e z, o número de elétrons da reação eletroquímica.

Os valores de  $k^0$  para os eletrodos modificados foram superiores em relação ao obtido pelo GCE (Tabela 3). Uma maior taxa de transferência de elétrons foi observada no eletrodo modificado, o que pode ser atribuído à presença do xGnP- $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ . Infere-se que a modificação do GCE com este nanomaterial promoveu a formação de uma interface mais favorável para a reação eletroquímica, resultando em uma maior eficiência na transferência de elétrons entre o eletrodo e a espécie eletroativa.

Em seguida, construiu-se o gráfico de  $I_{pa}$  vs.  $v^{1/2}$  e  $I_{pc}$  vs.  $v^{1/2}$  (Figura 19), em que foram registrados um aumento das inclinações obtidas para o GCE,  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x/\text{GCE}$  e xGnP-

Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>T<sub>x</sub>/GCE, as quais foram de  $2,85 \times 10^{-4}$ ,  $6,36 \times 10^{-4}$  e  $1,37 \times 10^{-3} \text{ C V}^{-1/2} \text{ s}^{-1/2}$  para o  $I_{pa}$ , e  $2,86 \times 10^{-4}$ ,  $6,30 \times 10^{-4}$  e  $1,28 \times 10^{-3} \text{ C V}^{-1/2} \text{ s}^{-1/2}$  para o  $I_{pc}$ , respectivamente.

**Figura 19.** Voltamogramas cíclicos obtidos para (A) GCE, (C) Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>T<sub>x</sub>/GCE e (E) xGnP-Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>T<sub>x</sub>/GCE utilizando [Fe(CN)<sub>6</sub>]<sup>3-/4-</sup> 5,0 mmol L<sup>-1</sup> em KCl 0,1 mol L<sup>-1</sup> nas seguintes velocidades de varredura: (a) 20; (b) 30; (c) 40; (d) 50; (e) 60; (f) 70; (g) 80; (h) 90 e (i) 100 mV s<sup>-1</sup>. Gráficos da corrente de pico anódica ( $I_{pa}$ ) e catódica ( $I_{pc}$ ) em função do log  $v$  para (B) GCE, (D) Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>T<sub>x</sub>/GCE e (F) xGnP-Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>T<sub>x</sub>/GCE.



Fonte: O autor.

Correlacionando estes valores com a equação de Randles-Ševčík, é possível estabelecer uma relação entre a corrente de pico e a velocidade de varredura, conforme abaixo [154,155]:

$$\frac{I_p}{\nu^{1/2}} = 2,69 \times 10^5 AD^{\frac{1}{2}} z^{\frac{3}{2}} C \quad (5)$$

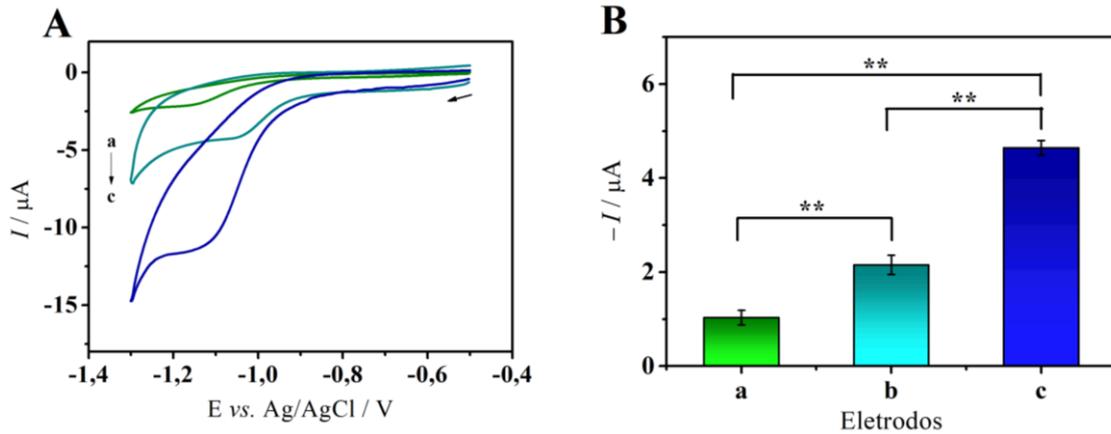
Onde,  $I_p$ , corresponde a corrente de pico obtida;  $A$  é a área eletroativa do eletrodo ( $\text{cm}^2$ );  $D$  é o coeficiente de difusão da espécie  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$  ( $6,2 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ );  $z$  é o número de elétrons da reação eletroquímica;  $\nu$ , a velocidade de varredura ( $\text{V s}^{-1}$ ) e  $C$ , a concentração de  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$  ( $5,0 \mu\text{mol cm}^{-3}$ ).

Uma vez que os valores de  $D$ ,  $z$  e  $C$  mantêm-se constantes, o acréscimo nas inclinações pode ser atribuído ao aumento do valor de  $A$ . Isso representa uma maior disponibilidade de sítios ativos para reações eletroquímicas na superfície do eletrodo modificado com as nanoplaquetas e o MXene, o que pode contribuir para uma resposta mais sensível e eficiente do sensor eletroquímico.

### 5.3 COMPORTAMENTO ELETROQUÍMICO DO TIAMETOXAM SOBRE A SUPERFÍCIE DOS ELETRODOS

O comportamento eletroquímico do composto TMX sobre os diferentes eletrodos foi investigado por voltametria cíclica. Os voltamogramas cíclicos para TMX  $100,0 \mu\text{mol L}^{-1}$  em solução tampão B-R  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  (pH 7,0) sobre cada um dos eletrodos foram obtidos aplicando uma variação de potencial de  $-0,5$  a  $-1,4 \text{ V}$ , seguido da varredura reversa de  $-1,4$  a  $-0,5 \text{ V}$ , com  $\nu = 20 \text{ mV s}^{-1}$ , conforme apresenta a Figura 20A. Os voltamogramas cíclicos para TMX em todos os eletrodos testados apresentaram um único pico de redução na faixa entre  $-1,15$  e  $-1,19 \text{ V vs. Ag/AgCl}$ . Isto indicou que a reação de redução foi um processo eletroquímico irreversível, comportamento este que está de acordo com demais trabalhos reportados na literatura [53,62].

**Figura 20.** (A) Voltamogramas cíclicos obtidos para diferentes eletrodos em solução tampão B-R  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  (pH 7,0) contendo TMX  $100,0 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$ : (a) GCE, (b)  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x/\text{GCE}$ , (c)  $x\text{GnP-Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x/\text{GCE}$ ,  $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$ . (B) Respostas de corrente utilizando os diferentes eletrodos: (a) GCE, (b)  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x/\text{GCE}$ , (c)  $x\text{GnP-Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x/\text{GCE}$  ( $n = 3$ ). Análise de variância um fator (*one-way* ANOVA) com teste de Tukey ( $n = 3$  e  $**p < 0,01$ )



Fonte: O autor.

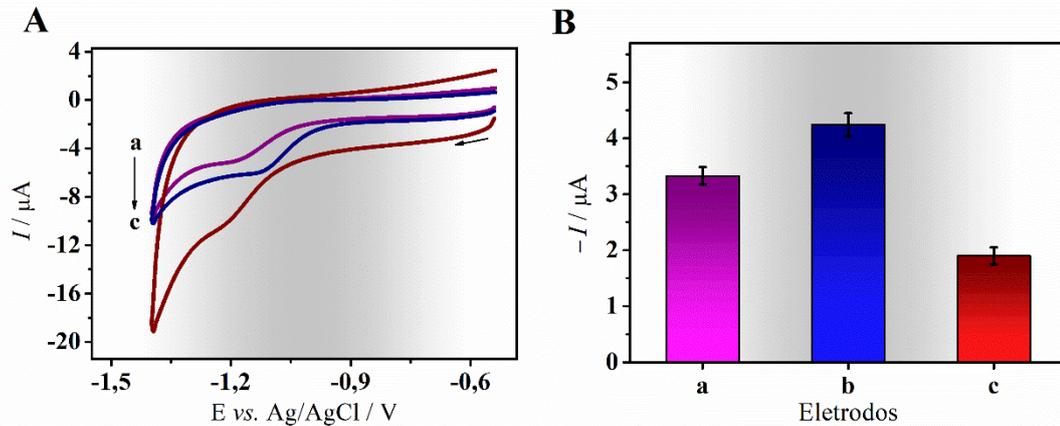
O filme de  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  formado na superfície do GCE (curva b) proporcionou uma maior intensidade de corrente, devido à sua natureza condutora, em comparação com o GCE (curva a). Com as modificações com  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  e  $x\text{GnP}$  (curva c), o aumento das respostas de corrente foi atribuído a uma melhoria na transferência de elétrons resultante do caráter condutivo e da alta área superficial dos materiais [108,156]. Além disso, o material  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  atuou como agente dispersante para as  $x\text{GnPs}$ , fornecendo uma dispersão satisfatória para o material carbonáceo, evidenciado pela análise de SEM (Figura 12).

A significância estatística foi determinada por análise de variância um fator (ANOVA) com teste de Tukey adotando valores de  $p \leq 0,01$  como estatisticamente significativos (Figura 20B). Verificou-se que, para um nível de confiança de 99%, as médias obtidas para os demais eletrodos foram significativamente diferentes, o que mostrou que tais etapas de modificação contribuíram para o aumento da resposta de corrente do TMX.

#### 5.4 OTIMIZAÇÃO DA PROPORÇÃO DE $x\text{GnP}$ COMO MODIFICADOR

A dispersão usada para modificação da superfície do GCE foi preparada adicionando-se  $x\text{GnP}$  ao  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ , sendo a quantidade de nanoplaqueta otimizada com o objetivo de melhorar o desempenho analítico do eletrodo proposto. A quantidade de  $x\text{GnP}$  na composição da dispersão foi avaliada para diferentes proporções: 0,75, 1,00 e 1,25 mg / 500  $\mu\text{L}$   $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  (Figura 21).

**Figura 21.** Estudo da quantidade de xGnP utilizada no preparo da dispersão xGnP-Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>T<sub>x</sub>. (A) Voltamogramas cíclicos obtidos com TMX 100 μmol L<sup>-1</sup> em solução tampão fosfato (0,1 mol L<sup>-1</sup>, pH 7,0) sobre GCE e eletrodos modificados com dispersões contendo xGnP nas seguintes proporções: (a) 0,75, (b) 1,00, (c) 1,25 mg/500 μL Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>T<sub>x</sub>. (B) Respostas de corrente obtidas nas seguintes proporções: (a) 0,75, (b) 1,00, (c) 1,25 mg/500 μL Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>T<sub>x</sub> (n = 2).



Fonte: O autor.

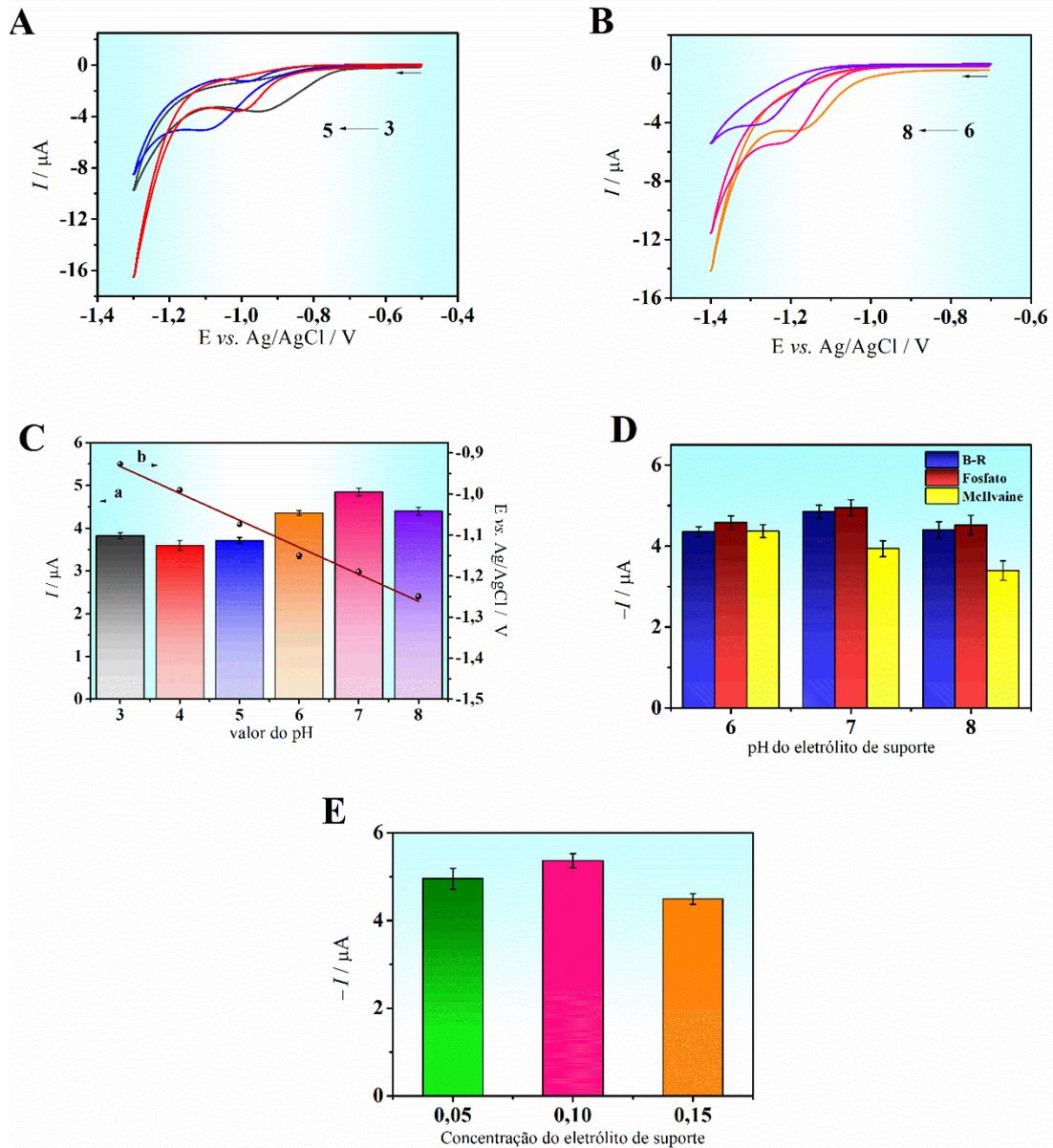
Pode-se observar que o sinal de corrente diminuiu para a proporção 1,25 mg xGnP /500 μL Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>T<sub>x</sub>, que resultou no alargamento significativo do perfil voltamétrico com perda de resposta analítica (Figura 21A). Como comparativo, também foram avaliadas proporções maiores de xGnP (dados não mostrados), porém a dispersão resultante não foi homogênea e sofreu lixiviação em solução. Sendo assim, a proporção 1,0 mg xGnP /500 μL Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>T<sub>x</sub> foi selecionada para os estudos posteriores, dada a maior resposta analítica (Figura 21B).

O fenômeno observado no estudo pode ser explicado levando em consideração que o excesso de material carbonáceo pode impedir que o analito chegue na superfície do eletrodo. Isso pode resultar em uma diminuição na taxa de reação e, conseqüentemente, em uma perda de resposta analítica [157,158]. Assim, quando a quantidade de xGnP é otimizada, pode-se obter uma cobertura uniforme e homogênea, o que favorece a eficiência das reações eletroquímicas e a transferência de carga na interface eletrodo-solução.

## 5.5 ESTUDO DO VALOR DE pH E DA NATUREZA DO ELETRÓLITO DE SUPORTE

Para avaliar o efeito do valor de pH e propor um esquema de reação que ocorre na superfície do xGnP-Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>T<sub>x</sub>/GCE, realizou-se um estudo utilizando voltametria cíclica, com solução tampão B-R 0,1 mol L<sup>-1</sup>, em uma faixa de valores de pH entre 2,0 e 8,0. As Figura 22A e 22B mostram os voltamogramas obtidos quando se variou o pH do eletrólito em velocidade de varredura de  $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$ .

**Figura 22.** Voltamogramas cíclicos para TMX  $100 \mu\text{mol L}^{-1}$  empregando o sensor xGnP-Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>T<sub>x</sub>/GCE em solução tampão B-R  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  em diferentes valores de pH (A) pH 3,0 a 5,0 e (B) pH 6,0 a 8,0;  $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$ . (C) Variação da corrente (eixo a) e relação linear do potencial (eixo b) em função do pH do eletrólito de suporte. Respostas de corrente catódica de TMX  $100 \mu\text{mol L}^{-1}$  em função (D) do pH e da natureza do eletrólito de suporte ( $n = 2$ ) e (E) em função da concentração solução tampão fosfato, como eletrólito de suporte ( $n = 2$ ).

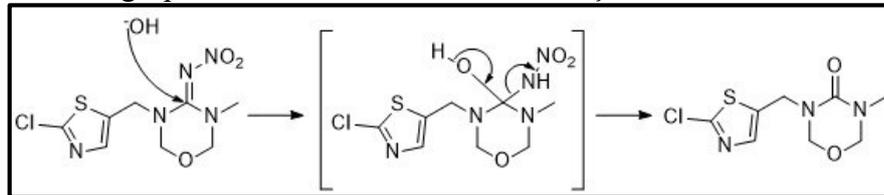


Fonte: O autor.

Observou-se um deslocamento do potencial de pico de redução para regiões mais negativas de potencial à medida em que houve o aumento do valor de pH do meio. Verificou-se também a obtenção de uma resposta analítica mais acentuada em pH 7,0 (Figura 22C). Estudos com valores de pH do meio acima de 8,0 não foram estudados devido à saída do grupo

nitro da estrutura do analito em condições alcalinas, impossibilitando a redução eletroquímica (Figura 23).

**Figura 23.** Saída do grupo nitro do tiametoxam em condições alcalinas.



Fonte: Adaptado de Karmakar et al. [159].

No gráfico de  $E_{pr}$  vs. pH (Figura 22C) observou-se uma relação linear ( $E_{pr} (V) = -0,0656 \text{ pH} - 0,735$ ;  $r = 0,995$ ) com coeficiente angular de  $-65,6 \text{ mV pH}^{-1}$ , valor próximo do característico de processos que envolvem o mesmo número de mols de prótons e elétrons ( $-59,2 \text{ mV pH}^{-1}$ ) [160]. Desta maneira, este resultado indicou que um processo com o mesmo número de mols de prótons e elétrons ocorreu na reação de redução do TMX sobre o xGnP-Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>T<sub>x</sub>/GCE.

O uso de eletrólito de suporte visa suprimir a migração de espécies eletroativas para o eletrodo por meio de atrações eletrostáticas e, assim, alcançar correntes controladas predominantemente por difusão. Quando o eletrólito de suporte é alterado, os íons presentes na solução podem interagir com o composto de interesse de diferentes maneiras. Essas interações podem influenciar na taxa de reação eletroquímica, afetando assim a corrente medida [161].

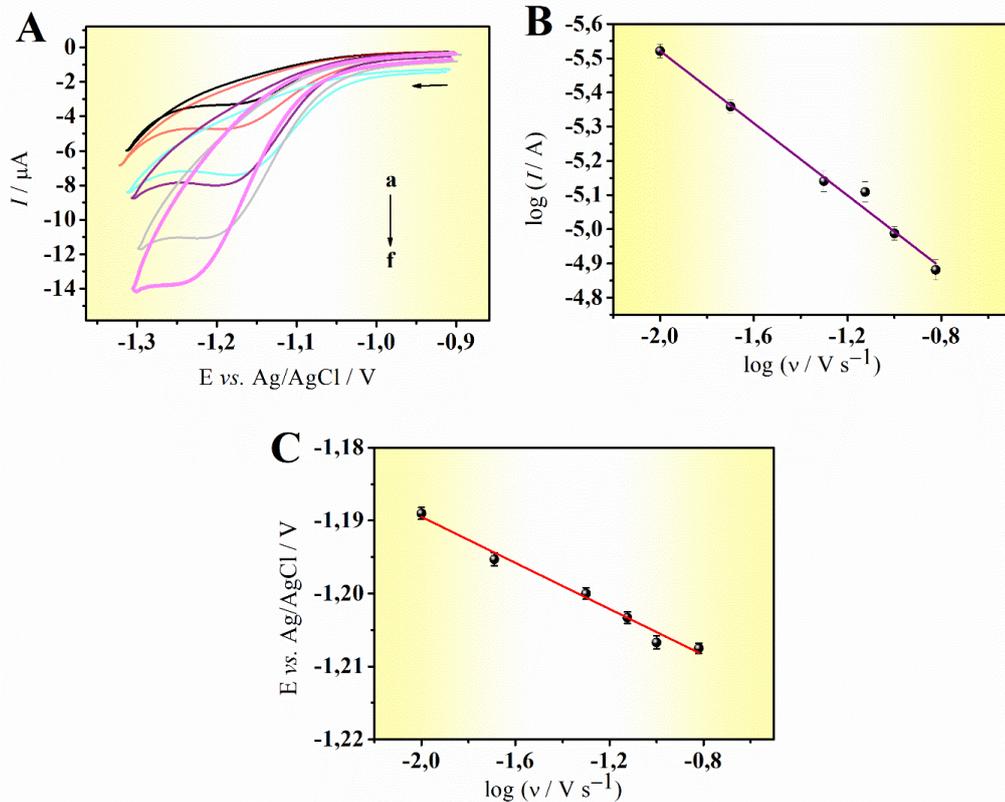
Assim, diferentes soluções tampão foram testadas como eletrólitos de suporte nos valores de pH 6,0; 7,0 e 8,0, conforme apresenta a Figura 22D. A escolha de cada eletrólito foi baseada na faixa tamponante de cada uma das soluções tampão. Foram testadas as seguintes soluções tampão: fosfato de sódio; McIlvaine e B-R na concentração de  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ . As maiores intensidades de corrente foram obtidas ao se usar a solução tampão fosfato em pH 7,0; por este motivo esta solução foi selecionada para as análises posteriores, buscando uma maior sensibilidade para o método.

Após a seleção da solução tampão fosfato pH 7,0 como eletrólito de suporte, variou-se a concentração do eletrólito de  $0,05$  a  $0,15 \text{ mol L}^{-1}$ . Houve pouca variação nas intensidades de corrente para o TMX, sendo os maiores valores ainda obtidos ao se optar pela concentração de  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  (Figura 22D). Com isto, manteve-se a concentração de  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  para as análises seguintes.

## 5.6 ESTUDO DA VELOCIDADE DE VARREDURA

O comportamento eletroquímico do TMX sobre a superfície do eletrodo xGnP-Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>T<sub>x</sub>/GCE foi estudado em diferentes velocidades de varredura. Os voltamogramas são apresentados na Figura 24A, onde pode ser visto que as intensidades de correntes de pico de redução aumentaram com a velocidade na faixa de 10 a 200 mV s<sup>-1</sup>. A partir destes estudos, a representação gráfica (Figura 24B) do logaritmo da corrente de pico catódica ( $\log I_{pc}$ ) vs o logaritmo da velocidade de varredura de potencial ( $\log v$ ) apresentou comportamento linear para o analito, com a equação  $\log I_{pc} = 0,56 \log v - 4,46$  ( $r = 0,996$ ). De acordo com a literatura, um coeficiente angular de 0,5 indica que o processo redox é controlado pelo transporte de massa por difusão [162]. Assim, com o coeficiente obtido igual a 0,56 para TMX, concluiu-se que a etapa limitante da velocidade da reação de redução sobre a superfície do eletrodo foi predominantemente o processo de difusão.

**Figura 24.** (A) Voltamogramas cíclicos para TMX 100,0  $\mu\text{mol L}^{-1}$  em uma solução tampão fosfato 0,1 mol L<sup>-1</sup> (pH 7,0) utilizando xGnP-Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>T<sub>x</sub>/GCE em diferentes velocidades de varredura: (a) 20,0; (b) 50,0; (c) 75,0; (d) 100,0; (e) 150 e (f) 200 mV s<sup>-1</sup>. (B) Relação entre o logaritmo da corrente de pico catódica e o logaritmo da velocidade de variação de potencial ( $v$ ), ( $n=2$ ). (C) Relação entre o potencial de pico de redução ( $E_p$ ) e o logaritmo da velocidade de variação de potencial ( $v$ ), ( $n = 2$ ).



Fonte: O autor.

O estudo também demonstrou um deslocamento dos valores do potencial de pico ( $E_p$ ) para potenciais mais negativos com o aumento da velocidade de varredura, confirmando o processo irreversível de redução. De acordo com os critérios da voltametria cíclica, para reações totalmente irreversíveis e controladas por difusão, a relação entre  $E_p$  e  $\log v$  é expressa por [163]:

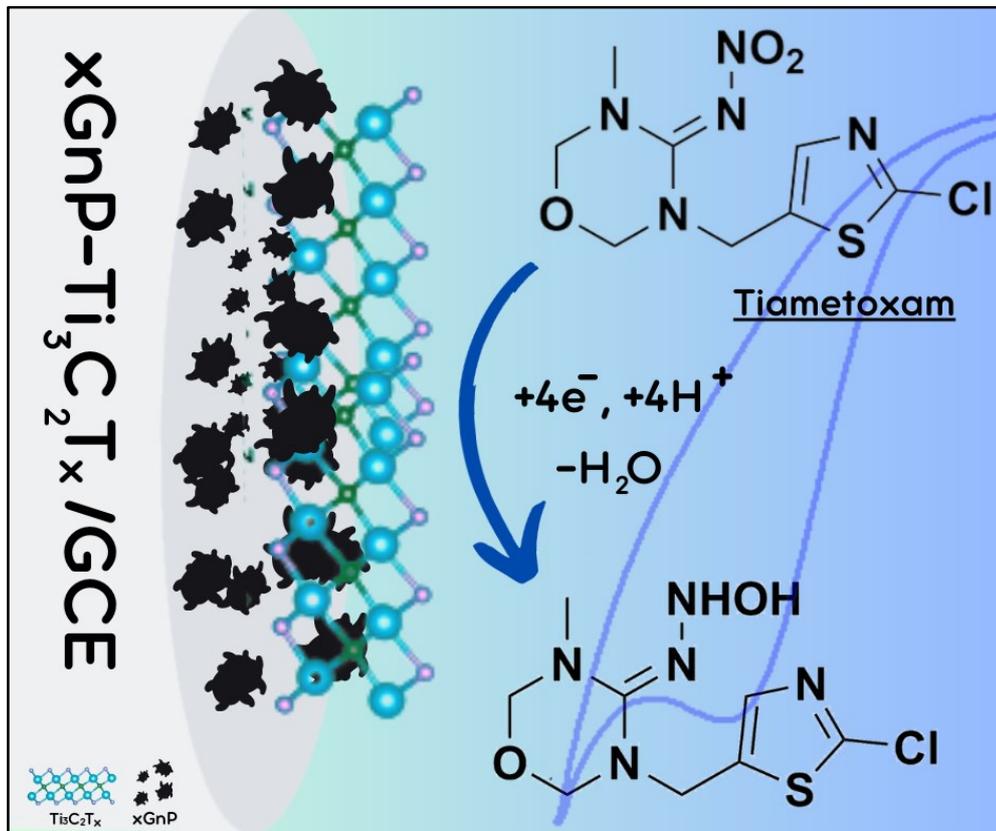
$$E_p = E^0 - \frac{RT}{\alpha z F} \left[ 0,78 - \ln \frac{k_0}{D^{1/2}} + \ln \left( \frac{\alpha z F}{RT} \right)^{1/2} \right] - \left( \frac{2,3RT}{2\alpha z F} \right) \log v \quad (3)$$

onde,  $E^0$  é o potencial padrão (V),  $R$  é a constante universal dos gases ( $\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$ ),  $T$  é a temperatura absoluta (K),  $F$  é a constante de Faraday ( $\text{C mol}^{-1}$ ),  $k^0$  é a constante de velocidade ( $\text{cm s}^{-1}$ ),  $D$  é o coeficiente de difusão ( $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$ ),  $v$  é a velocidade de varredura ( $\text{V s}^{-1}$ ),  $\alpha$  é o coeficiente de transferência de elétrons e  $z$  é o número de elétrons da reação eletroquímica.

A dependência entre os valores de  $E_p$  e  $\log v$  apresentou uma relação linear com inclinação de  $-0,0153 \text{ V}$  (Figura 24C). Portanto, determinou-se o valor  $\alpha z$  como 1,93. Levando em consideração o valor de  $\alpha = 0,5$  para sistemas irreversíveis, concluiu-se que o número de elétrons da reação eletroquímica aparente é igual à 3,86.

Nos resultados obtidos na Seção 5.5, observou-se que a reação de redução do TMX envolveu o mesmo número de mols de prótons e elétrons. Considerando que o número de elétrons foi aproximadamente 4, sugere-se que o mecanismo de redução do TMX na superfície do  $x\text{GnP-Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x/\text{GCE}$  envolveu a participação de 4 mols de prótons e 4 mol de elétrons por mol de TMX, como ilustrado na Figura 25. Essas propostas corroboram com outros trabalhos reportados na literatura [62].

**Figura 25.** Representação esquemática do processo de redução do TMX na superfície do xGnP-Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>T<sub>x</sub>/GCE.

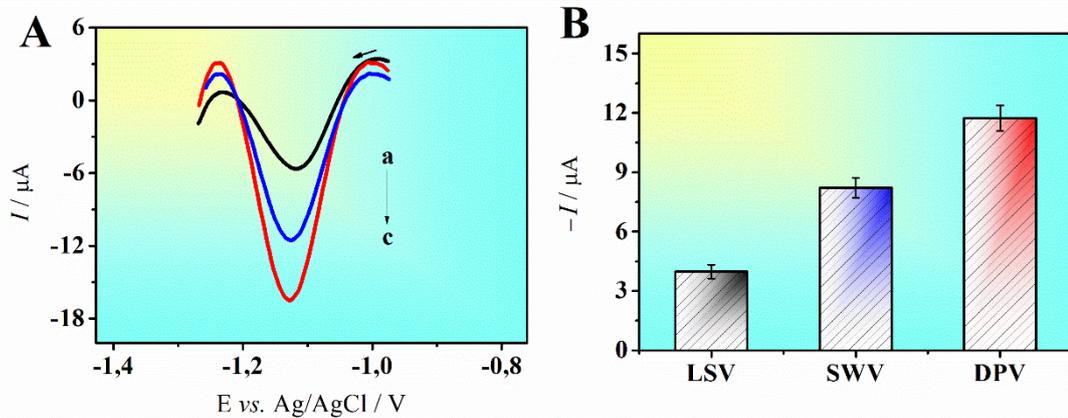


Fonte: O autor.

## 5.7 SELEÇÃO DA TÉCNICA VOLTAMÉTRICA E OTIMIZAÇÃO DOS PARÂMETROS EXPERIMENTAIS

Foram investigados três diferentes técnicas voltamétricas visando obter a melhor resposta analítica para a redução do TMX, em termos de corrente e resolução de pico. As técnicas de voltametria linear (LSV, do inglês *linear sweep voltammetry*), DPV e onda quadrada (SWV, do inglês *square wave voltammetry*) foram avaliadas, ajustando-se os parâmetros para garantir a mesma velocidade de varredura durante as medições. Na Figura 26, encontram-se os voltamogramas obtidos por cada uma das técnicas. Observou-se que a LSV apresenta menor sinal em relação às técnicas de pulso. A utilização da SWV resultou em um sinal analítico de maior intensidade, enquanto a DPV exibiu uma resposta ainda maior, em conformidade com a natureza irreversível da reação, conforme abordado na seção 5.3.

**Figura 26.** (A) Voltamogramas para xGnP-Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>T<sub>x</sub>/GCE, empregando TMX 40  $\mu\text{mol L}^{-1}$  em solução tampão fosfato 0,1 mol L<sup>-1</sup> (pH 7,0) para diferentes técnicas eletroanalíticas: (a) LSV, (b) SWV e (c) DPV;  $\nu = 50 \text{ mV s}^{-1}$  (B) Gráfico de barras das correntes de pico para as diferentes técnicas avaliadas ( $n = 2$ ).

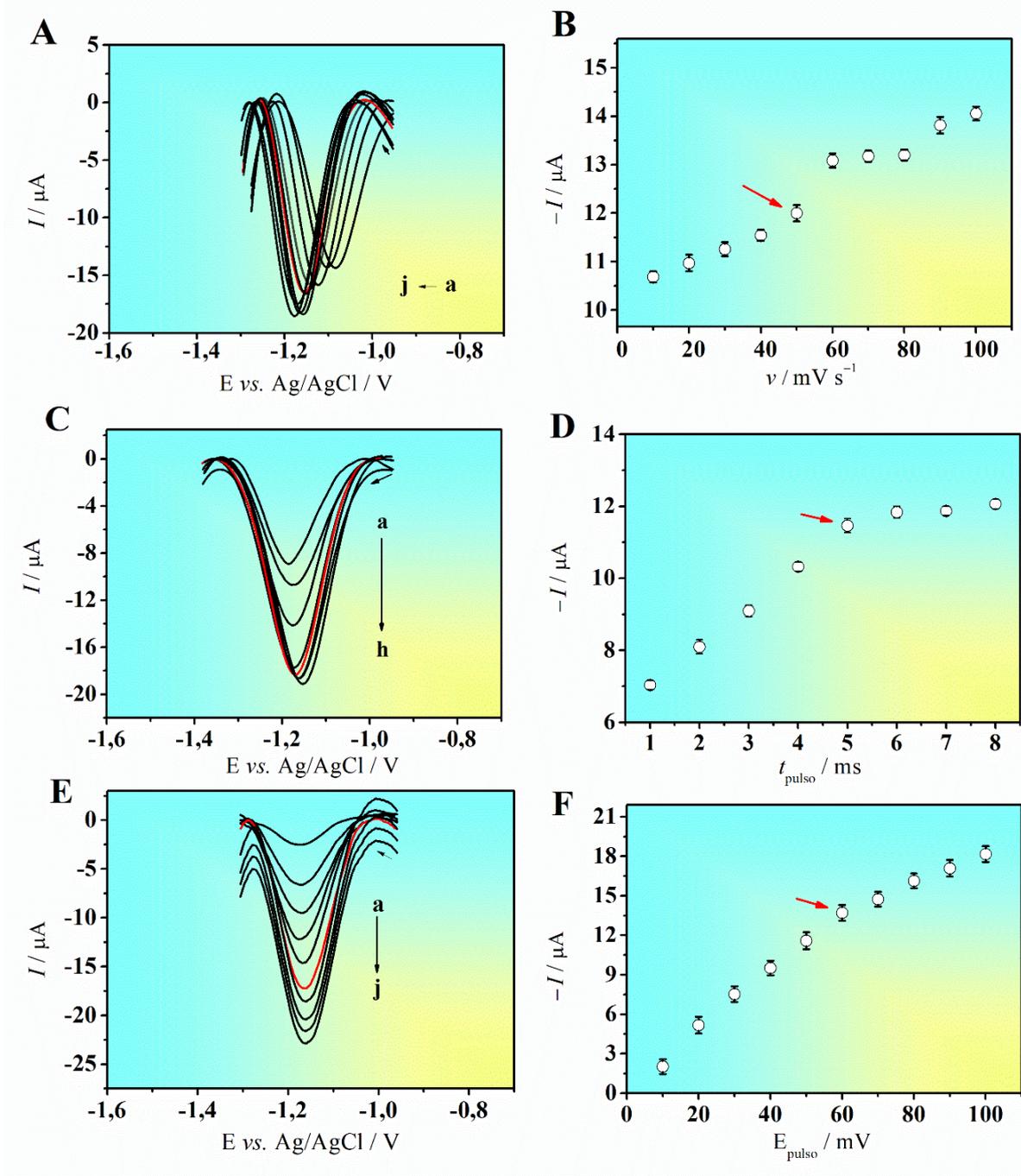


Fonte: O autor.

A técnica de DPV, assim como a SWV, é capaz de minimizar os efeitos da corrente capacitiva ao registrar a corrente em dois momentos distintos durante a aplicação do pulso. Isso resulta em uma maior sensibilidade em comparação com outras técnicas voltamétricas, como a LSV. No entanto, a DPV apresenta uma vantagem adicional em relação à SWV quando operada em velocidades mais baixas, o que permite acompanhar de forma mais precisa reações de cinética lenta [162].

Portanto, a técnica voltamétrica escolhida para os estudos posteriores de determinação do TMX foi a DPV. Os parâmetros foram cuidadosamente otimizados visando encontrar um equilíbrio entre a intensidade da corrente resultante e a resolução dos picos. Os parâmetros experimentais da DPV foram variados nos seguintes intervalos: tempo de pulso ( $t_{\text{pulso}}$ : 1 – 8 ms), amplitude de pulso ( $E_{\text{pulso}}$ : 10 – 100 mV) e velocidade de varredura ( $\nu$ : 10 - 100  $\text{mV s}^{-1}$ ). A Figura 27 exibe os voltamogramas e as curvas de corrente de pico correspondentes, que refletem as variações nos parâmetros experimentais da técnica.

**Figura 27.** Voltamogramas de pulso diferencial para TMX  $40,0 \mu\text{mol L}^{-1}$  em solução tampão fosfato  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  (pH 7,0) com a variação da (A) velocidade de varredura: (a) 10; (b) 20; (c) 30; (d) 40; (e) 50; (f) 60; (g) 70; (h) 80; (i) 90 e (j)  $100 \text{ mV s}^{-1}$ , (B) tempo de pulso: (a) 1,0; (b) 2,0; (c) 3,0; (d) 4,0; (e) 5,0; (f) 6,0; (g) 7,0 e (h) 8,0 ms e (C) amplitude de pulso: (a) 10; (b) 20; (c) 30; (d) 40; (e) 50; (f) 60; (g) 70; (h) 80; (i) 90 e (j) 100 mV. Dependência da corrente de pico em relação à variação da velocidade de varredura (B), variação do tempo de pulso (D) e variação da amplitude (F).



Fonte: O autor.

A velocidade de varredura é um fator crítico que influencia a intensidade dos picos voltamétricos. Portanto, realizou-se uma variação na velocidade de varredura (Figura 27A),

mantendo os demais parâmetros fixos ( $E_{\text{pulso}} = 50,0 \text{ mV}$  e  $t_{\text{pulso}} = 5,0 \text{ ms}$ ). Como verificado na Figura 27B, a corrente máxima foi obtida em  $v = 100 \text{ mV s}^{-1}$ . Apesar disso, o comportamento linear entre a corrente e a velocidade foi mantida até  $50 \text{ mV s}^{-1}$ , sendo este o valor fixado para as análises subsequentes. Observou-se um deslocamento do  $E_p$  para potenciais mais negativos com o aumento da velocidade de varredura, confirmando o processo irreversível de redução, conforme mencionado na seção 5.6.

As intensidades das correntes de pico também são influenciadas pelo tempo de aplicação do pulso, o qual possui uma relação inversamente proporcional à velocidade de varredura. Uma alta velocidade de varredura não permite um tempo de pulso longo. Portanto, foi realizado um estudo variando o tempo de pulso (Figura 27C), mantendo os demais parâmetros fixos ( $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$  e  $E_{\text{pulso}} = 50,0 \text{ mV}$ ). Com base nos resultados obtidos, o tempo de pulso de  $5,0 \text{ ms}$  foi selecionado para as análises posteriores, pois apresentou um sinal mais definido.

O aumento da amplitude resulta em um aumento das intensidades das correntes de pico. No entanto, é importante mencionar que também pode levar a um alargamento dos picos observados, impactando na seletividade [164]. Então, variou-se a amplitude de pulso (Figura 27E), mantendo os demais parâmetros fixos ( $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$  e  $t_{\text{pulso}} = 5,0 \text{ ms}$ ). Selecionou-se a amplitude de pulso de  $60,0 \text{ mV}$  (Figura 27F), devido a maior intensidade de corrente, mas também, um bom perfil voltamétrico.

A Tabela 4 apresenta os parâmetros de pulso diferencial estudados e os valores selecionados para a determinação de TMX em estudos posteriores.

**Tabela 4.** Parâmetros experimentais otimizados da técnica voltamétrica de pulso diferencial utilizados para a determinação do TMX.

Parâmetros da técnica	Faixa de aplicação	Valor experimental otimizado
Velocidade de varredura	10-100 $\text{mV s}^{-1}$	50 $\text{mV s}^{-1}$
Tempo de pulso	1-8 ms	5 ms
Amplitude	10-100 mV	60 mV

Fonte: O autor.

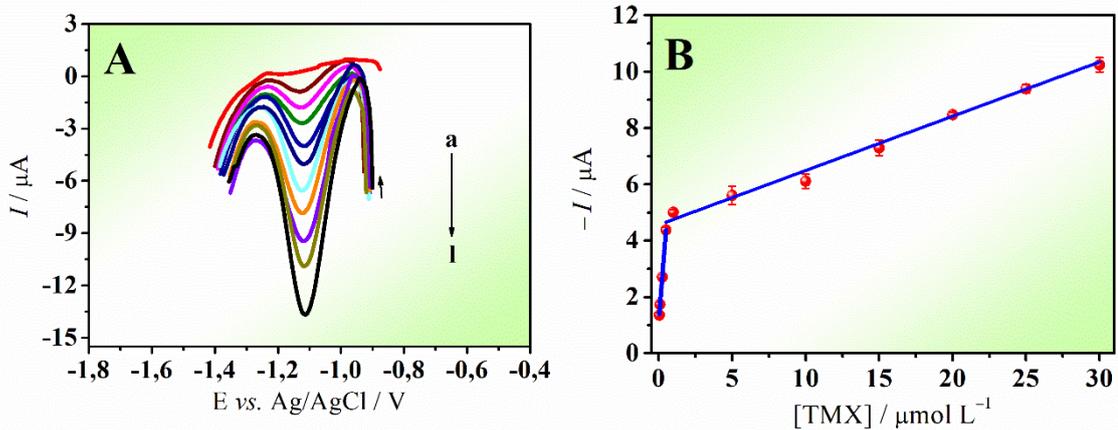
## 5.8 CURVA DE CALIBRAÇÃO

Sob condições otimizadas, a curva de calibração para o TMX foi obtida por meio da técnica de DPV em uma faixa de concentração de  $0,048$  a  $30,0 \mu\text{mol L}^{-1}$  utilizando o xGnP-Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>T<sub>x</sub>/GCE (Figura 28A). Observou-se um aumento gradual na corrente de pico conforme a concentração de BPA aumentava. As equações da regressão linear obtida (Figura 28B) podem

ser expressas da seguinte forma:  $I = 6,57 (\pm 0,17) [\text{TMX}] + 1,08 (\pm 0,04)$  ( $r = 0,999$ ) e  $I = 0,193 (\pm 0,009) [\text{TMX}] - 4,56 (\pm 0,11)$  ( $r = 0,994$ ), em que  $I$  é a corrente resultante em  $\mu\text{A}$  e  $[\text{TMX}]$  é a concentração de TMX em  $\mu\text{mol L}^{-1}$ .

O limite de detecção (LOD, do inglês *limit of detection*) e o limite de quantificação (LOQ, do inglês *limit of quantification*) foram calculados de acordo com as seguintes equações:  $\text{LOD} = 3 \times S_b/\text{inclinação}$  e  $\text{LOQ} = 10 \times S_b/\text{inclinação}$ , em que  $S_b$  é o desvio padrão do coeficiente linear e a inclinação é a inclinação do gráfico de calibração [165]. Os valores de LOD e LOQ obtidos para o TMX foram de 20,3 e 67,6  $\text{nmol L}^{-1}$ , respectivamente.

**Figura 28.** (A) Voltamogramas de pulso diferencial para diferentes concentrações de TMX em solução tampão fosfato 0,1  $\text{mol L}^{-1}$  (pH 7,0) empregando xGnP-Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>T<sub>x</sub>/GCE: (a) branco; (b) 0,048; (c) 0,090; (d) 0,25; (e) 0,5; (f) 1,0; (g) 5,0; (h) 10,0; (i) 15,0; (j) 20,0; (k) 25 e (l) 30  $\mu\text{mol L}^{-1}$ . (B) Gráfico de calibração para TMX ( $n = 3$ ).



Fonte: O autor.

Para fins de comparação, a Tabela 5 lista artigos recentemente publicados que relatam o desempenho analítico de sensores eletroquímicos para análise de TMX. Conforme observado, o LOD alcançado pelo eletrodo modificado apresentado neste trabalho é um dos valores mais baixos obtidos por sensores eletroquímicos baseados em nanomateriais.

**Tabela 5.** Comparação do desempenho analítico do xGnP-Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>T<sub>x</sub>/GCE com outros eletrodos modificados na determinação de TMX.

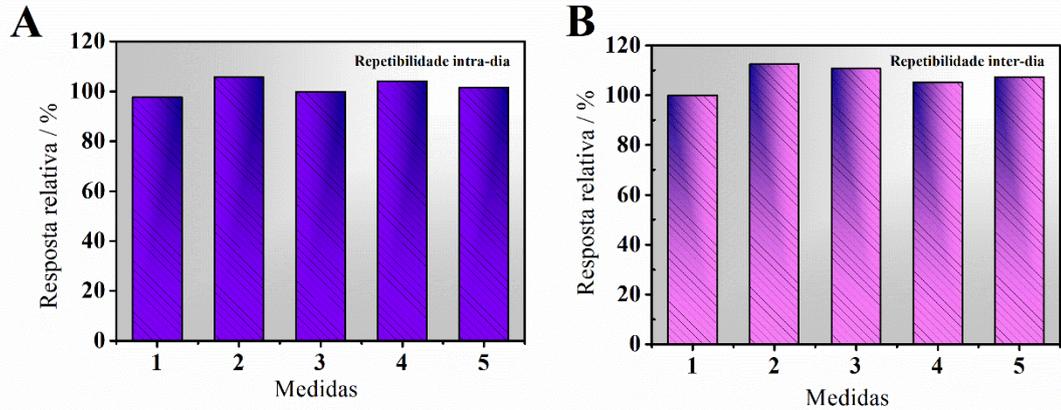
Eletrodo	Técnica	pH	LOD/ nmol L <sup>-1</sup>	Referência
GCE/CB <sup>a</sup> /SiTiSb <sup>b</sup>	DPV	Solução tampão B-R (pH 7,0)	12,0	[166]
CHI <sup>c</sup> -AgNPs <sup>d</sup> /CPE	SWV	Solução tampão B-R (pH 10,1)	932	[167]
β-CD <sup>e</sup> -rGO <sup>f</sup> /GCE	LSV	Solução tampão fosfato salino (pH 7,2)	270	[168]
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> @g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> @MSB <sup>g</sup> /GCE	LSV	Solução tampão fosfato (pH 7,0)	137	[169]
Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> <sup>h</sup> /SPCE	DPV	Solução tampão fosfato (pH 7,0)	4,9	[62]
N/Cu-HPC <sup>i</sup> /GCE	DPV	Solução tampão fosfato salino (pH 7,2)	62,0	[170]
xGnP-Ti <sub>3</sub> C <sub>2</sub> T <sub>x</sub> /GCE	DPV	Solução tampão fosfato (pH 7,0)	20,3	Neste trabalho

<sup>a</sup>CB: Negro de fumo; <sup>b</sup>SiTiSb: mistura de óxidos (SiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>/Sb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>); <sup>c</sup>CHI: quitosana; <sup>d</sup>AgNPs: nanopartículas de prata; <sup>e</sup>β-CD: β-ciclodextrina; <sup>f</sup>rGO: óxido de grafeno reduzido; <sup>g</sup>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>@g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>@MSB: compósito de óxido de ferro, nitreto de carbono grafítico e base de Schiff modificada com melamina; <sup>h</sup>Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>: nanopartículas de óxido de cobalto e nitreto de carbono grafítico; <sup>i</sup>N/Cu-HPC: compósito baseado em MOF de cobre dopado com carbono e nitrogênio.

## 5.9 REPETIBILIDADE, ESTABILIDADE E ESTUDO DOS INTERFERENTES

A fim de avaliar a repetibilidade das respostas de corrente obtidas com xGnP-Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>T<sub>x</sub>/GCE, foram realizados experimentos utilizando solução tampão fosfato 0,1 mol L<sup>-1</sup> (pH 7,0) contendo TMX 1,0 μmol L<sup>-1</sup>, seguindo as condições otimizadas. Os resultados obtidos demonstraram valores de desvio padrão relativo (RSD, do inglês *relative standard deviation*) de 3,3% para TMX, considerando um conjunto de cinco medições com novo filme a cada medida, indicando uma boa repetibilidade intra-dia (Figura 29A). Em relação à repetibilidade inter-dia, os valores de RSD obtidos de 4,2% para uma análise de TMX, baseados em cinco dias consecutivos de medição (Figura 29B).

**Figura 29.** Medidas obtidas por DPV para TMX  $1,0 \mu\text{mol L}^{-1}$  empregando o sensor  $\text{xGnP-Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x/\text{GCE}$  no estudo de repetibilidade (A) intra-dia e (B) inter-dia.



Fonte: O autor.

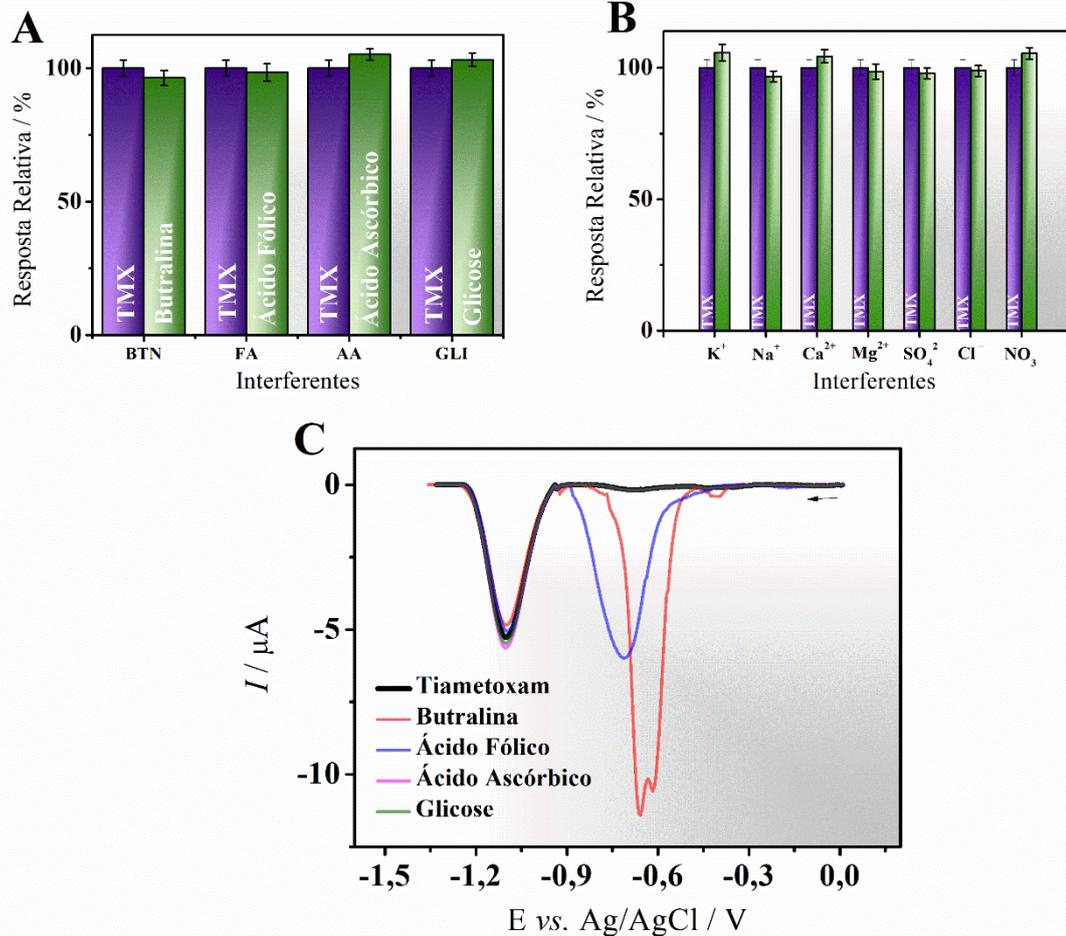
A CV pode ser utilizada para monitorar a estabilidade do filme  $\text{xGnP/Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  ao longo do tempo. Ao repetir ciclos de varredura de potencial, é possível verificar se as respostas eletroquímicas do eletrodo permanecem consistentes. Desta maneira, a estabilidade do filme foi avaliada por meio da análise da corrente registrada no pico de redução do TMX durante o primeiro ciclo e após a realização de 20 ciclos contínuos de varredura entre  $-0,9$  e  $-1,4$  V em solução tampão fosfato (pH 7,0), sem a presença do padrão. A degradação percentual do filme foi calculada utilizando a seguinte equação [171]:

$$\%_{\text{degradação}} = \frac{I_p^{20}}{I_p^1} \quad (6)$$

onde  $I_p^1$  e  $I_p^{20}$  representam as correntes registradas no potencial de redução do TMX durante primeiro e vigésimo ciclo, respectivamente. Os resultados obtidos demonstraram que a degradação foi de 7,2%, uma porcentagem relativamente baixa, o que indica alta estabilidade do filme ao longo do tempo.

O estudo de potenciais compostos interferentes foi realizado, sob condições otimizadas, na presença de concentrações 50 vezes maiores de alguns íons como  $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ , e  $\text{Cl}^-$  e algumas moléculas orgânicas como glicose, ácido ascórbico, ácido fólico, butralina utilizando solução tampão fosfato  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  (pH 7,0) contendo TMX  $1,0 \mu\text{mol L}^{-1}$ . Os resultados indicam que o eletrodo proposto possui alta seletividade, com variações abaixo de 4,5% (Figura 30).

**Figura 30.** (A) Estudos de interferentes para TMX  $1,0 \mu\text{mol L}^{-1}$  na presença de glicose, ácido ascórbico, ácido fólico e butralina  $50,0 \mu\text{mol L}^{-1}$ . (B) Estudos de interferentes para TMX  $1,0 \mu\text{mol L}^{-1}$  na presença de  $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ , e  $\text{Cl}^-$   $50,0 \mu\text{mol L}^{-1}$ . (C) Voltamogramas de pulso diferencial para TMX  $1,0 \mu\text{mol L}^{-1}$  na presença de glicose, ácido ascórbico, ácido fólico e butralina  $50,0 \mu\text{mol L}^{-1}$  em solução tampão fosfato  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  (pH 7,0) empregando  $\text{xGnP-Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x/\text{GCE}$ .

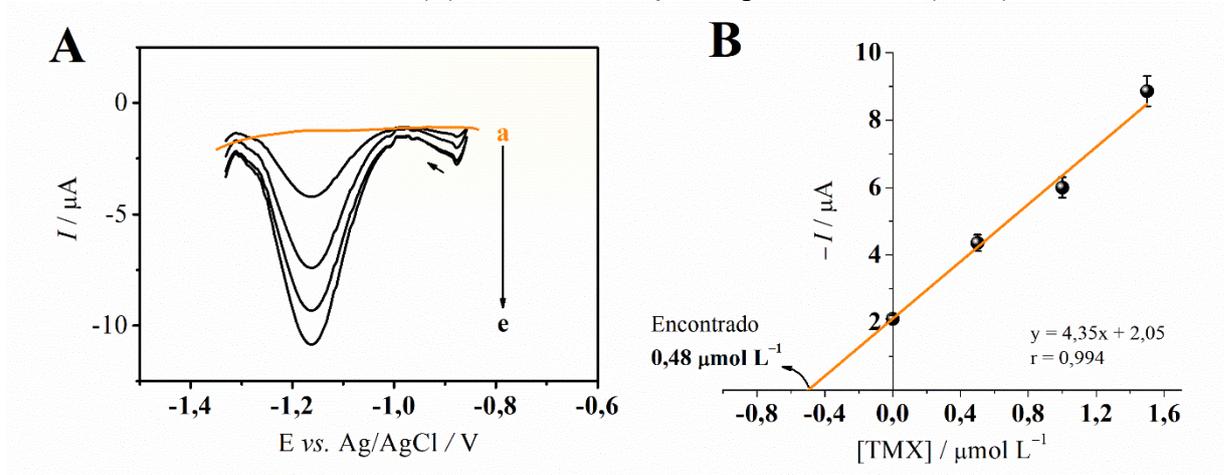


Fonte: O autor.

## 5.10 DETERMINAÇÃO DE TMX EM AMOSTRAS DE PRODUTOS APÍCOLAS

Para validar o procedimento proposto, foram analisadas amostras de mel e favo de mel. O método de adição padrão foi utilizado, onde diferentes concentrações de TMX foram adicionadas às amostras em três níveis de concentração. As correntes de pico de redução foram medidas utilizando as condições voltamétricas de pulso diferencial otimizadas (Figura 31). Os dados foram obtidos em triplicata para ambas as amostras utilizando o eletrodo proposto.

**Figura 31.** (A) Voltamogramas de pulso diferencial para (a) amostra de mel n° 1; (b) 1,00 mL de amostra de mel fortificada com TMX  $0,50 \mu\text{mol L}^{-1}$  e (c-e) adições sucessivas de  $50,0 \mu\text{L}$  de solução padrão de TMX  $0,1 \text{ mmol L}^{-1}$  em solução tampão fosfato  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  (pH 7,0) utilizando xGnP-Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>T<sub>x</sub>/GCE. (B) Gráfico de adição de padrão média (n = 3).



Fonte: O autor.

Em nenhuma amostra foi detectada presença de resíduos de TMX. Para avaliar a exatidão das medidas, realizou-se o teste de adição e recuperação. Os resultados dos testes de recuperação demonstraram percentuais de recuperação variando de 90% a 105% (Tabela 6), que indicaram exatidão satisfatória para os dados fornecidos pelo sensor eletroquímico proposto.

**Tabela 6.** Determinação de tiametoxam em amostras de mel utilizando o eletrodo xGnP-Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>T<sub>x</sub>/GCE.

Amostras	Determinado $\mu\text{mol L}^{-1}$	Adicionado $\mu\text{mol L}^{-1}$	Encontrado <sup>a</sup> $\mu\text{mol L}^{-1}$	Recuperado <sup>b</sup> %
Mel n°1	<LOD	0,50	$0,48 \pm 0,02$	94,0
		5,00	$5,20 \pm 0,12$	104,0
		15,0	$15,1 \pm 0,18$	100,6
Mel n°2	<LOD	0,50	$0,52 \pm 0,03$	104,0
		5,00	$5,24 \pm 0,12$	104,8
		15,0	$15,3 \pm 0,09$	102,0
Favo de mel	<LOD	0,50	$0,46 \pm 0,14$	92,0
		5,00	$4,53 \pm 0,13$	90,6
		15,0	$14,6 \pm 0,10$	97,3

<sup>a</sup>Média de três medidas sob as mesmas condições experimentais.

<sup>b</sup>Recuperação = [(concentração encontrada - concentração determinada)/concentração adicionada] × 100.

## 6 CONCLUSÃO

Um sensor eletroquímico nanoestruturado à base de carbeto de titânio bidimensional e nanoplaquetas de grafite esfoliado foi desenvolvido para a determinação do inseticida tiametoxam. O compósito formado apresentou características excepcionais, como a alta área superficial e condutividade elétrica apropriada, que favoreceram um aumento significativo nas respostas de corrente para a redução eletroquímica do tiametoxam.

O titânio de carbeto bidimensional se mostrou promissor, devido a seus grupos hidrofílicos, que possibilitaram a dispersão das nanoplaquetas de grafite esfoliado e a formação de filme sobre a superfície do eletrodo. Além disso, o baixo custo e a alta área superficial das nanoplaquetas de grafite esfoliado foram características atrativas para seu uso no sensor eletroquímico.

O sensor desenvolvido também ofereceu análise rápida, precisa e exata que, aliados à boa sensibilidade, tornaram este método uma excelente alternativa para a determinação de tiametoxam em amostras de mel e favo de mel. Além disso, a redução eletroquímica do grupo nitro presente no tiametoxam ocorre em potenciais mais negativos, tornando o sensor altamente seletivo na presença de possíveis interferentes presentes nos produtos apícolas.

## REFERÊNCIAS

- [1] J. Hedlund, S.B. Longo, R. York, *Agriculture , Pesticide Use , and Economic Development : A Global Examination ( 1990 – 2014 )*, *Rural Sociol.* 85 (2020) 519–544.
- [2] C. Stuligross, G.G. Melone, L. Wang, N.M. Williams, Sublethal behavioral impacts of resource limitation and insecticide exposure reinforce negative fitness outcomes for a solitary bee, *Sci. Total Environ.* 867 (2023) 161392.
- [3] G. Tamburini, M.H. Pereira-Peixoto, J. Borth, S. Lotz, D. Wintermantel, M.J. Allan, R. Dean, J.M. Schwarz, A. Knauer, M. Albrecht, A.M. Klein, Fungicide and insecticide exposure adversely impacts bumblebees and pollination services under semi-field conditions, *Environ. Int.* 157 (2021) 106813.
- [4] D. Obregon, G. Pederson, A. Taylor, K. Poveda, The pest control and pollinator protection dilemma: The case of thiamethoxam prophylactic applications in squash crops, *PLoS One.* 17 (2022) 1–18.
- [5] M. Ospina, L.Y. Wong, S.E. Baker, A.B. Serafim, P. Morales-Agudelo, A.M. Calafat, Exposure to neonicotinoid insecticides in the U.S. general population: Data from the 2015–2016 national health and nutrition examination survey, *Environ. Res.* 176 (2019) 108555.
- [6] M.L. Hladik, A.R. Main, D. Goulson, Environmental Risks and Challenges Associated with Neonicotinoid Insecticides, *Environ. Sci. Technol.* 52 (2018) 3329–3335.
- [7] C. Costas-Ferreira, L.R.F. Faro, Neurotoxic effects of neonicotinoids on mammals: What is there beyond the activation of nicotinic acetylcholine receptors?—A systematic review, *Int. J. Mol. Sci.* 22 (2021).
- [8] B. Buszewski, M. Bukowska, M. Ligor, I. Staneczko-Baranowska, A holistic study of neonicotinoids neuroactive insecticides—properties, applications, occurrence, and analysis, *Environ. Sci. Pollut. Res.* 26 (2019) 34723–34740.
- [9] C.R. de O. Jacob, O.Z. Zanardi, J.B. Malaquias, C.A. Souza Silva, P.T. Yamamoto, The impact of four widely used neonicotinoid insecticides on *Tetragonisca angustula* (Latreille) (Hymenoptera: Apidae), *Chemosphere.* 224 (2019) 65–70.
- [10] K. Terali, An evaluation of neonicotinoids' potential to inhibit human cholinesterases: Protein–ligand docking and interaction profiling studies, *J. Mol. Graph. Model.* 84 (2018) 54–63.
- [11] J. Hou, W. Xie, D. Hong, W. Zhang, F. Li, Y. Qian, C. Han, Simultaneous determination of ten neonicotinoid insecticides and two metabolites in honey and Royal-jelly by solid–phase extraction and liquid chromatography–tandem mass spectrometry, *Food Chem.* 270 (2019) 204–213.

- [12] B.R. Negi, H.K. Sharma, M. Thakur, H. Prashad, Lethal and sublethal effects of thiamethoxam, a neonicotinoid molecule, on colony performance of *A. mellifera*, *Environ. Sci. Pollut. Res.* 29 (2022) 10826–10837.
- [13] S. Tosi, G. Burgio, J.C. Nieh, A common neonicotinoid pesticide, thiamethoxam, impairs honey bee flight ability, *Sci. Rep.* 7 (2017) 1–8.
- [14] A.T. Alkassab, W.H. Kirchner, Assessment of acute sublethal effects of clothianidin on motor function of honeybee workers using video-tracking analysis, *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 147 (2018) 200–205.
- [15] L. Tison, S. Holtz, A. Adeoye, Ö. Kalkan, N.S. Irmisch, N. Lehmann, R. Menzel, Effects of sublethal doses of thiacloprid and its formulation Calypso® on the learning and memory performance of honey bees, *J. Exp. Biol.* 220 (2017) 3695–3705.
- [16] D. Wintermantel, J.F. Odoux, A. Decourtye, M. Henry, F. Allier, V. Bretagnolle, Neonicotinoid-induced mortality risk for bees foraging on oilseed rape nectar persists despite EU moratorium, *Sci. Total Environ.* 704 (2020) 135400.
- [17] V. Christen, Different effects of pesticides on transcripts of the endocrine regulation and energy metabolism in honeybee foragers from different colonies, *Sci. Rep.* 13 (2023) 1–11.
- [18] E.A.D. Mitchell, B. Mulhauser, M. Mulot, A. Mutabazi, G. Glauser, A. Aebi, A worldwide survey of neonicotinoids in honey, *Science* (80-). 358 (2017) 109–111.
- [19] Z. Li, Y. Zhang, Q. Zhao, Y. Cui, Y. He, J. Li, Q. Yang, Z. Lin, C. Wang, G. Liang, B. Jiao, Determination, distribution and potential health risk assessment of insecticides and acaricides in citrus fruits of China, *J. Food Compos. Anal.* 111 (2022) 104645.
- [20] C. Lu, C.H. Chang, C. Palmer, M. Zhao, Q. Zhang, Neonicotinoid Residues in Fruits and Vegetables: An Integrated Dietary Exposure Assessment Approach, *Environ. Sci. Technol.* 52 (2018) 3175–3184.
- [21] Z. Liu, W. Li, X. Zhu, R. Hua, X. Wu, J. Xue, Combination of polyurethane and polymethyl methacrylate thin films as a microextraction sorbent for rapid adsorption and sensitive determination of neonicotinoid insecticides in fruit juice and tea by ultra high performance liquid chromatography with tand, *J. Chromatogr. A.* 1659 (2021) 462646.
- [22] S.A. Wrobel, D. Bury, H. Hayen, H.M. Koch, T. Brüning, H.U. Käfferlein, Human metabolism and urinary excretion of seven neonicotinoids and neonicotinoid-like compounds after controlled oral dosages, *Arch. Toxicol.* 96 (2022) 121–134.
- [23] B. Laubscher, M. Diezi, R. Renella, E.A.D. Mitchell, A. Aebi, M. Mulot, G. Glauser, Multiple neonicotinoids in children’s cerebro-spinal fluid, plasma, and urine, *Environ. Heal. A Glob. Access Sci. Source.* 21 (2022) 1–9.

- [24] A. Mendy, S.M. Pinney, Exposure to neonicotinoids and serum testosterone in men, women, and children, *Environ. Toxicol.* 37 (2022) 1521–1528.
- [25] H. Zhang, R. Zhang, X. Zeng, X. Wang, D. Wang, H. Jia, W. Xu, Y. Gao, Exposure to neonicotinoid insecticides and their characteristic metabolites : Association with human liver cancer, *Environ. Res.* 208 (2022) 112703.
- [26] M. Şenyıldız, A. Kilinc, S. Ozden, Investigation of the genotoxic and cytotoxic effects of widely used neonicotinoid insecticides in HepG2 and SH-SY5Y cells, *Toxicol. Ind. Health.* 34 (2018) 375–383.
- [27] G. Di Prisco, M. Iannaccone, F. Ianniello, R. Ferrara, E. Caprio, F. Pennacchio, R. Capparelli, The neonicotinoid insecticide Clothianidin adversely affects immune signaling in a human cell line, *Sci. Rep.* 7 (2017) 1–8.
- [28] H. Abdourahime, M. Anastassiadou, A. Brancato, D. Brocca, L.C. Cabrera, C. De Lentdecker, L. Ferreira, L. Greco, S. Jarrah, D. Kardassi, R. Leuschner, A. Lostia, C. Lythgo, P. Medina, I. Miron, T. Molnar, S. Nave, R. Pedersen, M. Raczyk, H. Reich, S. Ruocco, A. Sacchi, M. Santos, A. Stanek, J. Sturma, J. Tarazona, A. Theobald, B. Vagenende, A. Verani, L. Villamar-Bouza, Review of the existing maximum residue levels for imidacloprid according to Article 12 of Regulation (EC) No 396/2005, *EFSA J.* 17 (2019) 1–108.
- [29] Statement on the short-term (acute) dietary risk assessment and evaluation of confirmatory data for certain maximum residue levels (MRLs) for thiacloprid, *EFSA J.* 21 (2023) 1–14.
- [30] E. Food, S. Authority, Reasoned opinion on the review of the existing maximum residue levels (MRLs) for clothianidin and thiamethoxam according to Article 12 of Regulation (EC) No 396/2005, *EFSA J.* 12 (2014) 1–120.
- [31] G. Bellisai, G. Bernasconi, A. Brancato, L.C. Cabrera, I. Castellan, L. Ferreira, G. Giner, L. Greco, S. Jarrah, R. Leuschner, J.O. Magrans, I. Miron, S. Nave, R. Pedersen, H. Reich, T. Robinson, S. Ruocco, M. Santos, A.P. Scarlato, A. Theobald, A. Verani, Modification of the existing maximum residue levels for acetamiprid in honey and various oilseed crops, *EFSA J.* 20 (2022) 1–40.
- [32] Commission Services, Technical guidelines for determining the magnitude of pesticide residues in honey and setting Maximum Residue Levels in honey, *Tech. Guidel.* (2020) 1–41.
- [33] IBAMA, Avaliação de risco ambiental do ingrediente ativo imidacloprida para insetos polinizadores, in: *Parec. Técnico 6220406, Inst. Bras. Recur. Nat. Renov.* - Ibama, 2019: pp. 1–298.
- [34] ANVISA, Programa de Análise de Resíduos de Agrotóxicos em Alimentos (PARA): relatório das amostras analisadas no período de 2017-2018, Programa Análise Resíduos Agrotóxicos Em Aliment. – PARA Plano Plurianual 2017-2020 – Ciclo 2017/2018. (2019) 1–136. <http://portal.anvisa.gov.br/programa-de-analise-de-registro-de-agrotoxicos-para>.

- [35] C.F. Silva, L.F. Menezes, A.C. Pereira, C.S. Nascimento, Molecularly Imprinted Polymer (MIP) for thiamethoxam: A theoretical and experimental study, *J. Mol. Struct.* 1231 (2021) 129980.
- [36] A.V.A. Machado, D.M. Potin, J.B. Torres, C.S.A. Silva Torres, Selective insecticides secure natural enemies action in cotton pest management, *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 184 (2019) 109669.
- [37] Y. Wang, X. Li, J. Shen, H. Lang, S. Dong, L. Zhang, H. Fang, Y. Yu, Uptake, translocation, and metabolism of thiamethoxam in soil by leek plants, *Environ. Res.* 211 (2022) 113084.
- [38] W. Wang, Q. Wan, Y. Li, J. Ge, F. Feng, X. Yu, Application of an Endophyte *Enterobacter* sp. TMX13 to Reduce Thiamethoxam Residues and Stress in Chinese Cabbage (*Brassica chinensis* L), *J. Agric. Food Chem.* 68 (2020) 9180–9187.
- [39] G. Codling, Y. Al, J.P. Giesy, A.J. Robertson, Chemosphere Concentrations of neonicotinoid insecticides in honey , pollen and honey bees ( *Apis mellifera* L . ) in central Saskatchewan , Canada, *Chemosphere.* 144 (2016) 2321–2328.
- [40] X. Fan, S. Zhao, J. Hu, Dissipation behavior and dietary risk assessment of lambda-cyhalothrin , thiamethoxam and its metabolite clothianidin in apple after open field application, *Regul. Toxicol. Pharmacol.* 101 (2019) 135–141.
- [41] M.K. Arfanis, G. V. Theodorakopoulos, C. Anagnostopoulos, I. Georgaki, E. Karanasios, G.E. Romanos, E. Markellou, P. Falaras, Photocatalytic Removal of Thiamethoxam and Flonicamid Pesticides Present in Agro-Industrial Water Effluents, *Catalysts.* 13 (2023) 516.
- [42] H. Thompson, J. Overmyer, M. Feken, N. Ruddle, S. Vaughan, E. Scorgie, S. Bocksch, M. Hill, Science of the Total Environment Thiamethoxam : Long-term effects following honey bee colony-level exposure and implications for risk assessment, *Sci. Total Environ.* 654 (2019) 60–71.
- [43] P.D. Crispim, V. Edson, S. De Oliveira, N. Rodrigues, R. Cornélio, F. Nocelli, W. Fernando, A. Junior, Lethal and Sublethal Dose of Thiamethoxam and Its Effects on the Behavior of a Non - target Social Wasp, *Neotrop. Entomol.* 52 (2023) 422–430.
- [44] L. Zhu, W. Li, J. Zha, N. Li, Z. Wang, Chronic thiamethoxam exposure impairs the HPG and HPT axes in adult Chinese rare minnow ( *Gobiocypris rarus* ): Docking study , hormone levels , histology , and transcriptional responses, *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 185 (2019) 109683.
- [45] L. Yi, S. Zhang, X. Chen, T. Wang, X. Yi, G. Yeerkenbieke, S. Shi, X. Lu, Evaluation of the risk of human exposure to thiamethoxam by extrapolation from a toxicokinetic experiment in rats and literature data, *Environ. Int.* 173 (2023) 107823.

- [46] Y. Liu, Q.K. He, Z.R. Xu, C.L. Xu, S.C. Zhao, Y.S. Luo, X. Sun, Z.Q. Qi, H.L. Wang, Thiamethoxam Exposure Induces Endoplasmic Reticulum Stress and Affects Ovarian Function and Oocyte Development in Mice, *J. Agric. Food Chem.* 69 (2021) 1942–1952.
- [47] J.T. Marfo, K. Fujioka, Y. Ikenaka, S.M.M. Nakayama, H. Mizukawa, Y. Aoyama, M. Ishizuka, K. Taira, Relationship between urinary n-desmethyl-acetamiprid and typical symptoms including neurological findings: A prevalence case-control study, *PLoS One.* 10 (2015) 1–19.
- [48] W. Wang, Q. Wan, Y. Li, W. Xu, X. Yu, Ecotoxicology and Environmental Safety Uptake, translocation and subcellular distribution of pesticides in Chinese cabbage (*Brassica rapa* var. *chinensis*), *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 183 (2019) 109488.
- [49] L. Chen, F. Li, C. Jia, P. Yu, E. Zhao, M. He, J. Jing, Determination of thiamethoxam and its metabolite clothianidin residue and dissipation in cowpea by QuEChERS combining with ultrahigh-performance liquid chromatography–tandem mass spectrometry, *Environ. Sci. Pollut. Res.* 28 (2021) 8844–8852.
- [50] T. Gui, G.F. Jia, J. Xu, S.J. Ge, X.F. Long, Y.P. Zhang, D.Y. Hu, Determination of the residue dynamics and dietary risk of thiamethoxam and its metabolite clothianidin in citrus and soil by LC-MS/MS, *J. Environ. Sci. Heal. - Part B Pestic. Food Contam. Agric. Wastes.* 54 (2019) 326–335.
- [51] A. Suganthi, S.A. Nikita, J. Kousika, K. Bhuvaneshwari, S. Sridharan, Determination of thiamethoxam residues in banana stem and fruit through LC-MS/MS, *Environ. Monit. Assess.* 190 (2018) 190–293.
- [52] R. Ramachandran, T.-W. Chen, S.-M. Chen, T. Baskar, R. Kannan, P. Elumalai, P. Raja, T. Jeyapragasam, K. Dinakaran, G. Peter Gnana kumar, A review of the advanced developments of electrochemical sensors for the detection of toxic and bioactive molecules, *Inorg. Chem. Front.* 6 (2019) 3418–3439.
- [53] S. Peng, A. Wang, Y. Lian, X. Zhang, B. Zeng, Q. Chen, H. Yang, J. Li, L. Li, J. Dan, J. Liao, S. Zhou, Smartphone-based molecularly imprinted sensors for rapid detection of thiamethoxam residues and applications, *PLoS One.* 16 (2021) 1–17.
- [54] L. Zhao, J. Yang, H. Ye, F. Zhao, B. Zeng, Preparation of hydrophilic surface-imprinted ionic liquid polymer on multi-walled carbon nanotubes for the sensitive electrochemical determination of, *RSC Adv.* 7 (2017) 4704–4709.
- [55] A. Hayat, M. Sohail, A. El Jery, K.M. Al-Zaydi, S. Raza, H. Ali, Z. Ajmal, A. Zada, T.A. Taha, I.U. Din, M.A. Khan, M.A. Amin, Y. Al-Hadeethi, A.Z. Barasheed, Y. Orooji, J. Khan, M.Z. Ansari, Recent advances, properties, fabrication and opportunities in two-dimensional materials for their potential sustainable applications, *Energy Storage Mater.* 59 (2023) 102780.
- [56] Y.K. Ryu, R. Frisenda, A. Castellanos-Gomez, Superlattices based on van der Waals 2D materials, *Chem. Commun.* 55 (2019) 11498–11510.

- [57] P. Bollella, G. Fusco, C. Tortolini, G. Sanzò, G. Favero, Beyond graphene : Electrochemical sensors and biosensors for biomarkers detection, *Biosens. Bioelectron.* 89 (2017) 152–166.
- [58] D. Tyagi, H. Wang, W. Huang, Recent advances in two-dimensional-material- based sensing technology toward health and environmental monitoring applications, *Nanoscale.* 12 (2020) 3535–3559.
- [59] S.A. Paula, O.A.E. Ferreira, P.A. César, Determination of Imidacloprid Based on the Development of a Glassy Carbon Electrode Modified with Reduced Graphene Oxide and Manganese (II) Phthalocyanine, *Electroanalysis.* 32 (2020) 86–94.
- [60] Y. Wu, K. Guo, J. Zhao, Q. Duan, F. Wang, K. Lu, Highly sensitive and selective electrochemical detection of clothianidin using reduced graphene oxide-anionic pillar[6]arene composite film, *Microchem. J.* 179 (2022) 107465.
- [61] V.S. Haritha, S.R. Sarath Kumar, R.B. Rakhi, WS<sub>2</sub>-Nanosheet-Modified Electrodes as an Efficient Electrochemical Sensing Platform for the Nonenzymatic Detection of the Insecticide Imidacloprid, *ACS Omega.* 8 (2023) 8695–8702.
- [62] J. Ganesamurthi, M. Keerthi, S.M. Chen, R. Shanmugam, Electrochemical detection of thiamethoxam in food samples based on Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Nanoparticle@Graphitic carbon nitride composite, *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 189 (2020) 110035.
- [63] G. Dong, Y. Zhang, Q. Pan, J. Qiu, *Journal of Photochemistry and Photobiology C : Photochemistry Reviews* A fantastic graphitic carbon nitride ( g-C 3 N 4 ) material : Electronic structure , photocatalytic and photoelectronic properties &, "Journal Photochem. Photobiol. C Photochem. Rev. 20 (2014) 33–50.
- [64] P.K. Kalambate, N.S. Gadhari, X. Li, Z. Rao, S.T. Navale, Y. Shen, V.R. Patil, Y. Huang, Recent advances in MXene–based electrochemical sensors and biosensors, *TrAC - Trends Anal. Chem.* 120 (2019) 115643.
- [65] J. Yang, C. Deng, W. Zhong, G. Peng, J. Zou, Y. Lu, Y. Gao, M. Li, S. Zhang, L. Lu, Electrochemical activation of oxygen vacancy-rich TiO<sub>2</sub>@MXene as high-performance electrochemical sensing platform for detecting imidacloprid in fruits and vegetables, *Microchim. Acta.* 190 (2023) 146.
- [66] A. Sinha, H. Zhao, Y. Huang, X. Lu, J. Chen, R. Jain, Trends in Analytical Chemistry MXene : An emerging material for sensing and biosensing, *Trends Anal. Chem.* 105 (2018) 424–435.
- [67] D. Lu, H. Zhao, X. Zhang, Y. Chen, L. Feng, New Horizons for MXenes in Biosensing Applications, *Biosensors.* 12 (2022) 820.
- [68] X. Li, X. Kan, A ratiometric strategy -based electrochemical sensing interface for the sensitive and reliable detection of imidacloprid, *Analyst.* 143 (2018) 2150–2156.

- [69] H. Shu, T. Lai, Z. Yang, X. Xiao, X. Chen, Y. Wang, High sensitivity electrochemical detection of ultra-trace imidacloprid in fruits and vegetables using a Fe-rich FeCoNi-MOF, *Food Chem.* 408 (2023) 135221.
- [70] J. Yin, L. Zhang, T. Jiao, G. Zou, Z. Bai, Y. Chen, Q. Zhang, M. Xia, Q. Peng, Highly efficient catalytic performances of nitro compounds and morin via self-assembled mxene-pd nanocomposites synthesized through self-reduction strategy, *Nanomaterials.* 9 (2019) 1–14.
- [71] S.K. Verma, R. Verma, Y.R. Girish, S. Verma, K. Pramoda, Y. Vaishnav, J. Saji, K.S.S. Kumar, Two-dimensional  $Ti_3C_2T_x$  MXenes as a catalyst support for the synthesis of 1,4-disubstituted-1,2,3-triazoles via azide-nitroalkene oxidative cycloaddition, *J. Mol. Struct.* 1281 (2023).
- [72] M. Naguib, M. Kurtoglu, V. Presser, J. Lu, J. Niu, M. Heon, L. Hultman, Y. Gogotsi, M.W. Barsoum, Two-dimensional nanocrystals produced by exfoliation of  $Ti_3AlC_2$ , *Adv. Mater.* 23 (2011) 4248–4253.
- [73] S. Wang, Y. Liu, Y. Liu, Z. Shi, J. Zhou, J. Zhu, W. Hu, Identifying the surface properties of  $Ti_3C_2T_x$  MXene through transmission electron microscopy, *Cell Reports Phys. Sci.* 3 (2022) 101151.
- [74] L. Verger, C. Xu, V. Natu, H.M. Cheng, W. Ren, M.W. Barsoum, Overview of the synthesis of MXenes and other ultrathin 2D transition metal carbides and nitrides, *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* 23 (2019) 149–163.
- [75] R.M. Ronchi, J.T. Arantes, S.F. Santos, Synthesis, structure, properties and applications of MXenes: Current status and perspectives, *Ceram. Int.* 45 (2019) 18167–18188.
- [76] N. Zhang, Y. Hong, S. Yazdanparast, M.A. Zaeem, Superior structural, elastic and electronic properties of 2D titanium nitride MXenes over carbide MXenes: A comprehensive first principles study, *2D Mater.* 5 (2018) 045004.
- [77] Y. Gogotsi, B. Anasori, The Rise of MXenes, *ACS Nano.* 13 (2019) 8491–8494.
- [78] X. Zhan, C. Si, J. Zhou, Z. Sun, MXene and MXene-based composites: Synthesis, properties and environment-related applications, *Nanoscale Horizons.* 5 (2020) 235–258.
- [79] M. Naguib, V.N. Mochalin, M.W. Barsoum, Y. Gogotsi, 25<sup>th</sup> anniversary article: MXenes: A new family of two-dimensional materials, *Adv. Mater.* 26 (2014) 992–1005.
- [80] M.A. Hope, A.C. Forse, K.J. Griffith, M.R. Lukatskaya, M. Ghidui, Y. Gogotsi, C.P. Grey, NMR reveals the surface functionalisation of  $Ti_3C_2$  MXene, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 18 (2016) 5099–5102.
- [81] A. Iqbal, J. Hong, T.Y. Ko, C.M. Koo, Improving oxidation stability of 2D MXenes: synthesis, storage media, and conditions, *Nano Converg.* 8 (2021) 9.
- [82] M. Malaki, A. Maleki, R.S. Varma, MXenes and ultrasonication, *J. Mater. Chem. A.* 7 (2019) 10843–10857.

- [83] M. Naguib, O. Mashtalir, J. Carle, V. Presser, J. Lu, L. Hultman, Y. Gogotsi, M.W. Barsoum, Two-dimensional transition metal carbides, *ACS Nano*. 6 (2012) 1322–1331.
- [84] C. Zhou, X. Zhao, Y. Xiong, Y. Tang, X. Ma, Q. Tao, C. Sun, W. Xu, A review of etching methods of MXene and applications of MXene conductive hydrogels, *Eur. Polym. J.* 167 (2022) 111063.
- [85] J. Xu, T. Peng, Q. Zhang, H. Zheng, H. Yu, S. Shi, Intercalation Effects on the Electrochemical Properties of  $Ti_3C_2T_x$  MXene Nanosheets for High-Performance Supercapacitors, *ACS Appl. Nano Mater.* 5 (2022) 8794–8803.
- [86] A. Chae, H. Jang, D.Y. Koh, C.M. Yang, Y.K. Kim, Exfoliated MXene as a mediator for efficient laser desorption/ionization mass spectrometry analysis of various analytes, *Talanta*. 209 (2020) 120531.
- [87] S. Jin, Y. Guo, F. Wang, A. Zhou, The synthesis of MXenes, *MRS Bull.* 48 (2023) 245–252.
- [88] M. Alhabeb, K. Maleski, B. Anasori, P. Lelyukh, L. Clark, S. Sin, Y. Gogotsi, Guidelines for Synthesis and Processing of Two-Dimensional Titanium Carbide ( $Ti_3C_2T_x$  MXene), *Chem. Mater.* 29 (2017) 7633–7644.
- [89] Q. Jiang, Y. Lei, H. Liang, K. Xi, C. Xia, H.N. Alshareef, Review of MXene electrochemical microsupercapacitors, *Energy Storage Mater.* 27 (2020) 78–95.
- [90] Z. Ling, C.E. Ren, M.Q. Zhao, J. Yang, J.M. Giammarco, J. Qiu, M.W. Barsoum, Y. Gogotsi, Flexible and conductive MXene films and nanocomposites with high capacitance, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* 111 (2014) 16676–16681.
- [91] M. Hu, T. Hu, Z. Li, Y. Yang, R. Cheng, J. Yang, C. Cui, X. Wang, Surface Functional Groups and Interlayer Water Determine the Electrochemical Capacitance of  $Ti_3C_2T_x$  MXene, *ACS Nano*. 12 (2018) 3578–3586.
- [92] X. Liu, J. Zhang, J. Xu, Y. Li, Y. Du, Y. Jiang, K. Lin, Hydroxyl-modified  $Nb_4C_3T_x$  MXene@ $ZnIn_2S_4$  sandwich structure for photocatalytic overall water splitting, *J. Colloid Interface Sci.* 633 (2023) 992–1001.
- [93] Q. Zhao, Q. Zhu, Y. Liu, B. Xu, Status and Prospects of MXene-Based Lithium–Sulfur Batteries, *Adv. Funct. Mater.* 31 (2021) 1–28.
- [94] H. Xu, J. Fan, H. Su, C. Liu, G. Chen, Y. Gao, Metal Ion-Induced Porous MXene for All-Solid-State Flexible Supercapacitors, *Nano Lett.* 23 (2023) 283–290.
- [95] G. Yang, F. Liu, J. Zhao, L. Fu, Y. Gu, L. Qu, C. Zhu, J. Zhu, Y. Lin, MXenes-based nanomaterials for biosensing and biomedicine, *Coord. Chem. Rev.* 479 (2023) 215002.
- [96] U. Amara, I. Hussain, M. Ahmad, K. Mahmood, K. Zhang, 2D MXene-Based Biosensing: A Review, 2205249 (2023) 1–38.

- [97] X. Wu, P. Ma, Y. Sun, F. Du, D. Song, G. Xu, Application of MXene in Electrochemical Sensors: A Review, *Electroanalysis*. 33 (2021) 1827–1851.
- [98] J.C. Gui, L. Han, W. Ying Cao, Lamellar MXene: A novel 2D nanomaterial for electrochemical sensors, *J. Appl. Electrochem.* 51 (2021) 1509–1522.
- [99] A. Rhouati, M. Berkani, Y. Vasseghian, N. Golzadeh, MXene-based electrochemical sensors for detection of environmental pollutants: A comprehensive review, *Chemosphere*. 291 (2022) 132921.
- [100] Y. Liu, J. Yu, D. Guo, Z. Li, Y. Su,  $Ti_3C_2T_x$  MXene / graphene nanocomposites : Synthesis and application in electrochemical energy storage, *J. Alloys Compd.* 815 (2020) 152403.
- [101] A. Iqbal, T. Hassan, Z. Gao, F. Shahzad, C.M. Koo, MXene-incorporated 1D/2D nanocarbons for electromagnetic shielding: A review, *Carbon N. Y.* 203 (2023) 542–560.
- [102] P. Xie, W. Yuan, X. Liu, Y. Peng, Y. Yin, Y. Li, Z. Wu, Advanced carbon nanomaterials for state-of-the-art flexible supercapacitors, *Energy Storage Mater.* 36 (2021) 56–76.
- [103] L.N. Sacco, S. Vollebregt, Overview of Engineering Carbon Nanomaterials Such As Carbon Nanotubes (CNTs), Carbon Nanofibers (CNFs), Graphene and Nanodiamonds and Other Carbon Allotropes inside Porous Anodic Alumina (PAA) Templates, *Nanomaterials*. 13 (2023) 260.
- [104] V. Kumar, A. Kumar, M.N. Alam, S.S. Park, Effect of graphite nanoplatelets surface area on mechanical properties of room-temperature vulcanized silicone rubber nanocomposites, *J. Appl. Polym. Sci.* 139 (2022).
- [105] D.D.L. Chung, A review of exfoliated graphite, *J. Mater. Sci.* 51 (2015) 554–568.
- [106] L.M. Viculis, J.J. Mack, O.M. Mayer, H.T. Hahn, R.B. Kaner, Intercalation and exfoliation routes to graphite nanoplatelets, *J. Mater. Chem.* 15 (2005) 974–978.
- [107] S.G. Ji, L.T. Drzal, D. Cho, Chemical modification of exfoliated graphite nanoplatelets with CTBN rubber and highly enhanced impact strength of vinyl ester resin by them, *J. Ind. Eng. Chem.* 102 (2021) 293–301.
- [108] S. Parida, R. Parida, B. Parida, S.K. Srivastava, N.C. Nayak, Exfoliated graphite nanoplatelet (xGnP) filled EVA/EOC blends nanocomposites for efficient microwave absorption in the S-band (2–4 GHz), *Compos. Sci. Technol.* 207 (2021) 108716.
- [109] S. Parida, R. Malik, R.K. Parida, B.N. Parida, N.C. Nayak, Dielectric behavior of EVA/EOC/xGnP ternary microcellular nanocomposites, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* 33 (2022) 23693–23702.
- [110] J.R.N. Gnidakoung, J.H. Kim, H. Kim, Y. Bin Park, Electromagnetic interference shielding behavior of hybrid carbon nanotube/exfoliated graphite nanoplatelet coated glass fiber composites, *Mater. Sci. Eng. B Solid-State Mater. Adv. Technol.* 248 (2019) 114403.

- [111] M. Kotsidi, G. Gorgolis, M.G. Pastore Carbone, G. Paterakis, G. Anagnostopoulos, G. Trakakis, A.C. Manikas, C. Pavlou, N. Koutroumanis, C. Galiotis, Graphene nanoplatelets and other 2D-materials as protective means against the fading of coloured inks, dyes and paints, *Nanoscale*. 2 (2023) 5414–5428.
- [112] F.S.A. Majeed, N.B.M. Yusof, M.A. Suhaimi, N.M. Elsi, S.N. bt A. Aziz, Effect of paraffin oil with xGnP and Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles on tribological properties, *Mater. Today Proc.* 27 (2020) 1685–1688.
- [113] T.R. Silva, A. Smaniotto, I.C. Vieira, Exfoliated graphite nanoplatelets and gold nanoparticles based electrochemical sensor for determination of levodopa, *J. Solid State Electrochem.* 22 (2018) 1277–1287.
- [114] F. Zamarchi, I.C. Vieira, Determination of paracetamol using a sensor based on green synthesis of silver nanoparticles in plant extract, *J. Pharm. Biomed. Anal.* 196 (2021) 113912.
- [115] J. Lu, L.T. Drzal, R.M. Worden, I. Lee, Simple fabrication of a highly sensitive glucose biosensor using enzymes immobilized in exfoliated graphite nanoplatelets nafion membrane, *Chem. Mater.* 19 (2007) 6240–6246.
- [116] X. Sang, Y. Xie, M.W. Lin, M. Alhabeab, K.L. Van Aken, Y. Gogotsi, P.R.C. Kent, K. Xiao, R.R. Unocic, Atomic defects in monolayer titanium carbide (Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>T<sub>x</sub>) MXene, *ACS Nano*. 10 (2016) 9193–9200.
- [117] W.D. Adane, B.S. Chandravanshi, M. Tessema, Highly sensitive and selective electrochemical sensor for the simultaneous determination of tinidazole and chloramphenicol in food samples (egg, honey and milk), *Sensors Actuators B Chem.* 390 (2023) 134023.
- [118] K. Hu, H. Wang, X. Zhang, H. Huang, T. Qiu, Y. Wang, C. (John) Zhang, L. Pan, J. Yang, Ultralight Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>T<sub>x</sub> MXene foam with superior microwave absorption performance, *Chem. Eng. J.* 408 (2021) 127283.
- [119] D. Magne, V. Mauchamp, S. Célérier, P. Chartier, T. Cabioc'h, Spectroscopic evidence in the visible-ultraviolet energy range of surface functionalization sites in the multilayer Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub> MXene, *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* 91 (2015) 1–5.
- [120] A. Numan, S. Rafique, M. Khalid, H.A. Zaharin, A. Radwan, N.A. Mokri, O.P. Ching, R. Walvekar, Microwave-assisted rapid MAX phase etching and delamination: A paradigm shift in MXene synthesis, *Mater. Chem. Phys.* 288 (2022) 126429.
- [121] Y. Guo, X. Zhou, D. Wang, X. Xu, Q. Xu, Nanomechanical Properties of Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub> MXene, *Langmuir*. 35 (2019) 14481–14485.
- [122] Y. Wen, T.E. Rufford, X. Chen, N. Li, M. Lyu, L. Dai, L. Wang, Nitrogen-doped Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>T<sub>x</sub> MXene electrodes for high-performance supercapacitors, *Nano Energy*. 38 (2017) 368–376.

- [123] Y. Lee, S. Song, W. Lee, S.H. Yoon, Exfoliated graphite nanoplatelet-reinforced SU-8 for microelectrical contacts, *J. Mater. Sci.* 58 (2023) 7380–7397.
- [124] L. Chen, X. Shi, N. Yu, X. Zhang, X. Du, J. Lin, Measurement and analysis of thermal conductivity of  $Ti_3C_2T_x$  MXene films, *Materials (Basel)*. 11 (2018) 1–10.
- [125] C. Shen, L. Wang, A. Zhou, B. Wang, X. Wang, W. Lian, Q. Hu, G. Qin, X. Liu, Synthesis and electrochemical properties of two-dimensional rGO/ $Ti_3C_2T_x$  nanocomposites, *Nanomaterials*. 8 (2018) 1–11.
- [126] R.B. Rakhi, B. Ahmed, M.N. Hedhili, D.H. Anjum, H.N. Alshareef, Effect of Postetch Annealing Gas Composition on the Structural and Electrochemical Properties of  $Ti_2CT_x$  MXene Electrodes for Supercapacitor Applications, *Chem. Mater.* 27 (2015) 5314–5323.
- [127] B. Ucpinar Durmaz, A. Aytac, Enhanced mechanical and thermal properties of graphene nanoplatelets-reinforced polyamide11/poly(lactic acid) nanocomposites, *Polym. Eng. Sci.* 63 (2023) 105–117.
- [128] A. Shahzad, K. Rasool, W. Miran, M. Nawaz, J. Jang, K.A. Mahmoud, D.S. Lee, Two-Dimensional  $Ti_3C_2T_x$  MXene Nanosheets for Efficient Copper Removal from Water, *ACS Sustain. Chem. Eng.* 5 (2017) 11481–11488.
- [129] P. Sharma, S. Kainth, K. Singh, R.L. Mahajan, O.P. Pandey, Investigating non-isothermal oxidation kinetics of a non-stoichiometrically synthesized  $Ti_3AlC_2$  MAX phase, *J. Alloys Compd.* 959 (2023) 170488.
- [130] T.S. Mathis, K. Maleski, A. Goad, A. Sarycheva, M. Anayee, A.C. Foucher, K. Hantanasirisakul, C.E. Shuck, E.A. Stach, Y. Gogotsi, Modified MAX Phase Synthesis for Environmentally Stable and Highly Conductive  $Ti_3C_2$  MXene, *ACS Nano*. 15 (2021) 6420–6429.
- [131] S. Bin Choi, J.M. Oh, J.S. Meena, H. Kwon, S.B. Jung, J.W. Kim, Role of Oxygen in the  $Ti_3AlC_2$  MAX Phase in the Oxide Formation and Conductivity of  $Ti_3C_2$ -Based MXene Nanosheets, *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 15 (2023) 8393–8405.
- [132] E. Drouelle, V. Gauthier-Brunet, J. Cormier, P. Villechaise, P. Sallot, F. Naimi, F. Bernard, S. Dubois, Microstructure-oxidation resistance relationship in  $Ti_3AlC_2$  MAX phase, *J. Alloys Compd.* 826 (2020) 154062.
- [133] X. Li, X. Xie, J. Gonzalez-Julian, J. Malzbender, R. Yang, Mechanical and oxidation behavior of textured  $Ti_2AlC$  and  $Ti_3AlC_2$  MAX phase materials, *J. Eur. Ceram. Soc.* 40 (2020) 5258–5271.
- [134] O. Wilhelmsson, J.P. Palmquist, E. Lewin, J. Emmerlich, P. Eklund, P.O. Persson, H. Högborg, S. Li, R. Ahuja, O. Eriksson, L. Hultman, U. Jansson, Deposition and characterization of ternary thin films within the Ti-Al-C system by DC magnetron sputtering, *J. Cryst. Growth*. 291 (2006) 290–300.

- [135] V. Desai, A. Shrivastava, A. Zala, T. Parekh, S. Gupta, N.I. Jamnapara, Pressureless manufacturing of high purity  $\text{Ti}_3\text{AlC}_2$  MAX phase material: Synthesis and characterisation, *Vacuum*. 214 (2023) 112221.
- [136] P. Dixit, T. Maiti, A facile pot synthesis of  $(\text{Ti}_3\text{AlC}_2)$  MAX phase and its derived MXene ( $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ ), *Ceram. Int.* 48 (2022) 36156–36165.
- [137] Z. Zhang, S.H. Lim, J. Chai, D.M.Y. Lai, A.K.H. Cheong, K.L. Cheong, S.J. Wang, H. Jin, J.S. Pan, Plasma spray of  $\text{Ti}_2\text{AlC}$  MAX phase powders: Effects of process parameters on coatings' properties, *Surf. Coatings Technol.* 325 (2017) 429–436.
- [138] V. Natu, M. Benchakar, C. Canaff, A. Habrioux, S. Célérier, M.W. Barsoum, A critical analysis of the X-ray photoelectron spectra of  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_z$  MXenes, *Matter*. 4 (2021) 1224–1251.
- [139] T. Schultz, N.C. Frey, K. Hantanasirisakul, S. Park, S.J. May, V.B. Shenoy, Y. Gogotsi, N. Koch, Surface Termination Dependent Work Function and Electronic Properties of  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  MXene, *Chem. Mater.* 31 (2019) 6590–6597.
- [140] M. Benchakar, L. Loupiaz, C. Garnero, T. Bilyk, C. Morais, C. Canaff, N. Guignard, S. Morisset, H. Pazniak, S. Hurand, P. Chartier, J. Pacaud, V. Mauchamp, M.W. Barsoum, A. Habrioux, S. Célérier, One MAX phase, different MXenes: A guideline to understand the crucial role of etching conditions on  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  surface chemistry, *Appl. Surf. Sci.* 530 (2020) 147209.
- [141] S.A. Shah, T. Habib, H. Gao, P. Gao, W. Sun, M.J. Green, M. Radovic, Template-free 3D titanium carbide ( $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ ) MXene particles crumpled by capillary forces, *Chem. Commun.* 53 (2017) 400–403.
- [142] M.A.A.M. Abdah, J. Cherusseri, N.A. Dzulkarnain, M. Mokhtar, M.S. Su'ait, Y.S. Tan, M.N. Mustafa, M. Khalid, A. Numan, A. Radwan, Facile synthesis of microwave-etched  $\text{Ti}_3\text{C}_2$  MXene/activated carbon hybrid for lithium-ion battery anode, *J. Electroanal. Chem.* 928 (2023) 117050.
- [143] L.Å. Naslund, P.O.Å. Persson, J. Rosen, X-ray photoelectron spectroscopy of  $\text{Ti}_3\text{AlC}_2$ ,  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_z$ , and  $\text{TiC}$  provides evidence for the electrostatic interaction between laminated layers in max-phase materials, *J. Phys. Chem. C*. 124 (2020) 27732–27742.
- [144] T. Bashir, S.A. Ismail, J. Wang, W. Zhu, J. Zhao, L. Gao, MXene terminating groups =O, –F or –OH, –F or [dbnd]O, –OH, –F, or =O, –OH, –Cl?, *J. Energy Chem.* 76 (2023) 90–104.
- [145] S. Stankovich, D.A. Dikin, R.D. Piner, K.A. Kohlhaas, A. Kleinhammes, Y. Jia, Y. Wu, S.B.T. Nguyen, R.S. Ruoff, Synthesis of graphene-based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide, *Carbon N. Y.* 45 (2007) 1558–1565.
- [146] Y. Geng, S.J. Wang, J.K. Kim, Preparation of graphite nanoplatelets and graphene sheets, *J. Colloid Interface Sci.* 336 (2009) 592–598.

- [147] P. Huang, W.-Q. Han, Recent Advances and Perspectives of Lewis Acidic Etching Route: An Emerging Preparation Strategy for MXenes, *Nano-Micro Lett.* 15 (2023) 1–49.
- [148] C.M.A. Brett, Electrochemical Impedance Spectroscopy in the Electrochemical Sensors and Biosensors, *Molecules.* 27 (2022) 1497.
- [149] N.O. Laschuk, E.B. Easton, O. V. Zenkina, Reducing the resistance for the use of electrochemical impedance spectroscopy analysis in materials chemistry, *RSC Adv.* 11 (2021) 27925–27936.
- [150] P. Liu, W. Ding, J. Liu, L. Shen, F. Jiang, P. Liu, Z. Zhu, G. Zhang, C. Liu, J. Xu, Surface termination modification on high-conductivity MXene film for energy conversion, *J. Alloys Compd.* 829 (2020) 154634
- [151] K. Bilisik, M. Akter, Polymer nanocomposites based on graphite nanoplatelets (GNPs): a review on thermal-electrical conductivity, mechanical and barrier properties, *J. Mater. Sci.* 57 (2022) 7425–7480.
- [152] F.C. Moraes, M.F. Cabral, L.H. Mascaro, S.A.S. MacHado, The electrochemical effect of acid functionalisation of carbon nanotubes to be used in sensors development, *Surf. Sci.* 605 (2011) 435–440.
- [153] D. Nkosi, J. Pillay, K.I. Ozoemena, K. Nouneh, M. Oyama, Heterogeneous electron transfer kinetics and electrocatalytic behaviour of mixed self-assembled ferrocenes and SWCNT layers, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 12 (2010) 604–613.
- [154] M.G. Trachioti, A.C. Lazanas, M.I. Prodromidis, Shedding light on the calculation of electrode electroactive area and heterogeneous electron transfer rate constants at graphite screen-printed electrodes, *Microchim. Acta.* 190 (2023) 1–14.
- [155] A.G.M. Ferrari, C.W. Foster, P.J. Kelly, D.A.C. Brownson, C.E. Banks, Determination of the electrochemical area of screen-printed electrochemical sensing platforms, *Biosensors.* 8 (2018) 1–10.
- [156] J. Zhang, N. Kong, S. Uzun, A. Levitt, S. Seyedin, P.A. Lynch, S. Qin, M. Han, W. Yang, J. Liu, X. Wang, Y. Gogotsi, J.M. Razal, Scalable Manufacturing of Free-Standing, Strong  $Ti_3C_2T_x$  MXene Films with Outstanding Conductivity, *Adv. Mater.* 32 (2020) 1–9.
- [157] S. Zheng, D. Wu, L. Huang, M. Zhang, X. Ma, Z. Zhang, S. Xiang, Isomorphic MOF-derived porous carbon materials as electrochemical sensor for simultaneous determination of hydroquinone and catechol, *J. Appl. Electrochem.* 49 (2019) 563–574.
- [158] I. Ion, A.C. Ion, A. Culetu, Application of an exfoliated graphite nanoplatelet-modified electrode for the determination of quintozen, *Mater. Sci. Eng. C.* 31 (2011) 1553–1557.
- [159] R. Karmakar, S.B. Singh, G. Kulshrestha, Kinetics and mechanism of the hydrolysis of thiamethoxam, *J. Environ. Sci. Heal. - Part B Pestic. Food Contam. Agric. Wastes.* 44 (2009) 435–441.

- [160] A. Kumaravel, M. Chandrasekaran, Nanosilver/surfactant modified glassy carbon electrode for the sensing of thiamethoxam, *Sensors Actuators, B Chem.* 174 (2012) 380–388.
- [161] S. Ahmadpour, J. Tashkhourian, B. Hemmateenejad, A chemometric investigation on the influence of the nature and concentration of supporting electrolyte on charging currents in electrochemistry, *J. Electroanal. Chem.* 871 (2020) 114296.
- [162] A.J. Bard, L.R. Faulkner, *Electrochemical methods: Fundamentals and Application*, 2001.
- [163] J. Wang, *Analytical Electrochemistry*, 2000.
- [164] R. Zlatev, M. Stoytcheva, B. Valdez, Application of Anodic Stripping Differential Alternative Pulses Voltammetry for Simultaneous Species Quantification, *Electroanalysis.* 30 (2018) 1902–1905.
- [165] G. Mehmet, The Role of and the Place of Method Validation in Drug Analysis Using Electroanalytical Techniques, *Open Anal. Chem. J.* 5 (2011) 1–21.
- [166] R.R. Gioia, J.O. Fernandes, C.A.R. Bernardino, C.F. Mahler, B.F. Braz, C.S.C. Lopes, B.S. Archanjo, E.S. Ribeiro, E. D'Elia, R.E. Santelli, F.H. Cincotto, An electrochemical sensor-based carbon black associated with a modified mixed oxide ( $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2/\text{Sb}_2\text{O}_5$ ) for direct determination of thiamethoxam in raw honey and water samples, *Microchim. Acta.* 189 (2022) 307.
- [167] N. Ajermoun, A. Hrioua, B. Chhaibi, F. Laghrib, A. Farahi, S. Lahrich, M. Bakasse, S. Saqrane, M. Abderrahim, E. Mhammedi, Electrochemical monitoring of thiamethoxam in *Zea mays* and *Phaseolus Vulgaris L.* plants using chitosan stabilized silver nanoparticles electrode, *Food Chem. Adv.* 3 (2023) 100362.
- [168] X.C. Zhai, H. Zhang, M. Zhang, X. Yang, C. Gu, G.P. Zhou, H.T. Zhao, Z.Y. Wang, A.J. Dong, J. Wang, A rapid electrochemical monitoring platform for sensitive determination of thiamethoxam based on B-cyclodextrin-graphene composite, *Environ. Toxicol. Chem.* 36 (2017) 1991–1997.
- [169] A. Kapoor, J.K. Rajput, A prompt electrochemical monitoring platform for sensitive and selective determination of thiamethoxam using  $\text{Fe}_2\text{O}_3@g\text{-C}_3\text{N}_4@MSB$  composite modified glassy carbon electrode, *J. Food Compos. Anal.* 115 (2023) 105033.
- [170] Q. Wang, H. Zhangsun, Y. Zhao, Y. Zhuang, Z. Xu, T. Bu, R. Li, L. Wang, Macro-meso-microporous carbon composite derived from hydrophilic metal-organic framework as high-performance electrochemical sensor for neonicotinoid determination, *J. Hazard. Mater.* 411 (2021) 125122.
- [171] S. Chitravathi, B.E. Kumara Swamy, G.P. Mamatha, B.S. Sherigara, Electrochemical behavior of poly (naphthol green B)-film modified carbon paste electrode and its application for the determination of dopamine and uric acid, *J. Electroanal. Chem.* 667 (2012) 66–75.