

UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA – UNB
FACULDADE DE PLANALTINA – FUP
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DE MATERIAIS –
PPG CIMA

Síntese e caracterização de nanocompósitos condutores de prótons [GO-CoFe₂O₄@ γ -Fe₂O₃] para olfação impedimétrica de compostos orgânicos voláteis (COVs) clinicamente relevantes em simulações da respiração humana.

LEONARDO ELIAS ALBUQUERQUE

BRASÍLIA, 2025



**UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA – UNB
FACULDADE DE PLANALTINA – FUP
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DE MATERIAIS –
PPGCIMA**

Dissertação de Mestrado

LEONARDO ELIAS ALBUQUERQUE

Orientador: Prof. Dr. Mauro Francisco Pinheiro da Silva

Coorientador: Prof. Dr. Alisson Mendes Rodrigues

Área de Concentração: Ciência de Materiais Nanoestruturados Avançados

Dissertação apresentada como requisito para a obtenção do Título de Mestre em Ciência de Materiais pelo Programa de Pós-Graduação em Ciência de Materiais da Universidade de Brasília.

BRASÍLIA, 2025

APROVADA POR:

Prof. Mauro Francisco Pinheiro da Silva, PhD (FUP-UnB)
(Orientador)

Profa. Dra Otilie Eichler Vercillo
(Examinador Externo)(suplente)

Profa. Dra Poliana Dutra Maia UNB-FUP (Examinador Interno)

BRASÍLIA/DF, 2025

FICHA CATALOGRÁFICA

Ficha catalográfica elaborada automaticamente,
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

Es E ALBUQUERQUE, LEONARDO
Síntese e caracterização de nanocompósitos condutores de prótons [GO-CoFe₂O₄-Fe₂O₃] para olfação impedimétrica de compostos orgânicos voláteis (COVs) clinicamente relevantes em simulações da respiração humana. / LEONARDO E ALBUQUERQUE; orientador Mauro Francisco Pinheiro da Silva; co-orientador Alisson Mendes Rodrigues. Brasília, 2025. 64 p.

Tese (Mestrado em Ciência de Materiais) Universidade de Brasília, 2025.

1. Composto de óxido de grafeno e ferrita de cobalto, sensor, Olfação, nariz eletrônico, . 2. Biópsia respiratória humana. 3. condutor de prótons. I. Francisco Pinheiro da Silva, Mauro , orient. II. Mendes Rodrigues, Alisson , co-orient. III. Título.

É concedida à Universidade de Brasília permissão para reproduzir cópias desta dissertação de mestrado e para emprestar ou vender tais cópias somente para propósitos acadêmicos e científicos. O autor reserva outros direitos de publicação e nenhuma parte dessa dissertação de mestrado pode ser reproduzida sem autorização por escrito do autor.

1 AGRADECIMENTOS

Agradeço em primeiro lugar a **Deus**; pela dádiva da vida e por mostrar que nas dificuldades da vida sempre há um caminho pra se trilhar.

Agradeço à minha mãe, **Eridan Brandina**; por toda a paciência e força na missão de me formar como ser humano, mesmo diante das inúmeras dificuldades que a vida impôs ao longo do caminho e também minha esposa Raiane Maria da Conceição.

Dedico este trabalho à memória do meu pai, **Joaquim Elias de Albuquerque** e do meu irmão, **Jalbene Elias de Albuquerque**.

Agradeço em especial Prof. Dr. **Mauro Francisco Pinheiro da Silva** que confiou em meu trabalho, além de todo apoio e instrução, e aprendizado repassado como professor e mentor, agradeço também aos professores do PPG-CIMA, em especial ao Prof. Dr. **Alisson Mendes Rodrigues** e ao Prof. Dr. Paulo Brito assim como a Profa. Dra. Mariana Malard e a colega do Laboratório Rosangela Maia por toda a ajuda e apoio.

"Somos quem podemos ser, sonhos que podemos ter."
— **Engenheiros do Hawaii**,

2 RESUMO

Na busca pelo desenvolvimento de técnicas de biópsias respiratórias não invasivas, foi sintetizada uma série de nanocompósitos condutores de prótons [GO-CoFe₂O₄@γ-Fe₂O₃] por diluição progressiva de CoFe₂O₄@γ-Fe₂O₃ na matriz GO. Esses compósitos foram utilizados como materiais sensoriais para olfação eletrônica (e-nose). Com esses materiais, um arranjo de sensores foi construído e avaliado na detecção e quantificação de biomarcadores (COVs), clinicamente relevantes em uma simulação de vapores respiratórios humanos. A série de compósitos foi caracterizada utilizando as técnicas: termogravimetria (TG), difratometria de raios-X (XRD), microscopias de varredura (SEM) e transmissão (TEM), espectroscopia Raman, espectroscopia de impedância (EIS), e espectroscopia de fotoelétron (XPS). A caracterização confirmou e mensurou o caráter condutor de prótons dos materiais. O mecanismo sensorial dos nanocompósitos proposto sugere que os COVs atuam perturbando a condução de prótons nos compósitos sintetizados, através da competição pelos sítios de ancoragem de prótons e pela mudança na constante dielétrica da água residual. A dopagem progressiva de GO com nanopartículas de CoFe₂O₄@γ-Fe₂O₃ dá origem à ortogonalidade do conjunto de sensores impedimétricos, permitindo a discriminação efetiva de COVs em 2 ordens de magnitude (20-1000 ppm), em temperatura ambiente e umidade relativa de 80%.

Palavras-chave: Composto de óxido de grafeno e ferrita de cobalto; condutor de prótons; sensor; Olfação; nariz eletrônico; Biópsia respiratória humana.

3 ABSTRACT

In the pursuit of developing non-invasive respiratory biopsy techniques, a series of proton-conducting nanocomposites [GO-CoFe₂O₄@γ-Fe₂O₃] were synthesized by progressive dilution of the CoFe₂O₄@γ-Fe₂O₃ into GO matrix. The materials were utilized as sensing materials for electronic olfaction (e-nose). These materials were employed in the construction of a sensor array designed for the detection and quantification of clinically relevant biomarkers (VOCs) in a simulated human respiratory vapor environment. Extensive characterization (TG, XRD, SEM, TEM, Raman, EIS, XPS) confirmed and quantified the proton-conducting properties of the materials. As a sensing mechanism of the nanocomposites, VOCs disrupt proton conduction by competing for the proton anchoring sites and the alteration of the dielectric constant of residual water within the synthesized composites. The progressive doping of GO with CoFe₂O₄@γ-Fe₂O₃ nanoparticles results in the orthogonality of the impedimetric

sensor array, enabling the effective discrimination of **VOCs** across two orders of magnitude (20-1000 ppm) at room temperature and 80% of relative humidity.

Keywords: Graphene oxide cobalt ferrite composite, proton-conductive, sensor, Olfaction, e-nose, Human breath biopsy.

1	AGRADECIMENTOS	5
2	RESUMO	6
3	Abstract	6
4	Lista de Abreviações e Siglas	10
	Lista de Figuras	10
	Lista de Tabelas	11
5	Introdução	11
	Sensores de Óxidos Metálicos Semicondutores (MOS)	16
	Sensores de Polímeros Condutores	17
	Sensores Piezoelétricos	18
	Sensores Ópticos	18
	Sensores de Efeito de Campo (FET)	19
	Sensores Impedimétricos	19
	Os sensores condutores de prótons	20
	Condução de Prótons	20
	Óxido de grafeno	21
6	OBJETIVO	22
7	Materiais e métodos	22
	Síntese Do Óxido De Grafeno	22
	Síntese das nanopartículas $\text{CoFe}_2\text{O}_4@ \gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$	23
	Síntese da série de compósitos $[\text{GO-CoFe}_2\text{O}_4@ \gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3]$	23
	TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO DOS NANOCOMPOSITOS E DO ÓXIDO DE GRAFENO	24
	Análise Termogravimétrica (TG/DTG)	24
	Difratometria de Raio-x de pó	24
	Espectroscopia de fotoelétrons (XPS)	25
	Espectroscopia de Impedância (EIS)	26
	Fabricação de eletrodos e sensores	26
	Configuração e metodologia da análise olfativa	26
8	Resultados e discussão	29
	Análise Termogravimétrica (TG) dos Nanocompósitos	29
	XRD (Difratometria de Raio-X)	30
	Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM) e de Transmissão (TEM)	33

	Espectroscopia de fotoelétrons de raio-X (XPS)	34
	Espectroscopia Raman	37
	Propriedades elétricas e mecanismo sensorial	40
	Aplicação do sensor: medições sensoriais e de olfação	46
9	Conclusões	55
10	Anexo publicação do artigo	59
11	REFERÊNCIAS	60

4 LISTA DE ABREVIÇÕES E SIGLAS

AFM – Atomic Force Microscopy (Microscopia de Força Atômica)

COVs – Compostos Orgânicos Voláteis

DRX (XRD) – Difração de Raio-x (X-Ray Diffraction)

EIS – Electrochemical Impedance Spectroscopy (Espectroscopia de Impedância Eletroquímica)

GO – Graphene Oxide (Óxido de Grafeno)

MEV (SEM) – Microscopia Eletrônica de Varredura (Scanning Electron Microscopy)

MET (TEM) – Microscopia Eletrônica de Transmissão (Transmission Electron Microscopy)

rGO – Reduced Graphene Oxide (Óxido de Grafeno Reduzido)

TG (TGA) – Termogravimetria (Thermogravimetric Analysis)

XPS – X-ray Photoelectron Spectroscopy (Espectroscopia de Fotoelétrons por Raio-x)*

UnB – Universidade de Brasília

FUP – Faculdade UnB Planaltina

pH – Potencial Hidrogeniônico

Lista de Figuras

Figura 1 – Ilustração de um eletrodo, o respectivo sensor e a montagem da parte sensorial e de processamento de dados de um nariz eletrônico.

Figura 2 – Configuração geral do nariz eletrônico e resultados gravimétricos

Figura 3 – Análise termogravimétrica (TGA) do óxido de grafeno (GO) puro e dos compósitos representativos [GO-CoFe₂O₄@γ-Fe₂O₃]:

Figura 4 – Análise de XRD do GO puro, CoFe₂O₄@γ-Fe₂O₃ e dos compósitos representativos de [GO-CoFe₂O₄@γ-Fe₂O₃].

Figura 5 – Microscopia eletrônica de varredura (SEM) e transmissão (TEM).

Figura 6 – Análise dos espectros XPS dos elementos ferro, carbono e oxigênio para o GO puro e para os compostos representativos da série [GO-CoFe₂O₄@γ-Fe₂O₃].

Figura 7 – Espectros Raman do GO não modificado e dos compostos representativos de filmes espessos da série [GO-CoFe₂O₄@γ-Fe₂O₃]

Figura 8 – Dados de resistividade e condutividade de GO e compósitos [GO-CoFe₂O₄@γ-Fe₂O₃] a 80 % de UR: a) efeito das nanopartículas de CoFe₂O₄@γ-Fe₂O

Figura 9 - Espectros de impedância dos compósitos GO e [GO-CoFe₂O₄@γ-Fe₂O₃] a), a 80% de umidade relativa (R.H.) a 25 °C,

Figura 10 - Espectros de impedância do compósito 1-1 [GO-CoFe₂O₄@γ-Fe₂O₃], a 11% de umidade relativa (R.H.),

Figura 11 - Ilustração do mecanismo sensorial da série de GO e [GO-CoFe₂O₄@γ-Fe₂O₃] frente à exposição a compostos orgânicos voláteis (COVs).

Figura 12 - Estabilidade a longo prazo do sensor composto 1-1 frente à exposição a 20 ppm de acetona, em fluxo de 200 mL.min-1

Figura 13 – Resposta de um conjunto de sensores compostos à exposição cíclica à acetona, em concentrações sequenciais (20 ppm, 100 ppm, 500 ppm e 1000 ppm) sob 80% de umidade relativa e 25 °C.

Figura 14 – Gráficos radar com valores normalizados para a resposta do fluxo de ar, a 80% de umidade relativa, para cada COVS a).

Figura 15 - Gráfico da resposta de todos os sensores versus concentração em ppm para acetona, conforme indicado na figura.

Figura 16 – A análise LDA de medição de olfato para os dados de acetona, etanol, metanol e álcool isopropílico considerou apenas o tipo de solvente.

Figura 17 Análise LDA dos dados de medição de olfato para etanol, metanol, acetona e álcool isopropílico na faixa de concentração de 20 a 100 ppm

Figura 18 Análise discriminante linear (LDA) da resposta dos sensores da matriz |Z| para acetona, metanol, álcool isopropílico e etanol

Figura 19 – A análise LDA de medições de olfato, considerando os compostos orgânicos voláteis (COVs) e suas concentrações

Lista de Tabelas

Tabela 1 – Exemplos de analitos presentes nos vapores de respiração humana e desordem de saúde associada.

Tabela 2 – Protocolo de diluição de solução coloidal de $\text{CoFe}_2\text{O}_4@ \gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ na matriz coloidal de GO.

Tabela 3 Resultados da deconvolução da análise de XPS dos picos de Fe 2p 1/2, Fe 2p 3/2, C 1s e O 1s.

Tabela 4 – Metrologia dos defeitos no óxido de grafeno utilizando Espectroscopia Raman com base na razão ID/IG

5 INTRODUÇÃO

O diagnóstico clínico é um dos pilares da medicina moderna ele envolve a identificação da doença ou condição que explica os sintomas e sinais de um paciente. Apesar dos avanços na área da saúde, o problema de diagnósticos clínicos incorretos ou tardios persiste. Isso acarreta em consequências significativas para pacientes e para o sistema de saúde como um todo [1].

As causas para esses diagnósticos errôneos são multifacetadas e complexas. Ela inclui: fatores relacionados ao paciente, tais como a inadequada comunicação dos sintomas, histórico médico incompleto ou impreciso, e a presença de condições médicas complexas ou raras. Incluem fatores relacionados ao profissional de saúde e ao sistema, tais como a falta de acesso a recursos de diagnósticos, como exames laboratoriais e de imagem, e a fragmentação do cuidado e Registro, com informações médicas dispersas em diferentes locais. Os diagnósticos tardios ou incorretos podem ser graves, podem levar ao atraso no tratamento, incorrendo muitas vezes na progressão da doença e piora do prognóstico, ou mesmo procedimentos errôneos de tratamento [2]. A identificação de moléstias em seus estados iniciais é o primeiro parâmetro indicador de tratamentos eficientes. Se não para a cura total, ao menos com o objetivo de

aumento do tempo de sobrevivência de pacientes acometidos por moléstias crônicas. As doenças respiratórias, por exemplo, são frequentemente diagnosticadas em estágios mais avançados, o que reduz muito a chance de um tratamento eficaz [3,4,5,6,7,8]. Em síntese, o acesso à medicina diagnóstica é um problema mundial

Desprende-se disso que as diretrizes modernas para disponibilizar o acesso a diagnósticos clínicos de qualidade devem observar os parâmetros:

- Descentralização;
- Portabilidade;
- Baixo custo;
- Segurança (não invasiva);
- Simplicidade e Personalização.

Neste sentido, a tecnologia vem evoluindo no sentido de entregar diagnósticos simples e baratos, a partir do histórico pessoal do paciente para o acompanhamento frequente. Promissoras tecnologias vêm se estabelecendo e alguns serviços tecnológicos de diagnósticos, nesta tendência, já estão disponíveis comercialmente [9,10].

A inovação na instrumentação de fácil acesso para diagnósticos clínicos está revolucionando a área da saúde, tornando os cuidados mais acessíveis, rápidos e eficientes. O desenvolvimento de dispositivos portáteis, de baixo custo e fáceis de usar está universalizando o acesso a diagnósticos, especialmente em áreas remotas com recursos limitados. Destacam-se dispositivos portáteis, tais como: ultrassom de bolso, eletrocardiogramas (ECG) portáteis, oxímetros de pulso, dispositivos de monitoramento da pressão arterial, diagnóstico baseado em smartphones, microscópios para smartphones, aplicativos para detecção de doenças, biossensores, dispositivos vestíveis, sensores implantáveis, Testes rápidos, Testes de diagnóstico rápido para doenças infecciosas, Testes de gravidez e fertilidade. Dentre os benefícios da instrumentação de fácil acesso, destacam-se: diagnóstico precoce, acesso a cuidados de saúde em áreas remotas, custo-benefício, empoderamento do paciente.

Dentro do quadro de biópsias da respiração, análises dos vapores da respiração para fins de diagnósticos remontam o período da Roma antiga. Naquela época já era sabido que os aromas da respiração humana fornecem importantes elementos para diagnósticos de moléstias [11]. A biópsia da respiração, consistindo na análise do ar exalado, é uma técnica inovadora que está se destacando como uma ferramenta promissora no campo dos diagnósticos clínicos, devido ao seu caráter não invasivo. Ela contrasta com as biópsias tradicionais que envolvem a coleta de tecidos, ela é focada na análise dos compostos orgânicos voláteis (COVs), como biomarcadores presentes na respiração humana. A detecção e quantificação desses gases na respiração podem fornecer informações valiosas sobre o estado de saúde de um indivíduo.

Tabela 1. Exemplos de analitos presentes nos vapores de respiração humana e desordem de saúde associada [12].

Analito	Faixa de concentração	Desordem de saúde associada
Acetona	0,3-0,9 ppm	Diabetes mellitus, câncer de pulmão;
Amônia	0-2,0 ppm	Desordem mental, problemas renais, Doenças da boca, infecção por <i>Helicobacter pylori</i>
Isopreno	20-250 ppb	Doenças renais, câncer de pulmão, doença hepática com fibrose avançada;
Etanol	13-1000 ppb	Esteatose hepática não alcoólica, obesidade;
Ácido sulfídrico	8,0-16 ppb	Asma, inflamação das vias aéreas, problemas dentários;
Oxido nítrico	< 25 ppb	Asma;
Peróxido de hidrogênio	0,1-1,5 µM	Asma, obstrução pulmonar crônica, câncer de pulmão;
Etano	0,5-5,0 ppb	Estresse oxidativo, Deficiência de vitamina E, câncer de mama, colite ulcerativa;
Monóxido de carbono	1,0-5,0 ppm	Problemas cardiovasculares, diabetes, nefrites;
Acetaldeído	0-140 ppb	Alcoolismo, câncer de pulmão;
Formaldeído	0,3-0,6 ppm	Câncer de pulmão, câncer de mama;

Os COVs são subprodutos do metabolismo celular e são liberados na corrente sanguínea. Os pulmões, através de trocas de gases, permitem a passagem desses compostos para o ar a ser exalado. A presença e a concentração de diferentes COVs podem variar de acordo com a presença de doenças ou condições clínicas específicas, tornando a análise da respiração uma ferramenta potencial para o diagnóstico [13,14]. Por exemplo, estudos indicam que o perfil de COVs exalado por pacientes com câncer de pulmão, câncer de mama e colorretal difere significativamente do de indivíduos saudáveis.[15,16].

A análise da respiração humana tem se consolidado como uma ferramenta promissora para o diagnóstico não invasivo de diversas doenças. Compostos orgânicos voláteis (COVs)

presentes no ar exalado carregam informações valiosas sobre o estado metabólico do corpo, podendo indicar a presença de doenças como câncer, diabetes e infecções como a tabela mostra o caso da acetona.

A principal técnica de análise para biópsias da respiração é: espectrometria de massas acoplada a cromatografia de gás. Essa técnica permite identificar e quantificar os diferentes COVs presentes na amostra de ar exalado. A Cromatografia gasosa separa os COVs, possibilitando a análise individual de cada composto enquanto a espectroscopia de massa identifica os COVs, através da análise das massas de fragmentos ionizados de cada COV [17 18].

A biópsia da respiração é uma área em constante desenvolvimento, com pesquisas em andamento para aprimorar as técnicas de análise e ampliar suas aplicações clínicas. O avanço da tecnologia e o desenvolvimento de dispositivos mais acessíveis e portáteis prometem impulsionar a aplicação da biópsia da respiração, tornando-a uma ferramenta cada vez mais presente nos diagnósticos clínicos, contribuindo para diagnósticos mais rápidos, precisos e menos invasivos, em benefício de pacientes e profissionais de saúde em todo o mundo.

Diante do exposto os narizes eletrônicos (e-noses) vem sendo estudados na última década para aplicações em biópsias da respiração [19]. Estes dispositivos têm o potencial de oferecer diagnósticos rápidos e preciso, auxiliando na escolha do tratamento adequado.

Doenças crônicas alteram o metabolismo e, conseqüentemente, o perfil de COVs exalados pelo pulmão durante as trocas gasosas. Narizes eletrônicos, em caráter de estudos e pesquisa, vêm sendo utilizados para monitorar a progressão dessas doenças e avaliar a resposta ao tratamento. Por exemplo, pacientes com diabetes exalam níveis elevados de acetona, que podem ser detectados por esses dispositivos[20,21]

Outras condições clínicas tais como infecções bacterianas e virais, como a COVID-19, é verificada a alteração dos padrões de COVs exalados pelos pacientes[22]. Desse modo, e-noses vêm sendo estudados para triagem rápida e identificação de indivíduos infectados. Um estudo promissor demonstrou que a tecnologia pode detectar a COVID-19 com uma sensibilidade de 94% e especificidade de 95% [23,].

O caráter não invasivo através da coleta da amostra de ar exalado é simples, indolor, tornando o método mais ergonômico. Além disso, a análise da respiração com narizes eletrônicos é rápida e pode ser realizada em dispositivos portáteis, facilitando o acesso ao diagnóstico em locais remotos ou com pouca infraestrutura médica comparado a métodos tradicionais de diagnóstico, como biópsias invasivas ou exames de imagem, os narizes eletrônicos apresentam um custo significativamente menor

A despeito do potencial desses dispositivos, desafios ainda devem ser vencidos para a perfeita aplicação em rotinas clínicas. A variabilidade na composição da respiração entre indivíduos e a influência de fatores externos, como dieta e tabagismo, exigem o desenvolvimento de algoritmos robustos e a padronização dos procedimentos de coleta e análise. A precisão e-noses na detecção de doenças ainda carece de ser aprimorada para garantir a confiabilidade do diagnóstico. Outro ponto, é a implementação da tecnologia na prática clínica que exige estudos clínicos que comprovem sua eficácia e a definição de protocolos para interpretação dos resultados [24].

A pesquisa e desenvolvimento de novos sensores, algoritmos e dispositivos portáteis impulsionam a aplicação dessa tecnologia no diagnóstico médico. No futuro, a análise da respiração com narizes eletrônicos poderá se tornar uma ferramenta rotineira para o diagnóstico precoce, monitoramento e tratamento de diversas doenças, revolucionando a medicina e melhorando a saúde da população [25].

A prova de conceito proposta por Persaud e Dodd, em 1982 [26], deu origem à olfação eletrônica, posteriormente denominada nariz eletrônico (e-nose). Este instrumento imita o olfato humano, utilizando arranjos de sensores químicos para detecção e quantificação de vapores. Para o reconhecimento e diferenciação dos vapores são usados softwares para estatística multivariada.

Nos anos seguintes, uma intensa atividade no desenvolvimento da técnica vem sendo enfatizada na literatura científica. Essas atividades focaram principalmente no desenvolvimento de sensores, instrumentação e métodos computacionais para análise de resultados [27]. A miniaturização e o desenvolvimento de sistemas portáteis e de baixo custo também são alvo do desenvolvimento, para tornar a técnica mais acessível para os diversos fins. Como resultado dessa atividade, obtido um sucesso notável em muitas aplicações, incluindo saúde pública, segurança alimentar, monitoramento ambiental, agricultura, indústria-, testes de qualidade do ar, entre outras aplicações [28,29,30].

Tecnicamente, na versão mais simplista, um nariz eletrônico (e-nose) é um sistema composto por três componentes principais: uma matriz de sensores químicos dispostos em uma câmara sensorial, uma unidade de medição dos sensores e um sistema de reconhecimento de padrões. Frequentemente utiliza-se sistemas um multiplexador de sinais para integrar e gerenciar sinais provenientes de uma matriz de sensores químicos, otimizando a aquisição e o processamento de dados (Figura 1). Dependendo da versão amostragens ativas são empregadas, empregando bombas de sucção para condução dos vapores através da câmara sensorial onde estão dispostos os sensores [31].

Os sensores, por exposição aos vapores, têm suas propriedades elétrica, ópticas, mecânicas modificadas. Essas são medidas por instrumentos de medição, No caso deste trabalho, o mecanismo de detecção é do tipo impedimétrico mediado por condução de prótons. O instrumento de medição (medidor LCR) detecta como os COVs interferem no mecanismo de salto de Grotthuss, onde os prótons se movem através da rede de ligações de hidrogênio da água residual presente nos nanocompósitos

Após a conversão dos sinais analógicos em dados digitais, um software estatístico para reconhecimento de padrões, muitas vezes apoiado por algoritmos de inteligência artificial, analisa e classifica os odores com base em padrões previamente armazenados. Nesta configuração multiplexadores permitem a construção de e-noses mais compactos, eficientes e escaláveis, adequando-os para aplicações rotineiras, seja em laboratórios, seja em campo (Figura 1).

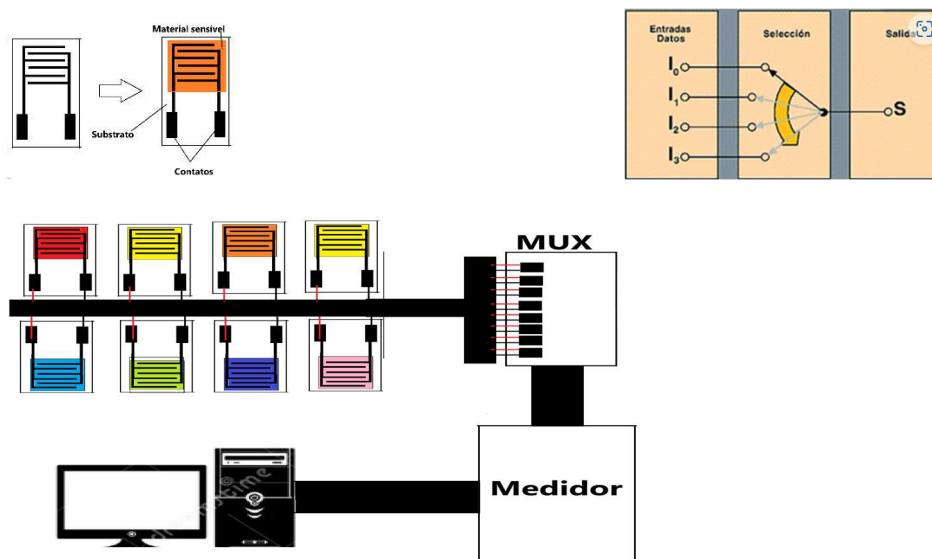


Figura 1 - Ilustração de um eletrodo, o respectivo sensor e a montagem da parte sensorial e de processamento de dados de um nariz eletrônico.

Os sensores para narizes eletrônicos são dispositivos projetados para detectar e identificar compostos químicos voláteis no ar, simulando os receptores químicos no nariz dos mamíferos e podem ser dos seguintes tipos como descritos a seguir:

Sensores de Óxidos Metálicos Semicondutores (MOS)

Sensores baseados em óxidos metálicos, como SnO₂, ZnO e WO₃, são amplamente estudados para a detecção de compostos orgânicos voláteis (COVs) devido à sua alta

sensibilidade (capazes de detectar concentrações na ordem de partes por milhão - ppm) e ao seu baixo custo de fabricação e integração em circuitos eletrônicos.

O mecanismo de detecção fundamenta-se na mudança de condutividade elétrica do filme quando exposto a gases, resultante da interação entre as moléculas do gás e o oxigênio adsorvido na superfície do semicondutor. Contudo, os sensores MOS convencionais apresentam uma limitação crítica: para que essas reações de oxirredução ocorram de forma eficiente, eles requerem altas temperaturas de operação, geralmente entre 200 e 300°C.

Essa dependência térmica impede o uso desses sensores em dispositivos portáteis de baixo consumo energético e em ambientes com risco de explosão. Por esse motivo, o desenvolvimento de novos materiais (como nanocompósitos) que permitam a operação em temperatura ambiente (~25°C) é um campo altamente promissor, visando superar essa barreira tecnológica e aumentar a seletividade para COVs específicos, como acetona e etanol[32].

Sensores de Polímeros Condutores

Polímeros condutores e semicondutores são materiais amplamente utilizados em narizes eletrônicos devido à sua capacidade de detectar compostos voláteis por meio de mudanças em suas propriedades elétricas. Esses polímeros, como polipirrol, politiofenos e polianilina, possuem cadeias conjugadas que permitem a condução de elétrons.

O mecanismo de detecção baseia-se principalmente na adsorção física ou química dos analitos na superfície do polímero, o que modifica a mobilidade dos portadores de carga (elétrons ou íons) na cadeia polimérica, seja, por entumescimento do material afastando as cadeias condutoras, seja por perturbação das bandas de condução desses polímeros. Em alguns casos, ocorre até mesmo uma reação química entre o polímero e o analito, gerando uma resposta mais específica [33]. A capacidade de operar em temperatura ambiente, a facilidade de processamento e a versatilidade química tornam os polímeros condutores e semicondutores ideais para aplicações em narizes eletrônicos, como monitoramento ambiental, controle de qualidade alimentar e diagnósticos médicos. Além disso, sua compatibilidade com técnicas de impressão permite a fabricação de sensores flexíveis e de baixo custo, ampliando seu potencial de uso.

Sensores Piezoelétricos

Sensores piezoelétricos são componentes-chave em narizes eletrônicos, baseando-se na capacidade de certos materiais, como quartzo ou cerâmicas piezoelétricas, de gerar uma tensão elétrica em resposta a uma deformação mecânica. Esses sensores são frequentemente utilizados em conjunto com revestimentos sensíveis, como polímeros ou materiais adsorventes. Os gases ou vapores, adsorvendo sobre esses revestimentos, dão origem a uma mudança na massa do conjunto vibrante, causando uma variação na frequência de ressonância do material piezoelétrico. Essa variação é medida e correlacionada com a presença e concentração dos compostos voláteis, permitindo a detecção e identificação de odores específicos [34].

O mecanismo de detecção dos sensores piezoelétricos é altamente sensível a pequenas mudanças de massa (10^{-12} g), tornando-os ideais para aplicações que exigem precisão na detecção de baixas concentrações (1 ppm até níveis de ppb) de gases ou vapores.

A combinação de sensores piezoelétricos com técnicas de reconhecimento de padrões, PCA (Análise de Componentes Principais), LDA (Análise Linear Discriminante) e rede neurais (ANN), permite a criação de narizes eletrônicos altamente eficientes e seletivos, capazes de distinguir entre múltiplos compostos em misturas complexas. Sua robustez, baixo consumo de energia e facilidade de miniaturização também contribuem para sua popularidade em aplicações práticas.

Sensores Ópticos

Sensores ópticos para narizes eletrônicos são dispositivos que exploram mudanças nas propriedades ópticas de materiais sensíveis para detectar e identificar compostos voláteis. Esses sensores utilizam materiais como polímeros funcionalizados, nanopartículas metálicas (ouro, prata), cristais fotônicos, pontos quânticos e estruturas metal-orgânicas (MOFs), que interagem com moléculas de gases ou vapores, alterando características tais como: absorção, reflexão, fluorescência ou ressonância plasmônica. Polímeros, por exemplo, podem mudar sua fluorescência ao adsorver analitos, enquanto nanopartículas metálicas exibem mudanças na ressonância plasmônica de superfície (SPR) na presença de compostos específicos. Essas alterações são captadas por detectores ópticos, como fotodiodos ou espectrômetros, e convertidas em sinais elétricos para análise.

O mecanismo de detecção baseia-se na interação física ou química entre os analitos e os materiais sensíveis, que modifica o caminho óptico ou a intensidade da luz transmitida, absorvida, refletida ou emitida. Sensores ópticos podem operar em tempo real e com baixo

consumo de energia. Além disso, a integração com fibras ópticas possibilita a criação de dispositivos compactos e portáteis, ideais para uso em campo ou em ambientes remotos [35].

Sensores de Efeito de Campo (FET)

Sensores FET são dispositivos de alto desempenho em narizes eletrônicos devido à sua sensibilidade extrema, permitindo a detecção de compostos voláteis em concentrações vestigiais, na ordem de partes por bilhão (ppb) ou até partes por trilhão (ppt). O mecanismo baseia-se na interação de moléculas gasosas com a superfície do canal condutor (composto por materiais como ZnO, SnO₂, ou nanomateriais como grafeno e MoS₂). Essa interação atua como uma "porta química", alterando a densidade de portadores de carga e, conseqüentemente, a condutividade elétrica do canal. A principal vantagem tecnológica dos FETs reside na sua capacidade de amplificação de sinal intrínseca, permitindo respostas em tempo real com baixíssimo consumo de energia. Além disso, a funcionalização da superfície com polímeros ou nanopartículas permite ajustar a seletividade, tornando-os capazes de discriminar moléculas específicas em matrizes complexas, como o hálito humano.

Sensores Impedimétricos

Sensores impedimétricos são dispositivos amplamente utilizados em narizes eletrônicos, baseando-se na medição da impedância elétrica (resistência e reatância) de materiais sensíveis quando expostos a compostos voláteis. Esses sensores empregam materiais como polímeros condutores, óxidos metálicos, nanomateriais (grafeno, nanotubos de carbono) ou compostos híbridos, que alteram suas propriedades elétricas ao interagir com moléculas de gases ou vapores. O mecanismo de detecção envolve a adsorção dos analitos na superfície do material, o que modifica a capacitância e a resistência do sistema, gerando uma mudança na impedância elétrica. Essa variação é medida por meio de técnicas como espectroscopia de impedância, permitindo a identificação e quantificação dos compostos voláteis. A sensibilidade e seletividade podem ser ajustadas funcionalizando a superfície do sensor com materiais específicos para interagir com analitos-alvo.

Uma das principais vantagens dos sensores impedimétricos em relação aos condutimétricos é a capacidade de fornecer informações mais detalhadas sobre a interação entre os analitos e o material sensível. Enquanto sensores condutimétricos medem apenas mudanças na condutividade, os sensores impedimétricos avaliam tanto a resistência quanto a reatância, o que permite distinguir entre diferentes mecanismos de interação, como adsorção física, química ou difusão. Isso resulta em uma maior precisão e seletividade na detecção de compostos voláteis, especialmente em misturas complexas. Torna-os uma escolha promissora para a detecção rápida e confiável de odores e gases [36,37].

Os sensores condutores de prótons

Materiais condutores de prótons têm sido amplamente explorados como sensores de gases devido à sua capacidade de detectar alterações no ambiente químico através de mudanças na condutividade iônica. Quando expostos a gases específicos, como compostos orgânicos voláteis (COVs), esses materiais sofrem interações que perturbam a condução de prótons, seja pela competição pelos sítios de ancoragem de prótons ou pela modificação da constante dielétrica da água residual presente no material. Essa resposta é traduzida em sinais elétricos mensuráveis, permitindo a detecção e quantificação dos gases. Aplicações incluem monitoramento ambiental, diagnóstico médico por análise de biomarcadores respiratórios e controle de qualidade na indústria alimentícia, destacando-se pela sensibilidade, seletividade e operação em condições ambientes [38].

Condução de Prótons

A condução de prótons em sólidos consiste na movimentação de prótons seja por gradiente de concentração, seja por ação de um campo elétrico. Dois modelos de mecanismos de condução de prótons são mais aceitos atualmente: de Grotthuss e de difusão veicular.

O mecanismo de Grotthuss descreve a condução de prótons através de saltos entre os grupos funcionais básico na estrutura dos substratos ou dos solventes em contato com ele, como se estivessem "pulando" de uma molécula de água para outra. Na difusão veicular, os prótons se movem através dos solventes nos quais estão dissolvidos. Ambos os mecanismos, dependendo do material podem ser complementares [39,40].

Os principais tipos de materiais condutores de prótons se dividem em três categorias: óxidos metálicos, como o óxido de zircônio estabilizado com ítria, que possuem estrutura cristalina com defeitos que facilitam o movimento dos prótons em altas temperaturas; polímeros, como o Nafion, com cadeias poliméricas contendo grupos ácidos, principalmente sulfonas ($R-SO_3^-$) que permitem o "salto" dos prótons entre esses grupos; e materiais Nanoestruturados, que, com modificações em sua estrutura, permitem a condução de prótons em nanoescala; materiais fosforados destacam-se como condutores de prótons, promissores devido à presença de grupos fosfônicos ($R-PO_2OH$) em sua estrutura. Esses grupos agem como "pontes" para o transporte de prótons, permitindo que os íons H^+ se movam através do material por meio de mecanismos como o "salto" de Grotthuss.

Em sensores baseados em condução de prótons, quando um analito específico interage com esse material, pode dificultar o fluxo de prótons, consistindo em um aumento na resistência à condução, ou facilitar, dependendo das características de acidez ou basicidade do analito.

Outra forma de alteração da condução de prótons é a condensação do vapor na superfície do condutor, melhorando ou piorando a mobilidade de íons. Essas alterações podem ser medidas e correlacionadas com a presença e concentração do analito. Essa alteração da condução de prótons pode acontecer por diversos mecanismos:

Bloqueio de sítios de condução: O analito pode se ligar aos sítios responsáveis pela condução de prótons no material, bloqueando o caminho dos prótons e diminuindo a condutividade.

Mudança na estrutura do material: A interação com o analito pode causar mudanças na estrutura do material, como inchaço ou contração, afetando a mobilidade dos prótons.

Alteração nas propriedades químicas: O analito pode alterar as propriedades químicas do material, como o pH ou a constante dielétrica, influenciando a condutividade protônica.

Óxido de grafeno

O óxido de grafeno (GO) é um material bidimensional derivado da oxidação do grafite, geralmente sintetizado por métodos como o de Hummers [41]. Este envolve a reação do grafite com oxidantes fortes, como permanganato de potássio (KMnO_4) em meio de ácido sulfúrico (H_2SO_4) concentrado. Durante a oxidação, grupos funcionais oxigenados, tais como: epóxidos, hidroxilas e carboxilas, são inseridos na estrutura de carbono. De hidrofóbico o material toma o caráter hidrofílico e pode ser disperso facilmente em água. A síntese pode ser ajustada em termos de reagentes, tempo de reação, temperatura para controle do grau de oxidação das plaquetas carbonáceas isso influencia as propriedades físicas e químicas do óxido de grafeno. Além da esfoliação química oxidativa outros métodos podem ser utilizados para obtenção de óxido de grafeno com diferentes propriedades.

Estruturalmente, o óxido de grafeno consiste em uma monocamada de átomos de carbono organizados em uma rede hexagonal. Porém diferente do grafeno puro, há carbonos com hibridação sp^3 , com a presença de grupos funcionais oxigenados que interrompem a conjugação π - π da rede. Essa funcionalização confere ao GO propriedades únicas, tais como: alta área superficial, biocompatibilidade e capacidade de formar filmes finos ou compósitos com outros materiais. No entanto, no estado posterior a síntese, ele é isolante eletricamente. Quando submetidos a redução química, fotoquímica ou térmica, os grupos funcionais de oxigênio são removidos em sua maioria, formando óxido de grafeno reduzido (rGO). Isso

restaura em parte a rede de conjugação π - π , e as propriedades elétricas em comparação ao grafeno puro [42].

As aplicações do óxido de grafeno são vastas e abrangem diversas áreas. Na eletrônica, é utilizado em sensores, supercapacitores e dispositivos de armazenamento de energia devido à sua alta área superficial e condutividade ajustável. Na área biomédica, o GO é empregado em sistemas de liberação controlada de fármacos, bioimagem e engenharia de tecidos, graças à sua biocompatibilidade e funcionalização superficial[43,44]. Além disso, na área ambiental, é usado em membranas de filtração para purificação de água e remoção de contaminantes, bem como em sensores para detecção de gases e poluentes. Sua versatilidade e propriedades únicas tornam o GO um material promissor para inovações tecnológicas e científicas [45].

6 OBJETIVO

Diante do exposto, o objetivo desta pesquisa foi desenvolver e caracterizar nanocompósitos condutores de prótons à base de GO–CoFe₂O₄@ γ -Fe₂O₃ para aplicação em sensores de olfação eletrônica, visando à detecção e quantificação de COVs clinicamente relevantes em simulações de vapores respiratórios humanos. Para tanto, os seguintes objetivos específicos foram desenvolvidos:

- i. Síntese do óxido de grafeno (GO) por meio de síntese química;
- ii. Síntese de uma série de compósitos: [GO-CoFe₂O₄@ γ -Fe₂O₃]
- iii. Caracterização físico-química e estrutural dos GO e nanocompósitos por meio de termogravimetria (TG), difratometria de raios X (XRD), microscopias eletrônicas de varredura (SEM) e de transmissão (TEM), espectroscopia de fotoelétrons (XPS) e espectroscopia Raman
- iv. Caracterização Elétrica e Aplicação em Olfação Eletrônica por meio da Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIS)
- v. Construção do Nariz Eletrônico (E-nose) por meio de arranjo de sensor

Aplicação do E-nose na identificação dos compostos orgânicos voláteis (COVs) e Tratamento de Dados por meio da Análise Discriminante Linear (LDA).

7 MATERIAIS E MÉTODOS

Síntese Do Óxido De Grafeno

O procedimento de síntese do óxido de grafeno foi adaptado da literatura [46]. Inicialmente 0,5 g de grafite (Union Carbide, 2 μm de tamanho médio de grão) foi adicionado à solução de 0,25 g de NaNO_3 (Aldrich) em 12 mL de H_2SO_4 concentrado (Aldrich), sob banho de gelo, 0 $^\circ\text{C}$. Sob a agitação constante, gradativamente 1,5 g de KMnO_4 (Aldrich) foram adicionados à solução, sob banho de gelo, a 0 $^\circ\text{C}$, mantendo sempre a temperatura abaixo de 20 $^\circ\text{C}$. Após a adição, elevou-se a temperatura para 35 $^\circ\text{C}$, mantendo-a assim por 30 minutos em agitação constante. À medida que a reação progredia, a mistura adquiriu um caráter pastoso, enquanto sua cor, de preto, tornou-se marrom-claro. Em seguida, adicionaram-se 25 mL de água destilada com H_2O_2 e a temperatura foi elevada a 98 $^\circ\text{C}$ por 15 minutos. Em seguida, adicionou-se 70 mL de água destilada, 2 mL de Peróxido de Hidrogênio 30% (Aldrich). A mistura tornou-se amarelo brilhante. Esta mistura foi filtrada em funil analítico. O sólido foi lavado com solução aquosa de ácido clorídrico 10% (Aldrich), para a remoção dos íons metálicos possivelmente presentes na composição. O sólido isolado é disperso, sob ultrassom, em água destilada e, em seguida, centrifugado a 3000 rpm, por 10 minutos para eliminar placas de grafite não esfoliadas. Esse procedimento foi repetido seis vezes. Para finalizar o processo, levou-se o GO então sintetizado a estufa a 60 $^\circ\text{C}$ para secar. O processo descrito gerou gerar, aproximadamente 1,0 g de GO.

Síntese das nanopartículas $\text{CoFe}_2\text{O}_4@ \gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$

As nanopartículas $\text{CoFe}_2\text{O}_4@ \gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (núcleo@casca) foram sintetizadas seguindo um procedimento de coprecipitação. Resumidamente, 167 mL de soluções aquosas de CoCl_2 0,5 mol L^{-1} e 333 mL de FeCl_3 0,5 mol L^{-1} e 167 mL de HCl 2,0 mol L^{-1} foram adicionados simultaneamente e rapidamente a uma solução alcalina em ebulição (2 L de NaOH 2,0 mol L^{-1}). A mistura resultante foi agitada durante 30 minutos a 22 $^\circ\text{C}$. Após a etapa de coprecipitação, o precipitado foi lavado 10 vezes com água destilada. O precipitado foi imerso em uma solução de HNO_3 2 mol L^{-1} . Em seguida, as nanopartículas foram tratadas com uma solução de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 0,5 mol L^{-1} por 15 minutos. Esse tratamento criou uma fina camada de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ao redor do precursor CoFe_2O_4 [47].

Síntese da série de compósitos [GO- $\text{CoFe}_2\text{O}_4@ \gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$]

A síntese foi conduzida por meio da mistura de dispersões coloidais aquosas estáveis de cada componente, a 25 $^\circ\text{C}$. Foram preparadas sete amostras, cada uma contendo 10 mL de $\text{CoFe}_2\text{O}_4@ \gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (3% m/m, pH 8). Elas foram misturadas com volumes variados de GO (3% m/m, pH 6): 10, 20, 40, 80, 160, 320 mL. Cada mistura foi submetida à sonicação utilizando

um sonificador de bancada (60 W) por 2 horas. As dispersões coloidais resultantes foram centrifugadas a 10.000 rpm por 5 minutos. Os pellets sólidos obtidos foram redispersos em água deionizada sob sonicação ultrassônica (850 W) por 10 minutos. As dispersões finais foram rotuladas com os seguintes códigos: GO puro, 1:1, 1:2, 1:4, 1:8, 1:16 e 1:32.

Tabela 2. Protocolo de diluição de solução coloidal de $\text{CoFe}_2\text{O}_4@ \gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ na matriz coloidal de GO.

Amostra	$\text{CoFe}_2\text{O}_4@ \gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (3% m/m, pH 8)	Concentração GO (3% m/m, pH 6)
GO Puro	-	GO Puro
1/1	10 mL	10 mL
1/2	10 mL	20 mL
1/4	10 mL	40 mL
1/8	10 mL	80 mL
1/16	10 mL	160 mL
1/32	10 mL	320mL

TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO DOS NANOCOMPOSITOS E DO ÓXIDO DE GRAFENO

Análise Termogravimétrica (TG/DTG)

A estabilidade térmica e as quantidades relativas de óxido de grafeno (GO) e das ferrites no nanocompósito ($\text{CoFe}_2\text{O}_4@ \gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) foram determinadas por análise termogravimétrica (TG). As análises foram realizadas em um analisador térmico simultâneo Shimadzu, modelo DTG-60, pertencente ao Laboratório de Caracterização de Materiais (LCM)/Química da UNB.

As sete amostras foram previamente secas a 40°C até a solidificação. Para o ensaio, aproximadamente 5 mg de cada amostra foram colocados em um cadinho de platina e aquecidos na faixa de 25 °C a 600 °C, sob uma razão de aquecimento de 2°C/min. As análises foram conduzidas sob fluxo de ar sintético (vazão de 20 mL/min), visando observar tanto os processos de desidratação e desoxigenação do GO quanto a estabilidade oxidativa das fases de ferrita.

Difratometria de Raio-x de pó

A difração de Raio-x (XRD) foi utilizada para identificação e determinação das estruturas do GO, $\text{CoFe}_2\text{O}_4@ \gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ e da série $[\text{GO-CoFe}_2\text{O}_4@ \gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3]$. Para tanto, foram analisadas as posições dos picos de Bragg e suas intensidades relativas nos difratogramas. Outro objetivo foi assegurar a integridade das nanopartículas $\text{CoFe}_2\text{O}_4@ \gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, e do GO durante a síntese. A estimativa da distância média de separação das plaquetas de GO foi realizada com base na posição do pico de Bragg (002) dos GO. Para estimar o tamanho médio dos cristalitos de $\text{CoFe}_2\text{O}_4@ \gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ e dos domínios de espalhamento aromáticos nas plaquetas do GO e do GO na série de compósitos $[\text{GO-CoFe}_2\text{O}_4@ \gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3]$, foi aplicada a equação de Scherrer (Equação (1)) ao pico Lorentziano alargado (001) do GO e ao pico (311) do $\text{CoFe}_2\text{O}_4@ \gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

Para isso, foi utilizado um difratômetro Bruker D8 Advance, com varredura de 5° a 90° 2θ a uma taxa de 1°/min, utilizando radiação Cu Kα (λ = 1,54 Å). Laboratório de Caracterização de Materiais (LCM)/Química da UNB.

$$\langle L \rangle \text{ (nm)} = \frac{k \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos(\theta)} \quad (1)$$

Onde β (h k l) representa a largura total à meia altura do pico de difração representativo, em radianos. Assumimos K = 0,89 para cristalitos esféricos e 1,86 para estruturas planares de GO [48,49].

Para identificar qualitativamente o GO e o CoFe₂O₄@γ-Fe₂O₃, e caracterizar os nanocompósitos série [GO-CoFe₂O₄@γ-Fe₂O₃], foi realizada espectroscopia Raman utilizando um espectrômetro Horiba LabRam HR Evolution, com um laser de λ = 532 nm como fonte de excitação.

A metrologia de defeitos no óxido de grafeno por meio da espectroscopia Raman, baseada na razão das intensidades das bandas I e G: (I_D / I_G) nos espectros, permitiu a estimativa da distância média entre as regiões aromáticas (L_a), da área do defeito (L_D²) e do número médio de defeitos por cm² nas plaquetas de GO, utilizando as equações (2) – (4) [50,51].

$$L_a \text{ (nm)} = (2.4) \cdot 10^{-10} \cdot \lambda^4 \cdot \left(\frac{I_D}{I_G}\right)^{-1} \quad (2)$$

$$L_D^2 = (1.8 \pm 0.5) \cdot 10^{-10} \cdot \lambda^4 \cdot \left(\frac{I_D}{I_G}\right)^{-1} \quad (3)$$

$$nD = \frac{(1.8 \pm 0.5) \cdot 10^{22}}{\lambda_1^4} \cdot \left(\frac{I_D}{I_G}\right) \quad (4)$$

Espectroscopia de fotoelétrons (XPS)

A espectroscopia de fotoelétrons por raios-X (XPS) foi realizada utilizando radiação Al Kα (resolução de passagem: 20 eV). O modelo de Doniach-Sunjc e a função de fundo do tipo Shirley foram empregados para a análise dos picos e a remoção do fundo, respectivamente^[52]. Essa técnica foi utilizada para avaliar a composição qualitativa da superfície do GO puro e dos compósitos, bem como para analisar a estabilidade química do GO e do CoFe₂O₄@γ-Fe₂O₃ após a síntese Laboratório de Caracterização de Materiais (LCM)/Química da UNB.

Espectroscopia de Impedância (EIS)

A espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) foi utilizada para a caracterização elétrica dos filmes espessos dos compósitos depositados sobre eletrodos. As medições foram realizadas usando um Autolab PGSTAT30. Foi utilizada uma faixa de frequência de 10 Hz a 1 MHz, à temperatura ambiente e umidade relativa de 80%. Essa técnica permitiu a modelagem qualitativa de circuitos equivalentes ao longo da série e a caracterização da difusão de prótons no GO e nos compósitos de GO.

A condutividade protônica (σ) e a resistividade (ρ) foram obtidas a partir das equações:

$$\rho = \frac{(R_{sc})xA}{D}$$
$$\sigma = \frac{1}{R} \quad (3)$$

onde D, A e Rsc representam, respectivamente, a espessura do filme eletrolítico do compósito, a área da superfície do eletrodo e a resistência do filme depositado sobre o eletrodo. Em todos os casos, como os gráficos de impedância dos materiais consistem em um único semicírculo deprimido, os valores de resistência foram obtidos a partir da diferença das intersecções dos semicírculos com o eixo real do gráfico de Nyquist, levando em consideração as características geométricas dos eletrodos [53]. A modelagem do circuito real foi realizada utilizando um programa Nova 2.1 da Autolab@.

Fabricação de eletrodos e sensores

As dispersões coloidais aquosas de [GO-CoFe₂O₄@ γ -Fe₂O₃] foram concentradas em banho a 40 °C até a formação de um hidrogel. Em seguida, as pastas foram depositadas sobre os eletrodos por meio da técnica *doctor-blading* e liofilizadas a -10 °C por 24 horas.

Os eletrodos consistiam em dois soquetes SOP banhados a ouro, cada um com 4 conjuntos de 16 eletrodos Interdigitados, cobrindo uma área de 9 cm², com uma separação entre eletrodos de 0,5 mm (Figura 1). No total 7 sensores foram montados, deixando um conjunto reservado para a verificação da flutuação do sinal.

Configuração e metodologia da análise olfativa

As medições olfativas foram realizadas em um nariz eletrônico impedimétricos desenvolvido no nosso laboratório Laboratório de Sensores [(LabSens)FUP UNB]. A medição da impedância foi realizada usando um medidor LCR (Tonghui, modelo 2816A) acoplado a um multiplexador analógico construído com relês. O multiplexador habilitou o canal de cada sensor individualmente. Os sensores do arranjo de sensores foram lidos sequencialmente em um *looping* infinito. O arranjo de sensores é composto por sete sensores, que foram interrogados individualmente com um sinal de 10 kHz, 1 V p-p por 3 segundos, a uma taxa de 10 pontos por segundo.

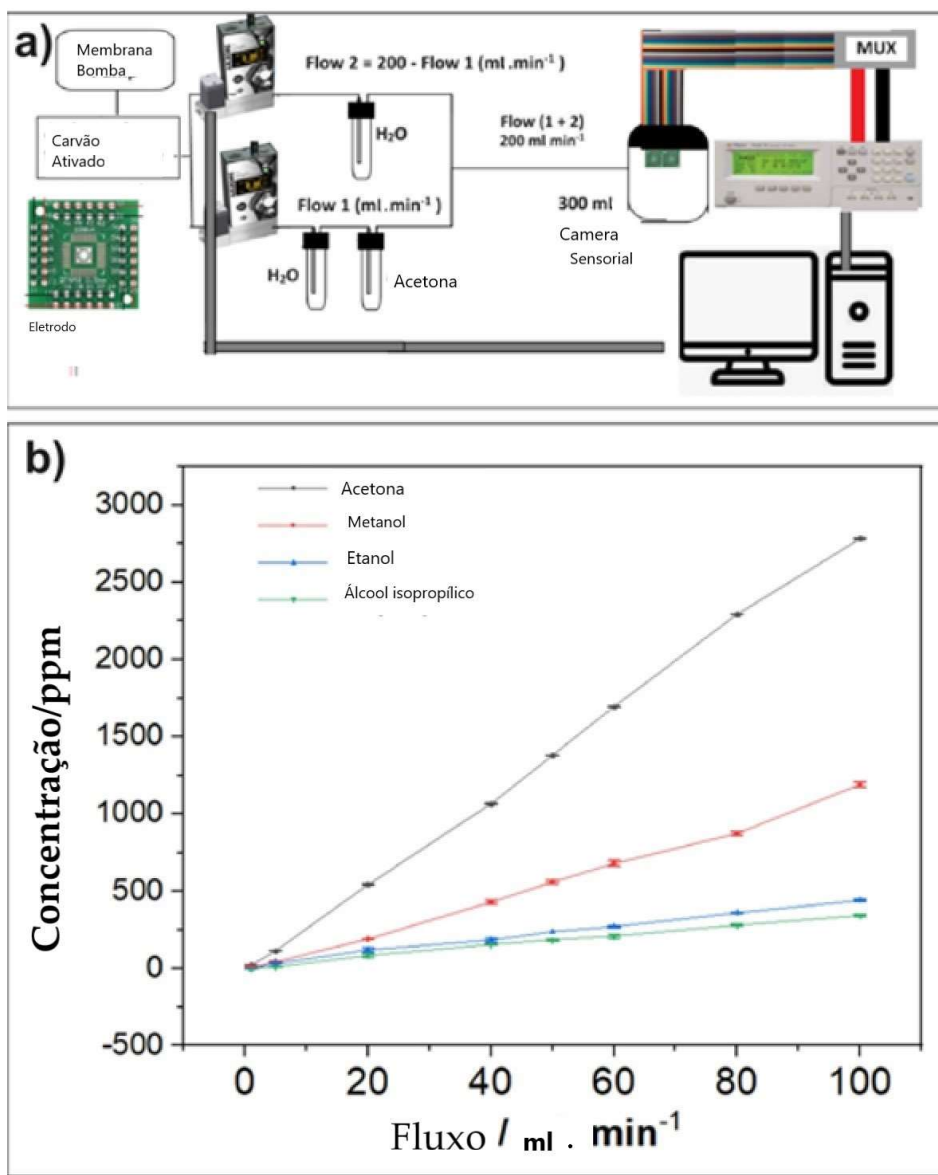


Figura 2 - Representação ilustrativa da configuração geral do nariz eletrônico (E-noses), com dois controladores de fluxo de massa e os eletrodos adaptados de soquetes SOP

dourados com os respectivos contatos (a). Resultados para a determinação gravimétrica da concentração de COVs no fluxo de ar de 200 mL/min, como função do fluxo 1.

As medições gravimétricas das concentrações de COVs no fluxo de ar foram realizadas em triplicata. O frasco contendo o solvente, foi pesado antes e depois de 30 minutos de fluxo. A diferença entre a massa inicial e final representa a quantidade de COVs perdida para o fluxo de ar. O procedimento foi conduzido para fluxos na faixa de 1–100 mL/min para acetona, etanol, metanol e álcool isopropílico.

Foram usados dois controladores de fluxo de massa (MFCs) Aalborg, modelo GFC17A-VAL6-E0-3AB-04-SS, para o controle preciso do fluxo. A concentração de COVs aumentou linearmente com a intensidade do fluxo de ar, mostrando que a saturação de vapores de COVs no espaço de cabeça (*Headspace*) foi mantida para todas as medições (Figura. 2b).

A amostragem experimental do nariz eletrônico consiste em dois fluxos de ar umedecido, com 80% de umidade relativa (UR), mantendo um fluxo constante de 200 mL/min. O primeiro fluxo é para a amostragem dos COVs, e o segundo, para diluição dos vapores (Figura. 2a). As medições sensoriais foram realizadas utilizando quatro concentrações de COVs: 20, 100, 500 e 1000 ppm (Figura. 2b).

A magnitude da impedância ($|Z|$) foi registrada para cada sensor, após a estabilização do sinal. Os dados foram normalizados para o fluxo de ar a **80% UR**, como condição de referência, utilizando a abordagem fracionária (**Sn**) (Equação (4)). Onde:

$$S_n = \frac{R_1 - R_0}{R_0} \quad (4)$$

Onde;

- Sn** é a resposta do sensor.
- R1** Sinal do sensor para COVs no ar com 80% de UR.
- R0** Sinal de referência do ar com 80% de UR.

Para a análise dos dados da matriz de sensores, foi empregada a técnica estatística multivariada de análise discriminante linear usando o software Past4@ [54]. Primeiro, foi realizada uma análise geral dos solventes e, em seguida, dos solventes e suas respectivas concentrações no fluxo de ar.

8 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Análise Termogravimétrica (TG) dos Nanocompósitos

A (Figura 3) apresenta os resultados da análise termogravimétrica (TG), utilizada para quantificar os componentes da série de compósitos e avaliar sua estabilidade térmica. As curvas TG mostram dois eventos de perda de massa distintos em atmosfera de ar, destacados pelas regiões sombreadas na (Figura 3a).

- **Evaporação de Água Residual (25 °C a 120 °C):** O primeiro intervalo térmico (região verde) corresponde à eliminação de moléculas de água adsorvidas fisicamente entre as lâminas de óxido de grafeno. Através da (Figura 3c), observa-se um padrão claro: o percentual de água residual aumenta proporcionalmente à concentração de nanopartículas no material. Enquanto o GO puro retém cerca de 12% de umidade, o composto 1:1 atinge aproximadamente 21%. Este fenômeno sugere que a intercalação das nanopartículas de $\text{CoFe}_2\text{O}_4@ \gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ atua como um espaçador bi-dimensional, impedindo o empacotamento denso das folhas de GO e criando vazios estruturais que favorecem a retenção de umidade atmosférica.
- **Decomposição Térmica do GO (120 °C a 600 °C):** O segundo intervalo (região cinza) representa a degradação oxidativa das plaquetas de óxido de grafeno, envolvendo a remoção de grupos funcionais oxigenados e a queima do esqueleto de carbono. A (Figura 3d) demonstra que a perda de massa nesta região diminui conforme o teor de ferrita aumenta. Como as nanopartículas são termicamente estáveis nesta faixa de temperatura e constituem o resíduo final da análise, amostras com maior carregamento inorgânico possuem, proporcionalmente, menos massa carbonácea disponível para combustão.
- **Dopagem Progressiva:** Os resultados consolidados na (Figura 3b) quantificam a proporção de massa de $\text{CoFe}_2\text{O}_4@ \gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ em cada amostra após a queima total do carbono. A variação sistemática do resíduo final ao longo da série confirma o sucesso da metodologia de dopagem progressiva empregada na síntese, permitindo o controle preciso da composição dos materiais sensores.

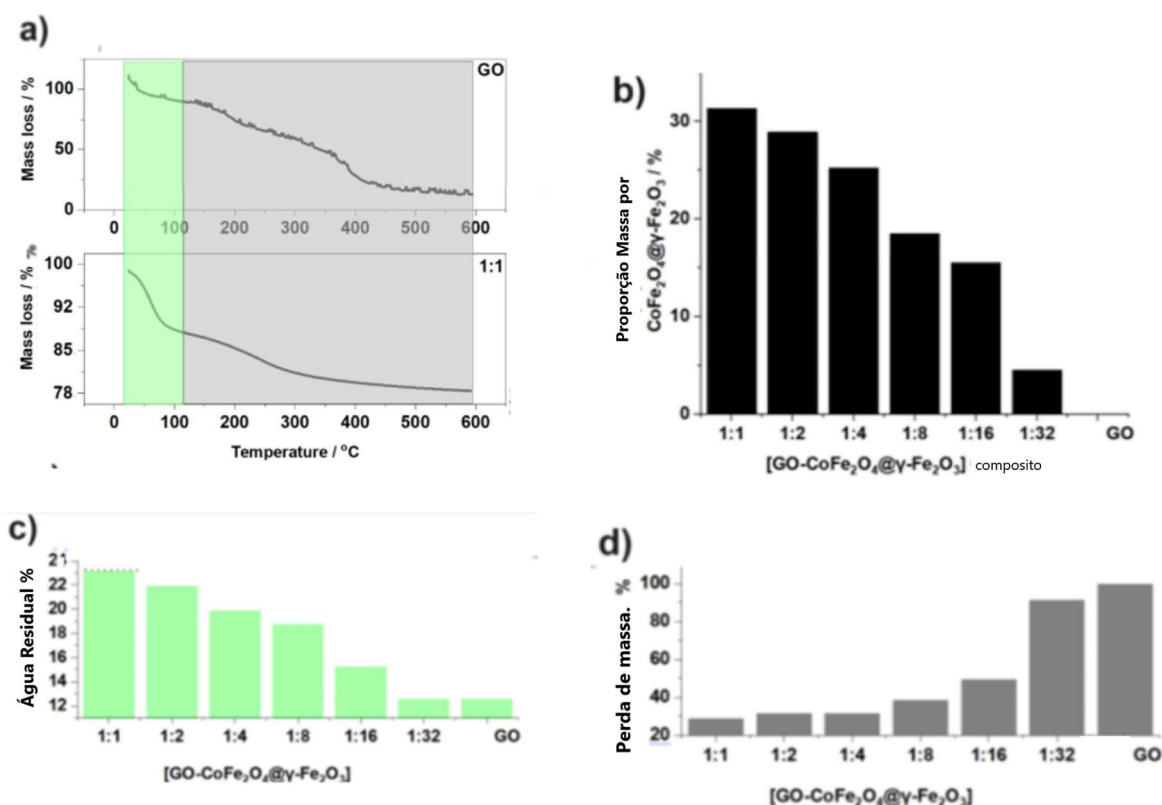


Figura 3 - Análise termogravimétrica (TGA) do óxido de grafeno (GO) puro e dos compósitos representativos [GO-CoFe₂O₄@γ-Fe₂O₃]: As curvas TGA mostram a perda de massa (%) em função da temperatura, com as regiões sombreadas indicando os eventos de perda de massa significativos (a). Gráfico de barras representando a proporção de nanopartículas CoFe₂O₄@γ-Fe₂O₃ em cada compósito (b). Gráfico de barras ilustrando o percentual de água residual nos compósitos (c). Gráfico de barras comparando a perda de massa geral (%) do GO e dos compósitos (d).

XRD (Difratometria de Raio-X)

A (Figura 4) exibe os padrões de difração de raio-x (XRD) do GO puro e dos compósitos representativos da série, depositados em substratos de vidro. O pico característico (002) do GO puro é observado aproximadamente a 11° (2θ), atribuído ao empilhamento das plaquetas de GO. No presente estudo, o pico (002) se concentra em 11°, o conforme os valores reportados na literatura [55,56].

Aplicando a Lei de Bragg ao pico (002) no gráfico Intensidade versus 2θ, calculou-se um espaçamento médio entre camadas de 0,8 nm, significativamente maior que o espaçamento de 0,34 nm característico do grafite puro. O aumento do espaçamento entre as camadas é

atribuído à presença de grupos funcionais de oxigênio ancorados nas folhas de GO. Esses grupos expandem a separação entre as folhas em comparação com o grafite puro [57,58].

O pico (002) foi ajustado com uma função Lorentziana, resultando em uma largura total na meia altura (FWHM) de $1,7^\circ$. Aplicando a equação de Scherrer a essa FWHM fator de forma de 0,89 (K para estruturas isotrópicas), foi estimado um tamanho de domínio de espalhamento de 6,78 nm. Isso corresponde a aproximadamente 8 plaquetas de óxido de grafeno empilhadas ao longo do eixo c. O pico observado a 42° (2θ) corresponde ao plano (100) da estrutura do GO, representando a periodicidade residual no plano da rede aromática do grafeno. Aplicando a equação de Scherrer com um fator de forma de 1,86 (K para estruturas planas), o tamanho médio da região aromática dentro das plaquetas de óxido de grafeno foi estimado em 12 nm.

Os padrões de XRD dos compósitos [GO-CoFe₂O₄@ γ -Fe₂O₃] não mostraram o pico característico (002) do GO. Isso sugere que o empilhamento regular das plaquetas de GO foi interrompido pela intercalação das nanopartículas CoFe₂O₄@ γ -Fe₂O₃, apontando fortemente para sucesso da síntese dos nanocompósitos com CoFe₂O₄@ γ -Fe₂O₃. Eventualmente, a distância de empacotamento das plaquetas de GO nos compósitos pode ser medida pela técnica de espalhamento de Raio-x de baixo ângulo.

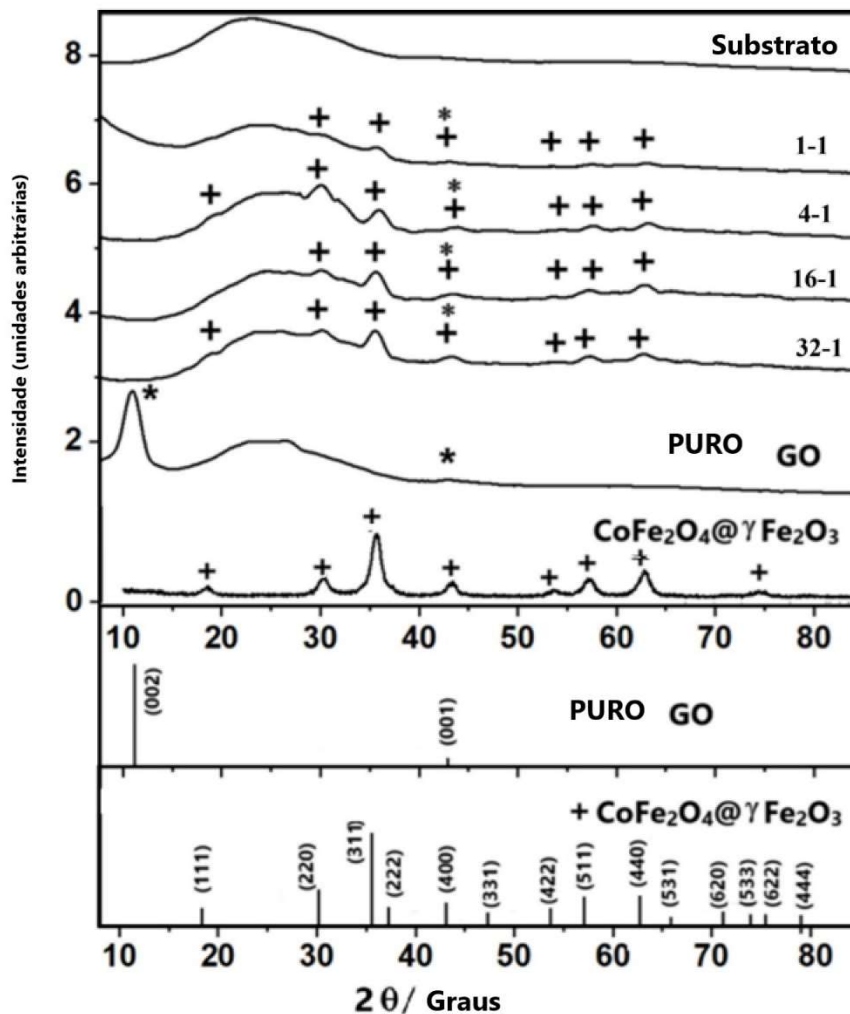


Figura 4 - Análise de XRD do GO puro, $\text{CoFe}_2\text{O}_4@ \gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ e dos compósitos representativos de $[\text{GO-CoFe}_2\text{O}_4@ \gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3]$.

A estrutura cristalina de $\text{CoFe}_2\text{O}_4@ \gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ foi confirmada como sendo do tipo espinélio, exibindo uma disposição cúbica de face centrada (FCC) dos átomos de cobalto, ferro e oxigênio [59]. Picos de difração, característicos da ferrita de cobalto, foram observados nos ângulos de 2θ de 30° , 35° , 43° , 53° , 57° e 62° . Estes são atribuídos à dispersão dos planos cristalinos (220), (311), (400), (422), (511) e (440), respectivamente [60,61].

O tamanho médio das nanopartículas de $\text{CoFe}_2\text{O}_4@ \gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ foi estimado utilizando a equação de Scherrer aplicada à largura total na metade do pico máximo (FWHM) do pico mais intenso, (311), localizado a $35,5^\circ$ de 2θ [25,47]. Supõe-se uma forma esférica das partículas ($K = 0,89$) (Equação (1)). O tamanho médio das partículas foi calculado como 5,1 nm, o que concorda fortemente com os resultados da microscopia eletrônica de transmissão (TEM) (Figura

5). A análise de XRD confirma que a incorporação das nanopartículas de $\text{CoFe}_2\text{O}_4@ \gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ na matriz de GO não afeta sua estrutura, sugerindo que o processo de síntese preserva a estrutura cristalina e a composição das nanopartículas. Além disso, a diminuição nas intensidades dos picos de $\text{CoFe}_2\text{O}_4@ \gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ com o aumento da diluição da matriz de GO apoia a diluição progressiva bem-sucedida das nanopartículas nas lâminas de GO ao longo da série.

Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM) e de Transmissão (TEM)

A morfologia superficial dos compósitos e do GO puro foi identificada nas imagens de microscopia eletrônica de varredura (SEM)(Figura 5a) onde se observa a imagem do GO puro com superfícies lisas e áreas das plaquetas de aproximadamente $2 \mu\text{m}^2$. Em contraste, os compósitos exibem agregados de nanopartículas de $\text{CoFe}_2\text{O}_4@ \gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, além disso, a quantidade de agregados diminui acompanhando os níveis de dopagem mais baixos. (Figura 5) Esta observação é corroborada pelas imagens da microscopia eletrônica de transmissão (TEM), que também revelam uma aglomeração reduzida em níveis de dopagem mais baixos. Além disso, as imagens de TEM mostram nanopartículas esféricas bem definidas de $\text{CoFe}_2\text{O}_4@ \gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ com diâmetro médio de aproximadamente 5 nm, consistentes com o tamanho determinado pela análise de XRD (Figura 5c).

As imagens de TEM representativas do compósito 1-32 demonstram pequenos aglomerados de nanopartículas dispersos entre as plaquetas de GO. Essas partículas inibem o empilhamento das plaquetas, como evidenciado pela ausência do pico de difração (002) nos padrões de XRD dos compósitos. Essas observações são consistentes, tanto com a análise termogravimétrica (TGA), quanto com os resultados de XRD, confirmando o sucesso no alcance dos objetivos sintéticos.

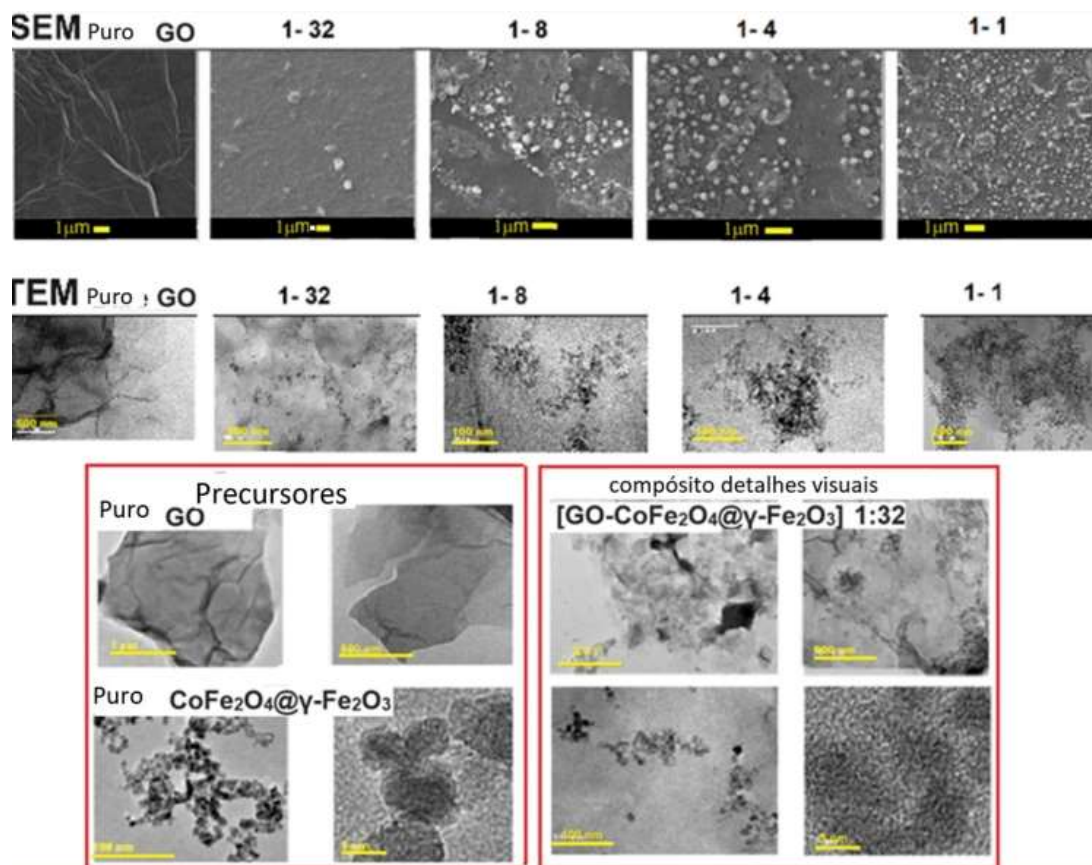


Figura 5 - Microscopia eletrônica de varredura (SEM) e transmissão (TEM) a), detalhes dos precursores GO e CoFe₂O₄ e os compostos na microscopia eletrônica de transmissão (TEM) do GO puro e do composto representativo [CoFe₂O₄@γ-Fe₂O₃] 1-32.

Espectroscopia de fotoelétrons de raio-X (XPS)

A (Figura 6a) apresenta os espectros XPS de compostos representativos de [GO-CoFe₂O₄@γ-Fe₂O₃] e GO puro. Os espectros oferecem uma visão geral, destacando picos significativos de carbono (C), oxigênio (O) e ferro (Fe). Notavelmente, picos distintos de ferro na região de 709–724 eV são observados exclusivamente no composto 1-1, (itens a e b da Figura 6a), a ausência de picos de Fe nos espectros das outras análises na série podem ser atribuída à natureza superficial da espectroscopia XPS, tendo em vista que essa técnica mensura principalmente as camadas mais externas do material e pode não detectar ferro presente em camadas mais internas dos compostos. O pico Fe 2p, caracteristicamente, item b, é dividido em um dueto devido ao acoplamento spin-órbita, compreendendo os componentes Fe 2p_{3/2}, 710,8 eV e Fe 2p_{1/2}, 724,4 eV, com uma separação de aproximadamente 13 eV [62,63].

A Figura 6c apresenta os espectros de alta resolução do O 1s XPS. Os espectros foram deconvoluídos em três componentes para o GO puro e cinco para os nanocompostos, seguindo

padrões estabelecidos na literatura[64]. O pico em 531–532 eV é atribuído aos grupos epóxi (C–O–C) e hidroxila (C–OH), cuja diferenciação individual não é possível apenas pelo O 1s devido à similaridade de suas energias de ligação[65]. O pico observado em 529,5–531,0 eV, exclusivo dos compósitos, é atribuído ao oxigênio da rede cristalina ligado ao metal (M–O), confirmando a presença da fase ferrita e $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ [66]. Por fim, o sinal em 535–536 eV correlaciona-se à água fisicamente adsorvida na superfície do material.

Consistente com as análises de TG, os compósitos exibem um pico pronunciado para água adsorvida, provavelmente devido aos espaços vazios entre as placas de GO criados pela intercalação das nanopartículas $[\text{GO-Co-Fe}_2\text{O}_4@\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3]$. O GO puro, devido ao empacotamento mais eficiente das placas, retém uma pequena porção de água, que não pôde ser detectada pela análise XPS atual [67,68,69] (Tabela 3).

A (Figura 6d) mostra os espectros de alta resolução C 1s para os compósitos e GO puro. Na faixa de 280–295 eV, os espectros foram deconvoluídos em quatro picos, representando diferentes ambientes de ligação do carbono: carbono hibridizado sp^2 (C–C) em $\sim 284,2$ eV, ligações C–O (hidroxila e epóxi) em $\sim 286,0$ eV, ligações C=O (carbonila) em $\sim 288,0$ eV, e as ligações O–C=O (carboxila) em $\sim 290,0$ eV (Tabela 3).

As intensidades relativas desses picos sugerem que a distribuição dos grupos funcionais de carbono permanece bastante semelhante entre os compósitos (1-1, 1-8, 1-32) e o GO puro [70]. Isso indica que a incorporação das nanopartículas $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ não altera significativamente a estrutura geral das ligações de carbono na superfície das folhas de óxido de grafeno.

Tabela 3. Resultados da deconvolução da análise de XPS dos picos de Fe 2p 1/2, Fe 2p 3/2, C 1s e O 1s

Material	Fe 2p 1/2 (eV)	Fe 2p 3/2 (eV)
1:1	711.3	724.4 eV

b) Deconvolução de C 1s picos de carbono.

(C 1s) Material	sp ² C-C (eV)	C-OH/C-OC (eV)	C=O (eV)	O-C=O (eV)
Puro GO	284.60	286.59	288.53	290.08
1:1	284.63	286.55	288.37	290.04
1:8	284.54	286.56	288.52	290.00
1:32	284.65	286.72	288.67	290.06

c) Deconvolução de O 1s picos de oxigênio.

(O 1s) Material	Fe-O (eV)	C=O (eV)	C-O-C/C-OH (eV)	O=C-OH (eV)	H ₂ O/Oxygen _{ads} (eV)
Puro GO		531.02	532.11	533.27	534.56
1:1	529,32	531.07	532.15	533.39	535.15
1:8	529,76	531.50	532.49	533.65	535.25
1:32	529,76	531.50	532.49	533.65	535.25

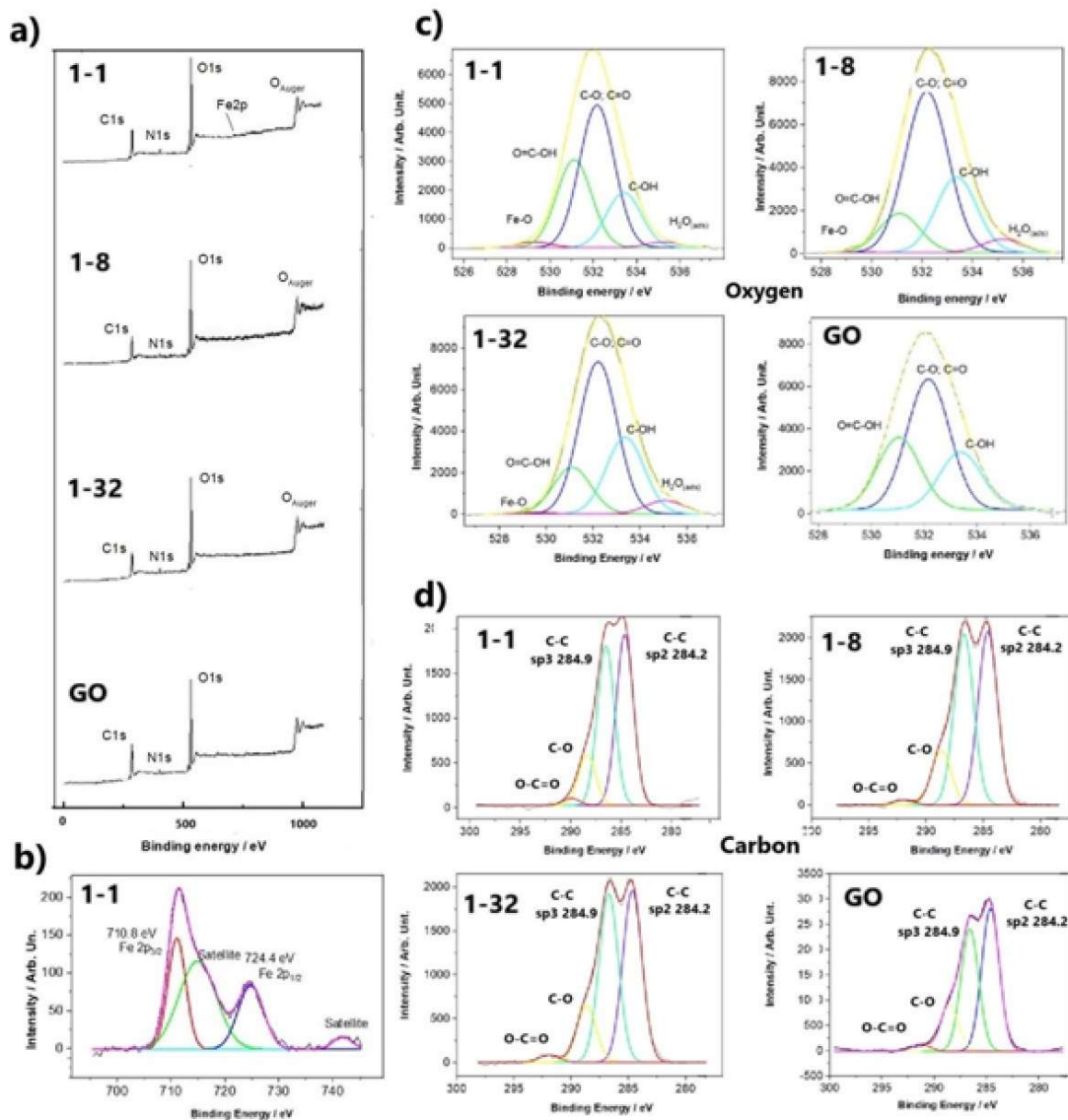


Figura 6 - Análise dos espectros XPS dos elementos ferro, carbono e oxigênio para o GO puro e para os compostos representativos da série [GO-CoFe₂O₄@ γ -Fe₂O₃]. O levantamento geral para os compostos representativos a), espectro de alta resolução no espectro de ferro deconvoluídos b), espectro de alta resolução deconvoluídos de oxigênio c), e espectro de alta resolução deconvoluídos de carbono d).

Espectroscopia Raman

O espectro Raman do óxido de grafeno (Figura 7), exibe três bandas proeminentes: as bandas G, D e 2D. Essas bandas fornecem informações sobre as características estruturais do GO. A análise dessas bandas é baseada no ponto de maior simetria (ponto Γ) na primeira zona de Brillouin do grafeno, que é isomórfico ao grupo de pontos D6h. Essa estrutura da teoria de grupos facilita uma compreensão abrangente dos modos vibracionais e sua respectiva atividade

Raman em materiais baseados em grafeno, permitindo a caracterização de defeitos, desordem e propriedades eletrônicas [71].

Tabela 4. Metrologia dos defeitos no óxido de grafeno utilizando Espectroscopia Raman com base na razão ID/IG. Onde LD² é a distância linear entre os defeitos, nD.cm⁻² é a densidade de defeitos por centímetro quadrado, e La é o diâmetro dos defeitos nas plaquetas de GO

	I (D/G)	LD ² (nm)	nD.cm ⁻²	La (nm)
1-1	1,19	12,09	1,72 10 ²⁰	22,92
1-8	1,10	13,01	1,30 10 ²⁰	21,29
1-32	1,09	13,17	1,58 10 ²⁰	21,04
GO	1,11	12,94	1,61 10 ²⁰	21,41

A caracterização por Espectroscopia Raman permitiu avaliar a integridade estrutural da rede de carbono. A **banda G** (~1583 cm⁻¹), associada ao modo vibracional de estiramento E_{2g} dos átomos de carbono sp², confirma a presença de domínios aromáticos residuais. Já a **banda D** (~1313 cm⁻¹), relacionada ao modo de respiração A_{1g} de anéis hexagonais, é ativada apenas na presença de defeitos ou quebras de simetria na rede. Enquanto o grafeno perfeito (monocamada cristalina) não apresenta este modo devido às regras de seleção de momento[72], sua presença no GO e nos nanocompósitos indica a desordem estrutural resultante da oxidação e da funcionalização com as ferrites

No espectro do GO, no entanto, a presença de funcionalidades de oxigênio leva à formação de domínios sp³ perturbando a simetria translacional da rede. Isso leva ao surgimento da banda D. A banda 2D (2500–3000 cm⁻¹), é atribuída a um processo de segunda ordem da banda D, fornece informações sobre o número de camadas na estrutura do grafeno. No entanto, a atribuição de outros picos no espectro Raman do GO continua sendo um tema de pesquisa e discussão em andamento [73].

A razão de intensidade entre as bandas D e G (I(D)/I(G)) fornece informações-chave sobre defeitos na rede de carbono. No óxido de grafeno (GO) e nos compósitos [GO-CoFe₂O₄@γ-Fe₂O₃], a presença de bandas D largas e altas razões I(D)/I(G) indicam distorção extensa da rede. No presente estudo, as razões I_D/I_G, permanecem relativamente consistentes ao longo da série de compósitos. Essa observação sugere que a incorporação das nanopartículas [GO-CoFe₂O₄@γ-Fe₂O₃] não altera significativamente a estrutura de defeitos existente nas plaquetas de GO, preservando sua integridade estrutural.

O tamanho médio das regiões aromáticas (La), a distância entre domínios sp² (LD₂) e o número de defeitos por centímetro quadrado (nD.cm²) foram determinados usando as Equações (2) – (4), respectivamente. O tamanho das regiões aromáticas nas plaquetas GO foi estimado em 12nm usando difração de Raio-x e 17nm usando espectroscopia Raman. Isso demonstra uma concordância aceitável entre as duas técnicas (Tabela 4).

O espectro Raman da nanopartícula CoFe₂O₄@γ-Fe₂O₃ revela modos vibracionais característicos tanto do núcleo de ferrita de cobalto CoFe₂O₄ quanto da casca de maghemita (γ-Fe₂O₃). Uma banda proeminente na região de 670–700 cm⁻¹ corresponde ao alongamento simétrico A_{1g} dos átomos de oxigênio nos sítios tetraédricos da rede espinélio inverso do CoFe₂O₄. Bandas adicionais associadas às vibrações dos sítios octaédricos (E_g, T_{2g}) estão presentes em números de onda mais baixos, variando de 200 a 500 cm⁻¹. A casca de maghemita contribui com bandas Raman distintas, sendo as mais intensas tipicamente observadas em torno de 350, 500 e 700 cm⁻¹. Bandas menos pronunciadas também podem estar presentes na região de 1300–1500 cm⁻¹ [74,75].

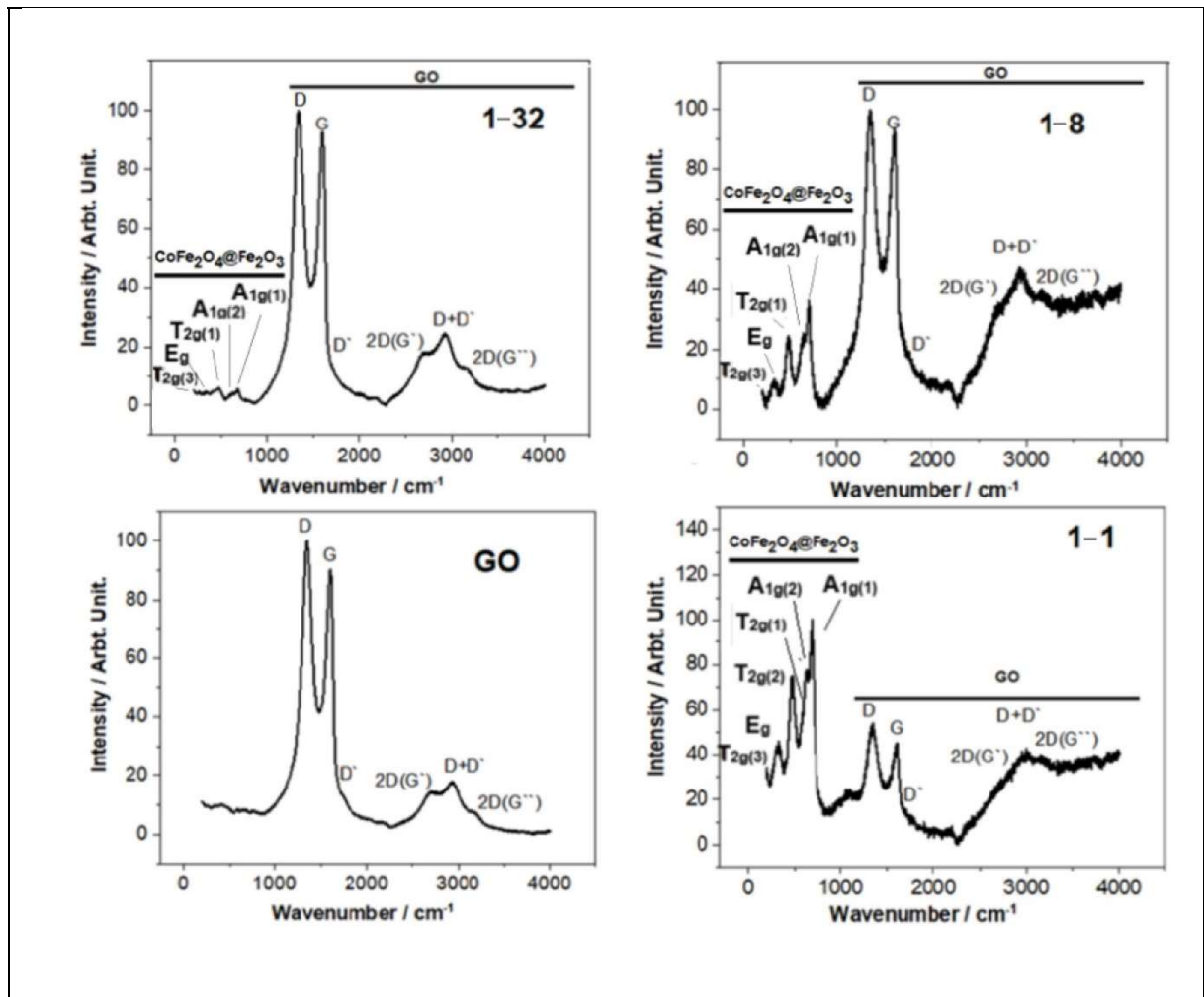


Figura 7 - Espectros Raman do GO não modificado e dos compostos representativos de filmes espessos da série [GO-CoFe₂O₄@γ-Fe₂O₃] sobre substrato de vidro de cal, nas proporções relativas 1-1, 1-8, 1-32 em m/m, conforme indicado na figura.

Propriedades elétricas e mecanismo sensorial

O óxido de grafeno apresenta um comportamento isolante eletronicamente. e, quando não reduzido, pode ser atribuído à presença de funcionalidades oxigenadas que aprisionam elétrons nas ligações dos grupos oxigenados epóxidos, álcoois e ácidos carboxílicos. Apesar do caráter isolante proveniente da ancoragem desses grupos oxigenados, eles facilitam a condução de prótons mediada por água, descrita pelos mecanismos de Grotthuss e próton livre [76]. Esses grupos, juntamente com moléculas de água residual, formam uma rede de ligação de hidrogênio rede dentro do espaço intercamada das placas de GO, que promovem caminhos para a condução de prótons (H⁺) levando às propriedades elétricas observadas [77].

A (Figura 8c) apresenta os gráficos de Nyquist das medições de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) mensuradas nessa pesquisa pelo sensor de filme espesso do composto representativo 1-4 [GO-CoFe₂O₄@γ-Fe₂O₃], a 80 % de umidade relativa (UR) e 0,5 V de potencial de interrogação. Os gráficos, com frequências de 10 mHz a 1 MHz, revelam os semicirculares relativos à condução de prótons [78]. A condução de prótons ocorre entre os sítios básicos vizinhos assistidos pela rede de ligações de hidrogênio das camadas de água adsorvida nas placas. Os espectros foram ajustados com sucesso usando dois circuitos Randles modificados por Warburg conectados em série (Figura 8d). O elemento de Warburg, representando um capacitor e resistor em série, modela a resistência do sistema ao fluxo de prótons juntamente com o eletrólito dentro das placas, consistente com os mecanismos de Grotthuss e salto de prótons mediado por água. O elemento de fase constante descreve o acúmulo de prótons nas interfaces dos eletrodos [79].

A incorporação de nanopartículas [GO-CoFe₂O₄@γ-Fe₂O₃] dentro da matriz de GO evita o empilhamento das placas de GO, um fenômeno normalmente induzido pelas ligações de hidrogênio no GO não modificado. Esse empilhamento dificulta o transporte de prótons, ocultando os locais de ligação dos prótons. Ao bloquear esse empilhamento, o material compósito exhibe uma área de superfície aumentada, expondo um número maior desses locais de ligação. Além disso, a rede porosa dentro do compósito se expande, facilitando a maior permeabilidade por moléculas de água. Esse efeito sinérgico de aumento dos locais de ligação

e melhoria da acessibilidade à água aumenta significativamente a condução de prótons [80] (Figura 8b).

Essa mudança estrutural se reflete nas propriedades elétricas do compósito como mostrado pela diminuição da resistividade dos compósitos, calculada a partir do diâmetro dos semicirculares nos espectros de impedância, no gráfico de Nyquist (Figura 8a). Ela diminui com o aumento do teor de partículas nos compósitos. Essas observações são corroboradas pelas técnicas utilizadas nessa pesquisa e explicitadas acima, sendo elas: (XRD), (TG), (TEM), (SEM), Raman.

Com base na caracterização apresentada, um mecanismo de detecção de COVs é proposto tanto para o GO quanto para os compósitos [GO-CoFe₂O₄@γ-Fe₂O₃] (Fig. 8). O mecanismo depende das mudanças na resistência ao ser exposto aos vapores de COVs, o que está correlacionado com a condutividade de prótons dentro dos materiais. Ao ser exposto aos vapores de COVs, as moléculas de COVs permeiam o espaço entre as placas de GO e se dissolvem na água residual. Devido às suas constantes dielétricas mais baixas em comparação com a água, as moléculas de COVs interrompem a rede de ligações de hidrogênio, dificultando a condução de prótons mediada por água [81,82]. Além disso, os COVs, com alta afinidade pela superfície do GO, se adsorvem nas placas e competem pelos locais de ligação de prótons. Essa ação dupla de interromper a rede de ligações de hidrogênio e competir pelos locais de ligação efetivamente reduz a condução de prótons, aumentando a resistividade do material proporcionalmente à concentração de COVs no estado gasoso. (Figura 8b e Figura 9) Essa mudança na resistividade serve como sinal analítico para a detecção de COVs [83 ,84].

As propriedades de detecção distintas exibidas por cada sensor arranjo: GO e compósitos [GO-CoFe₂O₄@γ-Fe₂O₃], surgem das características materiais únicas de cada compósito [85]. Embora a espectroscopia de impedância revele comportamentos elétricos semelhantes para ambos os materiais, suas respectivas respostas se manifestam em frequências distintas. Conseqüentemente, o sinal de sondagem de 10 kHz empregado neste estudo interroga diferentes processos elétricos dentro de cada compósito. Essa resposta dependente da frequência leva a uma variação não linear nas propriedades de detecção ao longo da série de compósitos, contribuindo para a ortogonalidade da matriz de sensores.

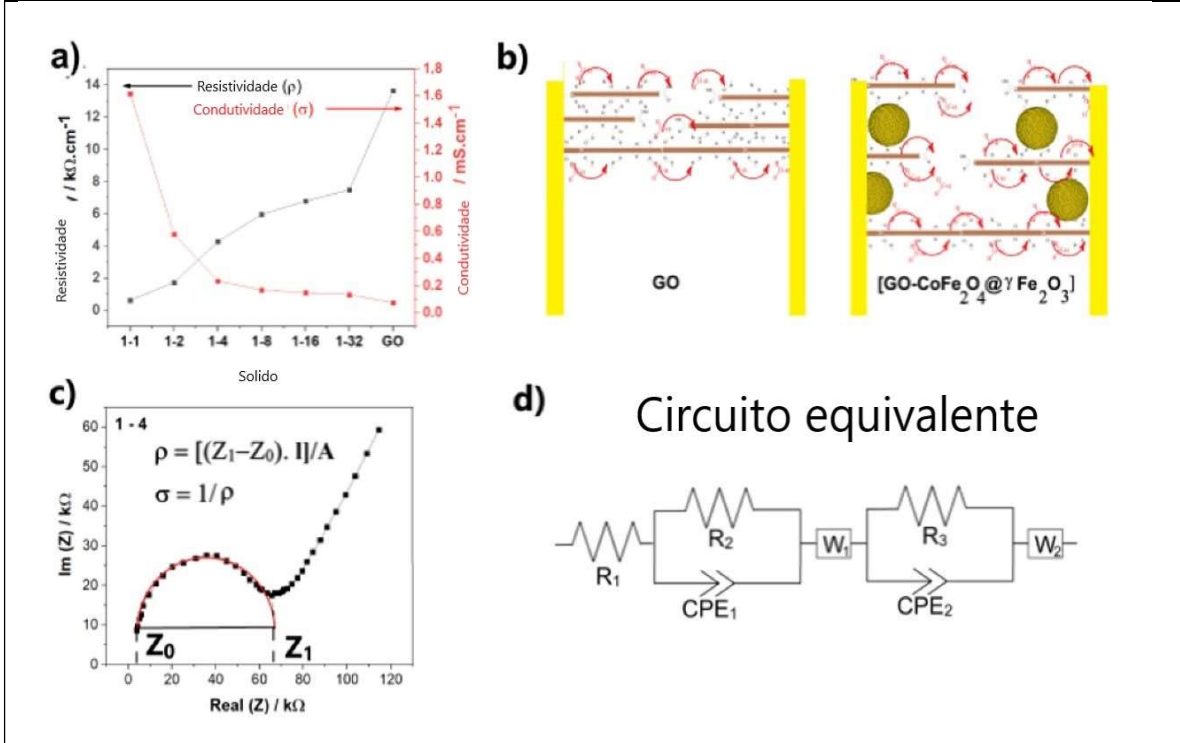


Figura 8 - Dados de resistividade e condutividade de GO e compostos $[\text{GO-CoFe}_2\text{O}_4@ \gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3]$ a 80 % de UR: a) efeito das nanopartículas de $\text{CoFe}_2\text{O}_4@ \gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ na separação das placas, aumentando a condução de prótons; b) imagem figurativa demonstrando os dois materiais c) espectro representativo de impedância do composto 1-4 $[\text{GO-CoFe}_2\text{O}_4@ \gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3]$ com os parâmetros para o cálculo da resistividade e condutividade; d) circuito equivalente geral para a série de compostos e GO.

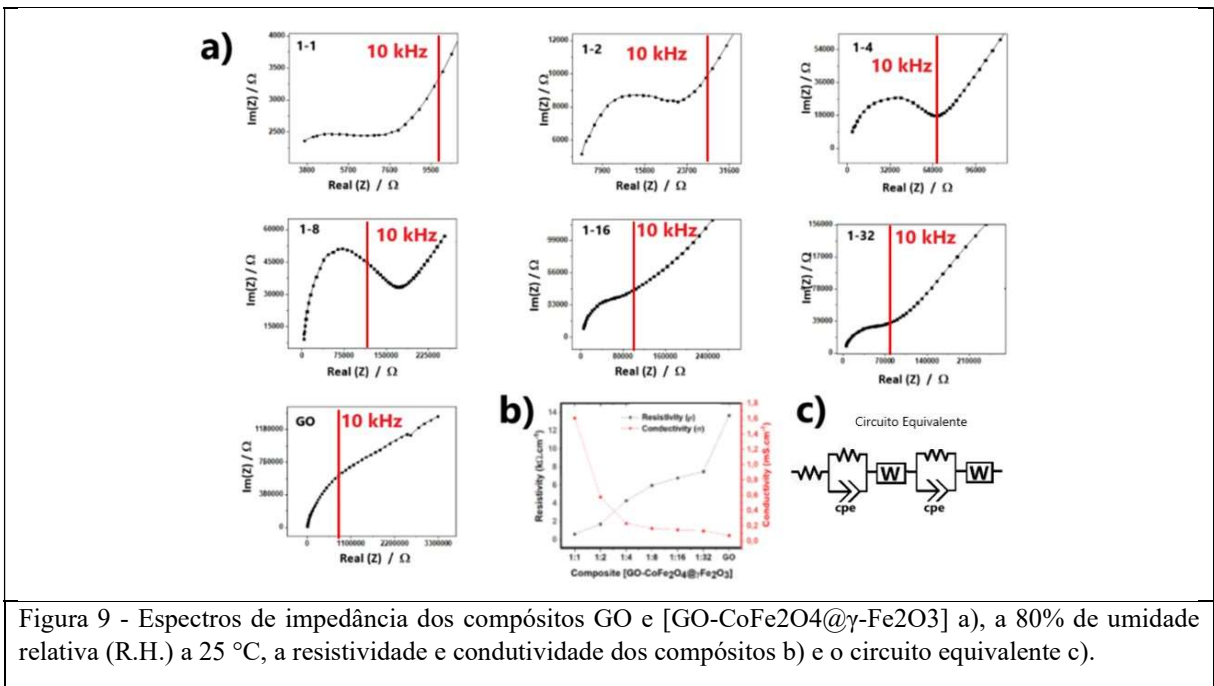


Figura 9 - Espectros de impedância dos compostos GO e $[\text{GO-CoFe}_2\text{O}_4@ \gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3]$ a, a 80% de umidade relativa (R.H.) a 25 °C, a resistividade e condutividade dos compostos b) e o circuito equivalente c).

Análise do Comportamento Elétrico e Mecanismo Sensorial (Figuras 10, 11 e 12)

Para validar o potencial sensorial dos nanocompósitos sintetizados, foram realizadas análises detalhadas da resposta elétrica sob diferentes condições ambientais e de exposição a vapores.

Análise de Impedância sob Diferentes Atmosferas (Figura 10)

A (Figura 10) apresenta os espectros de impedância (gráficos de Nyquist) para o compósito representativo 1-1 sob quatro condições distintas¹. Observa-se que, em condições de baixa umidade relativa (R.H. 10%), o material apresenta uma alta impedância, caracterizada por um semicírculo de grande diâmetro, indicando uma resistência elevada à condução de prótons. Em contraste, ao elevar a umidade para 100%, a resistência decresce drasticamente, evidenciada pela redução do arco de impedância. Este comportamento confirma que a água residual atua como o meio facilitador para o transporte de íons H⁺.

Adicionalmente, a exposição do sensor a vapores puros de **etanol** e **acetona** resulta em um aumento imediato da magnitude da impedância em comparação ao estado de alta umidade. Esse fenômeno é o sinal analítico fundamental do sensor: a presença de moléculas orgânicas voláteis (COVs) prejudica a eficiência da condução iônica no material.

Ilustração do Mecanismo de Olfacção (Figura 11)

O mecanismo físico-químico por trás das variações observadas na Figura 10 é detalhado esquematicamente na (Figura 11). Em um ambiente umedecido, os prótons se movem livremente através de uma rede contínua de ligações de hidrogênio formada por moléculas de água entre as lâminas de óxido de grafeno (GO), seguindo os mecanismos de Grotthuss e difusão veicular.

Entretanto, conforme ilustrado na parte direita da (Figura 11), a introdução de COVs (como a acetona) provoca uma interrupção nessa rede. As moléculas de COV dissolvem-se na água residual e competem pelos sítios de ancoragem de prótons na superfície das plaquetas de GO. Devido à constante dielétrica desses compostos ser menor que a da água, ocorre um aumento da resistência do sistema, bloqueando os "saltos" de prótons e resultando na resposta sensorial impedimétrica detectada pelo nariz eletrônico.

Estabilidade Temporal do Sensor (Figura 12)

A viabilidade prática da tecnologia proposta depende da robustez do sinal ao longo do tempo. A (Figura 12) demonstra o teste de estabilidade de longo prazo para o sensor composto

1-1, monitorado durante 11 dias consecutivos. O sensor foi submetido a exposições cíclicas de ar e 20 ppm de acetona sob condições controladas (25 °C e 80% de UR).

A razão de resposta R_{-1}/R_{-0} manteve-se constante, com uma média de **1,28** e um desvio padrão de apenas **0,01**. Esse resultado, aliado à ausência de degradação estrutural confirmada por análises de Difractometria de Raios-X (XRD) ao final do teste, comprova que os nanocompósitos [GO-CoFe₂O₄@ γ -Fe₂O₃] possuem excelente reprodutibilidade e estabilidade para aplicações em diagnósticos clínicos de biópsia respiratória.

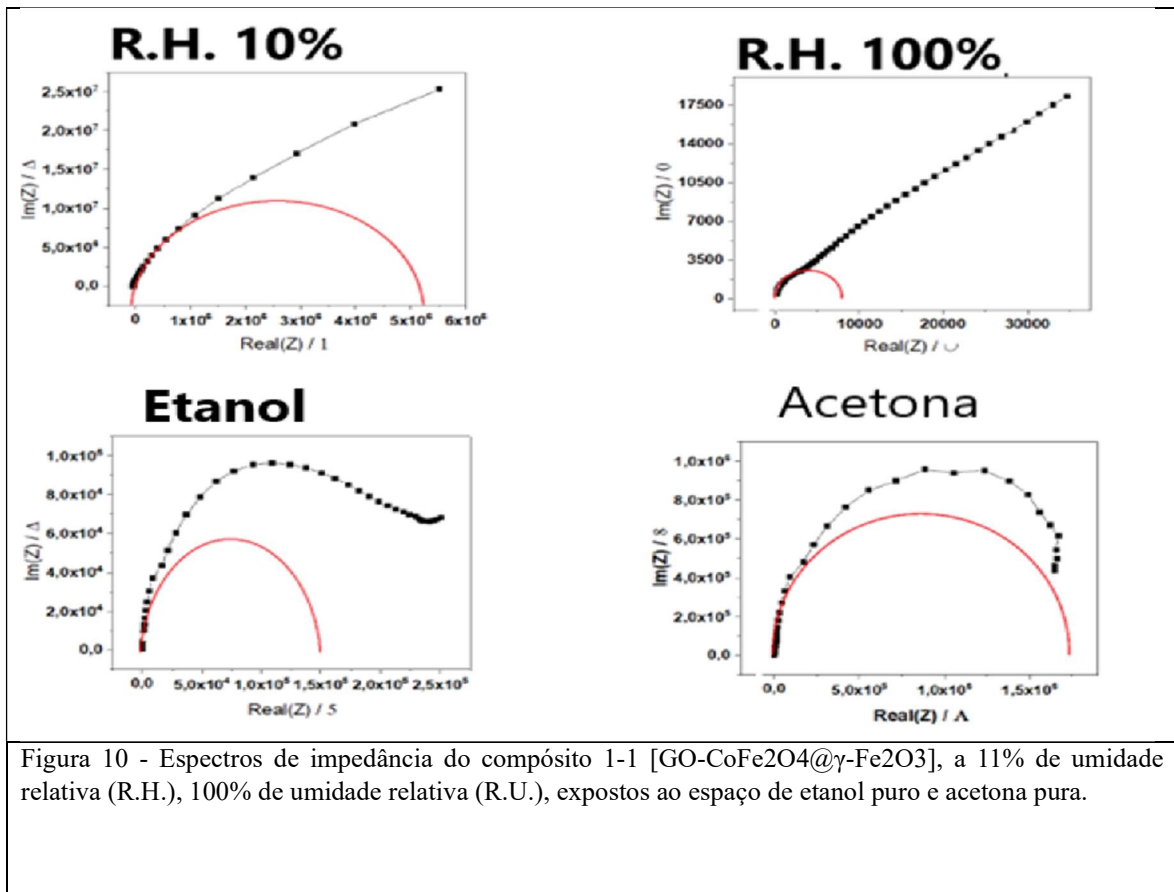


Figura 10 - Espectros de impedância do compósito 1-1 [GO-CoFe₂O₄@ γ -Fe₂O₃], a 11% de umidade relativa (R.H.), 100% de umidade relativa (R.U.), expostos ao espaço de etanol puro e acetona pura.

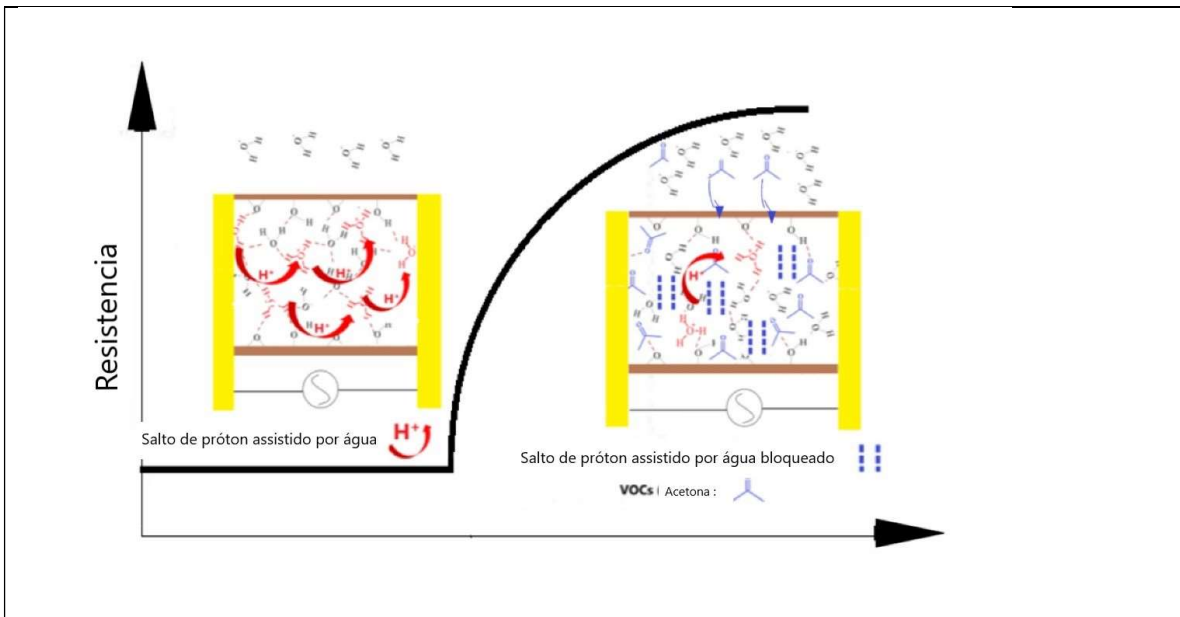


Figura 11- Ilustração do mecanismo sensorial da série de GO e [GO-CoFe₂O₄@γ-Fe₂O₃] frente à exposição a compostos orgânicos voláteis (COVs).

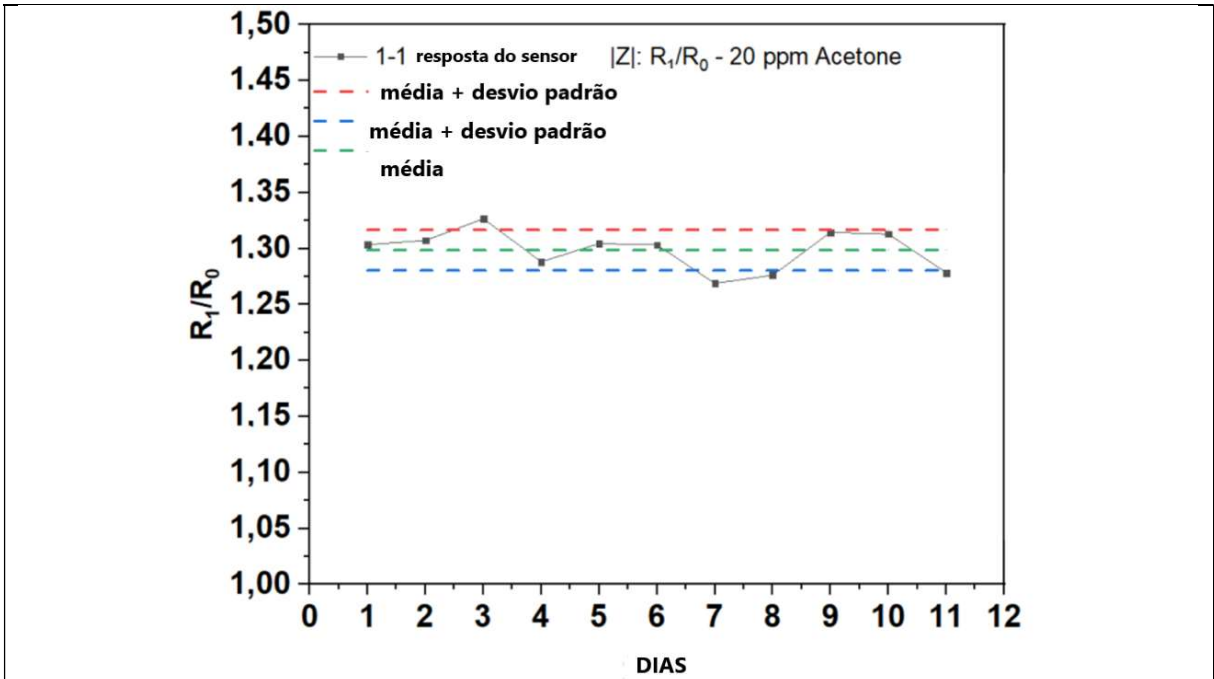


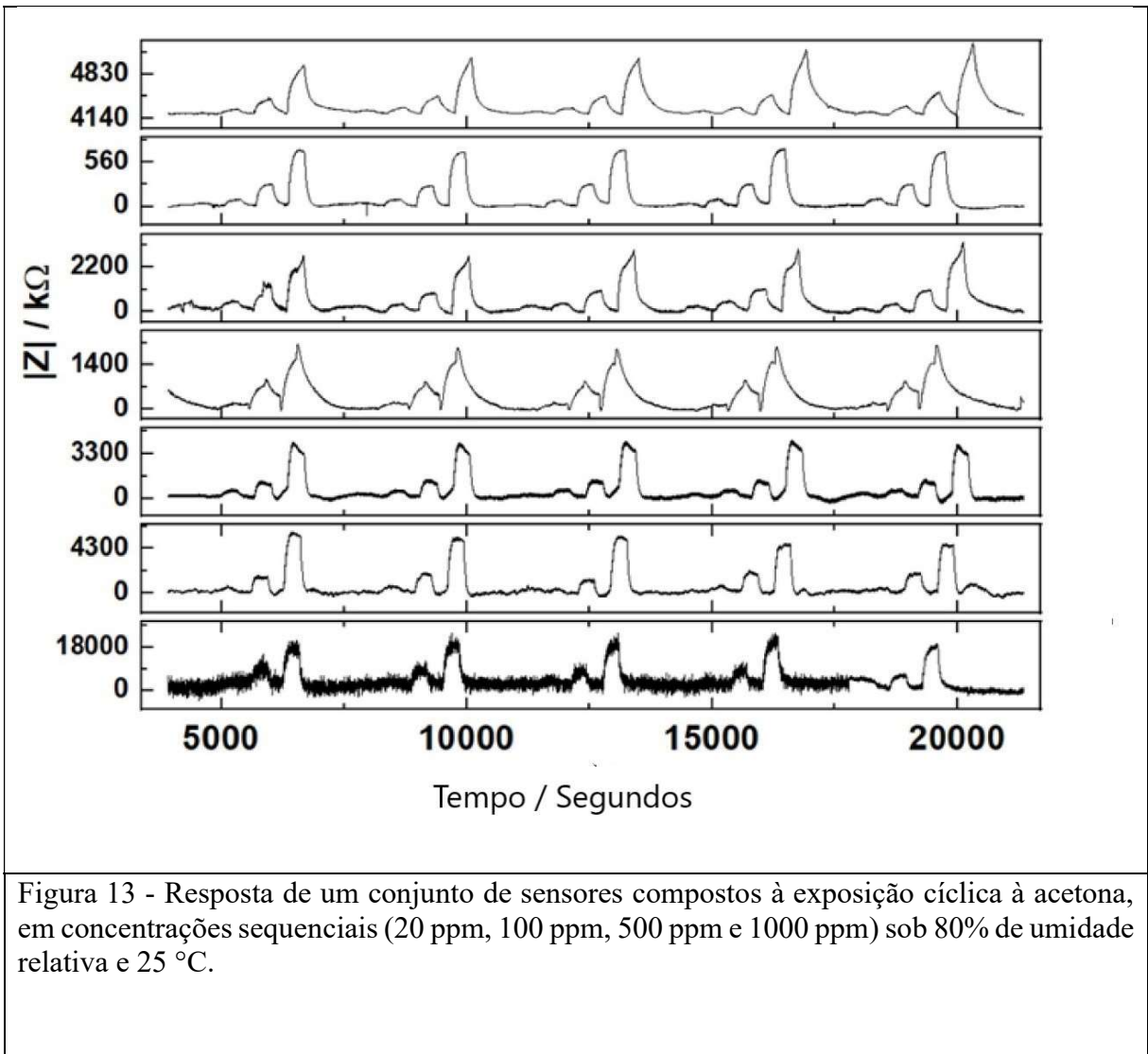
Figura 12 - Estabilidade a longo prazo do sensor composto 1-1 frente à exposição a 20 ppm de acetona, em fluxo de 200 mL.min⁻¹.

Aplicação do sensor: medições sensoriais e de olfação

As medições de olfação foram realizadas conforme detalhado na seção experimental. Foi empregada a análise discriminante linear (LDA) na análise da magnitude normalizada da impedância ($|Z|$) de cada sensor, em estabilidade de sinal, após exposição a quatro diferentes compostos orgânicos voláteis (COVs) em concentrações variadas. Os valores de $|Z|$ foram normalizados em relação aos valores de $|Z|$ do fluxo de ar, a 80% de umidade relativa, utilizando a equação (1). O conjunto de sensores demonstrou boa estabilidade e reprodutibilidade durante a exposição cíclica a concentrações variadas de acetona (Figura 13). A partir da análise das curvas cinéticas desta figura, determinaram-se tempos de resposta e recuperação de aproximadamente 200 s e 300 s, respectivamente. Embora as curvas temporais para etanol, isopropanol e metanol não sejam exibidas para fins de concisão, estes analitos apresentaram comportamentos cinéticos e estabilidade análogos, cujos dados consolidados fundamentam as análises de radar e discriminante apresentadas adiante (Figuras 14 e 16).

Para avaliar a estabilidade do sensor ao longo do tempo, o composto 1-1 foi submetido à exposição cíclica de ar (R0) e 20 ppm de vapor de acetona (R1) durante 11 dias, com medições realizadas diariamente (Figura 12) Esses testes, realizados a 25 °C com 80% de umidade relativa e uma vazão de 200 mL min⁻¹, revelaram uma média de razão R1/R0 de 1,28 com desvio padrão de 0,01, confirmando excelente estabilidade.

A Difractometria de Raio-x (XRD), realizada antes e depois do teste, corroborou essa estabilidade, sem sinais de degradação do material (Figura 12). Entretanto, em concentrações de acetona de 1000 ppm ou mais, uma resposta secundária surgiu sob a forma de pequenos picos após atingir a estabilidade, introduzindo erros notáveis. Esse comportamento sugere uma limitação potencial para a detecção em altas concentrações, possivelmente devido a um mecanismo de interação adicional entre os COVs e o material do sensor. Informações Suplementares (Figura 15).



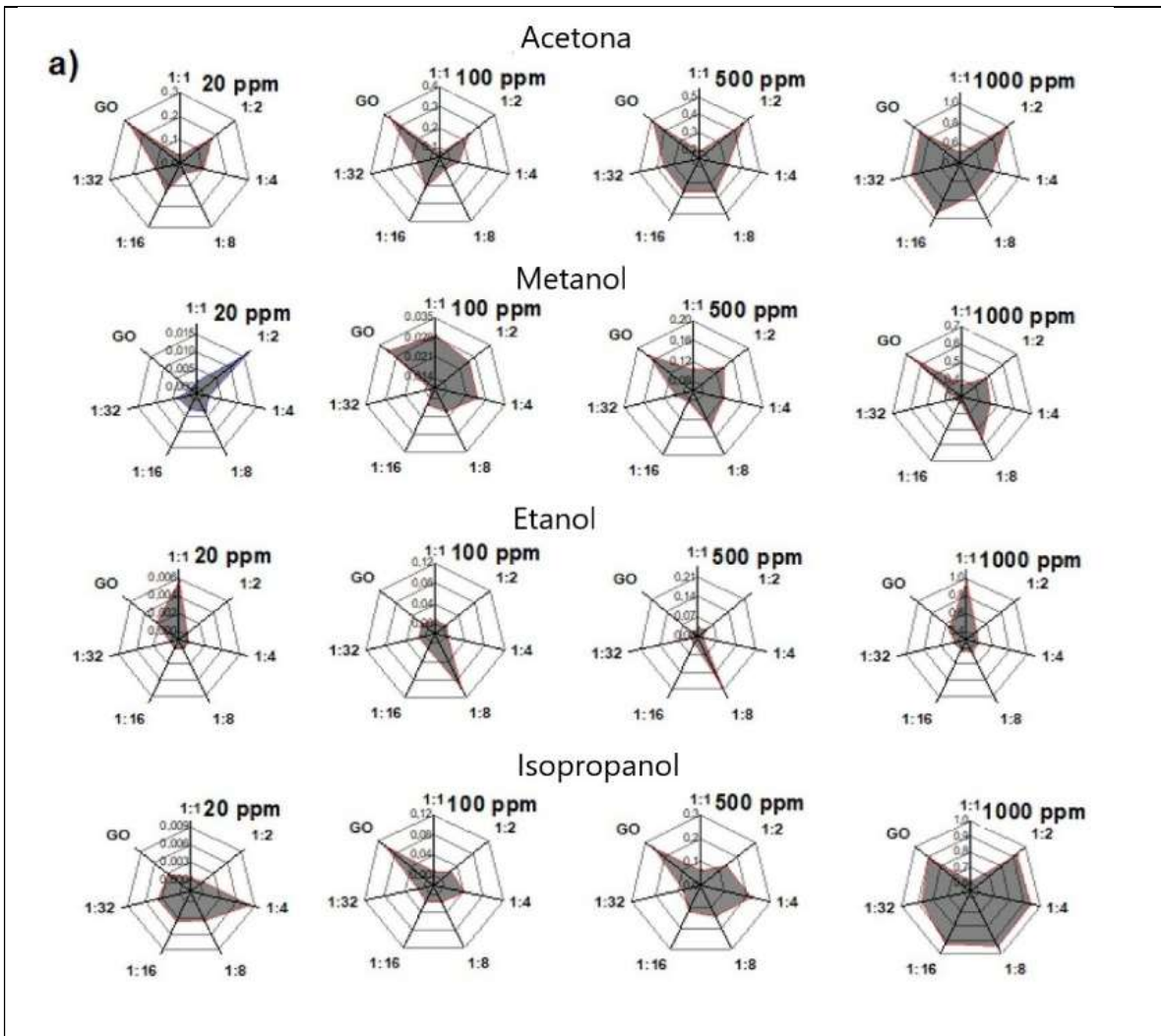


Figura 9 - Gráficos radar com valores normalizados para a resposta do fluxo de ar, a 80% de umidade relativa, para cada COVs a).

A (Figura 14) apresenta os gráficos de radar que consolidam a resposta da matriz de sete sensores (eixos do gráfico) frente a quatro COVs em diferentes concentrações². Esta representação é fundamental para demonstrar a **capacidade discriminante** do nariz eletrônico desenvolvido.

- **Assinaturas Individuais (*Fingerprints*):** Cada gráfico de radar representa uma assinatura única para um composto específico em uma determinada concentração. O “padrão” é o formato geométrico gerado pela resposta conjunta dos sete sensores.
- **Semelhança por Família Química:** Observa-se que gases da mesma família, como os álcoois (metanol, etanol e isopropanol), apresentam padrões com silhuetas semelhantes entre si, mas nitidamente distintos da acetona (uma cetona).

-
- **Escalabilidade com a Concentração:** À medida que a concentração aumenta (de 20 para 1000 ppm), o formato básico da assinatura se mantém, mas a área total ocupada pelo gráfico de radar expande-se. Isso indica que a proporção da resposta entre os diferentes sensores é mantida, permitindo que o sistema identifique o gás mesmo em concentrações variadas.

A existência desses padrões distintos deve-se à **ortogonalidade da matriz de sensores**, um conceito central neste trabalho.

- **Dopagem Progressiva e Seletividade:** Ao variar a proporção de nanopartículas de $[\text{CoFe}_2\text{O}_4/\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3]$ na matriz de GO, você criou sete materiais com microestruturas diferentes. Cada material possui uma quantidade distinta de água residual e de sítios de ancoragem de prótons disponíveis.
- **Mecanismo de Interação Diferenciada:** Moléculas de diferentes COVs interagem de forma distinta com a superfície funcionalizada do GO e com as superfícies das nanopartículas. A afinidade química de cada gás dita o quanto ele consegue penetrar nas lâminas e o quanto ele perturba a rede de ligações de hidrogênio (mecanismo de Grotthuss).
- **Interrogação em Frequência (10 kHz):** Embora o comportamento elétrico geral dos compósitos seja similar, os processos físicos que ocorrem em cada um (resistência de contato, difusão iônica, etc.) manifestam-se em frequências ligeiramente distintas. Ao utilizar uma frequência fixa de 10 kHz, o sinal de interrogação captura uma fatia diferente da resposta de cada sensor para o mesmo gás, gerando a diversidade de dados necessária para a distinção estatística.

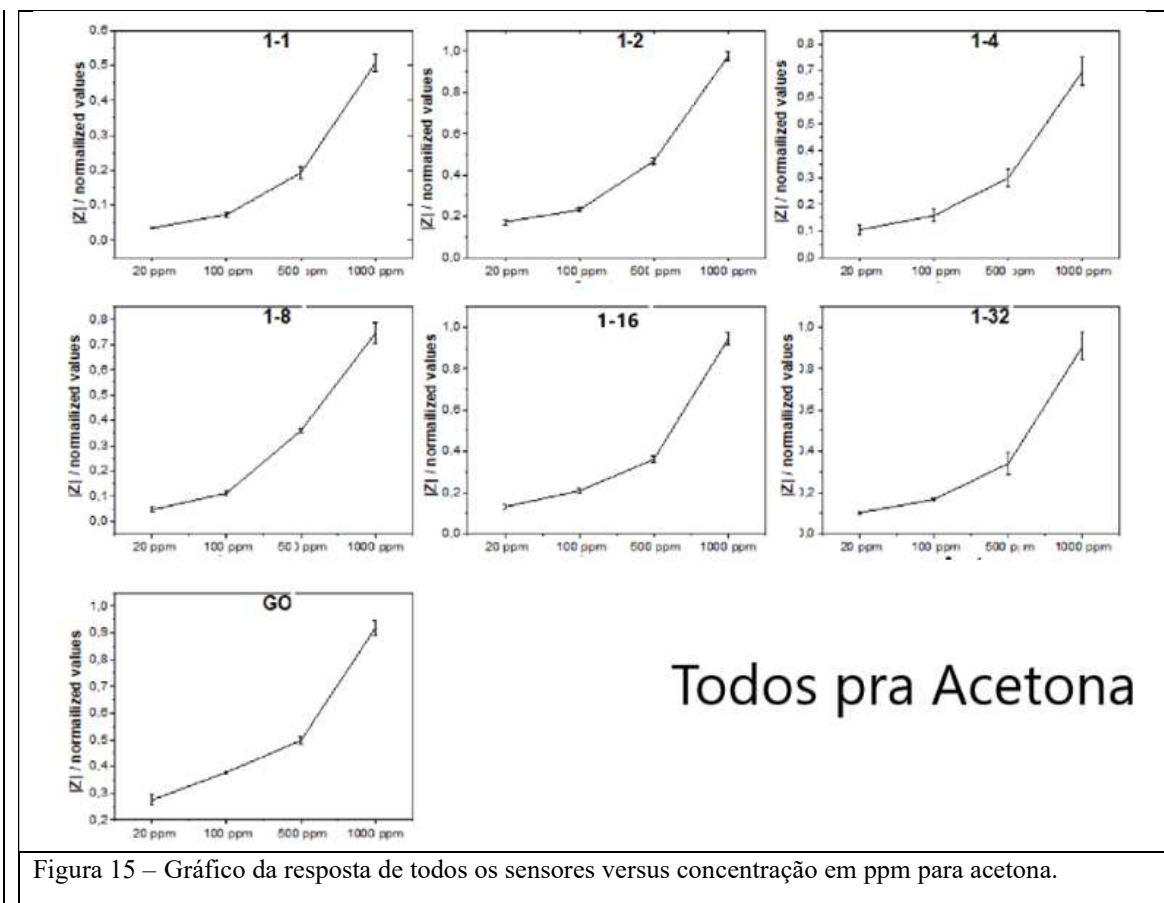


Figura 15: Sensibilidade Individual dos Sensores à Acetona

A (Figura 15) apresenta o comportamento da magnitude da impedância normalizada ($|Z|$) para cada um dos sete sensores do arranjo (do composto 1-1 ao GO puro) em função da concentração de acetona (20 a 1000 ppm).

- **Comportamento Progressivo:** Todos os sensores do conjunto apresentam um aumento na resposta conforme a concentração de acetona sobe.
- **Tendência Exponencial:** Observa-se que a resposta tende a um comportamento exponencial em altas concentrações (especialmente em 1000 ppm).
- **Implicação Técnica:** Esse gráfico demonstra que, embora todos os materiais sejam sensíveis ao analito, a intensidade da resposta varia de acordo com a dopagem de nanopartículas, o que é essencial para gerar a diversidade de dados necessária para a análise multivariada.

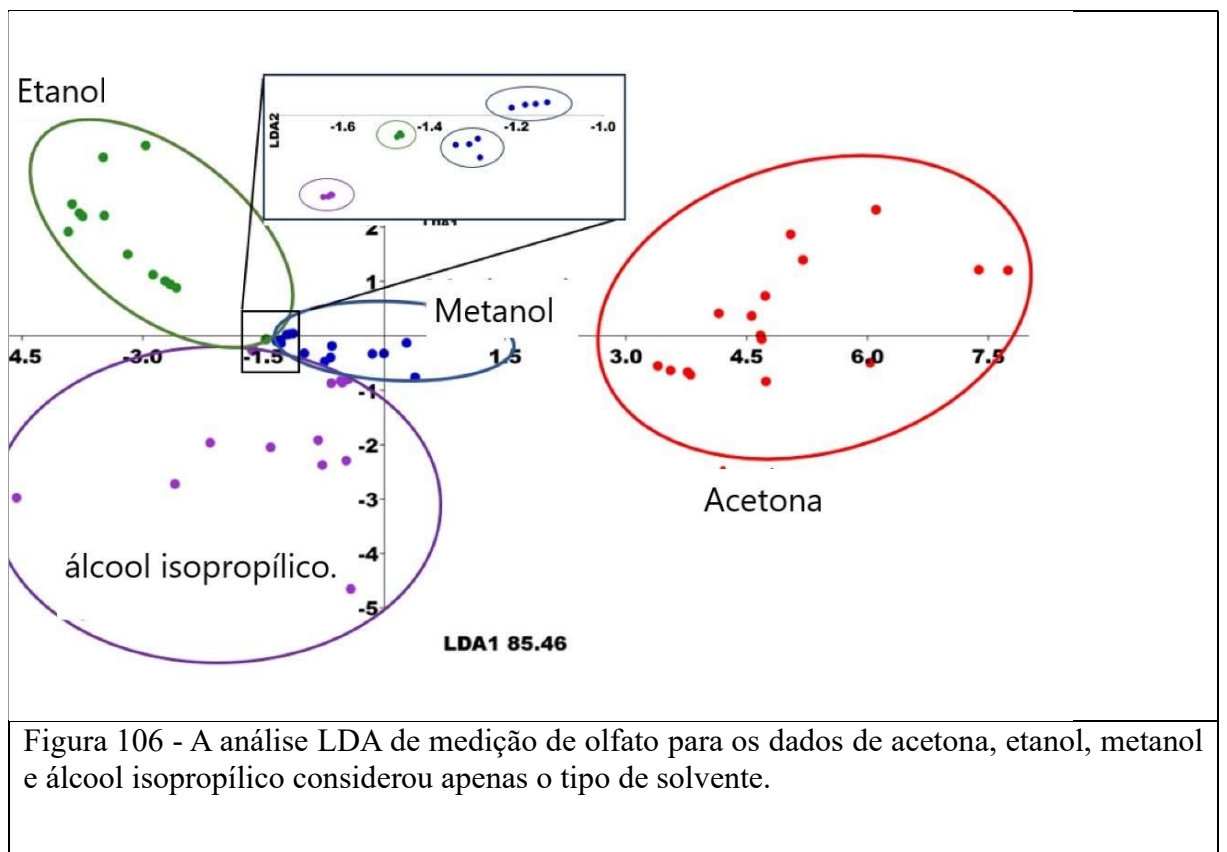


Figura 106 - A análise LDA de medição de olfato para os dados de acetona, etanol, metanol e álcool isopropílico considerou apenas o tipo de solvente.

Figura 16: Discriminação por Tipo de Solvente (LDA Geral)

A (Figura 16) exibe a Análise Discriminante Linear (LDA) focada exclusivamente na identificação do tipo de composto orgânico volátil (COV), independentemente da sua concentração.

- **Separação por Grupos:** O sistema consegue distinguir claramente as "assinaturas" da Acetona, Etanol, Metanol e Álcool Isopropílico.
- **Destaque para a Acetona:** A acetona aparece isolada no primeiro quadrante, sendo o composto mais facilmente identificável pelo nariz eletrônico.
- **Agrupamento de Álcoois:** O metanol e o álcool isopropílico aparecem no quarto quadrante, enquanto o etanol ocupa o terceiro. Essa proximidade no gráfico reflete as semelhanças nas funções químicas e no mecanismo de interação desses álcoois com o material sensor.
- **Variância:** Os dois primeiros eixos (LDA1 e LDA2) explicam, respectivamente, 85,46% e 11,5% da variância dos dados. As elipses representam um intervalo de confiança de 95%.

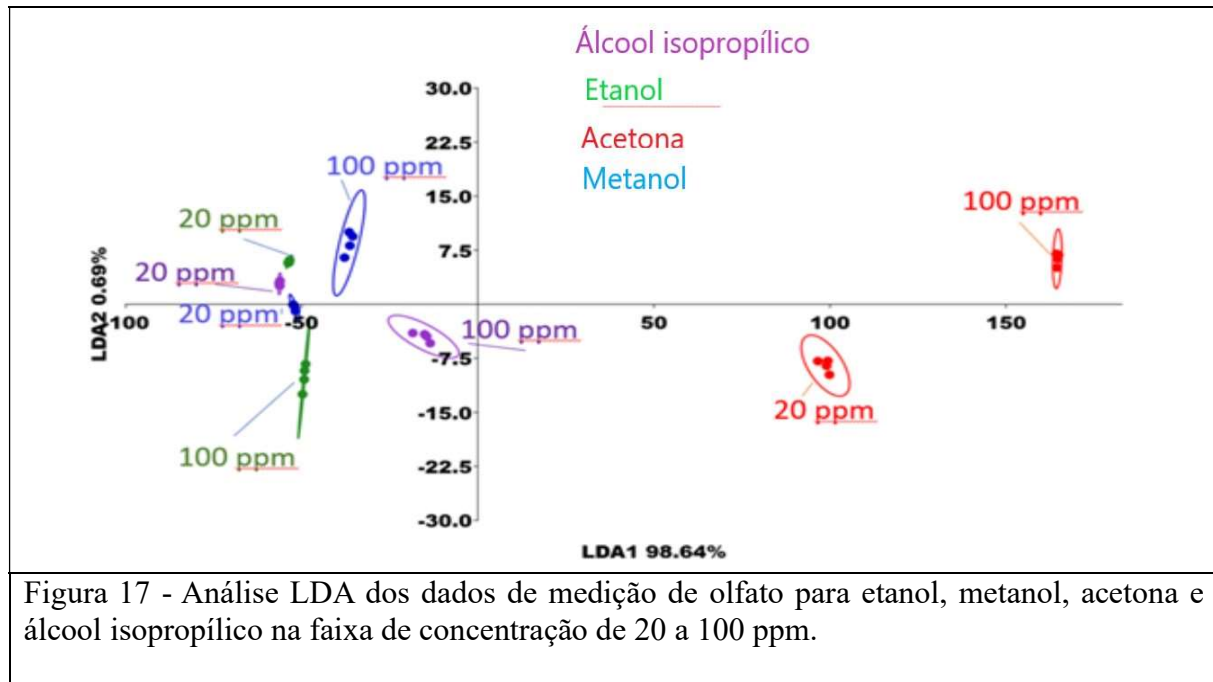


Figura 17 - Análise LDA dos dados de medição de olfato para etanol, metanol, acetona e álcool isopropílico na faixa de concentração de 20 a 100 ppm.

Figura 17: Resolução em Baixas Concentrações (20 a 100 ppm)

A (Figura 17) detalha a capacidade do nariz eletrônico de diferenciar os gases e suas respectivas concentrações dentro de uma faixa mais baixa e clinicamente relevante (20 a 100 ppm).

- **Alta Precisão Local:** Nesta escala, a técnica LDA demonstra uma separação nítida não apenas entre os tipos de gases, mas também entre as concentrações de 20 ppm e 100 ppm para cada um deles.
- **Linearidade de Resposta:** O gráfico reforça que o sistema mantém uma excelente capacidade discriminante (98,64% para o eixo LDA1), o que é fundamental para aplicações de biópsia respiratória onde os biomarcadores podem aparecer em quantidades vestigiais.

Robustez: Mesmo em concentrações baixas, as nuvens de pontos de cada analito não se sobrepõem, confirmando a ortogonalidade e a sensibilidade do conjunto de sensores desenvolvido.

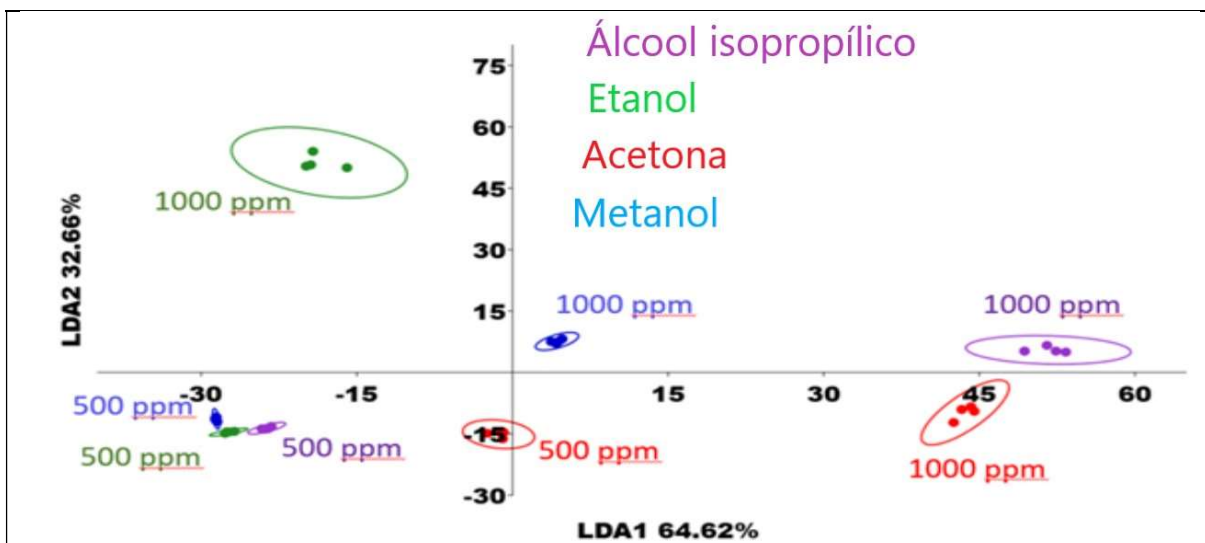


Figura 18 - Análise discriminante linear (LDA) da resposta dos sensores da matriz $|Z|$ para acetona, metanol, álcool isopropílico e etanol. Todas as medições combinadas, considerando as concentrações a), desconsiderando as diferenças de concentração b), e nas concentrações específicas consideradas (20 ppm, 100 ppm, 500 ppm e 1000 ppm) (c-f). Os gráficos de dispersão visualizam os resultados da LDA, com elipses representando intervalos de confiança de 95%.

A **Figura 18** apresenta os resultados da Análise Discriminante Linear (LDA), uma técnica estatística multivariada utilizada para maximizar a separação entre grupos conhecidos (neste caso, os diferentes COVs). Ao contrário de outras técnicas que apenas reduzem a dimensão dos dados, a LDA busca eixos que melhor discriminem as classes, permitindo que o "nariz eletrônico" tome decisões de classificação.

1. Interpretação dos Eixos e da Variância

- **LDA1 e LDA2:** Os eixos representam combinações lineares das respostas dos sete sensores da matriz. O eixo **LDA1**, sozinho, captura **86,47%** da variância total dos dados, o que indica que a maior parte da informação necessária para distinguir os gases está contida nesta dimensão⁴⁴. Somados, os dois primeiros eixos explicam **97,14%** da variância, conferindo alta confiabilidade estatística à separação visual observada.
- **Elipses de Confiança:** As elipses delimitam o intervalo de **95% de confiança** para cada grupo. O fato de não haver sobreposição entre as elipses, mesmo cobrindo uma faixa de concentração de duas ordens de magnitude (20 a 1000 ppm), prova que o sistema é robusto e capaz de identificar o gás independente de sua concentração⁷.

2. Distribuição dos Compostos no Espaço Discriminante

- **Isolamento da Acetona:** A acetona localiza-se isolada no primeiro quadrante. Isso ocorre devido à sua natureza química distinta (uma cetona) em relação aos demais

analitos (álcoois). A interação da acetona com os sítios de ancoragem de prótons nos nanocompósitos gera uma assinatura de impedância única, facilitando sua detecção inequívoca.

- **Agrupamento dos Álcoois:** O metanol, o etanol e o álcool isopropílico apresentam-se em regiões mais próximas entre si (quadrantes 3 e 4). Essa proximidade é esperada devido às semelhanças em suas funções químicas e mecanismos de interação com o material sensorial¹². No entanto, a matriz de sensores é sensível o suficiente para separá-los individualmente, demonstrando a eficácia da dopagem progressiva do GO com nanopartículas para aumentar a seletividade.

3. Significado da Ortogonalidade

O sucesso da distinção apresentada nesta figura reside na **ortogonalidade** do conjunto de sensores. Como cada sensor possui uma proporção diferente de $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, cada um responde de maneira única ao mesmo fluxo de gás. Essa variação de respostas é o que permite ao algoritmo LDA criar um "mapa" onde cada composto ocupa um lugar definido, simulando a capacidade do sistema olfativo biológico de reconhecer padrões complexos.

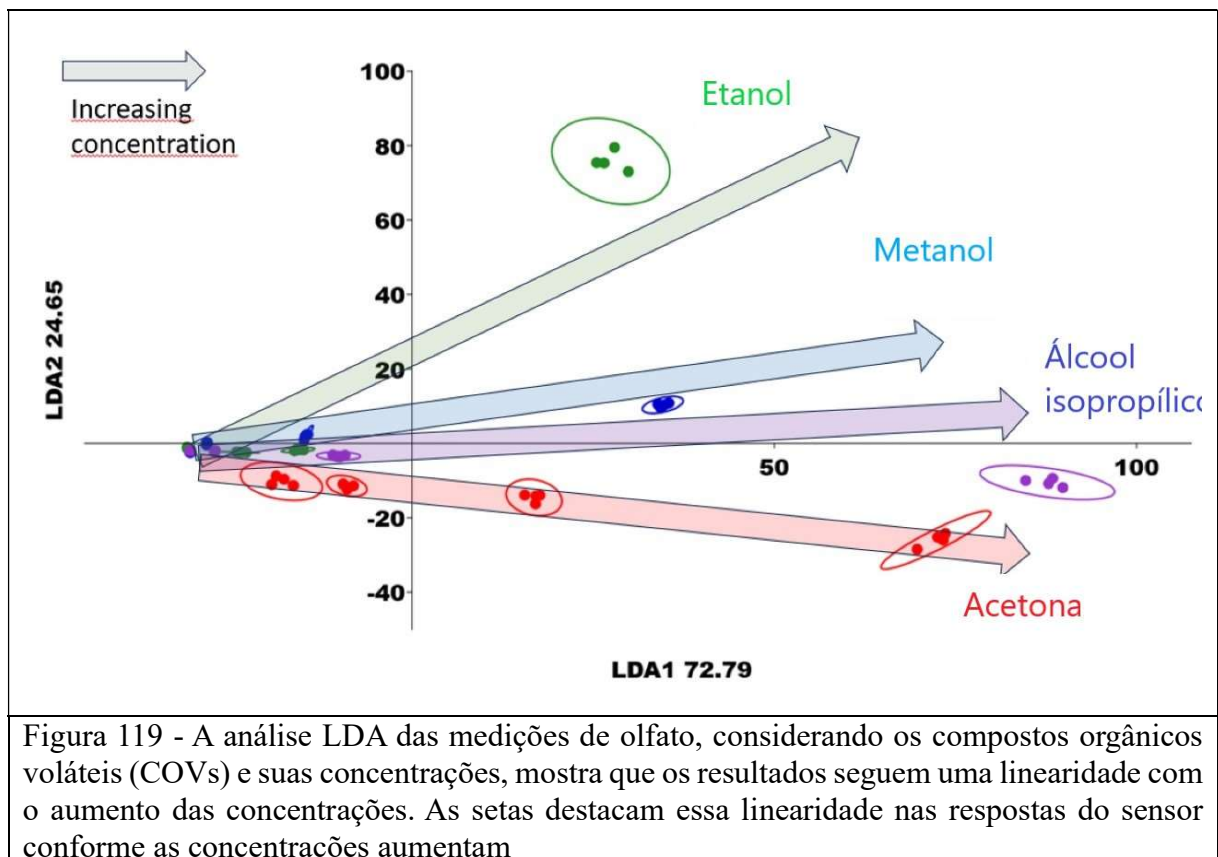


Figura 119 - A análise LDA das medições de olfato, considerando os compostos orgânicos voláteis (COVs) e suas concentrações, mostra que os resultados seguem uma linearidade com o aumento das concentrações. As setas destacam essa linearidade nas respostas do sensor conforme as concentrações aumentam

Na **Figura 16**, observa-se que os álcoois ficam aproximadamente agrupados devido às semelhanças em suas funções químicas, com o etanol localizado no terceiro quadrante, enquanto o metanol e o álcool isopropílico situam-se no quarto quadrante. Em relação à resposta dos sensores em função da concentração, a (Figura 15) demonstra que os dispositivos apresentam respostas progressivamente maiores com o aumento das concentrações de COVs, exibindo uma tendência de comportamento exponencial.

Ao aplicar a análise estatística multivariada, a (Figura 18) revela uma notável capacidade de diferenciação entre os compostos em cada faixa de concentração testada (20, 100, 500 e 1000 ppm), apresentando regiões e elipses de confiança bem definidas para cada COV. Por fim, a (Figura 19) evidencia que os resultados da análise LDA seguem um comportamento quase linear conforme a concentração aumenta, o que é fundamental para permitir estimativas quantitativas dos analitos no hálito simulado.

9 CONCLUSÕES

Evidências Estruturais (XRD)

- **Presença das Ferritas:** O difratograma confirmou a estrutura cristalina do tipo espinélio para as nanopartículas $\text{CoFe}_2\text{O}_4@ \gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ incorporadas nos compósitos.
- **Intercalação Efetiva:** A ausência do pico de difração (002) do Óxido de Grafeno (GO) nos compósitos é a prova definitiva de que as nanopartículas foram intercaladas com sucesso entre as lâminas, impedindo o seu empilhamento regular (*restacking*).

2. Evidências Morfológicas (SEM e TEM)

- **Estrutura Lamelar:** As imagens de microscopia confirmaram a manutenção da estrutura de lâminas do GO, com áreas aproximadas de $2 \mu\text{m}^2$.
- **Dispersão das Nanopartículas:** A microscopia eletrônica de transmissão (TEM) revelou nanopartículas esféricas com diâmetro de aproximadamente 5nm distribuídas entre as folhas de GO, corroborando o tamanho de cristalito calculado por Scherrer no XRD.

3. Evidências Elementares e Térmicas (XPS e TG)

- **Composição Química:** A técnica de XPS identificou claramente os picos de Ferro (Fe), Carbono (C) e Oxigênio (O), validando a presença de todos os precursores na superfície do material.
- **Dopagem Progressiva:** A análise termogravimétrica (TG) permitiu quantificar o sucesso da dopagem progressiva, mostrando que o resíduo final (nanopartículas) aumenta proporcionalmente conforme planejado na síntese.

- **Conteúdo de Água:** A TG revelou um aumento no teor de água residual de 12% (GO puro) para 21% (compósito 1:1), evidenciando que a intercalação criou espaços vazios que retêm umidade, fundamental para o mecanismo de condução de prótons.

4. Integridade da Rede de Carbono (Raman)

- **Presença das Bandas D e G:** Os espectros Raman confirmaram a coexistência do GO e das ferrites, provando que a estrutura química e a morfologia das plaquetas de GO foram preservadas após o processo de intercalação.
- **Metrologia de Defeitos:** A razão I_D/I_G e a densidade de defeitos calculada ($\sim 1,5 \times 10^{20}$ defeitos.cm⁻²) mostram que a rede carbônica permanece funcional para a adsorção de gases.

As caracterizações elementares, morfológicas e estruturais da série GO e [GO-CoFe₂O₄@ γ -Fe₂O₃] apoiam fortemente a síntese bem-sucedida do material alvo. A adição de nanopartículas ao óxido de grafeno durante a síntese levou a um aumento no conteúdo de água, conforme determinado pela análise termogravimétrica (TG). A TG revelou um aumento no conteúdo de água de 12% no GO puro para 21% no composto [GO-CoFe₂O₄@ γ -Fe₂O₃] 1:1. As nanopartículas CoFe₂O₄@ γ -Fe₂O₃ puderam ser identificadas nos padrões de XRD dos compósitos. No entanto, enquanto o pico de difração (002) estava presente no padrão de XRD do GO, este pico estava ausente nos picos do composto [GO-CoFe₂O₄@ γ -Fe₂O₃], o que apoia fortemente a formação de CoFe₂O₄@ γ -Fe₂O₃ intercalado entre as lâminas de GO, impedindo seu empilhamento. A microscopia eletrônica de transmissão e varredura (TEM e SEM) evidenciam a estrutura lamelar do GO, com as lâminas tendo uma área aproximada de 2 μ m, com o CoFe₂O₄@ γ -Fe₂O₃ de diâmetro aproximado de 5 nm, intercalado entre elas. A espectroscopia de fotoelétrons de raios-X (XPS) identificou a presença dos elementos Fe, C e O. As energias dos picos nos espectros de alta resolução desses elementos indicam um alto estado de oxidação do óxido de grafeno, a presença de água e de espécies de óxido de ferro nos compósitos. A espectroscopia Raman confirma a presença tanto do GO quanto do [GO-CoFe₂O₄@ γ -Fe₂O₃] e que a estrutura química.

A composição e morfologia das plaquetas de GO são preservadas após a intercalação. A metrologia de defeitos baseada na espectroscopia Raman indica uma densidade de defeitos de aproximadamente $1,5 \times 10^{20}$ defeitos.cm⁻², com tamanhos médios de domínios aromáticos de aproximadamente 21,3 nm, separados entre si por uma distância radial de 13,1 nm. A natureza condutora de prótons tanto do GO quanto dos compósitos [GO-CoFe₂O₄@ γ -Fe₂O₃] foi confirmada pela Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIS). Os dados foram ajustados usando um circuito equivalente proposto, consistindo de dois circuitos Randles modificados

Warburg conectados em série. A resistência e a condutividade medidas a partir da Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIS) correlacionam-se com a quantidade de nanopartículas [GO-CoFe₂O₄@ γ -Fe₂O₃] nos compósitos. A resistividade (ρ) varia de $6,2 \times 10^2$ k Ω cm⁻¹ para o compósito 1:1, até $13,7 \times 10^3$ k Ω cm⁻¹ para o GO puro. A condutividade (σ) varia de $1,6 \times 10^{-3}$ S cm⁻¹ para o compósito 1:1 [GO-CoFe₂O₄@ γ -Fe₂O₃] até $7,5 \times 10^{-5}$ S cm⁻¹ para o GO puro. Os resultados de EIS, juntamente com TG, XRD, SEM e TEM, apoiam o efeito proposto de exposição da superfície das plaquetas de GO, com sites de ancoragem de prótons, como consequência da intercalação das nanopartículas CoFe₂O₄@ γ -Fe₂O₃, melhorando a condução de prótons.

Com base na caracterização do GO e de seus compósitos [GO-CoFe₂O₄@ γ -Fe₂O₃] por EIS, e com base na vasta literatura, um mecanismo plausível de detecção é proposto. Os COVs no ambiente permeiam as plaquetas de GO e se dissolvem na água residual presente no material. Essa dissolução prejudica a rede de ligações de hidrogênio das moléculas de água até certo ponto e altera a química superficial do GO. Além disso, as moléculas de COVs adsorvidas nas plaquetas competem com os prótons pelos sites de ancoragem na superfície do GO. Esses dois efeitos dificultam sinergicamente a condução de prótons tanto no GO quanto nos materiais compósitos, levando a uma mudança mensurável na resistência elétrica. Embora tanto o GO quanto seus compósitos exibam comportamento semelhante na EIS.

A espectroscopia, os fenômenos análogos se manifestam em frequências distintas. Ao empregar uma única frequência de teste de 10 kHz para toda a matriz de sensores nos experimentos de olfação, respostas sensoriais ortogonais foram obtidas. Isso demonstra que a dopagem progressiva do GO com CoFe₂O₄@ γ -Fe₂O₃ fornece uma estratégia eficaz para melhorar a ortogonalidade dos sensores [GO-CoFe₂O₄@ γ -Fe₂O₃]. O teste de estabilidade de 11 dias foi realizado com o compósito 1-1. A resistência do sensor foi medida uma vez por dia, durante a exposição ao ar (R0) e a 20 ppm de vapor de acetona (R1), com 80% de umidade relativa no ar e a 25 °C. A razão média R1/R0 foi igual a 1,28, com um desvio padrão de 0,01. Além disso, a integridade do material foi monitorada por Difractometria de raios-X in situ, sem sinais de degradação.

No entanto, devido à dependência intrínseca do mecanismo do sensor com a umidade do ambiente, aplicações como monitoramento em condições externas devem ser realizadas por meio de uma curva de calibração de umidade como uma escala de fundo. Além disso, a tendência de resposta exponencial em altas concentrações de analitos impede o uso desses sensores devido aos erros associados. e observar que ele perde a precisão linear em

concentrações excessivamente altas (acima de 1000 ppm), embora essas concentrações sejam raras no hálito humano.

O sensor, em seu estágio atual, configura-se como uma prova de conceito, e para aplicação em diagnósticos clínicos de campo são necessários estudos adicionais visando a otimização da síntese, da instrumentação eletrônica e do controle de umidade, a fim de atingir os limites de detecção exigidos (faixa de sub-ppm).

10 ANEXO PUBLICAÇÃO DO ARTIGO

Materials Chemistry and Physics 333 (2025) 130307



Contents lists available at ScienceDirect

Materials Chemistry and Physics

journal homepage: www.elsevier.com/locate/matchemphys



Synthesis and characterization of proton-conductive [GO-CoFe₂O₄@ γ -Fe₂O₃] nanocomposites series for impedimetric olfaction of clinically relevant VOCs in simulated human breath

L.E. Albuquerque^a, T.A. Junior^c, G. Gomide^b, J. Depeyrot^b, A.F.C. Campos^a, O.E. Vercillo^a, A.M. Rodrigues^a, B.G.E. Neto^a, R. Landers^d, S.W. da Silva^b, G.F.B. Lenz e Silva^e, M.F.P. da Silva^{a,*}

^a Faculdade UnB Planaltina (FUP-PPG-CIMA), University of Brasília (UnB), Brasília, (DF), Brazil

^b Instituto de Física, University of Brasília (UnB), Brasília, (DF), Brazil

^c Instituto de Química of the University of the São Paulo (SP), Brazil

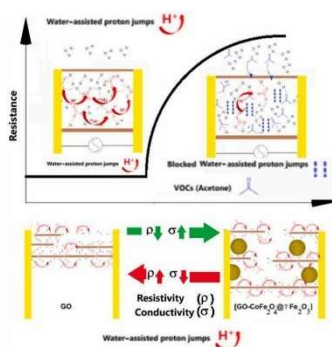
^d Gleb Wataghin Institute of Physics, State University of the Campinas (UNICAMP), Campinas, (SP), Brazil

^e Department of Metallurgy, Materials and Nuclear Engineering, Polytechnical School of Engineering of University of São Paulo (POLI-USP), São Paulo, (SP), Brazil

HIGHLIGHTS

- Ease simple and tunable colloidal synthesis of proton-conductive [GO-CoFe₂O₄@ γ -Fe₂O₃] composites as a novel series of sensor of VOCs.
- Working at high humidity (80 % R.H.) at room temperature.
- Hydrogen network disruption of the water adsorbed onto GO platelets as sensorial mechanism.
- Tunable orthogonality sensorial properties for improving discrimination of VOCs.
- Impedimetric electronic olfaction of simulated human breath vapors.

GRAPHICAL ABSTRACT



ARTICLE INFO

Keywords:
Graphene oxide cobalt ferrite composite
Proton-conductive
Sensor
Olfaction

ABSTRACT

In the pursuit of non-invasive breath biopsy technique development, we synthesized a series of proton-conductive [GO-CoFe₂O₄@ γ -Fe₂O₃] nanocomposites as sensing materials for electronic olfaction to detect and quantify clinically relevant VOC biomarkers in the human breath vapor approximation. Extensive characterization (TG, XRD, SEM, TEM, Raman, EIS, XPS) confirmed the proton conductivity character of materials as the primary sensing mechanism. The progressive doping of GO with CoFe₂O₄@ γ -Fe₂O₃ nanoparticles give rise to

* Corresponding author.

E-mail addresses: maurofps@gmail.com, mfps@unb.br (M.F.P. da Silva).

<https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2024.130307>

Received 9 October 2024; Received in revised form 3 December 2024; Accepted 16 December 2024

Available online 17 December 2024

0254-0584/© 2024 Elsevier B.V. All rights reserved, including those for text and data mining, AI training, and similar technologies.

11 REFERÊNCIAS

- ¹ BRANCO, J. Erros de Diagnóstico: Um desafio para o Sistema de Saúde. Medicina S/A, Disponível em: <https://medicinasa.com.br/erros-diagnostico/>. Acesso em: 3 jan. 2025
- ² José Branco, A Medicina S/A, Mais de 60% dos pacientes com câncer no Brasil são diagnosticados tardiamente, <https://medicinasa.com.br/cancer-diagnostico-tardio/>, acessado em 03/01/2025.
- ³ Volpicelli, G., Gargani, L., Perlini, S., Spinelli, S., Barbieri, G., Lanotte, A., ... & Ghiadoni, L. (2021). Lung ultrasound for the early diagnosis of COVID-19 pneumonia: an international multicenter study. *Intensive care medicine*, 47(4), 444-454.
- ⁴ Li, X., Bai, L., Ge, Z., Lin, Z., Yang, X., & Zhou, T. (2021). Early diagnosis of neuropsychiatric systemic lupus erythematosus by deep learning enhanced magnetic resonance spectroscopy. *Journal of Medical Imaging and Health Informatics*, 11(5), 1341-1347.
- ⁵ Debaugnies, F., Mahadeb, B., Nagant, C., Meuleman, N., De Bels, D., Wolff, F., ... & Corazza, F. (2021). Biomarkers for Early Diagnosis of Hemophagocytic Lymphohistiocytosis in Critically Ill Patients. *Journal of Clinical Immunology*, 41(3), 658-665.
- ⁶ Wilson, A. D., & Baietto, M. (2011). Advances in electronic-nose technologies developed for biomedical applications. *Sensors*, 11(1), 1105-1176.
- ⁷ Cassim, S., Kidd, J., Rolleston, A., Keenan, R., Aitken, D., Firth, M., ... & Lawrenson, R. (2021). Hā Ora: Barriers and enablers to early diagnosis of lung cancer in primary healthcare for Māori communities. *European Journal of Cancer Care*, 30(2), e13380
- ⁸ Gasparri, R., Sedda, G., & Spaggiari, L. (2018). The Electronic nose's emerging role in respiratory medicine. *Sensors*, 18(9), 3029
- ⁹ Geurts, B. P. (2017). *Chemometrics for Volatile Organic Compounds in Diagnostics and Monitoring* (Doctoral dissertation, [Sl: sn]).
- ¹⁰ Heinemann, L., Schnell, O., Gehr, B., Schloot, N. C., Görgens, S. W., & Görgen, C. (2021). Digital diabetes management: a literature review of smart insulin pens. *Journal of diabetes science and technology*, 1932296820983863
- ¹¹ PHILLIPS, M. et al. Variation in volatile organic compounds in the breath of normal humans. *Journal of Chromatography B: Biomedical Sciences and Applications*, v. 729, n. 1-2, p. 75-88, 1999.
- ¹² Rock, F., Barsan, N., & Weimar, U. (2008). Electronic nose: Current status and future trends. *Chemical Reviews*, 108(2), 705-725.
- ¹³ ZHOU, Jiemin et al. Review of recent developments in determining volatile organic compounds in exhaled breath as biomarkers for lung cancer diagnosis. *Analytica chimica acta*, v. 996, p. 1-9, 2017.
- ¹⁴ TSOU, Ping-Hsien et al. Exploring volatile organic compounds in breath for high-accuracy prediction of lung cancer. *Cancers*, v. 13, n. 6, p. 1431, 2021
- ¹⁵ A European Respiratory Society technical standard: exhaled biomarkers in lung disease, <https://doi.org/10.1183/13993003.00965-2016>
- ¹⁶ TSOU, P.-H. et al. Exploring volatile organic compounds in breath for high-accuracy prediction of lung cancer. *Cancers*, v. 13, n. 6, p. 1431, 2021
- ¹⁷ SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; CROUCH, S. R. *Princípios de Análise Instrumental*. 7. ed. Porto Alegre: Bookman, 2018. (Obra clássica que explica o funcionamento do GC como separador e do MS como identificador por fragmentação de íons).

-
- ¹⁸ AMANN, A.; SMITH, D. (Eds.). *Breath Analysis: Fundamentals and Applications*. Amsterdam: Elsevier, 2013. (Considerada uma das bíblicas da área, detalhando o papel do GC-MS como o "padrão-ouro" para detectar COVs em concentrações de traços).
- ¹⁹ PERSAUD, Krishna; DODD, George. Analysis of discrimination mechanisms in the mammalian olfactory system using a model nose. *Nature*, v. 299, n. 5881, p. 352-355, 1982.
- ²⁰ PERSAUD, K.; DODD, G. Analysis of discrimination mechanisms in the mammalian olfactory system using a model nose. *Nature*, v. 299, n. 5881, p. 352-355, 1982
- ²¹ BRANCO, J. Erros de Diagnóstico: Um desafio para o Sistema de Saúde. *Medicina S/A*, 2025. Disponível em: <https://medicinasa.com.br/erros-diagnostico/>. Acesso em: 12 jan. 2026.
- ²² HIDAYAT, S. et al. Fast and noninvasive electronic nose for sniffing out COVID-19 based on exhaled breath-print recognition. *Biosensors*, v. 12, n. 3, p. 182, 2022.
- ²³ Santana, L.V. A., Teixeira, M. W., et al. (2024) ,Componentes orgânicos voláteis como biomarcadores da Covid-19: uma revisão sistemática, *REVISTA OBSERVATORIO DE LA ECONOMIA LATINOAMERICANA*. v.22, n.2, 01-25. ISSN: 1696-8352 . DOI: 10.55905/oelv22n2-061
- ²⁴ Vitor H. O. Miranda,a Arnaldo C. Pereira,a, Thaís C. O. Cândidoa. (2024) Review <http://dx.doi.org/10.21577/1984-6835.20240058> Electrochemical Sensors for Disease Detection via Breath Analysis of VOCs: a Comprehensive Review
- ²⁵ Advancements and Prospects of Electronic Nose in Various Applications: A Comprehensive Review *Appl. Sci.* 2024 , 14 (11), 4506; <https://doi.org/10.3390/app14114506>
- ²⁶ KOK, Rachel et al. Breath biopsy, a novel technology to identify head and neck squamous cell carcinoma: A systematic review. *Oral Diseases*, v. 29, n. 8, p. 3034-3048, 2023.
- ²⁷ Zhang, L., & Tian, F. (2014). Performance evaluation of machine learning methods for odor discrimination using electronic nose. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 202, 1278-1286.
- ²⁸ Gardner, J. W., & Bartlett, P. N. (1994). A brief history of electronic noses. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 18(1-3), 210-211.
- ²⁹ Wang, C., & Yin, L. (2017). Nanomaterials for electronic noses. *Advanced Materials*, 29(46), 1704603.
- ³⁰ Rock, F., Barsan, N., & Weimar, U. (2008). Electronic nose: Current status and future trends. *Chemical Reviews*, 108(2), 705-725.
- ³¹ **Teixeira, G.G., Peres, A.M., Estevinho, L., Gerales, P., (2022), Enose Lab Made with Vacuum Sampling: Quantitative Applications. *Chemosensors*, 10, 261. <https://doi.org/10.3390/chemosensors10070261>**
- ³² Schmitt, E.A. , Krott, M., Epifani,M., Suematsu, K , (2024). Volatile Organic Compound Sensing with WO₃-Based Gas Sensors: Surface Chemistry Basics. *The Journal of Physical Chemistry C*. February 1, Volume 128 (4), 1633 – 1643, doi: 10.1021/acs.jpcc.3c06954
- ³³ Gonçalves, V. C. (2010) Síntese e caracterização de derivados do politiofeno para utilização em sensores. 160 p. Tese (Doutorado – Programa de Pós-Graduação Inter unidades em Ciência e Engenharia de Materiais. Área de Concentração: Desenvolvimento, Caracterização e Aplicação de Materiais)
- ³⁴ Ba Hashwan SS, Khir MHM, Nawi IM, Ahmad MR, et al. (2023) A review of piezoelectric MEMS sensors and actuators for gas detection application. *Discov Nano*. Feb 27;18(1):25. doi: 10.1186/s11671-023-03779-8. PMID: 36847870; PMCID: PMC9971541.
- ³⁵ Lopez-Torres, D.; Elosua, C.; Arregui, F.J. (2020) Optical Fiber Sensors Based on Microstructured Optical Fibers to Detect Gases and Volatile Organic Compounds—A Review. *Sensors* , 20, 2555. <https://doi.org/10.3390/s20092555>

-
- ³⁶ BHATTACHARYYA, Anirban; RASTOGI, Amit. Recent advances in impedimetric biosensors and gas sensors: a review. **Sensors and Actuators B: Chemical**, Lausanne, v. 317, p. 128213, 2020.
- ³⁷ GULATI, Brijmohan; BASU, Sukumar. **Electronic nose: a review of current trends**. Boca Raton: CRC Press, 2018. Cap. 3: Impedance-based sensors in electronic noses.
- ³⁸ WANG, Meng; LI, Jun; CHEN, Wei. Recent advances in electrochemical sensors based on advanced functional materials. **Advanced Functional Materials**, Weinheim, v. 31, n. 40, p. 2104567, 2021.
- ³⁹ Semino, Rocío. (2014-05-16). Solvatación de protones en soluciones y agregados mesoscópicos agua-acetona. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires.
- ⁴⁰ ZHANG, Lei; LI, Qi; WANG, Peng; CHEN, Jing. Proton conducting materials for gas sensing applications: a review. **Sensors and Actuators B: Chemical**, Lausanne, v. 297, p. 126789, 2019.
- ⁴¹ O. Hammer, D.A.T. Harper, P.D. Ryan, PAST: paleontological statistics software package for education and data analysis, *Palaeontol. Electron.* 4 (1) (2001) 9.
- ⁴² ALLEN, Matthew J.; TUNG, Vincent C.; KANER, Richard B. Honeycomb to graphene: a review of graphene synthesis, characteristics and applications. **Chemical Reviews**, Washington, v. 110, n. 1, p. 132-145, 2010.
- ⁴³ DREYER, Daniel R. et al. The chemistry of graphene oxide. **Chemical Society Reviews**, v. 39, n. 1, p. 228-240, 2010.
- ⁴⁴ CHUNG, C. et al. Graphene-based nanomaterials: adjuncts to biomedical applications. **Nano Today**, v. 8, n. 1, p. 84-100, 2013
- ⁴⁵ BHATTACHARYYA, Anirban; MITRA, Somen. A comprehensive review on graphene oxide and its derivatives: synthesis, properties, and applications. **Materials Today Communications**, Amsterdam, v. 27, p. 102375, 2021.
- ⁴⁶ Shadpour Mallakpour, Amir Abdolmaleki, Sedigheh Borandeh, Covalently functionalized graphene sheets with biocompatible natural amino acids, *Appl. Surf. Sci.* 307 (2014) 533–542.
- ⁴⁷ Francisco Augusto Tourinho, Raymonde Franck, Ren´e Massart, Aqueous ferrofluids based on manganese and cobalt ferrites, *J. Mater. Sci.* 25 (1990) 3249–3254.
- ⁴⁸ ETIER, M. F. et al. Synthesis and Magnetic Properties of Cobalt Ferrite Nanoparticles. In: *MRS ONLINE PROCEEDINGS LIBRARY (OPL)*, v. 1398, 2012. Proceedings
- ⁴⁹ FERRARI, A. C. et al. Raman spectrum of graphene and graphene layers. *Physical Review Letters*, v. 97, n. 18, p. 187401, 2006.
- ⁵⁰ Silva, Mauro Francisco Pinheiro da D. et al. A Reliable Simple and Low-Cost E-Nose for Liquids Sampling Using Graphene Oxide Technology. (In the Process of Patenting).
- ⁵¹ Gustavo Alexandre Viana, et al., Desorption of chemical species during thermal reduction of graphene oxide films, *Surf. Coating. Technol.* 463 (2023) 129524.
- ⁵² A.S.S.I.S. De, M. Fl´avio, et al., Influence of anions on the structural and catalytic properties of CTA-MCM-41, *Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp.* 701 (2024) 134850.
- ⁵³ Tarun Parangi, Bina Wani, Uma Chudasama, A comparative study of proton transport properties of cerium (IV) and thorium (IV) phosphates, *Electrochim. Acta* 148 (2014) 79–84.
- ⁵⁴ O. Hammer, D.A.T. Harper, P.D. Ryan, PAST: paleontological statistics software package for education and data analysis, *Palaeontol. Electron.* 4 (1) (2001) 9.
- ⁵⁵ Fatima Tuz Johra, Jee-Wook Lee, Woo-Gwang Jung, Facile and safe graphene

preparation on solution based platform, *J. Ind. Eng. Chem.* 20 (5) (2014) 2883–2887.

⁵⁶ M.F.P. Da Silva, et al., Synthesis and characterization of GO-H₃BO₃ composite for improving single-sensor impedimetric olfaction, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* 31 (2020) 14443–14453.

⁵⁷ Renlong Liu, et al., Graphene oxide papers with high water adsorption capacity for

⁵⁸ Hengchang Bi, et al., Ultrahigh humidity sensitivity of graphene oxide, *Sci. Rep.* 3

⁵⁹ Morad F. Etier, et al., Synthesis and Magnetic Properties of Cobalt Ferrite Nanoparticles, vol. 1398, *MRS Online Proceedings Library (OPL)*, 2012 mrsf11-1398-q08-06.

⁶⁰ Shuke Guo, et al., Enhancing degradation of sulfapyridine by magnetic Fe₂O₃-CoFe₂O₄@NC prepared through a facile solid phase coordination-calcination method for peroxymonosulfate activation, *Chem. Eng. J.* 489 (2024) 151204.

⁶¹ Samiul Islam, S.S.Z. Ashraf, Point and space groups of graphene, *Resonance* 24 (2019) 445–457.

⁶² Elena A. Kuchma, et al., Low toxic maghemite nanoparticles for theranostic applications, *Int. J. Nanomed.* (2017) 6365–6371

⁶³ Zhenyu Sun, et al., Fabrication and characterization of magnetic carbon nanotube composites, *J. Mater. Chem.* 15 (42) (2005) 4497–4501

⁶⁴ STANKOVICH, Sasha et al. Synthesis of graphene-based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide. *Carbon*, v. 45, n. 7, p. 1558-1565, 2007.

⁶⁵ MOULDER, J. F. et al. **Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy**. Eden Prairie, MN: Physical Electronics Division, Perkin-Elmer Corp, 1992.

⁶⁶ YAMASHITA, T.; HAYES, P. Analysis of XPS spectra of Fe²⁺ and Fe³⁺ ions in oxide materials. *Applied Surface Science*, v. 254, n. 8, p. 2441-2449, 2008.

⁶⁷ conductivity, *J. Am. Chem. Soc.* 135 (22) (2013) 8097–8100

⁶⁸ Lei Zhang, et al., Conduction mechanism in graphene oxide membranes with varied water content: from proton hopping dominant to ion diffusion dominant,

⁶⁹ *ACS Nano* 16 (9) (2022) 13771–13782

⁷⁰ Samiul Islam, S.S.Z. Ashraf, Point and space groups of graphene, *Resonance* 24 (2019) 445–457.

⁷¹ FERRARI, A. C.; BASKO, D. M. Raman spectroscopy as a versatile tool for studying the properties of graphene. *Nature Nanotechnology*, v. 8, n. 4, p. 235-246, 2013.

⁷² Andrea C. Ferrari, et al., Raman spectrum of graphene and graphene layers, *Phys. Rev. Lett.* 97 (18) (2006) 187401.

⁷³ Veronica D'Ippolito, et al., Raman fingerprint of chromate, aluminate and ferrite spinels, *J. Raman Spectrosc.* 46 (12) (2015) 1255–1264.

⁷⁴ Shalendra Kumar, et al., Raman spectroscopy of spinel ferrites, in: *Ferrite Nanostructured Magnetic Materials*, Woodhead Publishing, 2023, pp. 537–555.

⁷⁵ Han, J, & Liu, H. "Simulação AB Initio no Mecanismo de Grotthuss." *Anais do Congresso e Exposição Internacional de Engenharia Mecânica ASME 2005. Sistemas Avançados de Energia*. Orlando, Flórida, EUA. 5 a 11 de novembro de 2005. pág. 449-453. ASME. <https://doi.org/10.1115/IMECE2005-81340>

⁷⁶ Tingwei Zhang, et al., Spinel CoFe₂O₄ supported by three-dimensional graphene as

⁷⁷ high-performance bi-functional electrocatalysts for oxygen reduction and evolution

⁷⁸ Tingwei Zhang, Zhongfang Li, Likai Wang, Zhixu Zhang, Suwen Wang, Volume 44, Issue 3, 2019, Pages 1610-1619, ISSN 0360-3199, <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.11.120>.

⁷⁹ Lubing Cai, Xuemin Zhang, Sodium titanate: a proton conduction material for ppblevel

⁸⁰ Zahra Hosseinabadi-Farahani, Niyaz Mohammad Mahmoodi, Hassan Hosseini-Monfared, Preparation of surface functionalized graphene oxide nanosheet and its

multicomponent dye removal ability from wastewater, *Fibers Polym.* 16 (2015) 1035–1047.

⁸² Zahra Hosseinabadi-Farahani, Hassan Hosseini-Monfared, Niyaz Mohammad Mahmoodi, Graphene oxide nanosheet: preparation and dye removal from binary system colored wastewater, *Desalination Water Treat.* 56 (9) (2015) 2382–2394.

⁸³ Somen Mondal, et al., Exploring long-range proton conduction, the conduction mechanism and inner hydration state of protein biopolymers, *Chem. Sci.* 11 (13) (2020) 3547–3556.

⁸⁴ Semion Censor, et al., Long-range proton channels constructed via hierarchical peptide self-assembly, *Adv. Mater.* (2024) 2409248.

⁸⁵ Stefano Borini, et al., Ultrafast graphene oxide humidity sensors, *ACS Nano* 7 (12) (2013) 11166–11173.