



Universidade de Brasília

Faculdade UnB Planaltina – FUP

Programa de Pós-Graduação em Ciência de Materiais
Materiais Nanoestruturados Avançados

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE ADUTOS DE AMINOÁCIDOS AO MWCNT-Ox PARA ANÁLISE OLFATIVA E DETECÇÃO DE VOC's COM SENSORES IMPEDIMÉTRICOS

Thales Henrique Silva Vaz

Brasília
2025



UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA
Programa de Pós-Graduação em Ciência de Materiais
Materiais Nanoestruturados Avançados

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE ADUTOS DE AMINOÁCIDOS AO MWCNT-Ox PARA ANÁLISE OLFATIVA E DETECÇÃO DE VOC'S COM SENSORES IMPEDIMÉTRICOS

Programa de Pós-Graduação em Ciência de Materiais (PPG-CIMA)
Ciência de Materiais Nanoestruturados Avançados

Dissertação apresentada ao Curso de Pós-Graduação em Ciências de Materiais da Universidade de Brasília como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Ciências de Materiais. Orientador: Mauro Francisco Pinheiro da Silva; co-orientador: Alisson Mendes Rodrigues.

Autor: Thales Henrique Silva Vaz
Orientador: Prof^o Dr. Mauro Francisco Pinheiro da Silva
Co-orientador: Prof^o Dr. Alisson Mendes Rodrigues

Banca Examinadora:

Prof Dr. Mauro Francisco Pinheiro da Silva
Prof Dr. Alisson Mendes Rodrigues
Profa Dra. Poliana Dutra Maia
Prof Dr. Eduardo Rezende Triboni

FUP-UnB (Presidente)
UFVJM (Coorientador)
FUP-UnB (Membro Interno)
USP (Membro Externo)

Brasília
2026

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, agradeço a Deus, o autor da minha vida. Isaías 43:7 diz: “*A todos os que são chamados pelo meu nome, e os que criei para a minha glória: eu os formei, e também eu os fiz*”. É um prazer viver para Ele e acreditar que tudo o que faço é uma extensão da Sua glória. Aquele que me formou e me fez, entrego este trabalho. Tudo o que faço, tudo o que sou, e tudo que serei é para Ti.

À minha família, meu porto seguro. Ao meu pai e à minha mãe, à minha tia, que também é minha mãe, aos meus tios, e aos meus avós. Obrigado por serem tão compreensivos e incentivadores. Mesmo nos momentos de dificuldade, vocês sempre me apoiaram e me deram forças para continuar. Vocês jamais saberão quantas vezes precisei levantar e tentar novamente, e só o fiz porque vocês estavam lá, sendo a força que eu precisava para não desistir.

À Lelê, cujo amor é como a luz de Lúthien que guiava Beren além das fronteiras do desespero. Beren cantou, “*o mundo é largo, mas nela eu habito*”, e no seu amor encontrei coragem. Obrigado por seu cuidado e por me fazer sentir capaz de atravessar o universo apenas com suas palavras de incentivo; se cheguei até aqui, foi porque você me convenceu de que eu iria conseguir.

Ao meu orientador, pela presença constante, pela paciência e por todas as orientações que foram fundamentais para o meu crescimento científico e acadêmico durante esta jornada.

Por fim, agradeço às agências de fomento que viabilizaram financeiramente esta pesquisa:

- À Fundação de Apoio à Pesquisa do Distrito Federal (FAPDF), pelo apoio através do projeto nº 00193-00001602/2021-49.
- À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), pela concessão da bolsa de estudos (Código de Financiamento 001) e pelos auxílios via bolsa nº 88887.990593/2024-00 e projeto nº 88887.909379/2023-00.

RESUMO

O desenvolvimento de plataformas de análise olfativa para a detecção não invasiva de Compostos Orgânicos Voláteis (VOCs) é uma fronteira emergente no diagnóstico clínico e monitorização ambiental. Este trabalho apresenta a síntese de Nanotubos de Carbono de Paredes Múltiplas (MWCNTs) funcionalizados com aminoácidos (L-Arginina, Ácido L-Glutâmico e L-Lisina) para aplicação como sensores em um nariz eletrônico impedimétrico. A rota de síntese via amina nucleofílica foi elucidada por técnicas espectroscópicas e morfológicas. A análise de FTIR comprovou o mecanismo de abertura de anel pela substituição da banda de epóxido por modos vibracionais de ligação C-N preservando os grupos carboxilatos livres. A espectroscopia Raman sugeriu a integridade da estrutura do GO e estimou e a densidade de defeitos (sp^3), revelando variações na razão I_D/I_G após funcionalização. Adicionalmente, o XPS confirmou o enriquecimento superficial de nitrogênio, sugerindo fortemente a funcionalização com aminoácidos. A caracterização elétrica revelou mecanismos de condução do sensor, mostrando que a adição de aminoácidos aos MWCNT os torna condutores de prótons em atmosfera úmida. O desempenho coletivo do *array* foi avaliado frente a vapores de Acetona, Etanol e Metanol. A Análise de Componentes Principais (PCA) demonstrou a formação de *clusters* distintos, e o modelo classificador (LDA) alcançou uma acurácia média de 69,5%. A matriz de confusão revelou excelente discriminação para Etanol e Metanol, com taxas de acerto superiores a 92%. Embora a Acetona tenha apresentado sobreposição parcial, os resultados validam o uso da engenharia de superfície com aminoácidos para modular a seletividade e a paisagem eletrônica de nanossensores de carbono.

Palavras-chave: Nariz Eletrônico; Nanotubos de Carbono; Matriz de Confusão; VOCs; Reconhecimento de Padrões

ABSTRACT

The development of olfactory analysis platforms for the non-invasive detection of Volatile Organic Compounds (VOCs) is an emerging frontier in clinical diagnostics and environmental monitoring. This work presents the synthesis of Multi-Walled Carbon Nanotubes (MWCNTs) functionalized with amino acids (L-Arginine, L-Glutamic Acid, and L-Lysine) for application as sensors in an impedimetric electronic nose. The synthesis route via nucleophilic amination was elucidated by spectroscopic and morphological techniques. FTIR analysis confirmed the ring-opening mechanism by the substitution of the epoxide band by C-N bonding vibrational modes, preserving the free carboxylate groups. Raman spectroscopy suggested the integrity of the GO structure and estimated the defect density (sp^3), revealing variations in the ID/IG ratio after functionalization. Additionally, XPS confirmed the surface enrichment of nitrogen, strongly suggesting functionalization with amino acids. Electrical characterization revealed the sensor's conduction mechanisms, showing that the addition of amino acids to MWCNTs makes them proton conductors in a humid atmosphere. The collective performance of the array was evaluated against acetone, ethanol, and methanol vapors. Principal Component Analysis (PCA) demonstrated the formation of distinct clusters, and the classification model (LDA) achieved an average accuracy of 69.5%. The confusion matrix revealed excellent discrimination for ethanol and methanol, with hit rates exceeding 92%. Although acetone showed partial overlap, the results validate the use of surface engineering with amino acids to modulate the selectivity and electronic landscape of carbon nanosensors.

Keywords: Electronic Nose; Carbon Nanotubes; Confusion Matrix; VOCs; Pattern Recognition

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 - COMPARAÇÃO ESQUEMÁTICA ENTRE: A) O SISTEMA OLFATIVO BIOLÓGICO; B) CONCEITO DE NARIZ ELETRÔNICO BIOMIMÉTICO.	19
FIGURA 2 - ESTRUTURAS QUÍMICAS DOS AMINOÁCIDOS UTILIZADOS NA FUNCIONALIZAÇÃO: (A) L-ARGININA, (B) L-LISINA E (C) L-ÁCIDO GLUTÂMICO.	20
FIGURA 3 - COMPONENTES E PREPARAÇÃO DO SISTEMA SENSOR. A) SUBSTRATOS FLEXÍVEIS COMERCIAIS UTILIZADOS COMO BASE PARA OS ELETRODOS. B) CONEXÃO DO SENSOR FLEXÍVEL A UMA PLACA ADAPTADORA PARA AQUISIÇÃO DE SINAIS ELÉTRICOS. C) SENSOR FUNCIONALIZADO, APRESENTANDO O FILME DO NANOMATERIAL DEPOSITADO SOBRE A ÁREA DE DETECÇÃO.	23
FIGURA 4 - ILUSTRAÇÃO DA MONTAGEM EXPERIMENTAL DO SISTEMA DE OLFAÇÃO, <i>E-NOSE</i>	28
FIGURA 5 - FLUXOGRAMA DA ROTINA DE TRATAMENTO.	29
FIGURA 6 - REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DO PROCESSAMENTO DO SINAL BRUTO DE UM SENSOR. CURVA DE RESISTÊNCIA VERSUS TEMPO DURANTE UM CICLO DE EXPOSIÇÃO, DESTACANDO O ESTABELECIMENTO DA LINHA DE BASE EM AR ÚMIDO (R_{AR}) E A RESPOSTA MÁXIMA NA PRESENÇA DO ANALITO (R_{GAS}).	30
FIGURA 7 - ETAPAS DO PROCESSAMENTO DO SINAL PARA A DETECÇÃO DE ARGININA EM ACETONA. (A) SINAL DINÂMICO BRUTO OBTIDO EXPERIMENTALMENTE (INTENSIDADE VS. TEMPO); (B) SOBREPOSIÇÃO DO AJUSTE DA LINHA DE BASE (CURVA VERMELHA) AO SINAL BRUTO; (C) PERFIL ISOL ISOLADO DA DERIVA DA LINHA DE BASE; (D) SINAL FINAL CORRIGIDO APÓS A SUBTRAÇÃO DA LINHA DE BASE; (E) DETALHAMENTO DO SINAL CORRIGIDO, EVIDENCIANDO OS PICOS DE RESPOSTA CORRESPONDENTES ÀS DIFERENTES CONCENTRAÇÕES DE ARGININA ADICIONADAS (EM PPM).	30
FIGURA 8 – <i>TG/TGA MWCNT-Ox</i>	34
FIGURA 9 – CURVAS TERMOGRAVIMÉTRICAS (TGA) E DERIVADA (DTG) DA AMOSTRA DE MWCNT-Ox FUNCIONALIZADA COM LISINA.	35
FIGURA 10 – CURVAS TERMOGRAVIMÉTRICAS (TGA) E DERIVADA (DTG) DA AMOSTRA MWCNT-Ox FUNCIONALIZADA COM ÁCIDO GLUTÂMICO.	36
FIGURA 11 – CURVAS TERMOGRAVIMÉTRICAS (TGA) E DERIVADA (DTG) DO COMPÓSITO MWCNT-Ox FUNCIONALIZADO COM ARGININA.	37
FIGURA 12 - ANÁLISE COMPARATIVA DA TERMOGRAVIMETRIA DAS AMOSTRAS.	39
FIGURA 13 - DIFRATOGRAMA DA AMOSTRA MWCNT-Ox.	42
FIGURA 14 - DIFRATOGRAMA DE AMOSTRAS FUNCIONALIZADAS	44
FIGURA 15 - SURVEY DA AMOSTRA MWCNT-Ox	46
FIGURA 16 – <i>ESPECTROS DE XPS DE ALTA RESOLUÇÃO E CURVAS DE DECONVOLUÇÃO PARA A AMOSTRA MWCNT-Ox. A) REGIÃO O 1s, DISCRIMINANDO COMPONENTES DE CARBONILA (C=O), LIGAÇÕES SIMPLES (C-O) E HIDROXILAS (C-O-H). B) REGIÃO C 1s, EVIDENCIANDO O CARBONO GRAFÍTICO (SP²), GRUPOS FUNCIONAIS OXIGENADOS (C-O, C=O E O-C=O) E O PICO SATÉLITE II-II*</i>	47
FIGURA 17 – <i>ESPECTROS DE XPS DE ALTA RESOLUÇÃO DA AMOSTRA MWCNT-Ox FUNCIONALIZADA COM ÁCIDO GLUTÂMICO, APRESENTANDO AS CURVAS DE DECONVOLUÇÃO PARA AS REGIÕES: (A) N 1s, (B) O 1s E (C) C 1s</i>	48
FIGURA 18 – <i>ESPECTROS DE XPS DE ALTA RESOLUÇÃO DA AMOSTRA MWCNT-Ox FUNCIONALIZADA COM ARGININA, APRESENTANDO AS CURVAS DE DECONVOLUÇÃO PARA AS REGIÕES: (A) N 1s, (B) O 1s E (C) C 1s</i>	50
FIGURA 19 – <i>ESPECTROS DE XPS DE ALTA RESOLUÇÃO DA AMOSTRA MWCNT-Ox FUNCIONALIZADA COM LISINA, APRESENTANDO AS CURVAS DE DECONVOLUÇÃO PARA AS REGIÕES: (A) N 1s, (B) O 1s E (C) C 1s</i>	53
FIGURA 20 - <i>ESPECTROS DE FTIR COMPARATIVOS ENTRE OS NANOTUBOS DE CARBONO DE PAREDES MÚLTIPLAS PUROS (MWCNT, LINHA PRETA) E OXIDADOS (MWCNT-Ox, LINHA VERMELHA). AS SETAS INDICAM AS BANDAS VIBRACIONAIS EM 1380 CM⁻¹ E 1611 CM⁻¹, ENQUANTO A REGIÃO DESTACADA (CÍRCULO) EVIDENCIA O ESTIRAMENTO O-H, CONFIRMANDO A INTRODUÇÃO DE GRUPOS OXIGENADOS NA ESTRUTURA.</i>	59
FIGURA 21 - ESPECTRO COMPLETO DE FTIR DO MWCNT-Ox FUNCIONALIZADO COM ÁCIDO GLUTÂMICO.	60
FIGURA 22 - ESPECTRO COMPLETO DE FTIR DO MWCNT FUNCIONALIZADO COM ARGININA.	61
FIGURA 23 - ESPECTRO COMPLETO DE FTIR DO MWCNT-Ox FUNCIONALIZADO COM LISINA	62
FIGURA 24 - <i>DETALHE DA REGIÃO ESPECTRAL ENTRE 1000 E 1500 CM⁻¹. AS CURVAS EVIDENCIAM O DESAPARECIMENTO DO VALE DO EPÓXIDO (1096 CM⁻¹, LINHA VERMELHA) E O SURGIMENTO DAS BANDAS DE LIGAÇÃO C-N (1118-1172 CM⁻¹) E CARBOXILATOS LIVRES (~1400 CM⁻¹) NAS AMOSTRAS FUNCIONALIZADA</i>	63
FIGURA 25 – <i>A) ESPECTROSCOPIA RAMAN (MWCNT-Ox) ; B) RAZÃO MWCNT-Ox ID/IG</i>	65
FIGURA 26 – <i>A) ESPECTROSCOPIA RAMAN (MWCNT-Ox + ARGININA) ; B) RAZÃO MWCNT-Ox + ARGININA ID/IG</i>	67
FIGURA 27 – <i>ESPECTROSCOPIA RAMAN (MWCNT-Ox + Ac. GLUTÂMICO) ; B) RAZÃO MWCNT-Ox + Ac. GLUTÂMICO ID/IG</i>	69
FIGURA 28 – <i>A) ESPECTROSCOPIA RAMAN (MWCNT-Ox + LISINA) ; B) RAZÃO MWCNT-Ox + LISINA ID/IG</i>	70
FIGURA 29 – (A) MICROGRAFIA OBTIDA POR MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO (MET) DA AMOSTRA DE MWCNT-Ox. (B) HISTOGRAMA DE DISTRIBUIÇÃO DE DIÂMETRO DA AMOSTRA MWCNT-Ox.	75

FIGURA 30 – (A) MICROGRAFIA OBTIDA POR MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO (MET) DA AMOSTRA DE MWCNT-Ox COM ÁCIDO GLUTÂMICO. (B) HISTOGRAMA DE DISTRIBUIÇÃO DE TAMANHO DA AMOSTRA MWCNT-Ox + Ac. GLUTÂMICO.	76
FIGURA 31 – (A) MICROGRAFIA OBTIDA POR MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO (MET) DA AMOSTRA DE MWCNT-Ox FUNCIONALIZADO COM ARGININA. (B) HISTOGRAMA DE DISTRIBUIÇÃO DE TAMANHO DA AMOSTRA MWCNT-Ox + ARGININA	77
FIGURA 32 – (A) MICROGRAFIA OBTIDA POR MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO (MET) DA AMOSTRA DE MWCNT-Ox FUNCIONALIZADO COM LISINA (B) HISTOGRAMA DE DISTRIBUIÇÃO DE TAMANHO DA AMOSTRA MWCNT-Ox + LISINA	78
FIGURA 33 - CARACTERIZAÇÃO DA MATRIZ MWCNT-Ox EM MEIO SECO. (A) DIAGRAMA DE BODE: MÓDULO DE IMPEDÂNCIA ($ Z $). (B) DIAGRAMA DE BODE: ÂNGULO DE FASE. (C) DIAGRAMA DE NYQUIST (D) CIRCUITO ELÉTRICO EQUIVALENTE R(QR) UTILIZADO NO AJUSTE.	80
FIGURA 34 - CARACTERIZAÇÃO DA MATRIZ MWCNT-Ox SOB UMIDADE (80-90% UR). (A) DIAGRAMA DE BODE: MÓDULO DE IMPEDÂNCIA ($ Z $). (B) DIAGRAMA DE BODE: ÂNGULO DE FASE. (C) DIAGRAMA DE NYQUIST (D) CIRCUITO ELÉTRICO EQUIVALENTE R(QR) UTILIZADO NO AJUSTE.	82
FIGURA 35 - CARACTERIZAÇÃO DA AMOSTRA MWCNT-Ox/GLU EM MEIO SECO. (A) E (B) DIAGRAMAS DE BODE. (C) NYQUIST, EVIDENCIANDO A BAIXA RESISTÊNCIA DEVIDO À DOPAGEM ÁCIDA. (D) CIRCUITO EQUIVALENTE (R(QR)).	82
FIGURA 36 - CARACTERIZAÇÃO DA AMOSTRA MWCNT-Ox/GLU SOB UMIDADE. NOTE NO DIAGRAMA DE NYQUIST (C) QUE O ARCO AUMENTOU (RESISTÊNCIA SUBIU) EM RELAÇÃO AO SECO, MAS APRESENTA UMA DISTORÇÃO LINEAR EM BAIXA FREQUÊNCIA DEVIDO À DIFUSÃO (WARBURG), MODELADA NO CIRCUITO (D).	84
FIGURA 37 - CARACTERIZAÇÃO DA AMOSTRA MWCNT-Ox/ARG EM CONDIÇÃO SECA. (A) BODE: MÓDULO. (B) BODE: FASE. (C) NYQUIST. (D) CIRCUITO R(QR).	85
FIGURA 38 - CARACTERIZAÇÃO DA AMOSTRA MWCNT-Ox/ARG SOB UMIDADE. (A) E (B) DIAGRAMAS DE BODE MOSTRANDO A QUEDA DE IMPEDÂNCIA E MUDANÇA DE FASE. (C) DIAGRAMA DE NYQUIST DOMINADO PELA IMPEDÂNCIA DE WARBURG (RETA DE DIFUSÃO). (D) CIRCUITO EQUIVALENTE R(Q(RW))	86
FIGURA 39 - MECANISMO PROPOSTO PARA A FUNCIONALIZAÇÃO DOS MWCNTs VIA AMINAÇÃO NUCLEOFÍLICA. O ATAQUE DO GRUPO AMINO AO ANEL EPÓXIDO TENSIONADO RESULTA NA FORMAÇÃO DE UMA LIGAÇÃO COVALENTE C-N E NA GERAÇÃO SIMULTÂNEA DE UM GRUPO HIDROXILA VICINAL (-OH)	90
FIGURA 40 – CURVA DE CALIBRAÇÃO DO SENSOR DE MWCNT-Ox. A) ACETONA; B) ETANOL; C) METANOL.....	94
FIGURA 41 – CURVA DE CALIBRAÇÃO DO SENSOR DE MWCNT-Ox FUNCIONALIZADO COM Ac.GLUTÂMICO EM A) ACETONA; B) ETANOL; C) METANOL	95
FIGURA 42 – CURVA DE CALIBRAÇÃO DO SENSOR DE MWCNT-Ox FUNCIONALIZADO COM ARGININA EM A) ACETONA; B) ETANOL; C) METANOL	96
FIGURA 43 – CURVA DE CALIBRAÇÃO DO SENSOR DE MWCNT-Ox FUNCIONALIZADO COM LISINA EM A) ACETONA; B) ETANOL; C) METANOL	97
FIGURA 44 - PCA; METANOL; ETANOL; ACETONA.....	102
FIGURA 45 - PCA; ACETONA VS ETANOL	103
FIGURA 46 – PCA; A) ACETONA E METANOL. B) METANOL E ETANOL.....	104
FIGURA 47 - LDA VOC'S – METANOL, ETANOL E ACETONA.....	105

LISTA DE TABELAS

TABELA 1. EXEMPLOS DE ANALITOS PRESENTES NOS VAPORES DE RESPIRAÇÃO HUMANA E DESORDEM DE SAÚDE ASSOCIADA.....	12
TABELA 2 - CONVERSÃO DE FLUXOS DE ARRASTE (ML/MIN) EM CONCENTRAÇÕES NOMINAIS (PPM) PARA OS VAPORES ORGÂNICOS VOLÁTEIS (VOCs) ESTUDADOS.....	32
TABELA 3 - DETALHAMENTO DOS EVENTOS TÉRMICOS	40
TABELA 4 - PRINCIPAIS EVENTOS DRX.....	45
TABELA 5 - ATRIBUIÇÃO DOS PICOS TOTAIS SEM DECONVOLUÇÃO DE C1s, N1s E O1s E SUAS ENERGIAS NO ESPECTRO DE XPS DO MWCNT-AMINOÁCIDOS.	57
TABELA 6 – ATRIBUIÇÃO DOS PICOS DE FTIR DAS DIFERENTES AMOSTRAS DE MWCNT-Ox APÓS REAÇÃO DE AMINAÇÃO.	64
TABELA 7 – RAZÃO DE INTENSIDADE RAMAN I _G /I _D PARA AS AMOSTRAS.....	73
TABELA 8 - RESUMO MEV/MET DE AMOSTRAS ANALISADAS	79
TABELA 9 - PARÂMETROS ELETROQUÍMICOS COMPARATIVOS DOS FILMES DE MWCNT EM CONDIÇÕES SECA E ÚMIDA (80-90% UR), OBTIDOS POR AJUSTE DE CIRCUITO EQUIVALENTE.	89
TABELA 10 - SENSIBILIDADE, LOD E R ² , PARA ACETONA	99
TABELA 11 – SENSIBILIDADE, LOD E R ² , PARA ETANOL.	100
TABELA 12 – SENSIBILIDADE, LOD E R ² , PARA METANOL.	100
TABELA 13 - MATRIZ DE CONFUSÃO	106

LISTA DE EQUAÇÕES

Equação 1	23
Equação 2	23
Equação 3	24
Equação 4	24
Equação 5	24
Equação 6	24
Equação 7	25
Equação 8	26
Equação 9	29
Equação 10	64
Equação 11	91
Equação 12	91
Equação 13	92
Equação 14	101
Equação 15	104

LISTA DE ABREVIACOES E SIGLAS

- AC** — Corrente Alternada (*Alternating Current*)
CAPES — Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior
CNPq — Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico
DRX — Difroo de Raios-X
DTG — Termogravimetria Derivada
EDS — Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios-X
FAP-DF — Fundação de Apoio  Pesquisa do Distrito Federal
FFC — Cabo Plano Flexível (*Flexible Flat Cable*)
FTIR — Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier
GC-MS — Cromatografia Gasosa acoplada à Espectrometria de Massas
IUPAC — União Internacional de Química Pura e Aplicada
LDA — Análise Discriminante Linear (*Linear Discriminant Analysis*)
LCR — Medidor de Indutância (L), Capacitância (C) e Resistência (R)
LOD — Limite de Detecção (*Limit of Detection*)
MET — Microscopia Eletrônica de Transmissão
MEV — Microscopia Eletrônica de Varredura
MWCNT — Nanotubos de Carbono de Paredes Múltiplas (*Multi-Walled Carbon Nanotubes*)
MWCNT-Ox — Nanotubos de Carbono de Paredes Múltiplas Oxidados
PCA — Análise de Componentes Principais (*Principal Component Analysis*)
RAMAN — Espectroscopia Raman
TGA — Análise Termogravimétrica
VOC — Compostos Orgânicos Voláteis (*Volatile Organic Compounds*)
XPS — Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios-X

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIações

% — Porcentagem
° — Grau (ângulo)
°C — Graus Celsius
Å — Angstrom (10^{-10} m)
 α — Carbono alfa
 C_{ppm} — Concentração em partes por milhão
 cm^{-1} — Número de onda (inverso de centímetro)
 Δ_m — Variação de massa
 Δ_R — Variação de massa
eV — Elétron-volt
Hz — Hertz
 I_D — Intensidade da banda D (Raman)
 I_G — Intensidade da banda G (Raman)
 λ — Comprimento de Onda
LOD — Limite de Detecção
m — Metro
M — Massa Molar
Min — Minuto
mL — Mililitro
mm — Milímetro
 μ — Micro (10^{-6})
 \dot{n} — Taxa de fluxo Molar
Nm — Nanômetro
 Ω — Ohm (Resistencia elétrica)
 π — Pi
ppm — Partes por Milhão
ppb — Partes por Bilhão
 R^2 — Coeficiente de determinação
 R_{ar} — Resistência elétrica em ar
 R_{gas} — Resistência elétrica na presença do analito
s — Segundo
S — Sensibilidade
 σ — Desvio Padrão
t — Tempo
 θ — Ângulo de Difração
V — Volt
 V_m — Volume Molar

SÚMARIO

1	INTRODUÇÃO	12
2	MATERIAIS E MÉTODOS	21
2.1	MATERIAIS UTILIZADOS	21
2.5	TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO DE MATERIAIS	23
2.5.1	Análise Termogravimétrica (TGA)	24
2.5.2	Espectroscopia Fotoeletrônica de Raios X (XPS)	24
2.5.3	Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)	24
2.5.4	Espectroscopia Raman	25
2.5.5	Microscopia Eletrônica (VEM, TEM)	26
2.5.6	Espectroscopia de Impedância	26
2.6	CONFIGURAÇÃO EXPERIMENTAL PARA A CARACTERIZAÇÃO SENSORIAL DOS MATERIAIS	27
2.7	ANÁLISE DE DADOS E QUIMIOMETRIA	28
3	RESULTADOS E DISCUSSÕES	32
3.1	CARACTERIZAÇÃO	32
3.1.1	Análise Termogravimétrica	33
3.1.1.1	MWCNT-Ox	33
3.1.1.2	MWCNT-Ox funcionalizado com Lisina	34
3.1.1.3	MWCNT-Ox funcionalizado com Ácido Glutâmico	36
3.1.1.4	MWCNT-Ox funcionalizado com Arginina	37
3.1.1.5	Análise Geral da TG/TGA	39
3.1.2	Difração de Raio-X (DRX)	41
3.1.2.1	Amostras sem Funcionalização	41
3.1.2.2	Amostras Funcionalizadas	43
3.1.3	Espectroscopia Fotoeletrônica de Raios X (XPS)	46
3.1.3.1	MWCNT-Ox	46
3.1.3.2	MWCNT-Ox + Ácido Glutâmico	48
3.1.3.3	MWCNT-Ox + Arginina	50
3.1.3.4	MWCNT-Ox + Lisina	53
3.1.3.5	Análise comparativa das amostras	55
3.1.4	Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)	58
3.1.4.1	MWCNT-Ox	58

3.1.4.2	MWCNT-Ox Funcionalizado com Aminoácidos.....	60
3.1.5	Espectroscopia RAMAN	65
3.1.5.1	MWCNT-Ox.....	65
3.1.5.2	MWCNT-Ox funcionalizado com Arginina.....	67
3.1.5.3	MWCNT-Ox funcionalizado com Ac. Glutâmico	69
3.1.5.4	MWCNT-Ox funcionalizado com Lisina	70
3.1.5.5	Análise Geral das amostras funcionalizadas (FTIR)	72
3.1.6	Microscopia Eletrônica (SEM, TEM) e análise morfológica.....	73
3.1.6.1	MWCNT-Ox.....	74
3.1.6.2	MWCNT-Ox com Ácido Glutâmico	75
3.1.6.3	MWCNT-Ox com Arginina.....	76
3.1.6.4	MWCNT-Ox com Lisina.....	77
3.1.6.5	Análise Comparativa	78
3.1.7	Análise de Impedância	79
3.1.7.1	MWCNT-Ox.....	80
3.1.7.2	Efeito da Funcionalização com Ácido Glutâmico.....	82
3.1.7.3	Efeito da Funcionalização com Arginina.	85
3.1.7.4	Efeito da Funcionalização com Lisina.....	87
3.1.7.5	Análise comparativa EIE	87
3.2	RESPOSTA DOS SENSORES	92
3.2.1	Análise Sensorial Individual.....	92
3.2.1.1	MWCNT-Ox.....	93
3.2.1.2	MWCNT-Ox Funcionalizado com Ácido Glutâmico	94
3.2.1.3	MWCNT-Ox Funcionalizado com Arginina.....	95
3.2.1.4	GO + Lisina	96
3.2.1.5	Performance do Array; Acetona	98
3.2.1.6	Performance do Array; Etanol.....	99
3.2.1.7	Performance do Array; Metanol	100
3.2.2	Análise Sensorial Coletiva.....	101
3.2.2.1	P.C.A	102
3.2.2.1.1	Análise Linear Discriminante (LDA) Global	104
4	CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	106
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	108

1 INTRODUÇÃO

O diagnóstico 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 paciente acometidos por moléstias [1]. As doenças respiratórias, por exemplo, são frequentemente diagnosticadas em estágios mais avançados, o que reduz muito a chance de um tratamento eficaz [2]. Não obstante, o acesso à medicina diagnóstica é um problema mundial [3]. Desprende-se disso, que as diretrizes modernas para disponibilizar o acesso a diagnósticos clínicos de qualidade devem observar os parâmetros:

- Descentralização;
- Portabilidade;
- Baixo custo;
- Segura (Não invasiva);
- Simplicidade;
- Personalização;

Neste sentido, a tecnologia clínica vem evoluindo no sentido de entregar diagnósticos simples e baratos, a partir do histórico pessoal do paciente para o monitoramento frequente de sua saúde através de biomarcadores, sejam químicos (metabólicos) ou físicos. Dentro desse quadro, análises dos vapores da respiração para fins de diagnósticos remontam o período da Roma antiga. Naquela época já era sabido que os aromas presentes na respiração de pacientes podiam fornecer importantes elementos para diagnósticos de moléstias [4]. Atualmente, é bem estabelecido que alguns biomarcadores, consistindo em compostos orgânicos voláteis (VOCs) podem ser identificados nos vapores da respiração de pessoas acometidas por moléstias diversas. Dentre as mais documentadas, citam-se: infecção, tuberculose, diabetes, alterações hepáticas, cardíacas, câncer entre outras [5, 6]. (Tabela 1.)

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

Análito	Faixa de contração	Desordem de saúde associada
Acetona	100 – 250 μ M	<i>Diabetes mellitus</i> , 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 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;
Etanol	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	Alcolismo, câncer de pulmão;
Formaldeído	0.3 - 0.6 ppm	Câncer de pulmão, câncer de mama;

Fonte: Elaborado pelo autor. (2025)

Para diagnósticos clínicos a partir desses aromas, promissoras tecnologias vêm se estabelecendo e alguns serviços tecnológicos de diagnósticos, nesta tendência, já estão disponíveis comercialmente [7]. A tecnologia de detecção e identificação do VOCs, padrão ouro, utilizada para realizações de tais práticas é baseada na cromatografia a gás acoplada a espectrômetro de massa (GC-MS). Ela apresenta eficácia, sensibilidade e, muitas vezes, especificidade. No entanto, as rotinas analíticas são demoradas, caras e muito difíceis de implementar na prática clínica diária. Principalmente, devido aos extensos procedimentos laboratoriais requeridos e a necessidade de técnicos dedicados exclusivamente. Isso leva a restrições de grupos muito pequenos de usuários. Quando se pensa em ofertas massivas para uso populacional; são inviáveis [8].

Uma potencial solução para análises de biomarcadores em vapores respiratórios é a utilização de sensores químicos para gases. Desses, os tipos de sensores mais comuns são baseados em óxidos metálicos semicondutores. No entanto, a despeito do baixo custo, frequentemente falham em um ou mais dos critérios essenciais para satisfatória aplicação. Eles sofrem com baixa seletividade e instabilidade do sinal, são sujeitos a interferência da umidade. Além disso, a necessidade de temperaturas de operação da ordem de 200 a 300 °C não só

umenta o consumo de energia, como também acarreta riscos de segurança que limitam sua utilização [3, 9].

Neste sentido, os nanotubos de carbono de paredes múltiplas (MWCNTs) são materiais promissores. Eles operam à temperatura ambiente e combinam propriedades tais como uma elevada área superficial, que maximiza os sítios de adsorção, e uma condutividade elétrica notável, sensível ao ambiente químico em que está imerso. Adicionalmente, eles são pouco suscetíveis à presença de umidade. No entanto, ainda sofrem falta de especificidade; eles são inespecíficos por natureza.

O problema da falta de seletividade e especificidade de sensores condutimétricos, ou mesmo impedimétricos, pode ser superada utilizando dispositivos de olfação eletrônica (*e-noses*). Na ocasião, a grande limitação destes sistemas era a falta de dispositivos de aquisição e processamento de dados capazes da monitoração de tipicamente dezenas de sensores, funcionando paralelamente. Com o advento da evolução da tecnologia de computadores, sistemas de aquisição de dados e softwares que permitem a análise de dezenas de sensores em tempo real, na atualidade são plenamente viáveis. Eles são inspirados no sistema olfativo dos mamíferos, que utiliza um conjunto finito de receptores químicos, com sensibilidades cruzadas, para reconhecer uma gama quase ilimitada de odores. Analogamente, os *e-noses* empregam um conjunto de sensores químicos, ortogonais entre si, com seletividade cruzada (inespecíficos) que respondem de forma distinta, mas sobreposta, a diferentes moléculas [4]. A resposta coletiva do conjunto gera um padrão complexo, que consiste em uma "assinatura eletrônica" de cada ambiente químico. Essa assinatura pode ser analisada por algoritmos de reconhecimento de padrões otimizados para identificar e quantificar os componentes da amostra gasosa [10].

1.1 SENSORES PARA NARIZES ELETRÔNICOS

Mimetizando o funcionamento do sistema olfativo biológico, os narizes eletrônicos são instrumentos desenvolvidos para a identificação e discriminação de misturas complexas de gases e compostos químicos voláteis. A arquitetura desses sistemas fundamenta-se, geralmente, em uma matriz de sensores de baixa seletividade (inespecíficos). Ao serem expostos a diferentes atmosferas químicas, esses sensores sofrem variações em suas propriedades elétricas, gerando um padrão de resposta global. A habilidade do sistema em produzir uma assinatura única para

cada analito ou mistura, conhecida como "impressão digital", é descrita tecnicamente como ortogonalidade.

1.1.1 Sensores de Óxidos Metálicos (MOS)

Devido à estabilidade química e alta sensibilidade, os sensores baseados em semicondutores de óxidos metálicos (como SnO_2 , ZnO e WO_3) [11] são amplamente empregados na detecção de Compostos Orgânicos Voláteis (COVs). O princípio de transdução desses dispositivos baseia-se na modulação da condutividade elétrica da camada semicondutora na presença de gases. O modelo clássico atribui essa variação à combustão total dos gases na superfície do sensor, resultando na formação de CO_2 e H_2O e na consequente injeção de elétrons na banda de condução do material.

Contudo, estudos recentes trazem novas perspectivas sobre esse mecanismo. [11] questionam a exclusividade do modelo de combustão total, apresentando evidências em sensores de WO_3 operando a $150\text{ }^\circ\text{C}$. Os autores demonstraram que é possível obter respostas sensoriais robustas através de produtos intermediários de oxidação, sem necessariamente gerar CO_2 . Tais descobertas indicam que, embora temperaturas elevadas ($200\text{ }^\circ\text{C}$ a $300\text{ }^\circ\text{C}$) sejam comuns para otimizar a catálise, vias reacionais alternativas podem viabilizar a operação eficiente desses dispositivos em temperaturas mais brandas, superando limitações térmicas convencionais.

1.1.2 Sensores Poliméricos (Condutores e Semicondutores)

A classe dos polímeros condutores intrínsecos e semicondutores é de grande relevância para a tecnologia de narizes eletrônicos, devido à presença de cadeias conjugadas que facilitam a deslocalização eletrônica. Segundo pesquisas [12], polímeros como a polianilina, o polipirrol e derivados de politiofeno exibem variações mensuráveis em suas propriedades elétricas quando expostos a vapores orgânicos.

Os mecanismos de interação gás-sensor nestes materiais são diversos. Autores [12] elencam que esses processos variam desde o inchamento (*swelling*) da matriz polimérica, fenômeno que aumenta a distância entre as cadeias e dificulta o salto de elétrons, até alterações na estrutura de bandas de energia e reações químicas diretas com o analito. A facilidade de processamento, o baixo custo de síntese e a viabilidade de operação em temperatura ambiente

tornam esses materiais candidatos promissores para aplicações em substratos flexíveis e dispositivos portáteis

1.1.3 Sensores Piezoelétricos (Gravimétricos)

Os transdutores gravimétricos baseados em sistemas microeletromecânicos piezoelétricos (Piezo-MEMS) operam convertendo sinais elétricos em deformação mecânica (e vice-versa), utilizando materiais como quartzo, ZnO, AlN ou PZT. O princípio fundamental é a oscilação do dispositivo em uma frequência de ressonância estável.

A detecção de gases ocorre pelo monitoramento de deslocamentos nessa frequência. Para tal, a superfície do transdutor é funcionalizada com materiais sorventes (polímeros, MOFs, nanomateriais). A adsorção de moléculas gasosas promove um ganho de massa (*mass loading*) na superfície sensora. De acordo com a relação de Sauerbrey, esse incremento de massa induz uma redução linear na frequência de oscilação, permitindo quantificar o analito com sensibilidade na faixa de partes por bilhão (ppb).

Estes sensores dividem-se conforme a propagação da onda acústica: Onda Acústica de Superfície (SAW) e Onda Acústica de Volume (BAW). Enquanto os dispositivos SAW operam em frequências elevadas (MHz a GHz) com propagação superficial, os sensores BAW, que incluem a Microbalança de Cristal de Quartzo (QCM) e os Ressonadores Acústicos de Filme Fino (FBAR), propagam a onda pelo corpo do material. [13] destacam que a tecnologia FBAR, utilizando filmes finos de AlN ou ZnO, permite operação na faixa de Gigahertz e é compatível com processos CMOS, oferecendo um caminho viável para a miniaturização extrema e redução de custos, mantendo altíssima sensibilidade.

1.1.4 Sensores Ópticos

A detecção óptica em narizes eletrônicos fundamenta-se na monitoração de mudanças nas propriedades da luz (índice de refração, absorção, fluorescência) induzidas pela presença de analitos. [14] ressaltam o avanço significativo proporcionado pelas Fibras Ópticas Microestruturadas (MOFs). A geometria peculiar dessas fibras, contendo micro-orifícios de ar, potencializa a interação entre a luz guiada e os gases que preenchem essas cavidades ou interagem com filmes sensíveis depositados na fibra.

Os mecanismos de detecção predominantes envolvem a espectroscopia de absorção e a refratometria. No primeiro caso, a fibra atua como uma célula de gás onde frequências específicas da luz são atenuadas pelo analito. Já a detecção por índice de refração ou interferometria baseia-se na alteração do caminho óptico causada pela adsorção de gases em revestimentos sensíveis [14]. As principais vantagens dessa abordagem incluem a imunidade a ruídos eletromagnéticos, capacidade de multiplexação e segurança em ambientes explosivos.

1.1.5 Sensores de Transistor de Efeito de Campo (FET)

Sensores baseados em Transistores de Efeito de Campo (FET) destacam-se pela capacidade de miniaturização e resposta em tempo real. A arquitetura típica envolve um canal semicondutor (silício, óxidos ou nanomateriais como grafeno e MoS₂) exposto ao ambiente. A adsorção de moléculas de gás na superfície do canal ou da porta (*gate*) altera a densidade de portadores de carga ou o potencial de superfície, modulando a corrente dreno-fonte. A funcionalização da superfície com receptores específicos permite refinar a seletividade, tornando os FETs ferramentas poderosas para detecção de traços de compostos com baixo consumo energético.

1.1.6 Sensores Impedimétricos

Diferentemente dos sensores resistivos simples (DC), os sensores impedimétricos avaliam a resposta do material a um sinal de corrente alternada (AC), medindo a impedância complexa (parte real e imaginária). Alguns [15] revisam o uso de óxidos metálicos nessa modalidade, observando como a interação gás-sólido altera as propriedades dielétricas do sistema. Recentemente, a introdução de nanomateriais de carbono, como óxido de grafeno (GO) e grafeno reduzido (rGO), permitiu o desenvolvimento de sensores impedimétricos operáveis em temperatura ambiente para detecção de etanol e NO₂ [16].

A grande vantagem da Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIS) é a capacidade de discriminar diferentes processos físicos e químicos que ocorrem em frequências distintas, como a resistência dos grãos, a resistência de contorno de grão e os efeitos de interface eletrodo/material. Segundo pesquisadores [15] e [16], essa técnica fornece uma "assinatura espectral" do analito, resultando em uma seletividade superior e maior estabilidade frente a sensores condutimétricos tradicionais.

1.1.7 Sensores Condutores de Prótons

A utilização de condutores protônicos sólidos como elementos sensores explora a dependência da condutividade iônica frente a alterações na atmosfera química. [17] indicam que tais dispositivos são eficazes para monitoramento ambiental e clínico devido à sua alta sensibilidade em condições ambientes. O mecanismo central baseia-se na perturbação das redes de ligação de hidrogênio e da dinâmica de solvatação, fundamentos físicos detalhados por [18]. Em sistemas baseados em aminoácidos como a arginina, a resposta ao analito pode ser compreendida em duas escalas:

- **Interação Molecular:** Mostra que grupos funcionais, como o guanidínio na arginina, são centros ativos de doação/aceitação de prótons. A adsorção de contaminantes pode bloquear esses sítios, inibindo o mecanismo de salto de prótons (Grotthuss) [19].
- **Modulação Estrutural:** Evidencia que a condutividade também depende da morfologia da matriz (regiões amorfas) [20]. A interação física com o gás pode causar inchamento ou rearranjo das cadeias, alterando a mobilidade iônica macroscópica, conforme discutido por [17].

1.1.8 Mecanismos de Condução de Prótons

O transporte de prótons em matrizes sólidas ocorre majoritariamente por dois mecanismos, validados pela literatura clássica e pela tese de [18]: o mecanismo de Grotthuss (salto de prótons entre sítios vizinhos através de ligações de hidrogênio) e a difusão veicular (transporte de massa do próton associado a um veículo solvente através do volume livre).

Materiais bioinspirados contendo arginina exemplificam a otimização desses processos. A eficiência da arginina advém de sua atuação dual:

1. **Química (Mecanismo de Grotthuss):** A estrutura do grupo guanidínio facilita a formação de redes estendidas de ligações de hidrogênio, reduzindo a energia de ativação para o salto de prótons, conforme demonstrado por pesquisadores [19].
2. **Física (Difusão Veicular):** A inserção de arginina em matrizes poliméricas tende a expandir a região amorfa do material, aumentando o volume livre e a mobilidade das cadeias. Existe uma correlação entre essa fração amorfa do material baseado em arginina aumentada com uma condutividade superior [20]. Isso porquê nos domínios de

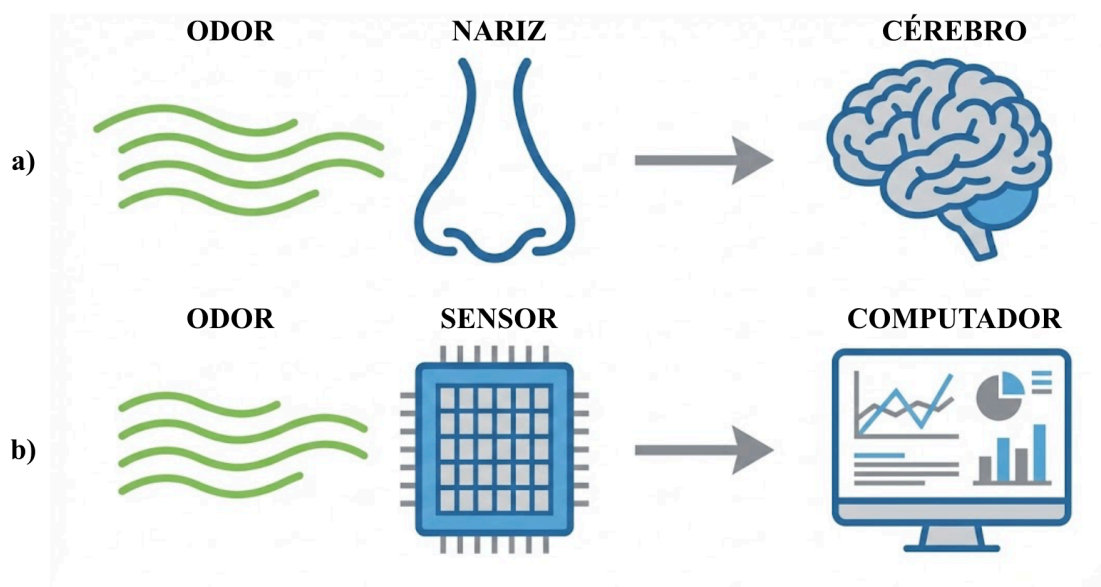
crystalinos de arginina, grande parte dos sítios para condução de prótons estão “travados” na estrutura cristalina, o que não acontece com materiais amorfos.

Essa sinergia entre a disponibilidade de sítios de salto e a flexibilidade estrutural justifica o alto desempenho desses materiais como sensores e condutores de prótons sólidos.

1.2 FUNCIONALIZAÇÃO DOS MWCNT COM AMINOÁCIDOS E PROPRIEDADES ELÉTRICAS E SENSORIAIS

Os nanotubos de carbono em sistemas sensoriais biomiméticos, como os narizes eletrônicos (*e-noses*), os nanotubos de carbono de parede múltipla (MWCNT) são muito convenientes. Além da estabilidade estrutural, reações de oxidação adicionam grupamentos tais como epóxidos, carboxilas e hidroxilas. E especial, descam-se os grupamentos epóxidos. Eles possuem muita afinidade química com aminas, reagindo através de abertura de anel formando amina e hidroxilas. Moléculas de amina complexas tais como aminoácidos, sítios para a condução protônica, modulando suas características físico químicas, elétricas e sensoriais. Isso facilita o desenvolvimento de arranjos de sensores. o que dá um grande impulso para o desenvolvimento de dispositivos de olfação eletrônica, utilizando em sensores baseados em propriedades elétricas. No presente caso explorar-se-ão as propriedades de condução protônicas para detecção e sensoriamento de VOCs, promovendo a utilização em ambientes altamente úmidos, compatíveis com vapores da respiração humana. [21].

Figura 1 - Comparação esquemática-illustrativa entre: a) o sistema olfativo biológico; b) conceito de nariz eletrônico biomimético.



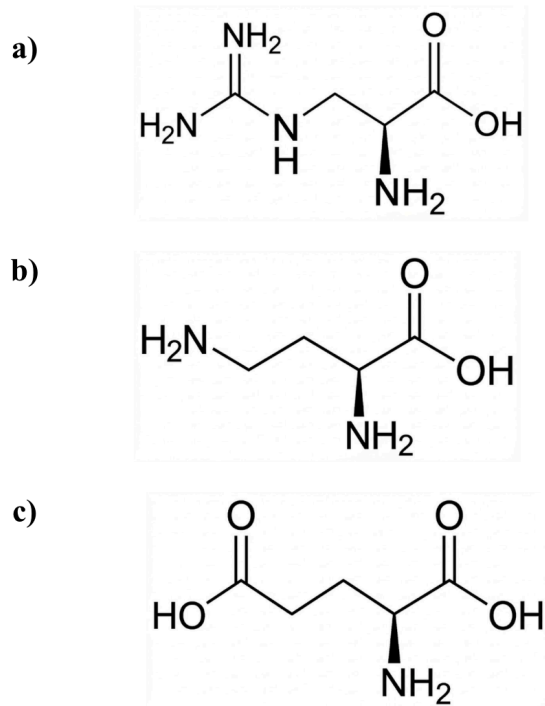
Fonte: Elaborada pelo Autor (2025)

A robusta estrutura de tubos concêntricos do MWCNT permite a oxidação, através de procedimentos bem estabelecidos na literatura, o que adiciona grupos oxigenados, sem colapso da estrutura, formando MWCNT_{ox} [22]. Desse modo, reações de ancoragens de grupamentos químico nos MWCNT-O_x são muito facilitadas, adicionando ou modulando propriedades eletrônicas, químicas e, conseqüentemente, sensoriais.

A literatura científica reporta avanços significativos no uso de narizes eletrônicos, com trabalhos notáveis, como os de Silva e colaboradores [23], demonstrando o potencial de nanomateriais para diversas aplicações. No entanto, um desafio persistente reside na discriminação inequívoca entre VOCs com estruturas químicas, polaridades e tamanhos muito semelhantes, tais como o etanol e o metanol [24]. Esta tarefa torna-se ainda mais complexa na análise de amostras reais, como o ar exalado humano, caracterizado por uma matriz de alta umidade (~90%). Nesse cenário, moléculas de água competem pelos sítios de adsorção do sensor, mascarando o sinal dos biomarcadores de interesse [23].

Na busca da construção de arranjos de sensores ortogonais para narizes eletrônicos, neste trabalho de 4 sensores de formula geral MWCNT-O_x + Aminoácidos que operam por meio de medições de impedância e resistência elétrica. [18]. Os sensores são produzidos pela funcionalização covalente do MWCNT-O_x com os aminoácidos Arginina, Lisina, e Ácido Glutâmico (Figura 2).

Figura 2 - Estruturas químicas dos aminoácidos utilizados na funcionalização: (a) L-Arginina, (b) L-Lisina e (c) L-Ácido Glutâmico.



Fonte: Elaborada pelo autor. (2025)

Essa modificação visa criar materiais sensoriais com seletividade e sensibilidade, cruzadas, porém, diferentes entre si para aplicação em arranjos de sensores para narizes eletrônicos potencialmente aplicáveis em biópsias da respiração [23]. O sistema operará através de medidas de impedância, uma técnica que permite avaliar não apenas a resistência, mas também a reatância do sistema, fornecendo informações mais detalhadas sobre os mecanismos de adsorção na interface sensor-gás [24, 25].

2 MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 MATERIAIS UTILIZADOS

Os nanotubos de carbono de paredes múltiplas (MWCNTs), com diâmetro de 10–20 nm, comprimento de 2–8 μm e pureza $\geq 98\%$, foram adquiridos da Shenzhen Boxiang Technology Co., Ltd. Os aminoácidos L-Ácido Glutâmico (P.A.) e L-Lisina HCl (P.A.) foram obtidos da Synth, enquanto a L-Arginina (P.A.) foi adquirida da Sigma-Aldrich. O ácido sulfúrico (H_2SO_4 , 98%) foi obtido da Neon Comercial Ltda. Permanganato de potássio (KMnO_4), nitrato de sódio (NaNO_3), peróxido de hidrogênio (H_2O_2 , 30%) e hidróxido de sódio (NaOH) foram fornecidos pela Dinâmica Química Contemporânea Ltda. Etanol absoluto foi utilizado nas etapas de

lavagem. Toda a água utilizada nos experimentos foi previamente destilada e deionizada. Os materiais foram tratados conforme a necessidade antes do emprego nos diversos propósitos.

2.2 OXIDAÇÃO DOS NANOTUBOS DE CARBONO (MWCNT-OX)

A oxidação dos MWCNTs foi realizada por meio de uma adaptação do método de Hummers, classicamente utilizado para a produção de óxido de grafeno [26]. Neste procedimento, o grafite foi substituído pelos MWCNTs como material de partida, mantendo-se as proporções estequiométricas como as do método original [27]. Primeiramente, 0,5 g de MWCNTs foram dispersos em H₂SO₄ concentrado (12 mL) e NaNO₃ (0,25 g) sob agitação em banho de gelo. Em seguida, KMnO₄ (1,5 g) foi adicionado gradualmente à suspensão, mantendo-se a temperatura da reação abaixo de 20 °C. A mistura foi então mantida sob agitação a 35 °C por 30 minutos. Subsequentemente, água deionizada (25 mL) foi adicionada lentamente, e a temperatura da reação foi elevada para 98 °C e mantida por 15 minutos. A reação foi terminada com a adição de água (70 mL), seguida pela adição de H₂O₂ a 30% (2 mL) para reduzir o excesso de manganês. O material resultante (MWCNT-Ox) foi separado por filtração em funil analítico com filtro de papel analítico e lavado extensivamente com uma solução de HCl a 10% para remover íons metálicos e, em seguida, com água deionizada até que o pH se tornasse neutro. Por fim, o produto foi seco em estufa.

2.3 FUNCIONALIZAÇÃO DOS MWCNT-OX COM AMINOÁCIDOS

A reação de funcionalização covalente dos MWCNT-Ox foi conduzida através de uma reação de aminoácidos L-Arginina, L-Lisina, e L-Ácido Glutâmico e o óxido de grafeno. A reação transcorre via mecanismo Sn₂, com abertura de anel epóxido, resultando em aminação, formando aminas secundárias [28]. Para promover a ativação dos reagentes, o processo foi realizado em meio alcalino, assegurado pela adição de hidróxido de sódio (NaOH) em proporção equimolar a cada aminoácido. Esta etapa teve a função específica de desprotonar os grupos amônio (-NH₃⁺) dos aminoácidos zwitteriônicos, convertendo-os em suas formas de amina livre (-NH₂⁺), aumentando assim a nucleofilicidade necessária para o ataque aos anéis oxirano na superfície dos nanotubos.

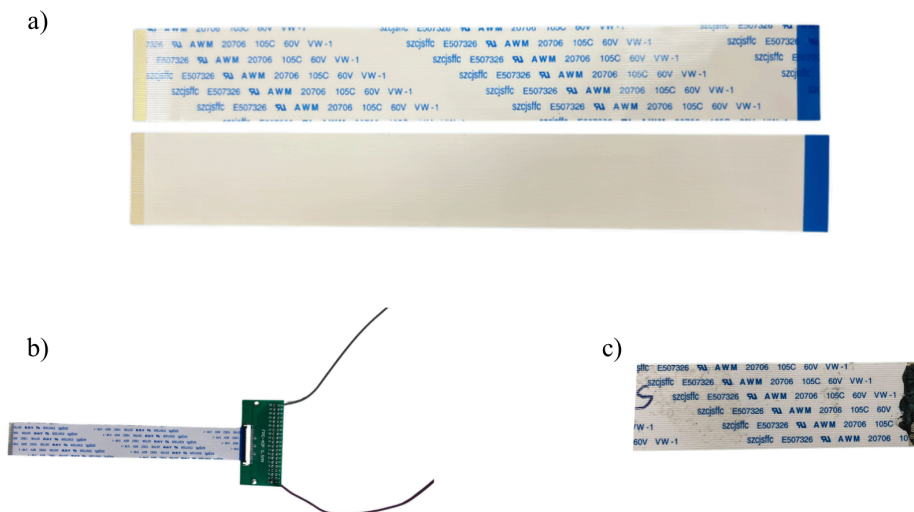
Experimentalmente, 0,1 g de MWCNT-Ox foi disperso em 30 mL de água deionizada sob ultrassom. Subsequentemente, adicionou-se à dispersão 0,3 g do respectivo aminoácido, juntamente com a quantidade estequiométrica de NaOH, resultando em um tampão de pH ~9.5. A mistura reacional foi mantida sob agitação magnética constante por 24 horas à temperatura

ambiente, condições termodinamicamente favoráveis para o alívio de tensão dos anéis epóxico via ataque de aminas [29]. Após a reação, os materiais funcionalizados foram separados por centrifugação, lavados repetidamente com solução de etanol a 50% (v/v) para remoção de reagentes não adsorvidos e secos em estufa a 60 °C até massa constante.

2.4 FABRICAÇÃO DOS SENSORES

Os sensores foram fabricados utilizando cabos planos flexíveis (FFC, 40 Pinos, Passo 0,5 mm, MECCANIXITY, banhados a ouro) como eletrodos (Figura 3). Suspensões individuais de cada material (MWCNT-Ox e os três tipos de MWCNTs funcionalizados) foram preparadas pela dispersão de 0,1 g do material em 10 mL de água deionizada. A deposição dos filmes sensores sobre os substratos foi realizada pela técnica de *spin coating* [30]. Para cada sensor, foi aplicada uma velocidade de rotação de 1000 rpm por 5 segundos. Após a deposição, os sensores foram secos, á temperatura ambiente, antes de serem submetidos às análises.

Figura 3 - Componentes e preparação do sistema sensor. a) Substratos flexíveis comerciais utilizados como base para os eletrodos. b) Conexão do sensor flexível a uma placa adaptadora para aquisição de sinais elétricos. c) Sensor funcionalizado, apresentando o filme do nanomaterial depositado sobre a área de detecção.



Fonte: Elaborado pelo Autor. (2025)

2.5 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO DE MATERIAIS

2.5.1 Análise Termogravimétrica (TGA)

A estabilidade térmica dos materiais sintetizados foi estudada por análise termogravimétrica (TGA) em um equipamento TGA/DSC3+ da Mettler Toledo, operando em uma faixa de temperatura de 25 °C a 800 °C, com uma taxa de aquecimento de 10 °C/min, sob ar atmosférico.

2.5.2 Espectroscopia Fotoeletrônica de Raios X (XPS)

A composição elementar da superfície e os ambientes químicos dos átomos de carbono, oxigênio e nitrogênio foram investigados por XPS (sistema K-Alpha Surface Analysis). Especial atenção foi dada na verificação confirmando a presença de C, O e N. A técnica permitiu identificar os estados de oxidação (ligações C-O, C=O, O-C=O) e as ligações decorrentes da funcionalização com aminoácidos (C-N, N-H).

A quantificação estimativa relativa aos grupos funcionais carbonáceos baseou-se nos espectros de alta resolução do nível C1s. Estes espectros passaram por um processo de ajuste de curvas (peak fitting) no software OriginLab. Para o ajuste, aplicou-se um perfil de função Gaussiana a cada componente, após a devida subtração da linha de base.

Do ajuste matemático, extraiu-se a área absoluta (integral) de cada pico individual (identificada como AreaFitT). A área total foi definida como o somatório das áreas de todos os componentes deconvoluídos. A abundância relativa (%), correspondente ao parâmetro AreaFitTP, foi calculada normalizando a área de cada pico pela área total, segundo a equação:

$$AreaFitTP_i(\%) = \left(\frac{AreaFitT_i}{\sum AreaFitT} \right) \times 100 \quad \text{Equação 1}$$

Onde:

- é a porcentagem de área relativa do componente i .
- A_i é a área absoluta (integral) do componente i (o valor individual na coluna AreaFitT).
- $\sum_{j=1}^n A_j$ é a soma total das áreas de todos os componentes.

Com base nas porcentagens atômicas obtidas, as razões elementares O/C e N/C foram calculadas pela divisão direta dos respectivos valores percentuais:

$$\text{Razão } \frac{O}{C} = \frac{\% \text{ Atômico de Oxigênio}}{\% \text{ Atômico de Carbono}} \quad \text{(Equação 2)}$$

2.5.3 Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

A espectroscopia FTIR foi utilizada para identificação dos grupos funcionais na superfície dos nanotubos, com o objetivo central de elucidar o mecanismo de ancoragem molecular. A análise priorizou o monitoramento do consumo dos sítios reativos de epóxido (anéis oxirano) do precursor e a identificação das novas bandas de estiramento Carbono-Nitrogênio (C-N), marcadores definitivos da rota de aminação nucleofílica. Adicionalmente, buscou-se distinguir os sinais vibracionais de carboxilatos livres (COO⁻) para confirmar a orientação e integridade estrutural das biomoléculas imobilizadas, refutando a hipótese de formação majoritária de amidas. Os espectros foram adquiridos em um Espectrômetro Perkin Elmer, na faixa de 4000 a 400 cm⁻¹.

2.5.4 Espectroscopia Raman

Para investigar a estrutura cristalina e a integridade química do material após as etapas de oxidação e funcionalização, empregou-se a espectroscopia Raman. A quantificação da desordem estrutural baseou-se na análise das bandas características do carbono. Os parâmetros cristalográficos como tamanho do domínio cristalino (L_a), distância média entre defeitos (L_D) e densidade de defeitos (n_D) foram determinados a partir da razão de intensidades I_D / I_G experimental, seguindo a metrologia de defeitos proposta por Cançado et al. (2006, 2011, 2017) [31]:

$$R = \frac{I_D}{I_G} \quad (\text{Equação 3})$$

$$L_a \text{ (nm)} = (2,4 \times 10^{-10}) \cdot \lambda_l^4 \cdot \left(\frac{I_D}{I_G}\right)^{-1} \quad (\text{Equação 4})$$

$$L_D^2 \text{ (nm}^2\text{)} = (1,8 \pm 0,5) \cdot 10^{-10} \cdot \lambda_l^4 \cdot \left(\frac{I_D}{I_G}\right)^{-1} \quad (\text{Equação 5})$$

$$n_D \text{ (cm}^{-2}\text{)} = \frac{(1,8 \pm 0,5) \cdot 10^{22}}{\lambda_l^4} \cdot \left(\frac{I_D}{I_G}\right) \quad (\text{Equação 6})$$

Onde:

- λ_l (Lambda l): Comprimento de onda do laser de excitação (nm)
- I_D (Intensidade de D): Intensidade máxima da Banda D;
- I_G (Intensidade de G): Intensidade máxima da Banda G;
- I_D / I_G (Razão I_D por I_G): Razão entre as intensidades, índice de desordem;
- L_a (Tamanho do Dom. Cristalino): Tamanho médio do domínio cristalino (nm);
- L_D (Distância entre Defeitos): Distância média entre os defeitos;
- n_D (Densidade de Defeitos): Densidade de defeitos (número de defeitos por cm²).

O equipamento utilizado nas análises do RAMAN foi um espectrômetro Horiba, modelo LabRAM HR Evolution. Os espectros foram coletados na faixa espectral de 200 cm⁻¹ a 4000 cm⁻¹ utilizando um laser de excitação 405 nm.

2.5.5 Microscopia Eletrônica (VEM, TEM)

A morfologia, o estado de dispersão dos óxidos de grafeno e as alterações estruturais pós-funcionalização foram examinadas por microscopia eletrônica. As imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) foram obtidas em um microscópio JEM-2100 (Jeol, Tóquio), equipado com detector EDS (Thermo Scientific NSS Spectral Imaging). O mesmo modelo de microscópio (JEM-2100), também acoplado a um sistema EDS, foi utilizado para as análises de Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET). Para quantificar a magnitude das mudanças morfológicas, calculou-se a variação dimensional relativa ($\Delta\%$). Utilizou-se o diâmetro médio dos MWCNT-Ox precursores como referência basal (D_{ref}), conforme a equação:

$$\Delta\% = \left(\frac{D_{Amostra} - D_{Ref}}{D_{Ref}} \right) \times 100 \quad \text{Equação 7}$$

Onde $D_{amostra}$ representa o diâmetro médio medido para os nanotubos nos compósitos funcionalizados. A interpretação dos resultados seguiu o seguinte critério: variações positivas expressivas foram atribuídas à presença da camada de aminoácidos adsorvida na superfície dos nanotubos (formação de estrutura core-shell) ou à formação de feixes (bundles) devido a interações intermoleculares.

2.5.6 Espectroscopia de Impedância

A Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE) foi utilizada para investigar as propriedades interfaciais e a cinética de transferência de carga dos compósitos de MWCNT funcionalizados. Esta técnica não destrutiva baseia-se na aplicação de um sinal de potencial senoidal de baixa amplitude (V) ao sistema eletroquímico, cobrindo uma ampla faixa de frequências (ω), e na medição da resposta da corrente resultante (I). Devido à natureza perturbativa de pequena magnitude, a resposta do sistema é considerada pseudo-linear, permitindo a análise detalhada de processos que ocorrem em diferentes escalas de tempo, como a difusão de espécies e a transferência de elétrons na superfície do eletrodo [32].

Matematicamente, a impedância (Z) é expressa como um número complexo, variando em função da frequência angular (ω). A relação segue a Lei de Ohm generalizada para corrente alternada, onde $Z(\omega)=E(t)/I(t)$. Utilizando a fórmula de Euler, a impedância pode ser descrita pela equação:

$$Z(\omega) = Z_0 \cdot e^{j\phi} = Z' + jZ'' \quad (\text{Equação 8})$$

Onde Z' representa a parte real (resistiva), Z'' a parte imaginária (capacitiva ou indutiva), j é a unidade imaginária ($\sqrt{-1}$) e ϕ é o ângulo de fase, que indica a defasagem entre a tensão e a corrente [33].

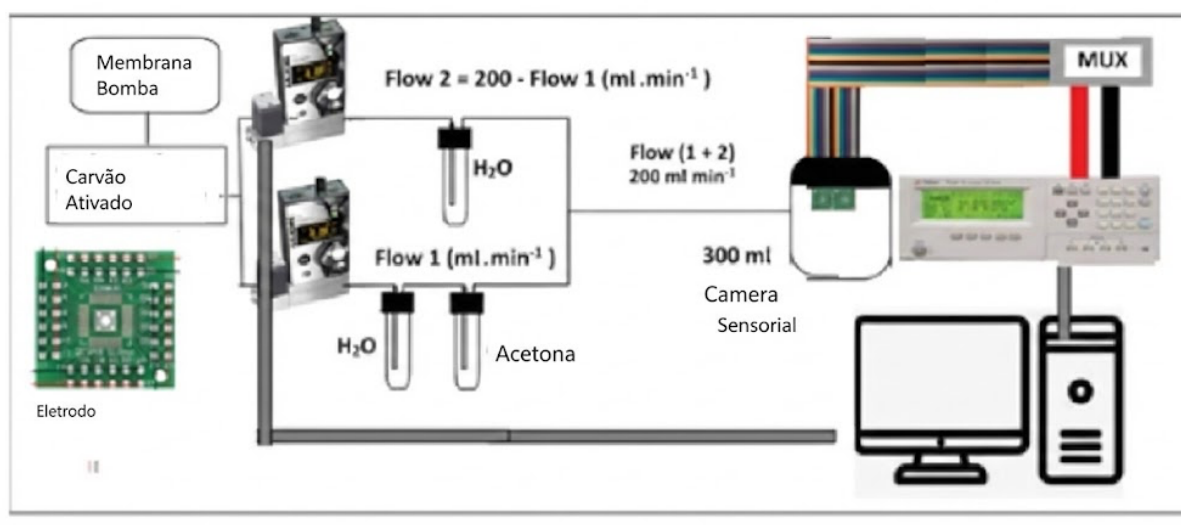
Para a interpretação física dos processos interfaciais, os dados experimentais são comumente representados em diagramas de Nyquist (gráfico de $-Z''$ versus Z') ou diagramas de Bode. A análise quantitativa é realizada através do ajuste dos espectros a circuitos elétricos equivalentes, compostos por resistores, capacitores e elementos de fase constante. No contexto de nanomateriais de carbono, o parâmetro de maior interesse é frequentemente a Resistência de Transferência de Carga (R_{ct}), que quantifica a facilidade com que os elétrons transitam na interface entre o nanotubo funcionalizado e o meio, sendo um indicativo direto da modificação da superfície pelos aminoácidos [34].

As medições impedimétricas foram conduzidas em uma estação de trabalho eletroquímica (Potenciostato/Galvanostato) da marca Metrohm, modelo Autolab PGSTAT302N, operada através do software NOVA. Os ensaios foram executados no modo potenciostático de análise de resposta em frequência (FRA impedance potentiostatic). O espectro de impedância foi obtido aplicando-se uma perturbação senoidal de amplitude 500 mV (rms) sobreposta ao potencial de circuito aberto (OCP), varrendo-se uma faixa de frequência de 1 MHz a 20 Hz, com uma densidade de 10 pontos por década. Para garantir a precisão da leitura em diferentes magnitudes de impedância, o equipamento foi configurado com seleção automática de escala de corrente. O que permitiu a deconvolução precisa dos componentes resistivos e capacitivos da interface nanoestruturada [35].

2.6 CONFIGURAÇÃO EXPERIMENTAL PARA A CARACTERIZAÇÃO SENSORIAL DOS MATERIAIS

As medições de olfação de VOCs foram conduzidas em um sistema de nariz eletrônico (e-nose) desenvolvido no nosso laboratório. A câmara de sensoriamento consistia em um recipiente de vidro vedado com volume interno de 50 mL, com capacidade para alocar até oito sensores simultaneamente. O gás de arraste utilizado foi o ar atmosférico, cuja umidade foi controlada em aproximadamente 83% através de um sistema de borbulhamento em recipientes com água desionizada.

Figura 4 - Ilustração da montagem experimental do sistema de olfação, *e-nose*.



Fonte: Elaborado pelo Autor. (2025)

As diferentes concentrações dos VOCs (metanol, acetona e etanol) foram geradas por um segundo sistema de borbulhamento, onde o fluxo de ar de arraste era passado através do solvente volátil em recipiente. O controle preciso dos fluxos para o gás de arraste, umidificação e geração de vapores foi realizado por três controladores de fluxo de massa (AALBORG, modelo DPC) [36]. As 13 diferentes concentrações (0.5; 1.0; 3.0; 5.0; 10.0; 15.0; 20.0; 25.0; 30.0; 35.0; 40.0; 45.0; 50.0 ml/min) de cada VOC foram obtidas ajustando-se o fluxo de arraste através do borbulhador em vazões de 0,5 a 50 mL/min. A determinação da concentração de VOC's no fluxo foi realizada por gravimetria, os cálculos e determinação de ml/min para ppm são explicados de forma mais completa na sessão 3.8.

2.7 ANÁLISE DE DADOS E QUIMIOMETRIA

O monitoramento das respostas elétricas dos sensores foi realizado utilizando um medidor LCR de precisão (Tonghui, modelo TH2816B), registrando-se simultaneamente as variações de resistência (R) e ângulo de fase (θ). As medições ocorreram em uma frequência fixa de 1,0 kHz, aplicando-se uma tensão alternada de 1V p-p. Para a automação do protocolo de exposição gasosa, empregou-se um microcontrolador Arduino UNO gerenciando um sistema multiplexador [37].

O ciclo experimental iniciou-se com a estabilização dos sensores sob fluxo de ar sintético úmido por 2000 segundos. Subsequentemente, as amostras foram submetidas aos ciclos de detecção, consistindo em 500 segundos de exposição ao VOC alvo, seguidos por 500 segundos de purga (recuperação). O tratamento dos dados brutos seguiu um protocolo sistemático visando a padronização e a confiabilidade analítica. As variáveis elétricas adquiridas foram exportadas e processadas no software OriginLab.

A rotina de tratamento, desde a importação até a extração dos picos analíticos, está resumida no fluxograma apresentado na Figura 5.

Figura 5 - Fluxograma da rotina de tratamento.



Fonte: Elaborado pelo Autor. (2025)

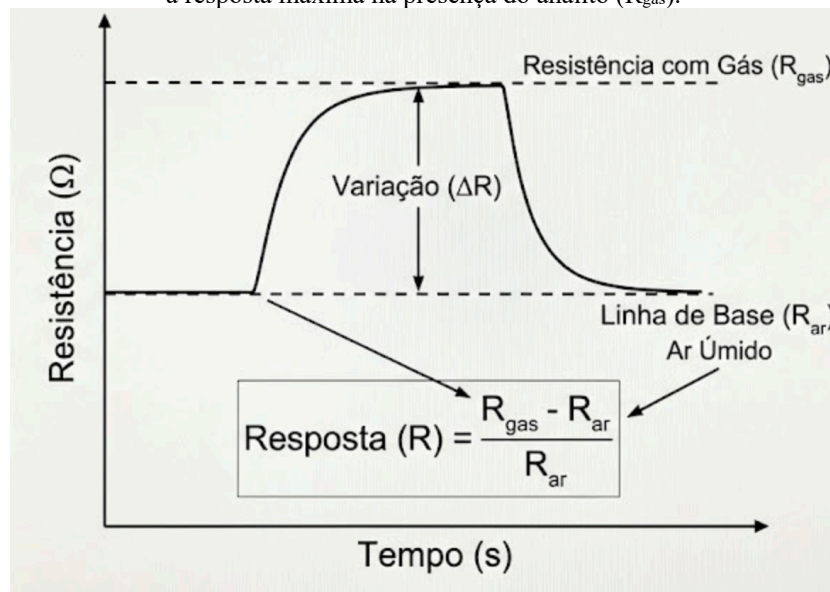
Para corrigir as variações intrínsecas de resistividade inicial entre os diferentes filmes de MWCNT, aplicou-se um processo de normalização dos sinais. O primeiro passo foi o estabelecimento da linha de base (baseline), definida como a média da resistência elétrica (R_{ar}) medida durante os ciclos de purga, mantendo-se a umidade próxima a 80%. A resposta do

sensor ($R_{gás}$) foi então calculada como a variação relativa da resistência, conforme a Equação 9.

$$R = \frac{(R_{gás} - R_{ar})}{R_{ar}} \quad (\text{Equação 9})$$

Onde $R_{gás}$ é a resistência medida na presença do VOC e R_{ar} é a resistência da linha de base, sempre a umidade próxima de 80%.

Figura 6 - Representação esquemática do processamento do sinal bruto de um sensor. Curva de resistência versus tempo durante um ciclo de exposição, destacando o estabelecimento da linha de base em ar úmido (R_{ar}) e a resposta máxima na presença do analito (R_{gas}).

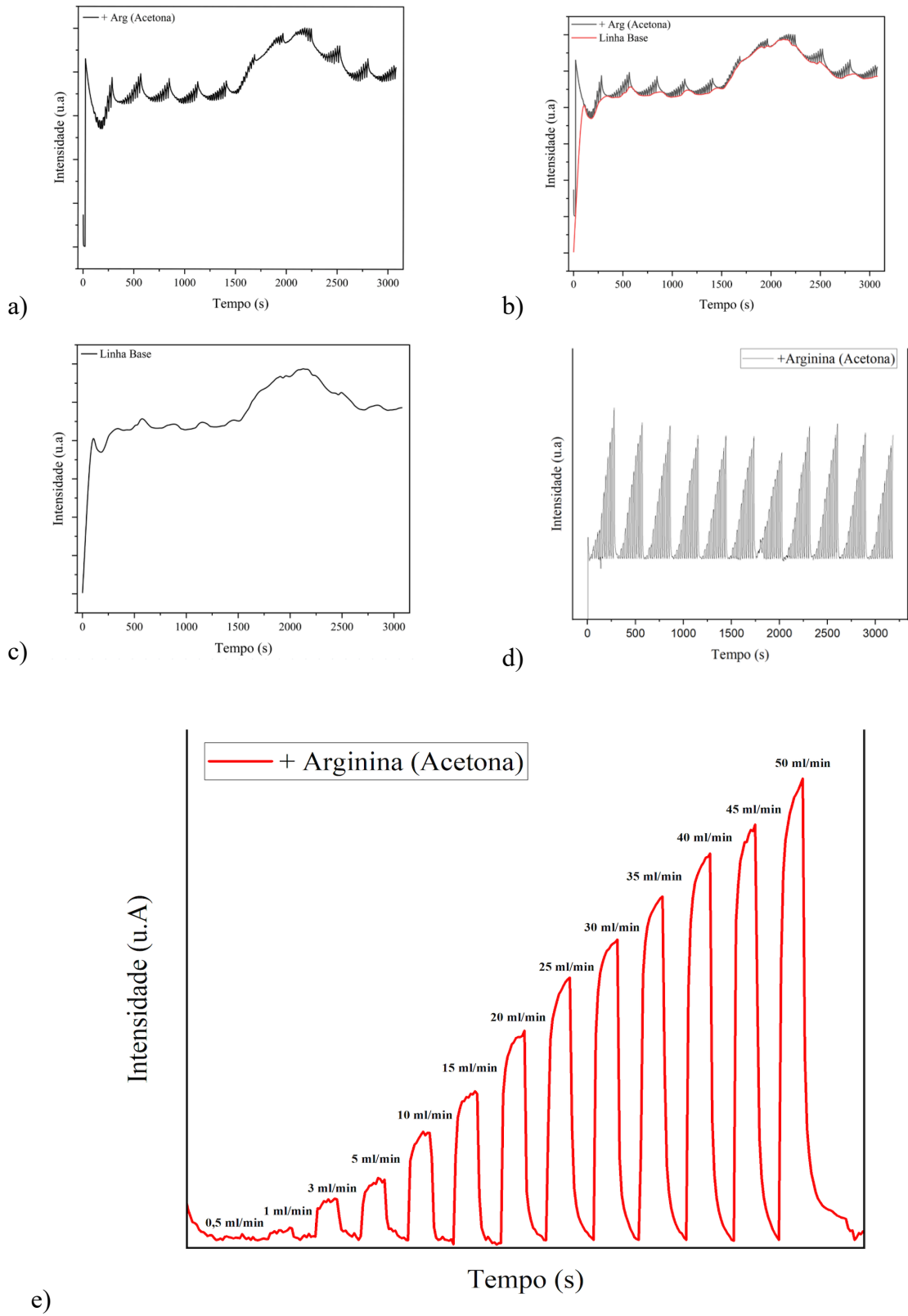


Fonte: Elaborado pelo Autor. (2025)

A etapa final do pré-processamento consistiu na identificação e extração das amplitudes máximas de resposta para as 13 diferentes concentrações de analito injetadas. Observou-se que, para as concentrações mais baixas (notadamente em 0,5 mL/min), a magnitude da resposta em alguns sensores aproximou-se do nível de ruído instrumental. Nesses casos, realizou-se uma análise criteriosa da relação sinal-ruído (S/N) para diferenciar flutuações aleatórias de interações sensor-gás genuínas, descartando-se os sinais que não superaram o limite de detecção estipulado. O resultado final deste tratamento é evidenciado na Figura 7.

Figura 7 – Ilustração das etapas do processamento do sinal para a detecção de arginina em acetona. (a) Sinal dinâmico bruto obtido experimentalmente (intensidade vs. tempo); (b) sobreposição do ajuste da linha de base (curva vermelha) ao sinal bruto; (c) perfil isolado da deriva da linha de base; (d) sinal final corrigido após a

subtração da linha de base; (e) detalhamento do sinal corrigido, evidenciando os picos de resposta correspondentes às diferentes concentrações de arginina adicionadas (em ppm).



Fonte: Elaborado pelo Autor. (2025)

Tabela 2 - Conversão de fluxos de arraste (mL/min) em concentrações nominais (ppm) para os vapores orgânicos voláteis (VOCs) estudados.

Fluxo de Arraste (mL/min)	Acetona (ppm)	Metanol (ppm)	Etanol (ppm)
0.5	5.25	2.30	1.28
1.0	10.50	4.60	2.55
3.0	31.50	13.80	7.65
5.0	52.50	23.00	12.75
10.0	105.00	46.00	25.50
15.0	157.50	69.00	38.25
20.0	210.00	92.00	51.00
25.0	262.50	115.00	63.75
30.0	315.00	138.00	76.50
35.0	367.50	161.00	89.25
40.0	420.00	184.00	102.00
45.0	472.50	207.00	114.75
50.0	525.00	230.00	127.50

Fonte: Elaborado pelo autor (2026).

3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.1 CARACTERIZAÇÃO

A presente seção dedica-se à apresentação e interpretação dos dados experimentais obtidos, sendo estruturada em duas partes para atender aos objetivos centrais deste trabalho. A primeira frente foca na caracterização físico-química dos materiais, com o propósito de confirmar o sucesso das etapas de síntese.

Uma vez confirmada a obtenção dos materiais desejados, a segunda parte da análise volta-se para a avaliação do desempenho do arranjo de sensores. Nesta etapa, será investigada a resposta sensorial de cada um dos quatro sensores desenvolvidos (MWCNT-Ox, MWCNT-Ox + Arginina, MWCNT-Ox + Lisina, e MWCNT-Ox + Ácido Glutâmico) de forma individual, em relação aos diferentes Compostos Orgânicos Voláteis. Por fim, os dados coletivos do

conjunto serão processados por meio de análises multivariadas para avaliar a capacidade do nariz eletrônico em discriminar os analitos, culminando na validação do sistema como um todo.

3.1.1 Análise Termogravimétrica

Nesta seção, o comportamento térmico dos nanotubos de carbono de paredes múltiplas oxidados (MWCNT-Ox) e seus adutos de aminoácidos é investigado via análise termogravimétrica (TGA). O efeito da funcionalização covalente na estabilidade térmica dos nanomateriais foi estudado, utilizando a amostra de MWCNT-Ox como material de referência.

3.1.1.1 MWCNT-Ox

A Figura 8 apresenta os perfis termogravimétrico (TGA) e sua derivada (DTG) obtidos para a amostra de MWCNT-Ox, realizado em ar atmosférico, permitindo caracterizar a estabilidade térmica do material e quantificar os grupos oxigenados ancorados à superfície. A análise do termograma revela um comportamento térmico, que pode ser segmentado em três regiões principais de perda de massa.

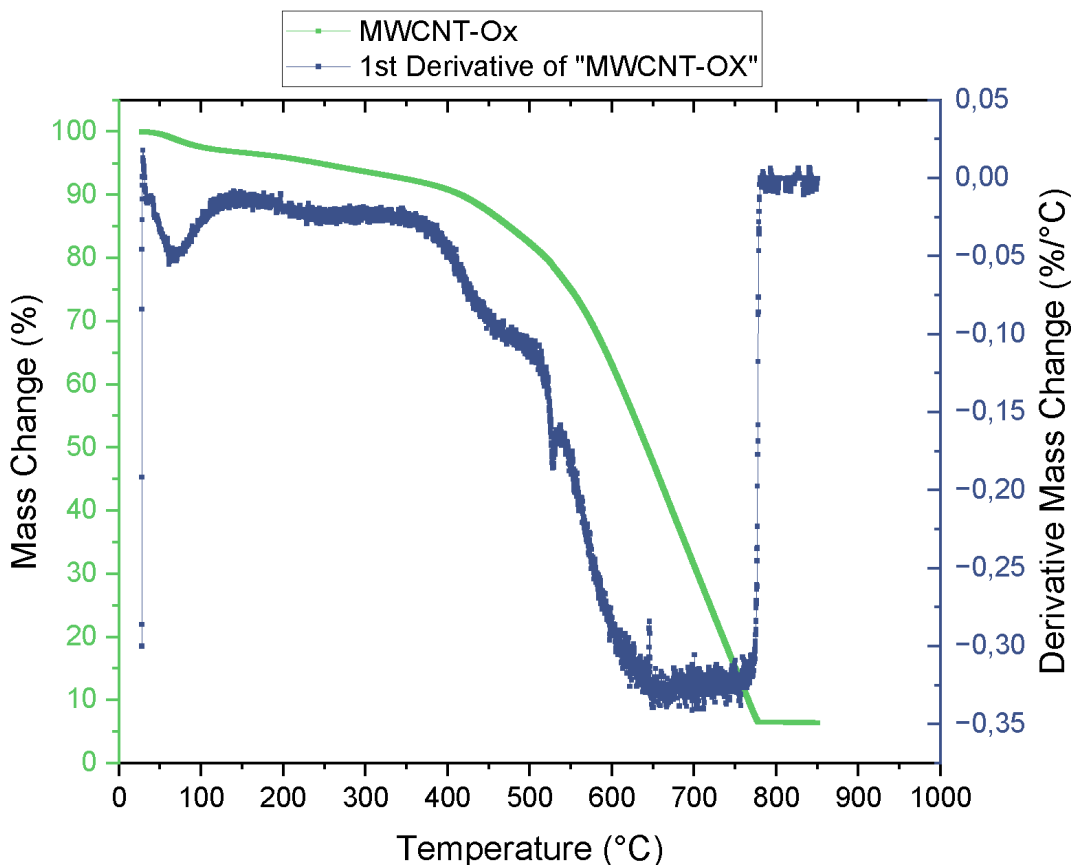
Na Região I (temperatura ambiente até 150 °C), observa-se um evento inicial discreto, correspondendo a uma perda de massa de aproximadamente 2–3%. Este fenômeno é atribuído à dessorção física de umidade higroscópica, ou seja, moléculas de água fracamente ligadas à superfície externa dos nanotubos ou aprisionadas nos interstícios dos feixes (*bundles*) formados pela agregação do material, ou mesmo adsorvida por interação dipolo-dipolo, ligações de hidrogênio, nos grupos oxigenados adicionados na etapa de oxidação [38].

Após a desidratação, o material, na região II, exibe pequenas perdas de massa resultantes da evolução de CO, CO₂ e H₂O onde ocorre o processo determinante da análise. Identifica-se um pico de decomposição máxima centrado em 596,58 °C (Tabela 4), associado a uma perda de massa acumulada de ~11%. Este evento corresponde à decomposição pirolíticas da camada externa do MWCNT. Esta blindagem dos tubos interiores, após sua exaustão, o processo de decomposição do nanotubo continua. A evolução de gases como CO e CO₂ nesta faixa de temperatura confirma a eficácia da funcionalização sem, contudo, degradar o esqueleto carbônico principal [39].

Por fim, na Região III (acima de 700 °C), a curva TGA atinge a estabilidade final. A massa residual observada, a 800 °C, evidencia a alta integridade estrutural e a refratariedade das paredes gráficas dos nanotubos de paredes múltiplas em atmosfera oxidante. O resíduo remanescente é constituído majoritariamente pela rede de carbono estruturada, somada a

eventuais resíduos de óxidos metálicos provenientes do catalisador de síntese, que permanecem estáveis nesta faixa de temperatura [40].

Figura 8 – Curva termoanalítica de gravimetria TG/DTG do MWCNT oxidado, em ar atmosférico.

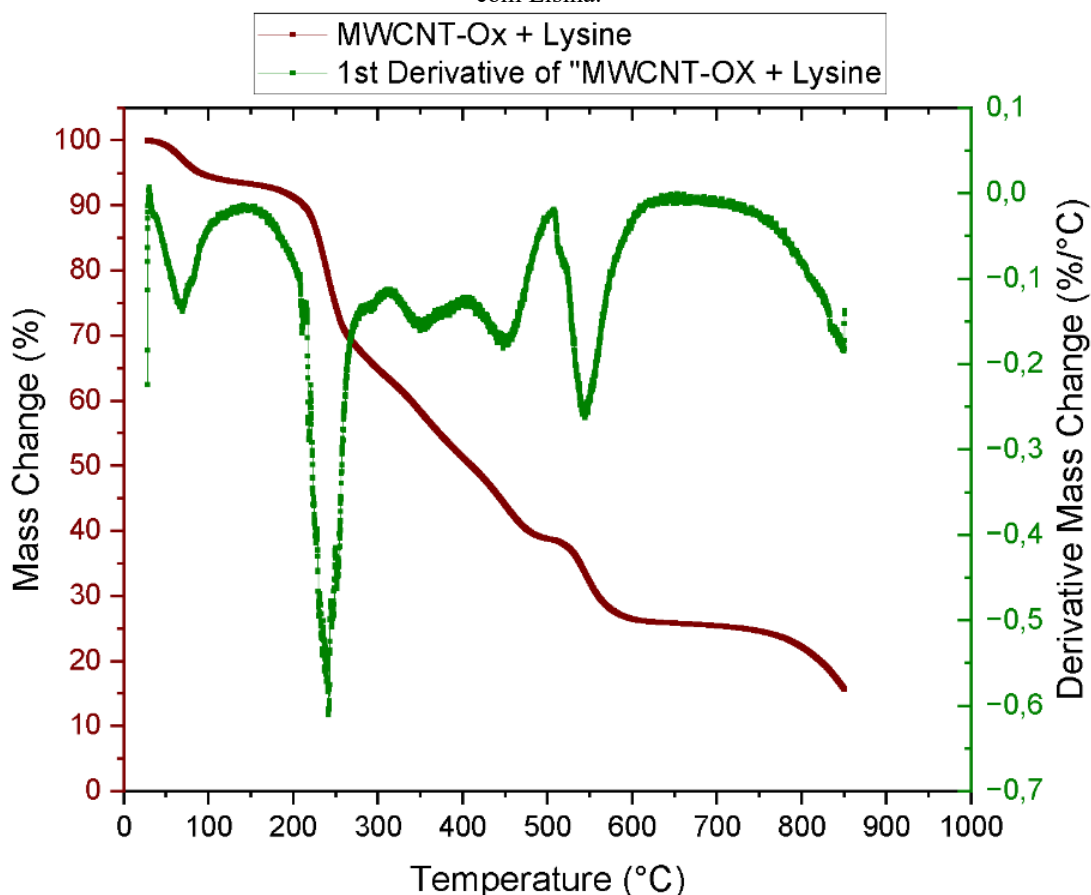


Fonte: Elaborado pelo autor (2025)

Nas condições experimentais empregadas, sob atmosfera oxidante (ar), o perfil termoanalítico obtido revelou uma perda de massa total superior a 90%. Esse comportamento ratifica a natureza carbonácea das amostras, evidenciando a combustão completa do esqueleto gráfico dos MWCNTs em temperaturas elevadas. O resíduo final observado (inferior a 10%) é atribuído aos óxidos metálicos remanescentes dos catalisadores de síntese. Esses resultados indicam que, embora o protocolo de oxidação tenha inserido grupos funcionais, a estrutura permanece suscetível à oxidação térmica característica, permitindo estimar o grau de pureza do nanomaterial.

3.1.1.2 MWCNT-Ox funcionalizado com Lisina

Figura 9 – Curvas termogravimétricas (TGA) e derivada (DTG) da amostra de MWCNT-Ox funcionalizada com Lisina.



Fonte: Elaborado pelo autor (2025)

A funcionalização dos nanotubos com Lisina promoveu uma transformação no perfil termogravimétrico do material, fornecendo evidências quantitativas da incorporação das moléculas orgânicas na superfície do nanomaterial. Ao analisar a Figura 9, observa-se que a estabilidade térmica do composto foi modulada pela presença do aminoácido, exibindo eventos de degradação com início em temperaturas significativamente inferiores às do precursor oxidado.

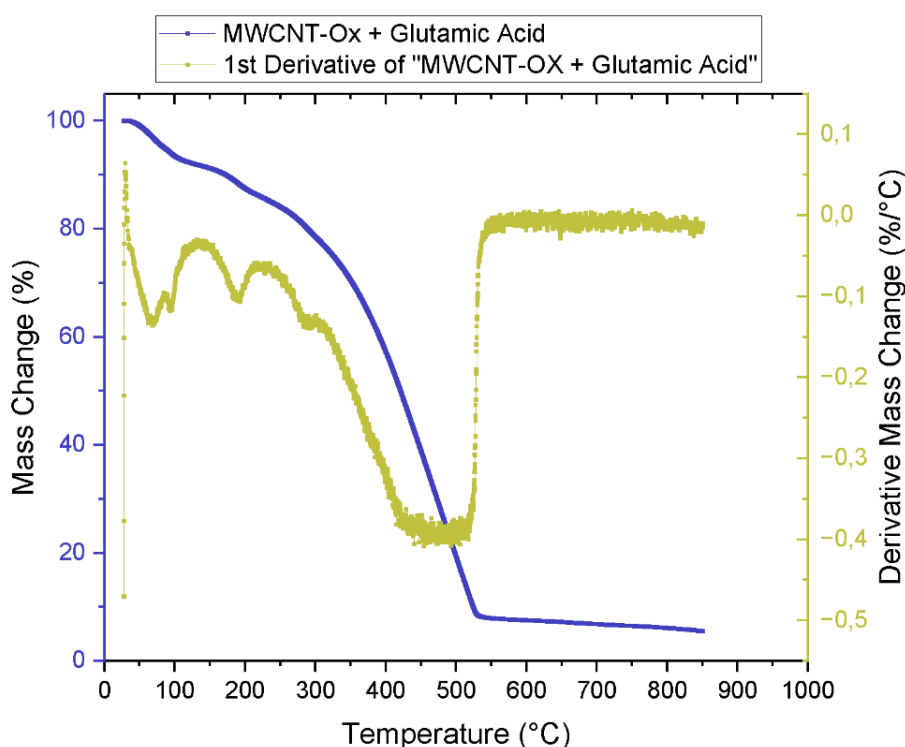
Na Região I, identifica-se um evento inicial de perda de massa, atribuído à dessorção de moléculas de água fisicamente adsorvidas e solventes residuais, devido ao caráter higroscópico da lisina e do MWCNT-Ox. É importante notar que a magnitude dessa perda é justificada pela natureza higroscópica da Lisina: a introdução de grupos amina e carboxila laterais aumenta a afinidade do material com a umidade atmosférica, criando uma camada de solvatação superficial mais robusta que no MWCNT oxidado.

O evento na Região II, onde a curva DTG revela um novo e intenso pico de decomposição centrado em 239,02 °C [41] mostra a degradação das cadeias de Lisina ancoradas covalentemente ou adsorvidas fisicamente à estrutura. Diferentemente do esqueleto robusto do carbono (que degrada acima de 600 °C), as biomoléculas orgânicas possuem menor estabilidade térmica, sofrendo processos de desaminação e descarboxilação nesta faixa de temperatura.

A análise termogravimétrica revelou um perfil de decomposição acentuado para a amostra funcionalizada com Lisina. Observou-se uma perda de massa de aproximadamente 90% ao final do ciclo térmico, restando apenas 10% de resíduo sólido. A quantificação deste evento revela que a estabilidade térmica foi significativamente alterada, um valor expressivo que indica a alta densidade de funcionalização (*grafting density*) [42]. Esse dado sugere que o método de síntese foi eficiente em recobrir a superfície dos nanotubos de forma majoritária. Portanto, a redução da estabilidade térmica global atua como um marcador analítico do sucesso da reação, confirmando a transição de um material puramente inorgânico para um híbrido nanoestruturado orgânico-inorgânico.

3.1.1.3 MWCNT-Ox funcionalizado com Ácido Glutâmico

Figura 10 – Curvas termogravimétricas (TGA) e derivada (DTG) da amostra MWCNT-Ox funcionalizada com Ácido Glutâmico.



Fonte: Elaborado pelo autor (2025)

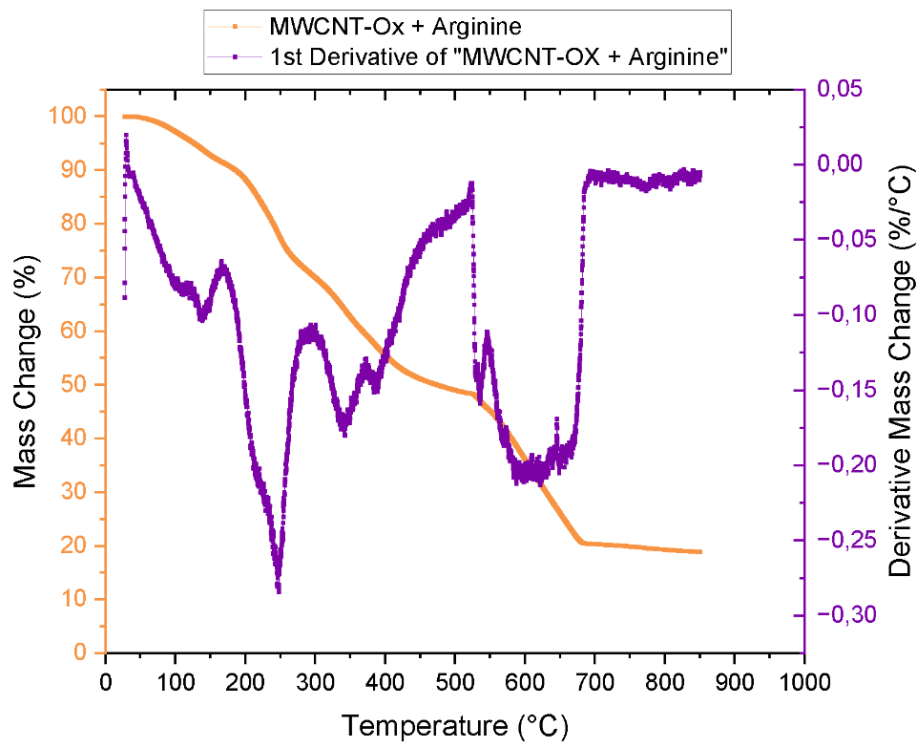
A caracterização termogravimétrica do compósito funcionalizado com Ácido Glutâmico, ilustrada na Figura 11, ratifica o sucesso da modificação superficial e encerra o estudo comparativo de estabilidade. Na Região I, o material exhibe o perfil de desidratação típico, confirmando a introdução de sítios hidrofílicos na estrutura, embora a perda de umidade seja ligeiramente menos pronunciada que na amostra de Arginina.

A análise da Região II revela um comportamento térmico singular. Identifica-se um novo pico de decomposição em 248,51 °C [43], correspondente à degradação das moléculas de Ácido Glutâmico imobilizadas. Notavelmente, este derivado apresentou a maior temperatura de degradação entre os aminoácidos testados, sugerindo que a interação química ou a conformação molecular do Ácido Glutâmico na superfície dos nanotubos resulta em uma estabilidade térmica relativa superior à dos complexos com Lisina e Arginina.

A análise quantitativa da perda de massa fornece um *insight* estequiométrico. Observou-se uma perda de aproximadamente 90% neste estágio, o que, em conjunto com os demais derivados, indica uma densidade de enxertia (*grafting density*) elevada. Considerando que a massa molecular do Ácido Glutâmico (147,13 g/mol) é praticamente equivalente à da Lisina (146,19 g/mol), a semelhança no perfil de perda térmica reforça que ambos os aminoácidos foram incorporados em proporções massivas à superfície. Portanto, este dado indica inequivocamente que o método de síntese permitiu uma funcionalização robusta, superando possíveis limitações estéricas ou repulsões eletrostáticas entre os grupos carboxílicos adicionais do ácido glutâmico. Essa alta carga orgânica é fundamental para converter o material em um híbrido nanoestruturado com alta afinidade para a detecção de VOCs.

3.1.1.4 MWCNT-Ox funcionalizado com Arginina

Figura 11 – Curvas termogravimétricas (TGA) e derivada (DTG) do compósito MWCNT-Ox funcionalizado com Arginina.



Fonte: Elaborado pelo autor (2025)

O perfil termoanalítico da amostra funcionalizada com Arginina, apresentado na Figura 12, corrobora a eficácia do protocolo de síntese e revela particularidades intrínsecas à química deste aminoácido. Seguindo o padrão observado para os demais derivados, o compósito exibiu inicialmente, na Região I, uma dessorção de umidade acentuada. Este comportamento é esperado e justifica-se pela elevada higroscopicidade da Arginina: a presença do grupo guanidínico na cadeia lateral, altamente polar e capaz de formar múltiplas pontes de hidrogênio, intensifica a adsorção de água atmosférica na superfície do nanomaterial.

A análise da Região II evidencia o impacto estrutural da funcionalização. O pico principal de decomposição foi identificado em 229,41 °C. Comparativamente, este resultado posiciona o derivado de Arginina como o termicamente mais lábil entre os aminoácidos estudados [44], apresentando uma estabilidade inferior à observada para os compósitos com Lisina e Ácido Glutâmico [45]. Essa menor estabilidade térmica pode ser atribuída tanto à maior complexidade molecular da Arginina quanto à susceptibilidade dos grupos nitrogênio-terminais à degradação oxidativa ou desaminação em temperaturas moderadas.

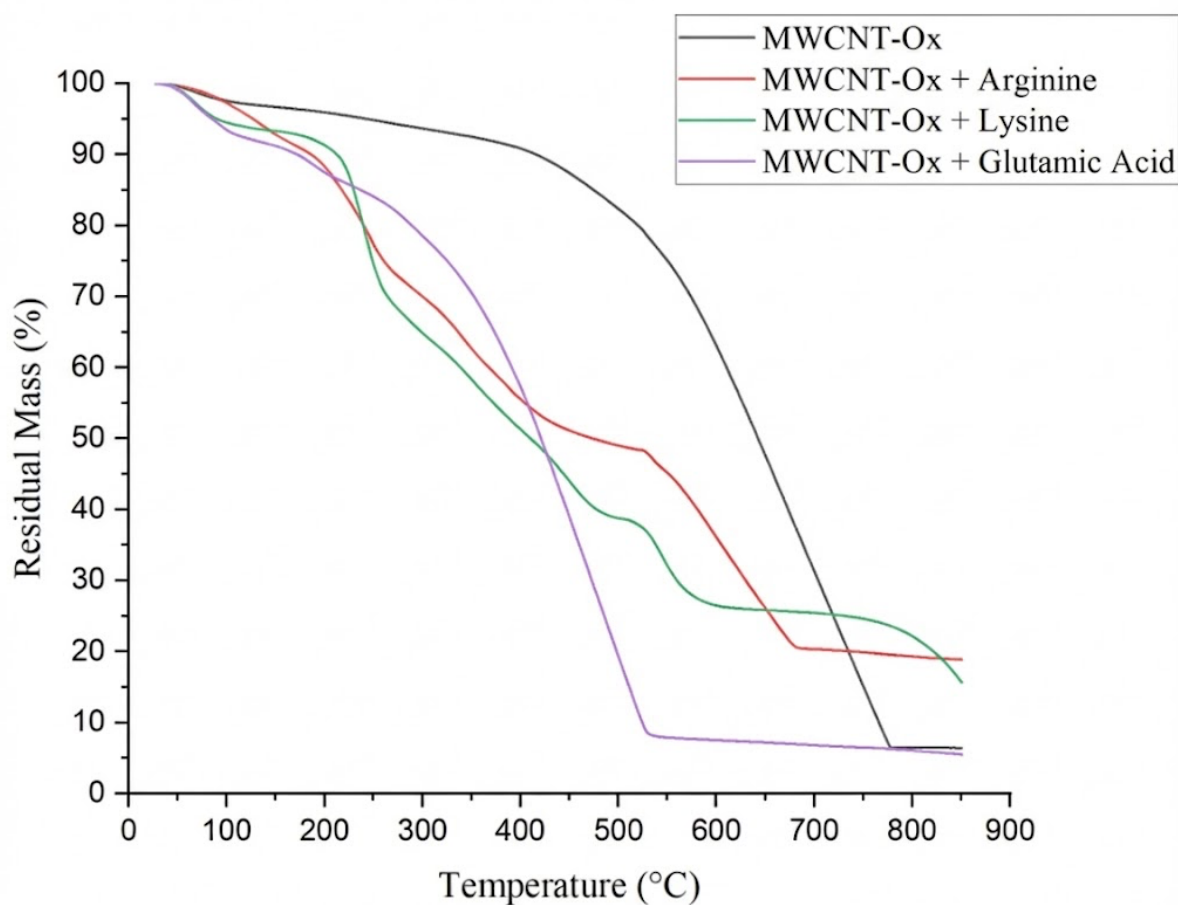
Apesar da menor estabilidade térmica relativa, a análise quantitativa revela que a perda de massa total associada à decomposição dos grupos orgânicos foi de aproximadamente **90%**, restando apenas **10% de resíduo sólido**. Este valor indica que, mesmo diante do maior volume

molecular da Arginina e da complexidade de sua cadeia lateral, houve uma incorporação efetiva e em alta densidade na parede dos nanotubos. A alteração drástica no perfil da curva TGA em relação à referência (MWCNT-Ox) não apenas confirma o sucesso da reação de *grafting*, mas demonstra que a superfície do nanotubo foi massivamente recoberta por este aminoácido. Essa densa camada orgânica altera as propriedades interfaciais do material, otimizando a capacidade de interação do sensor com analitos gasosos específicos.

3.1.1.5 Análise Geral da TG/TGA

Em uma análise comparativa, a principal observação é que a adição de qualquer um dos aminoácidos à superfície do MWCNT-Ox aumenta a perda de massa total e desloca o principal evento de degradação para temperaturas significativamente mais baixas, conforme figura 12 [48]. Este fenômeno é a evidência quantitativa mais forte do sucesso da funcionalização covalente, corroborando outras análises espectroscópicas. Enquanto os próprios nanotubos são termicamente estáveis [49, 53], os aminoácidos ancorados se decompõem em temperaturas muito mais baixas, definindo a nova janela de estabilidade para os compósitos [50,51]. Os resultados permitem agrupar os materiais com base em suas características [52].

Figura 12 - Análise comparativa da termogravimetria das amostras.



Fonte: Elaborada pelo autor (2025)

Todas as amostras demonstraram um grau de funcionalização extremamente elevado, com a Arginina apresentando a menor estabilidade térmica inicial, possivelmente devido à complexidade e volume de sua cadeia lateral. Embora todos os adutos tenham resultado em perdas de massa semelhantes ao final do ciclo térmico, a cinética de degradação variou conforme o grupo funcional. A estabilidade térmica relativa dos materiais segue a ordem decrescente: MWCNT-Ox > Ácido Glutâmico > Lisina > Arginina. Esta tendência demonstra que a estrutura química e a natureza dos grupos R de cada aminoácido desempenham um papel fundamental na determinação da estabilidade e das propriedades térmicas finais do nanomaterial híbrido.

Para concluir essa parte, observa-se na Tabela 4, os principais eventos termogravimétricos observados nas amostras aqui analisadas.

Tabela 3 - Detalhamento dos Eventos Térmicos

Amostra	Estágio	Faixa de Temperatura (°C)	Perda de Massa (%)	Temperatura de Pico (Tp) (°C)
MWCNT-Ox	1 - Desorção de Água	30 - 150	~2,5	---
	2 - Decomposição de Grupos Oxigenados	400 - 750	10,99	596,58
	Massa Residual a 800°C	> 800	87,52	(Massa Final)
---	---	---	---	---
Ac. Glutâmico	1 - Desorção de Água	30 - 150	~1,5	---
	2 - Decomposição do Aminoácido	150 - 450	20,08	248,51
	Massa Residual a 800°C	> 800	78,20	(Massa Final)
---	---	---	---	---
Lisina	1 - Desorção de Água	30 - 150	~1,5	---
	2 - Decomposição do Aminoácido	150 - 450	26,29	239,02
	Massa Residual a 800°C	> 800	72,26	(Massa Final)
---	---	---	---	---
Arginina	1 - Desorção de Água	30 - 150	~1,5	---
	2 - Decomposição do Aminoácido	150 - 450	28,52	229,41
	Massa Residual a 800°C	> 800	69,94	(Massa Final)

Fonte: Elaborado pelo autor (2025)

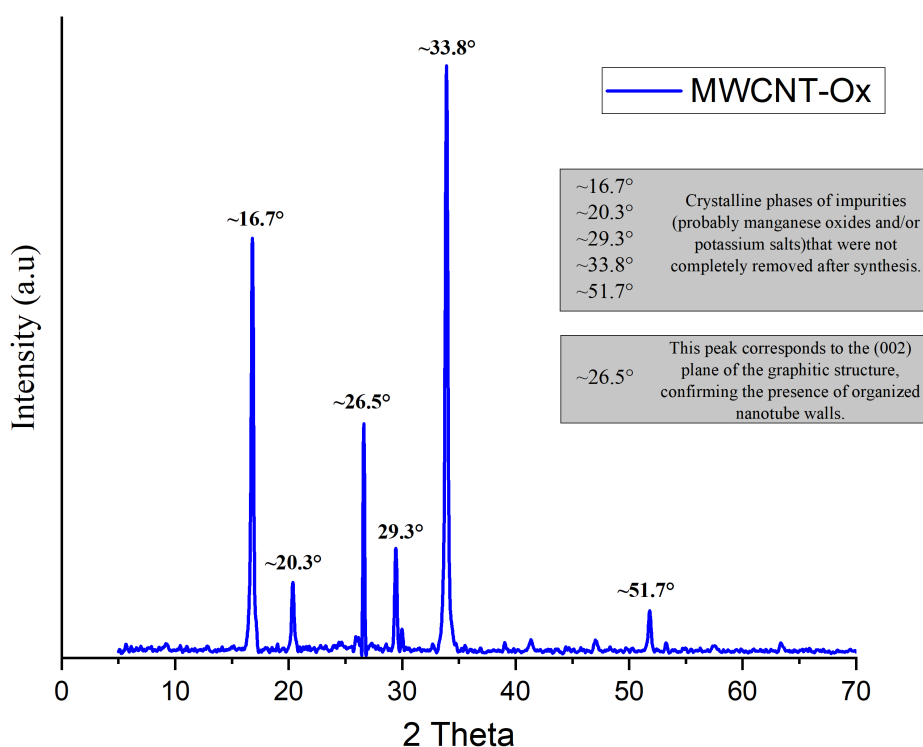
3.1.2 Difração de Raio-X (DRX)

3.1.2.1 Amostras sem Funcionalização

As análises de Difração de Raios-X (DRX) das amostras de MWCNT-Ox e MWCNT funcionalizados com aminoácidos foram conduzidas na faixa angular de 2θ compreendida entre 0° e 70° (Figura 13). O difratograma dos MWCNTs apresenta dois picos de difração característicos da estrutura gráfica. O primeiro, centrado em $2\theta \approx 26,05^\circ$, corresponde à reflexão do plano cristalográfico (002), associado ao espaçamento entre as paredes concêntricas

dos nanotubos. Vale notar que esta posição apresenta um ligeiro deslocamento em relação ao padrão do grafite cristalino (PDF#00-041-1487, $2\theta \approx 26,6^\circ$), comportamento atribuído à curvatura das paredes e à estrutura turbostrática dos nanotubos. O segundo pico, observado próximo a 43° , refere-se aos planos (100)/(101), confirmando o arranjo hexagonal da rede de carbono [57]. Em relação ao processo oxidativo pelo método de Hummers, observa-se uma tendência de deslocamento do pico (002) ou o surgimento de bandas em ângulos menores (região de $10-12^\circ$). Esse fenômeno indica a expansão do espaçamento interplanar provocada pela intercalação de grupos oxigenados (epóxi, hidroxila, carboxila) entre as camadas de grafeno e pelas distorções estruturais decorrentes da mudança na hibridização de átomos de carbono de sp^2 para sp^3 [58].

Figura 13 - Difratoograma da amostra MWCNT-Ox.



Fonte: Elaborado pelo autor (2025)

A natureza aguda do pico em $33,92^\circ$ indica uma alta cristalinidade, o que é consistente com a presença de fases inorgânicas. Embora a formação de óxidos de manganês (como a Hausmanita, Mn_3O_4), decorrentes do uso de $KMnO_4$ como agente oxidante, seja uma explicação plausível para reflexos nesta região [59, 60], é imperativo considerar a composição intrínseca do material de partida. Nanotubos de carbono comerciais, tipicamente sintetizados

via Deposição Química de Vapor (CVD), contêm invariavelmente resíduos de catalisadores metálicos de transição (como Fe, Ni ou Co) que representam aproximadamente 4% da massa total do compósito. Devido ao elevado fator de espalhamento atômico destes metais em comparação ao carbono, seus sinais de difração são desproporcionalmente intensos. O tratamento oxidativo ácido, além de introduzir grupos funcionais, tende a expor e remover esses resíduos metálicos encapsulados, resultando em um perfil de difração onde as fases de óxidos metálicos cristalinos se sobrepõem à assinatura do carbono turbostrático.

3.1.2.2 Amostras Funcionalizadas

A análise comparativa dos difratogramas após a funcionalização revela a eficácia das diferentes rotas de síntese na modificação da superfície dos nanotubos e na remoção de impurezas.

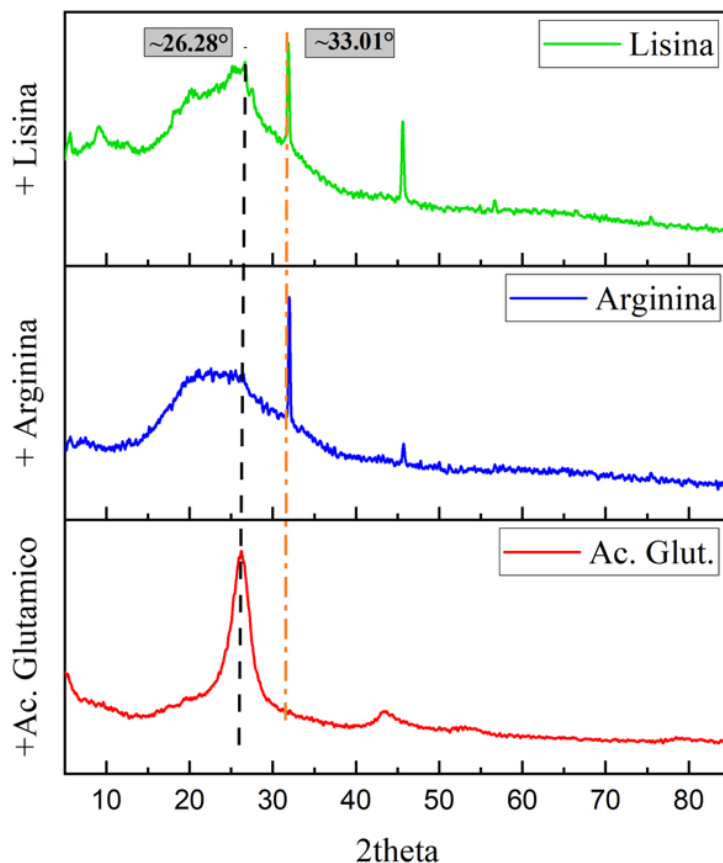
O perfil de difração do compósito funcionalizado com Ácido Glutâmico é particularmente elucidativo quanto à purificação do material. Observa-se o desaparecimento completo do pico intenso em $2\theta \approx 33,92^\circ$, confirmando a remoção eficaz das fases de óxidos metálicos residuais e catalisadores que dominavam o espectro do precursor. Com a eliminação dessas interferências de alto espalhamento, a assinatura estrutural intrínseca dos nanotubos torna-se predominante: a banda centrada em $2\theta \approx 26,28^\circ$, [61], correspondente ao plano (002) do carbono grafítico, passa a dominar o difratograma. Este resultado é extremamente positivo, pois demonstra que o tratamento ácido purificou a amostra, revelando a estrutura grafítica das paredes dos nanotubos que foi preservada durante a funcionalização [62].

Para os compósitos funcionalizados com Arginina e Lisina, observa-se um fenômeno distinto, corroborado pelos dados de termogravimetria que indicaram alta densidade de enxertia (perdas de massa de 29% e 26%, respectivamente). Nestas amostras, o pico cristalino dos metais também foi suprimido, porém, o perfil resultante é caracterizado por bandas largas e difusas (halos amorfos) com máximos sutis na região de $2\theta \approx 31^\circ - 32^\circ$, [63-64]. Este comportamento não indica necessariamente a destruição da estrutura tubular, mas sim o recobrimento da superfície por camadas desordenadas de aminoácidos. A presença dessa 'camada orgânica' espessa e amorfa provoca o espalhamento difuso dos raios-X, atenuando a intensidade dos picos cristalinos do carbono subjacente [65].

Em síntese, todas as rotas de funcionalização foram bem-sucedidas em eliminar ou mascarar as fases metálicas indesejadas do material de partida (Figura 14). A transição de picos

agudos oriundos das impurezas inorgânicas para perfis mais largos, característica de materiais funcionalizados, é um indicativo da predominância da química orgânica na superfície do sensor.

Figura 14 - Difratoograma de amostras funcionalizadas



Fonte: Elaborado pelo autor (2025)

Do ponto de vista da aplicação em narizes eletrônicos, as variações estruturais observadas nos difratogramas são fundamentais para a funcionalidade do dispositivo. Enquanto a amostra funcionalizada com Ácido Glutâmico preserva um perfil de difração com picos mais definidos, sugerindo que a menor densidade de enxertia observada no TGA [66] permite que a rede gráfica do nanotubo permaneça mais acessível ao ambiente externo, as amostras de Arginina e Lisina apresentam uma atenuação mais acentuada na intensidade do plano cristalográfico.

Essa redução na intensidade relativa, acompanhada pelo alargamento dos picos, indica um maior recobrimento da superfície por uma fase orgânica amorfa (os aminoácidos), que atua como uma barreira à difração ordenada dos raios X. Essas distinções na organização nanométrica (maior ou menor acessibilidade à rede cristalina *versus* presença de camadas

orgânicas desordenadas) são essenciais para promover a seletividade cruzada da matriz de sensores. Ao criar ambientes de adsorção físico-quimicamente distintos em cada canal do sensor, garante-se que cada material apresente uma afinidade termodinâmica única com os analitos gasosos [67-68]. Essa heterogeneidade estrutural fornece a base para que o sistema de inteligência artificial do nariz eletrônico identifique padrões de resposta específicos para cada vapor, permitindo a discriminação precisa de misturas complexas.

Para fim de resumo, foi criada uma tabela para comparação dos principais eventos da análise do difratograma. (Tabela 4)

Tabela 4 - Principais Eventos DRX

Sensor (Material)	Pico Principal (2θ°)	Evento Estrutural Principal
MWCNT-Ox	~33.92°	Presença de impureza cristalina (óxido de manganês) sobre a matriz de carbono.
+Ac. Glutâmico	~26.28° (Largo)	Decomposição da impureza; formação de estrutura amorfa com ordenamento de curto alcance similar ao do grafite.
+ Arginina	~31.98° (Largo)	Decomposição da impureza; formação de um compósito amorfo com espaçamento característico próprio.
+ Lisina	~31.86° (Largo)	Decomposição da impureza; formação de um compósito amorfo similar ao da Arginina.

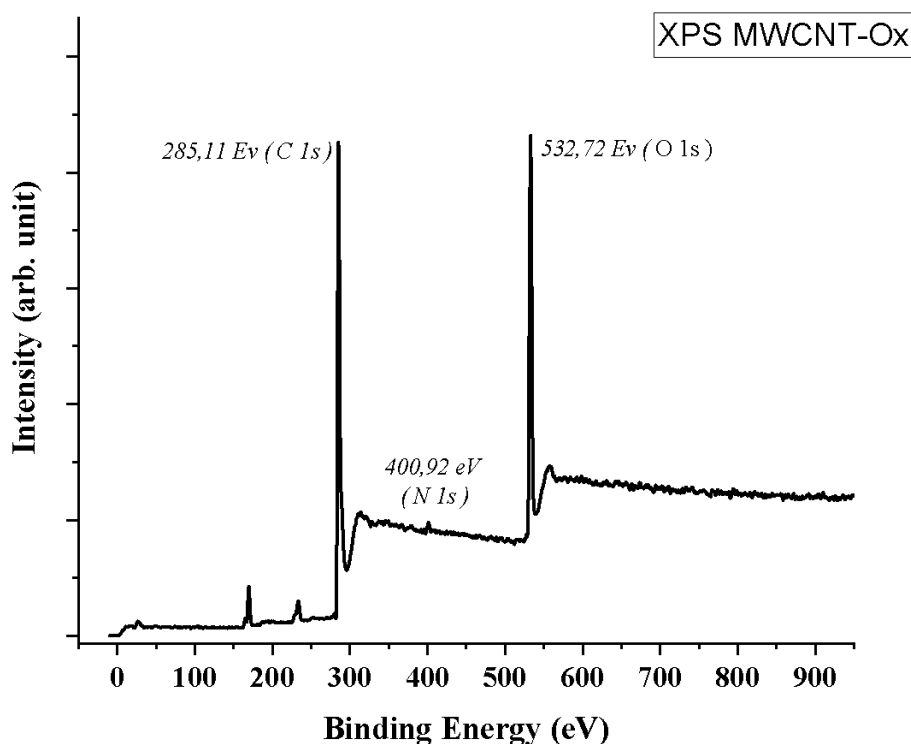
Fonte: Elaborado pelo autor (2025)

3.1.3 Espectroscopia Fotoeletrônica de Raios X (XPS)

3.1.3.1 MWCNT-Ox

A análise elementar superficial (XPS) foi necessária para análise do MWCNT oxidado (MWCNT-Ox), e para confirmar o sucesso da subsequente funcionalização com aminoácidos. A análise do MWCNT-Ox revelou picos proeminentes correspondentes aos elétrons C 1s e O 1s, localizados em 285,11 eV e 532,72 eV, respectivamente. A energia de ligação do pico principal de C 1s é característica de carbonos em hibridização sp^2 de estruturas grafíticas [69, 70]. A elevada intensidade do pico de O 1s, por sua vez, é uma evidência da incorporação de oxigênio na estrutura do nanotubo [71], confirmando a eficácia do processo de oxidação via método de Hummers e a criação de sítios reativos para as etapas posteriores [72], como confirmado na Figura 15.

Figura 15 - Survey da amostra MWCNT-Ox



Fonte: Elaborado pelo autor (2025)

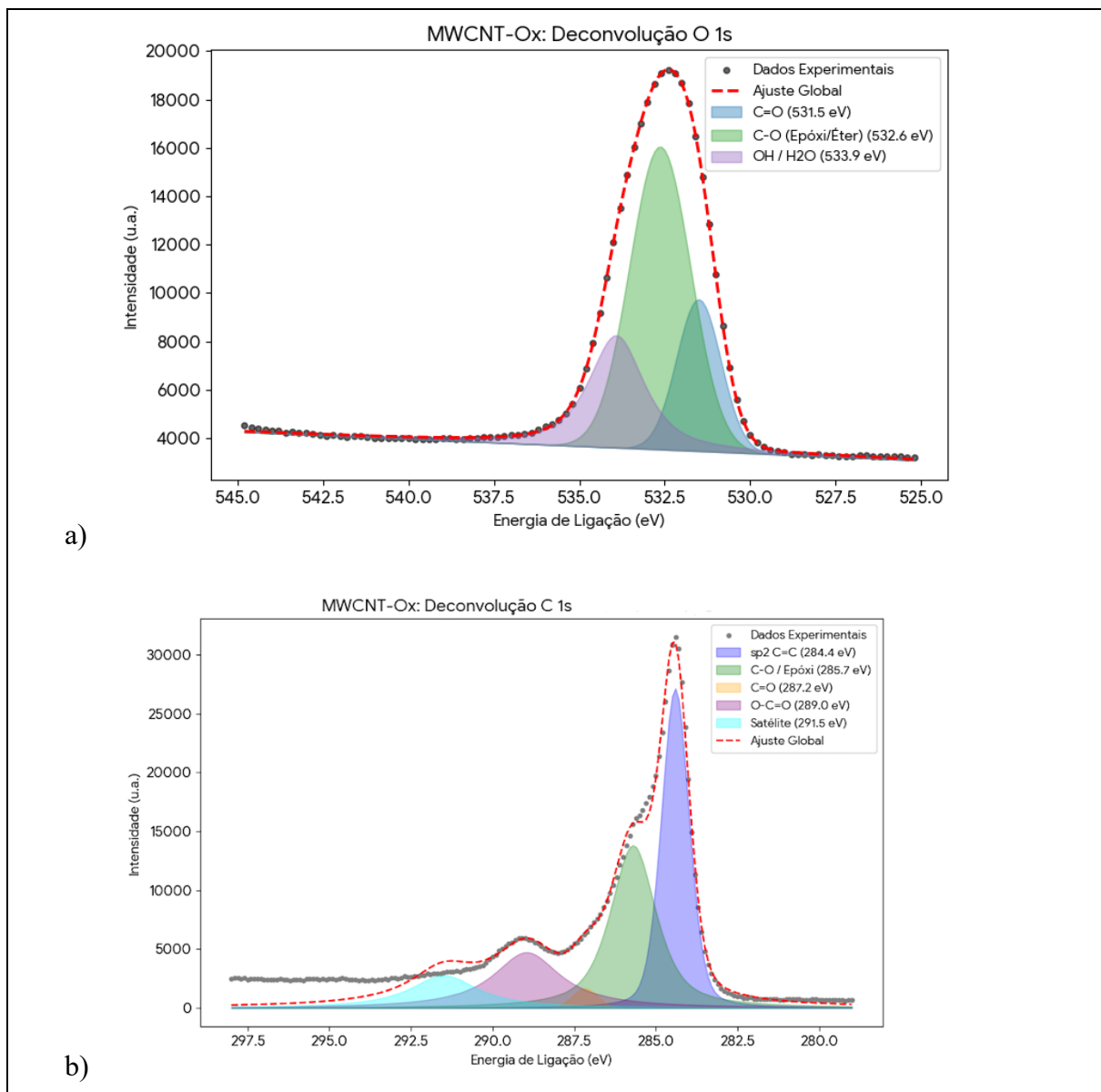
Para além da quantificação elementar, a caracterização química detalhada da superfície dos materiais exige a análise dos espectros de alta resolução nas regiões do Carbono (C 1s), Oxigênio (O 1s) e Nitrogênio (N 1s). A técnica de deconvolução matemática desses sinais permite discriminar os diferentes ambientes químicos em que um mesmo elemento se encontra,

baseando-se em sutis deslocamentos na energia de ligação (*Chemical Shifts*). Enquanto a região C 1s permite distinguir os carbonos da rede grafítica (sp^2) daqueles ligados a heteroátomos (como C–O, C=O ou C–N), a análise detalhada das regiões O 1s e N 1s é fundamental para identificar a natureza específica dos grupos oxigenados e nitrogenados, respectivamente, confirmando a eficácia das reações de funcionalização propostas.

Uma análise mais aprofundada do espectro C 1s de alta resolução permitiu a deconvolução do sinal em múltiplos componentes, revelando a natureza dos grupos funcionais oxigenados. Para a amostra MWCNT-Ox, a deconvolução do pico C 1s revela um componente principal em 284,5 eV (carbono sp^2) e, um pico intenso em 286,2 eV. De acordo com a literatura [49], este componente é atribuído à superposição de ligações C–O em grupos hidroxila (C–OH) e anéis epóxido (1,2-éter) [72]. A presença significativa destes grupos epóxido é determinante, pois eles atuam como sítios eletrofílicos tensão-ativos, propensos a sofrerem abertura de anel via ataque nucleofílico (aminação) nas etapas seguintes. Foram também identificadas contribuições de carbonilas (C=O) em 287,5 eV e ácidos carboxílicos (O–C=O) em 289,0 eV [73].

De forma complementar, a deconvolução do pico O 1s (Figura 16a) mostra contribuições de oxigênio duplamente ligado (C=O) em 531,5 eV e, majoritariamente, oxigênio de ligação simples (C–O/C–O–C) em 532,8 eV, além de grupos hidroxila/água adsorvida em 534,0 eV. A predominância do componente C–O no espectro de oxigênio corrobora a abundância de grupos epóxido e hidroxila na rede carbônica, confirmando a oxidação bem-sucedida e validando o material como um precursor adequado para a reação de aminação direta [74].

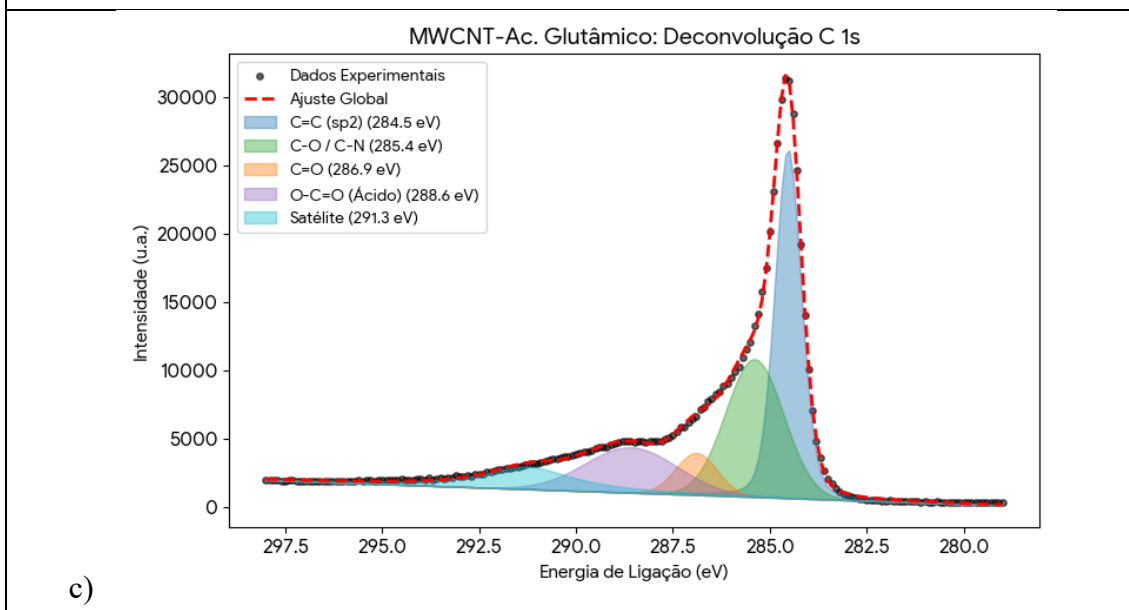
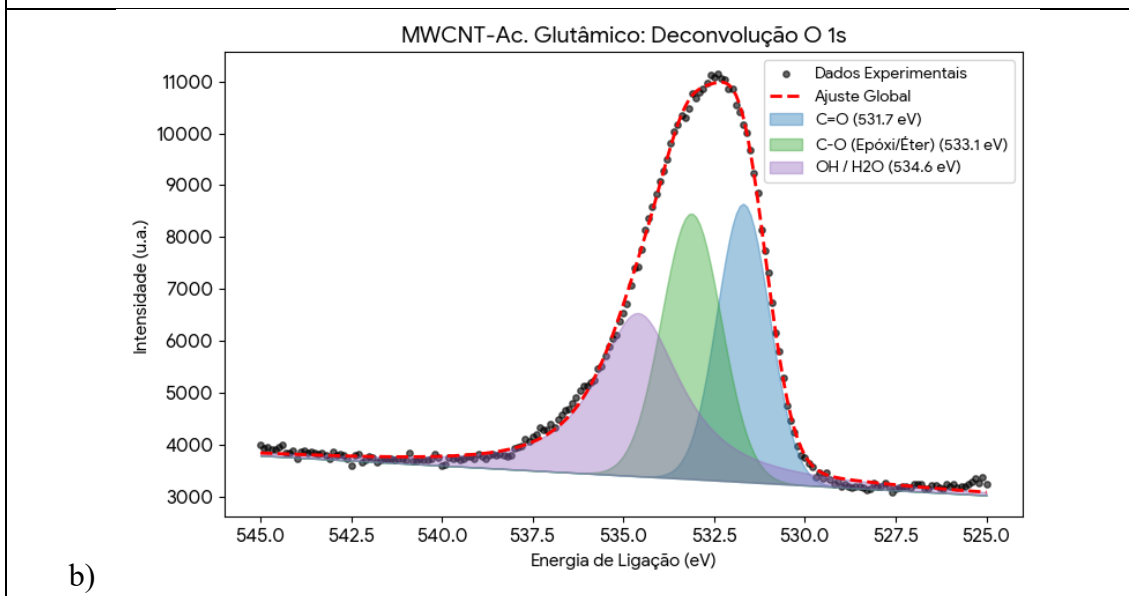
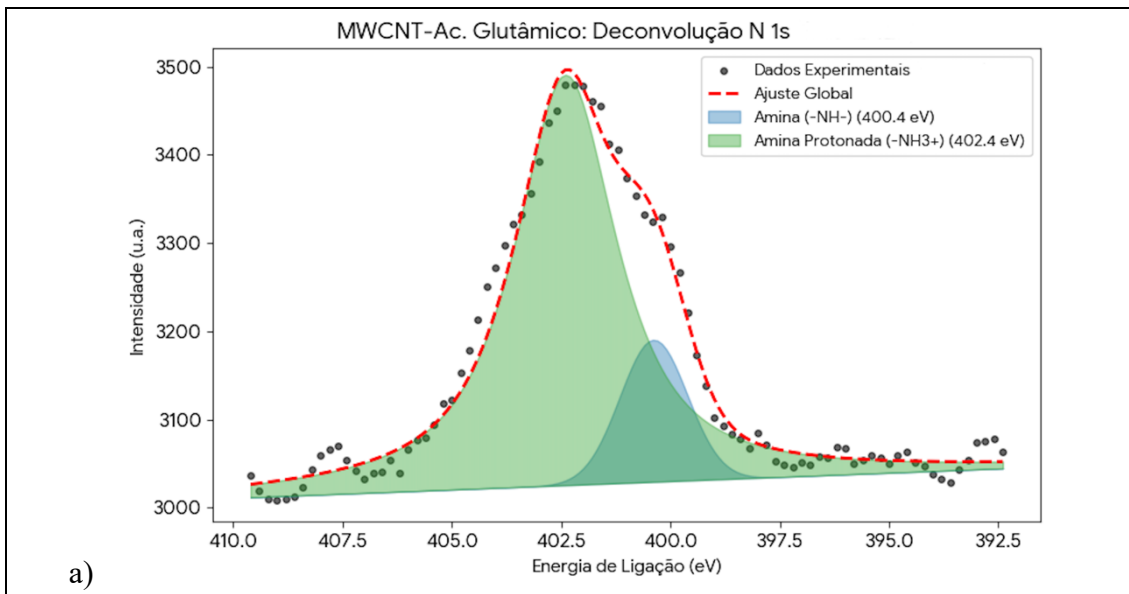
Figura 16 – Espectros de XPS de alta resolução e curvas de deconvolução para a amostra MWCNT-Ox. a) Região O 1s, discriminando componentes de carbonila (C=O), éteres/epóxidos (C-O) e hidroxilas (C-OH/H₂O). b) Região C 1s, evidenciando o carbono grafítico (sp^2), a predominância de grupos C-O/Epóxido e os grupos carbonila e carboxila.



Fonte: Elaborado pelo autor (2025)

3.1.3.2 MWCNT-Ox + Ácido Glutâmico

Figura 17 – Espectros de XPS de alta resolução da amostra MWCNT-Ox funcionalizada com Acido Glutâmico, apresentando as curvas de deconvolução para as regiões: (a) N 1s, (b) O 1s e (c) C 1s



Fonte: Elaborado pelo autor (2025)

A caracterização química da superfície do compósito MWCNT-Ox/Ácido Glutâmico foi aprofundada pela análise de XPS, confirmando a incorporação bem-sucedida da biomolécula. O espectro de alta resolução para a região do nitrogênio (N 1s) exibiu um sinal intenso centrado em altas energias, destacando-se como o valor de energia de ligação mais elevado entre todos os derivados sintetizados neste trabalho.

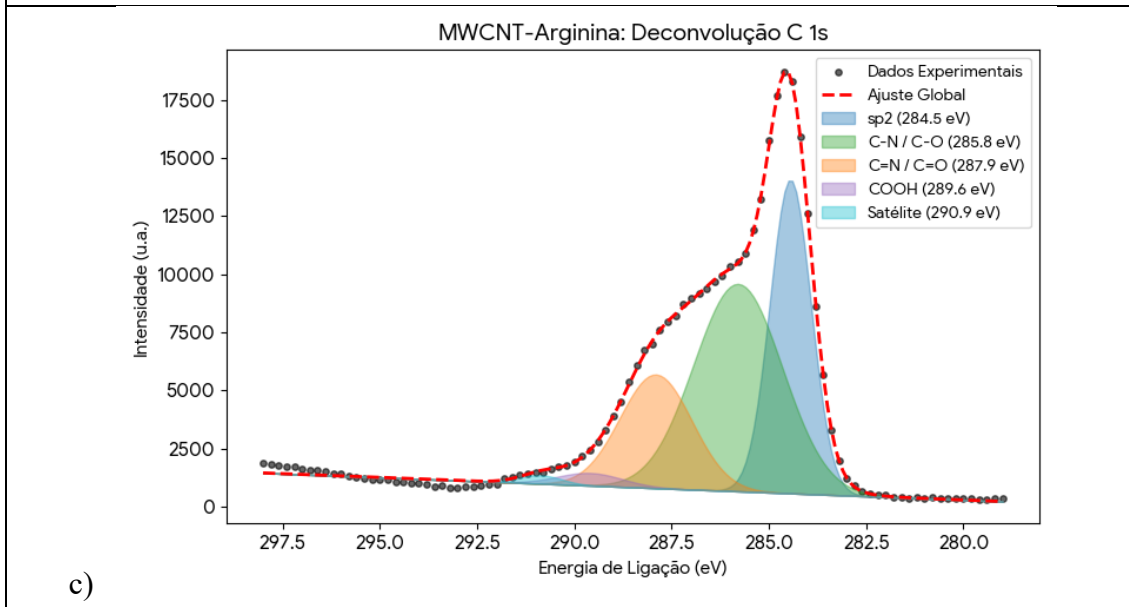
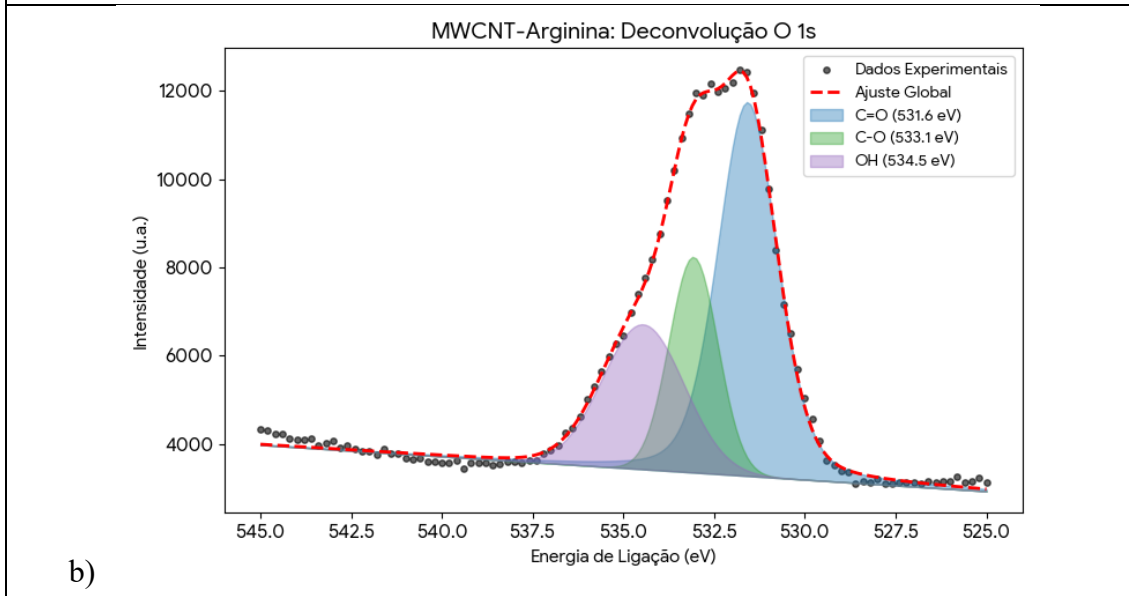
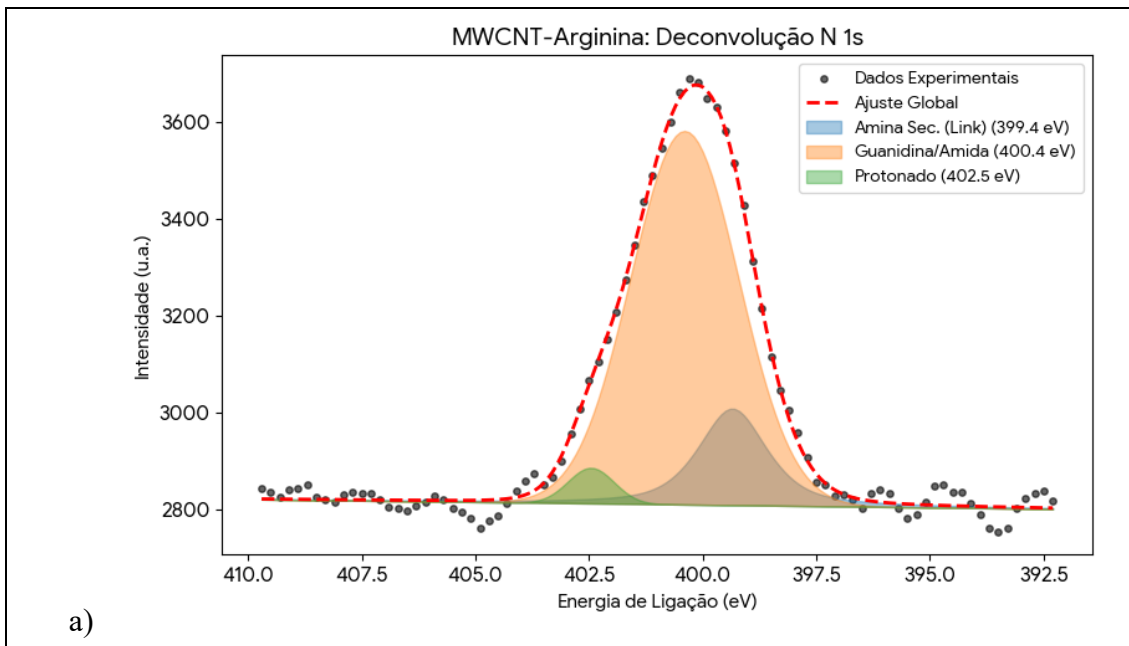
A deconvolução detalhada deste pico (Figura 17a) revela a coexistência de ambientes químicos distintos, fundamentais para compreender o modo de ancoragem. Identifica-se um componente em 400,0 eV, atribuído a grupos amina secundária ($-\text{NH}-$). A detecção desta espécie constitui a evidência química da funcionalização covalente via mecanismo de aminação, correspondendo ao nitrogênio que realizou o ataque nucleofílico aos anéis epóxido da superfície do nanotubo (abertura de anel). Contudo, a contribuição majoritária do espectro, centrada em 401,8 eV, é atribuída a grupos amina protonados ($-\text{NH}_3^+$) ou espécies de nitrogênio estabilizadas por fortes interações de hidrogênio do tipo Zwitteriônico [75].

O deslocamento do sinal principal para energias de ligação superiores é uma particularidade estrutural desta amostra e pode ser explicado pelo efeito indutivo retirador de elétrons exercido pelos dois grupos ácido carboxílico presentes na molécula de ácido glutâmico (um na cadeia principal e outro na lateral). A proximidade destes grupos altamente eletronegativos reduz a densidade eletrônica ao redor do átomo de nitrogênio, aumentando a energia necessária para a fotoemissão do elétron 1s, o que justifica o *shift* positivo observado em relação aos derivados de Lisina e Arginina [76].

Complementarmente, os espectros de C 1s (Figura 17c) e O 1s (Figura 17b) corroboram a modificação superficial específica deste aminoácido. A deconvolução do C 1s revelou um incremento notável na intensidade relativa do componente em 289,0 eV ($\text{O}-\text{C}=\text{O}$). Este aumento é consistente com a estrutura do ácido glutâmico, que introduz grupos carboxílicos "livres" na superfície após a ancoragem. Simultaneamente, a manutenção do componente em 286,0 eV reflete a presença das ligações C-N formadas e das hidroxilas geradas pela abertura dos epóxidos, confirmando a eficácia da rota de funcionalização proposta.

3.1.3.3 MWCNT-Ox + Arginina

Figura 18 – Espectros de XPS de alta resolução da amostra MWCNT-Ox funcionalizada com Arginina, apresentando as curvas de deconvolução para as regiões: (a) N 1s, (b) O 1s e (c) C 1s



Fonte: Elaborado pelo autor (2025)

A análise espectroscópica da amostra MWCNT-Ox/Arginina fornece a evidência definitiva da funcionalização, destacando-se pela riqueza de informações químicas contidas na região do nitrogênio. A alteração mais contundente em relação ao precursor oxidado foi o surgimento de um pico intenso e largo de N 1s, confirmando inequivocamente a introdução de múltiplas espécies nitrogenadas na superfície.

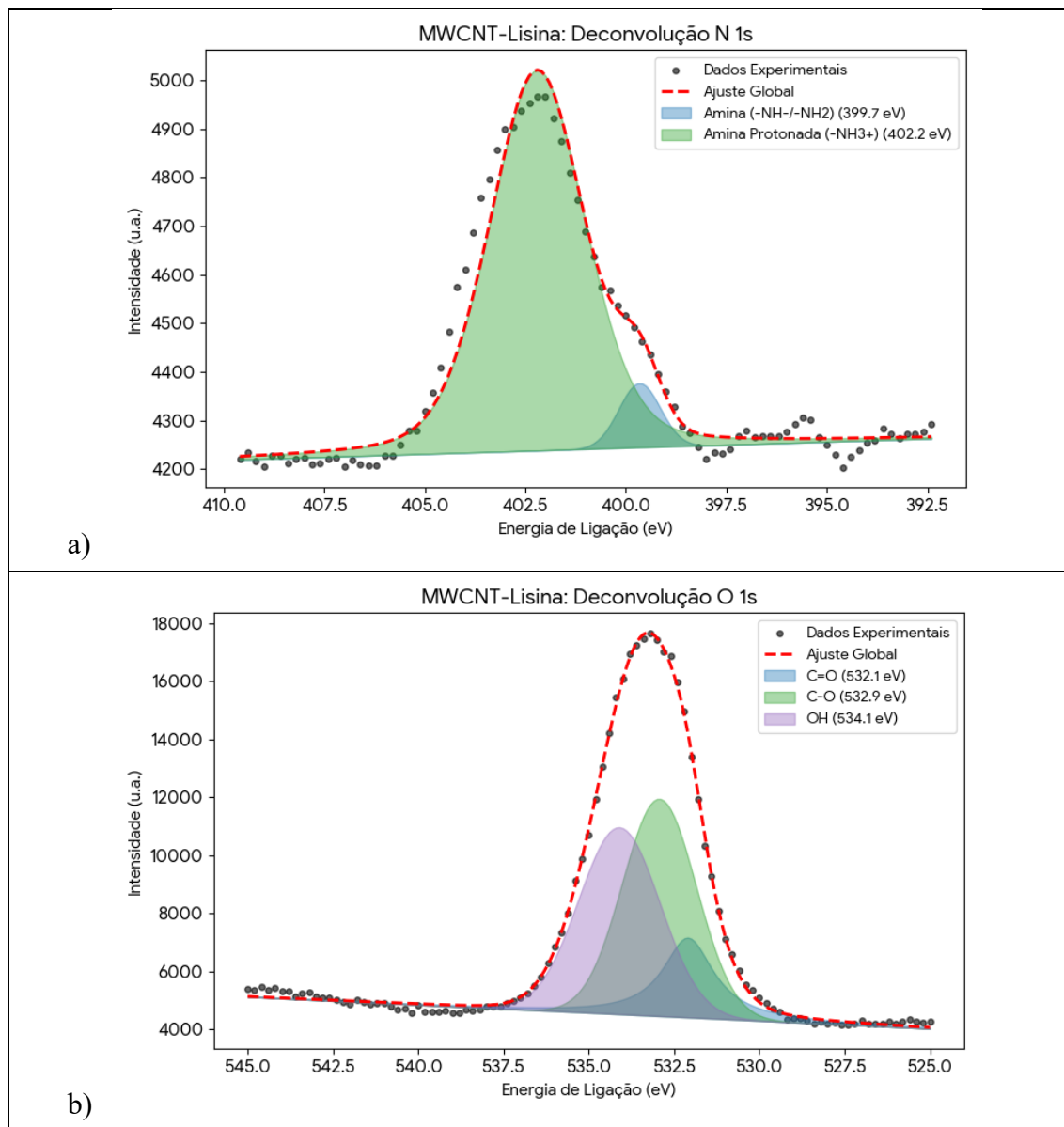
A deconvolução deste sinal (Figura 18a) revela uma química de superfície complexa, refletindo a estrutura molecular singular da Arginina, que possui quatro átomos de nitrogênio em ambientes distintos (grupo -amino e grupo lateral guanidínio). A análise detalhada permitiu discriminar três contribuições principais, fundamentais para elucidar o modo de ligação. O componente de menor energia, centrado em 399,8 eV, é atribuído à formação de amins secundárias (-NH-) resultantes do ataque nucleofílico do grupo -amino aos anéis epóxido da superfície do nanotubo [76]. A presença deste pico é o indicador crucial do sucesso da reação de *grafting* via mecanismo de aminação.

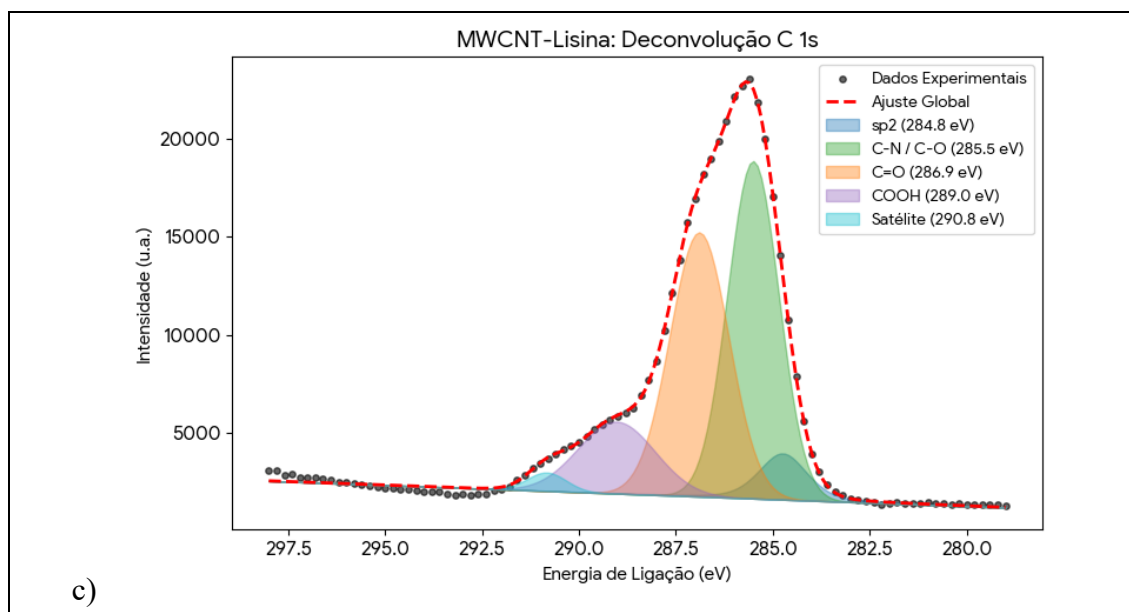
Os componentes de maior energia, centrados em 401,0 eV e 402,2 eV, são a "impressão digital" do grupo guanidínio lateral. O pico em 401,0 eV corresponde aos nitrogênios imino (-C=NH) e amino (-NH₂) não protonados da cadeia lateral, enquanto o componente em 402,2 eV é característico de espécies protonadas ou estabilizadas por fortes ligações de hidrogênio. A predominância destes sinais confirma que a integridade estrutural do aminoácido foi preservada após a ancoragem.

No que tange aos outros elementos, o espectro de C 1s (Figura 18c) apresentou uma alteração diagnóstica: a intensificação do componente em 288,0 eV. Diferentemente do material de partida, onde essa região era dominada apenas por carbonilas, na amostra funcionalizada este pico recebe uma contribuição majoritária do átomo de carbono central do grupo guanidínio (N-C=N), que possui estado de oxidação similar. Simultaneamente, o espectro de O 1s (Figura 18b) exibiu um deslocamento do pico principal para 534,0 eV, atribuído à profunda reconfiguração do ambiente eletrônico dos átomos de oxigênio remanescentes (hidroxilas e éteres), agora influenciados pelas interações dipolares e ligações de hidrogênio com os grupos guanidínio vizinhos [77].

3.1.3.4 MWCNT-Ox + Lisina

Figura 19 – Espectros de XPS de alta resolução da amostra MWCNT-Ox funcionalizada com Lisina, apresentando as curvas de deconvolução para as regiões: (a) N 1s, (b) O 1s e (c) C 1s





Fonte: Elaborado pelo autor (2025)

A funcionalização do nanomaterial com Lisina (MWCNT-Ox/Lisina) foi corroborada pela análise de XPS, que revelou modificações profundas na composição química superficial. O marcador definitivo deste sucesso é o surgimento de um sinal proeminente de N 1s, confirmando a fixação de nitrogênio orgânico na estrutura.

A deconvolução deste pico (Figura 19a) fornece um *insight* detalhado sobre a conformação da molécula na superfície. O espectro é dominado por uma contribuição massiva de espécies de amina protonada ($-\text{NH}_3^+$), centrada em altas energias (401,6 eV). Este perfil é um reflexo direto da topologia molecular da Lisina: além do grupo -amino (que participa da reação), ela possui uma cadeia lateral terminada em um grupo -amino primário. Devido à sua elevada basicidade e exposição ao meio aquoso, este grupo terminal tende a se encontrar majoritariamente protonado, justificando a intensidade dominante desta componente espectral e conferindo carga positiva à superfície do compósito [78].

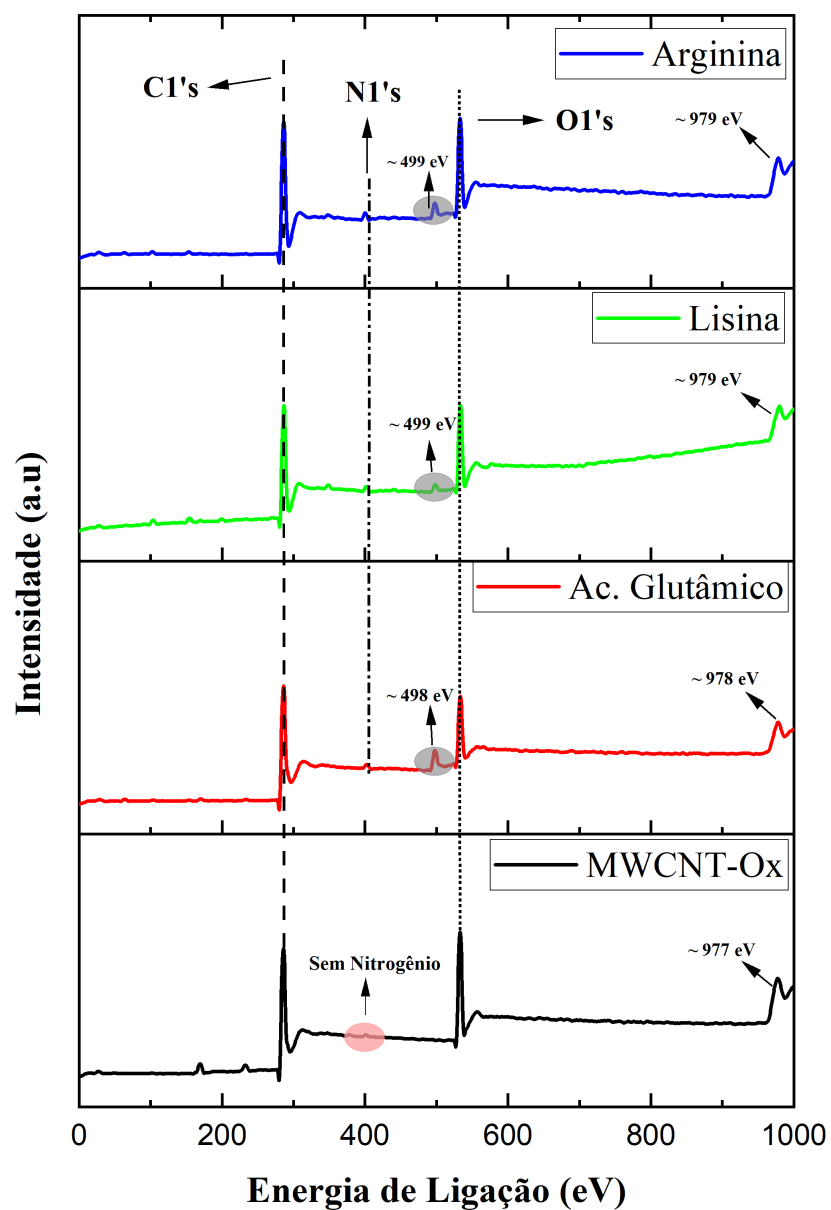
Simultaneamente, identifica-se a contribuição do componente de menor energia, centrado em 400,0 eV. A detecção desta espécie é fundamental, pois corresponde aos grupos amina ($-\text{NH}-/-\text{NH}_2$) em ambiente químico neutro. Quimicamente, este sinal engloba as aminas secundárias formadas pela reação de abertura de anel dos epóxidos superficiais (ligação covalente C-N-C), bem como eventuais grupos -amino livres que não sofreram protonação. A presença deste pico, em detrimento de uma banda de amida, ratifica o mecanismo de *grafting* via ataque nucleofílico aos sítios epóxido (aminação) [79].

O impacto da funcionalização estende-se ao espectro de C 1s (Figura 19c), onde se observou uma mudança drástica no perfil da linha. A deconvolução revela um aumento expressivo e alargamento da componente em 286,0 eV. Diferentemente do MWCNT puro, onde esta região correspondia majoritariamente a epóxidos e hidroxilas, na amostra funcionalizada ela passa a incluir as novas ligações carbono-nitrogênio (C–N) da Lisina ancorada. Isso confirma que a rede de carbono grafítico está agora densamente recoberta por uma camada orgânica rica em heteroátomos, consistente com a estrutura da diamina imobilizada.

3.1.3.5 Análise comparativa das amostras

Portanto, a análise comparativa dos espectros de XPS fornece indícios robustos tanto do sucesso da funcionalização quanto da especificidade química obtida em cada rota de síntese. A principal evidência macroscópica da modificação reside na alteração do perfil composicional da superfície, conforme ilustrado na Figura 20. Enquanto o precursor (MWCNT-Ox) apresenta um sinal de nitrogênio negligenciável, todos os materiais funcionalizados exibem picos intensos na região de N 1s (~400 eV), sugerindo a incorporação efetiva de espécies nitrogenadas.

Figura 20 - Espectros de varredura (*survey*) comparativos entre o material de partida (MWCNT-Ox) e os compósitos funcionalizados com Arginina, Ácido Glutâmico e Lisina. O gráfico evidencia os picos principais de fotoelétrons C 1s (~285 eV), N 1s (~400 eV) e O 1s (~532 eV). Adicionalmente, são destacados os sinais secundários atribuídos às transições Auger: O KLL (~979 eV), presente em todas as amostras devido à natureza oxidada dos nanotubos, e Na KLL (~478–499 eV), observado exclusivamente nas amostras funcionalizadas.



Fonte: Elaborado pelo autor. (2025)

A análise detalhada destes espectros de varredura permitiu identificar, além dos constituintes principais, a presença de sinais residuais inerentes ao processo de síntese. Em todas as amostras, observou-se uma banda em torno de 979 eV, atribuída à transição Auger O KLL, espectroscopicamente esperada devido à abundante presença de sítios oxigenados na estrutura dos nanotubos. Adicionalmente, e de forma exclusiva nas amostras funcionalizadas, foram detectados sinais em aproximadamente 1071 eV e na região entre 478–499 eV. Com base

nas tabelas de referência padrão de espectroscopia de fotoelétrons [80], estes picos são identificados, respectivamente, como o fotoelétron Na 1s e a transição Auger Na KLL. A presença destes sinais confirma a retenção de traços de íons sódio na malha de nanotubos, remanescentes da etapa de neutralização com NaOH utilizada para o ajuste de pH durante a aminação.

Do ponto de vista mecanístico, as deconvoluções dos espectros de alta resolução refinam a compreensão da ancoragem. A presença consistente de componentes de amina secundária e a preservação de picos associados a ligações C-O/C-N em torno de 286 eV corroboram a hipótese de que a imobilização dos aminoácidos ocorreu, predominantemente, via reação de aminação, abertura nucleofílica dos anéis epóxido identificados no material de partida, resultando em ligações covalentes estáveis [80].

Mais do que apenas indicar a presença, a espectroscopia demonstrou sensibilidade para distinguir as 'impressões digitais' moleculares de cada aminoácido ancorado. Conforme sumarizado na Tabela 4, os deslocamentos químicos observados são consistentes com a natureza distinta dos grupos laterais:

- A Lisina, dominada por grupos amina livres na cadeia lateral, exibe a maior proporção de espécies protonadas e um pico N 1s deslocado para altas energias;
- A Arginina apresenta um espectro complexo com múltiplos ambientes químicos, refletindo a preservação do grupo guanidínio;
- O Ácido Glutâmico, influenciado pela eletronegatividade dos grupos carboxílicos vizinhos (efeito indutivo), apresenta o nitrogênio com a maior energia de ligação observada.

Esses resultados, em conjunto, sugerem que a estratégia de síntese foi eficaz em criar uma família de sensores baseados em nanotubos de carbono com superfícies quimicamente distintas e bem caracterizadas, um pré-requisito fundamental para a seletividade em aplicações de nariz eletrônico [81].

Tabela 5 - Atribuição dos picos totais sem deconvolução de C1s, N1s e O1s e suas energias no espectro de XPS do MWCNT-Aminoácidos.

Amostra	C 1s (eV)	O 1s (eV)	N 1s (eV)	Picos Secundários / Residuais
MWCNT-Ox	285,11	532,72	---	Auger O KLL (~979 eV)
MWCNT-Ox & Arginina	285,0	534,0	400,0	Auger O KLL; Na 1s (~1071 eV); Auger Na KLL (~499 eV)

Amostra	C 1s (eV)	O 1s (eV)	N 1s (eV)	Picos Secundários / Residuais
MWCNT-Ox & Lisina	286,0	533,5	401,6	Auger O KLL; Na 1s (~1071 eV); Auger Na KLL (~499 eV)
MWCNT-Ox & Ac. Glutâmico	285,5	532,0	402,0	Auger O KLL; Na 1s (~1071 eV); Auger Na KLL (~478 eV)

Fonte: Elaborado pelo autor. (2025)

3.1.4 Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

A análise de FTIR foi empregada para verificação do sucesso das etapas de oxidação e posterior funcionalização covalente dos MWCNT com os aminoácidos selecionados. As amostras foram analisadas na forma de pastilhas de Brometo de Potássio (KBr), preparadas pela maceração de cada material em pó com KBr em um almofariz de ágata, seguida de prensagem. A análise consistiu na comparação do espectro obtido para o material de partida, o MWCNT oxidado (MWCNT-Ox), com os espectros dos quatro materiais funcionalizados com os aminoácidos: Ácido Glutâmico, Arginina e Lisina.

3.1.4.1 MWCNT-Ox

O espectro de referência (MWCNT-Ox), apresentado na Figura 20, revela as modificações químicas fundamentais que comprovam o sucesso do tratamento oxidativo [82]. Diferentemente do perfil inerte observado para o MWCNT puro, a amostra oxidada exibe um conjunto de bandas vibracionais intensas que denotam a funcionalização da rede carbônica [83].

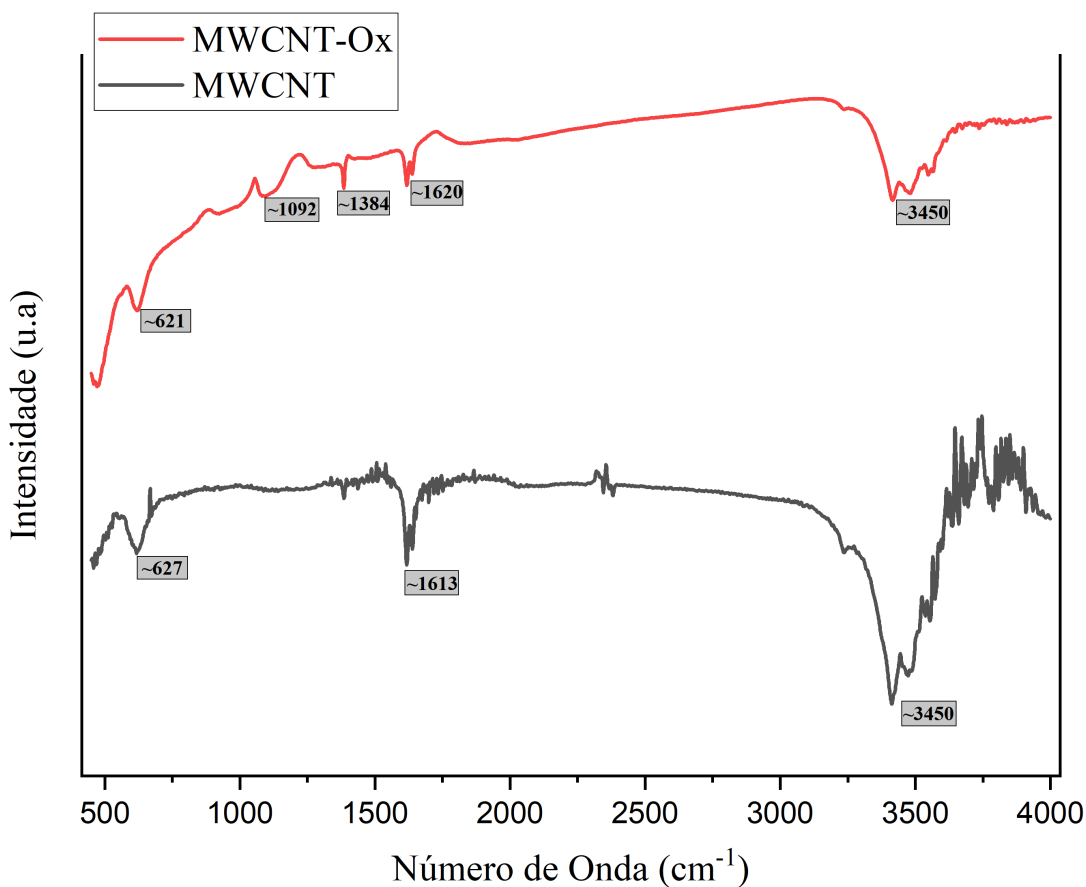
Destaca-se o pico em 1611 cm^{-1} , atribuído ao estiramento das ligações C=C do esqueleto grafítico. A ativação deste modo vibracional no infravermelho (que seria proibido por regras de seleção no grafite perfeito) decorre da quebra de simetria (sp^2) provocada pela introdução de defeitos e grupos oxigenados na estrutura tubular, fenômeno amplamente descrito na caracterização de nanocarbonos [84]. A presença de grupos ácidos carboxílicos (-COOH), predominantemente localizados nas extremidades abertas e defeitos de borda, é evidenciada pelo ombro de absorção característico em 1720 cm^{-1} (estiramento da carbonila, C=O)

Contudo, para a proposta de funcionalização deste trabalho, que privilegia a rota de aminação nucleofílica, o dado espectroscópico mais relevante reside na região de "impressão digital". Observa-se uma banda de absorção distinta em 1096 cm^{-1} . De acordo com a química

de superfície de óxidos de grafeno e nanotubos, esta banda é atribuída ao estiramento assimétrico de anéis oxirano (C-O-C), confirmando a formação de sítios epóxido tensionados nas paredes laterais dos nanotubos [85].

Adicionalmente, é crucial notar que, na região adjacente de 1384 cm^{-1} , o espectro do MWCNT-Ox apresenta uma "janela de transparência" (ausência de picos significativos de absorção). Este detalhe servirá como um contraste fundamental na etapa seguinte, pois a ausência de sinal nesta região no precursor diferencia-se da forte absorção de carboxilatos esperada nos materiais funcionalizados [86]. A coexistência dessas espécies oxigenadas (epóxidos reativos e a banda larga de hidroxilas em $\sim 3400\text{ cm}^{-1}$) fornece os sítios eletrofílicos necessários para a subsequente reação com as aminas [87,89].

Figura 21 - Espectros de FTIR comparativos entre os nanotubos de carbono de paredes múltiplas puros (MWCNT, linha preta) e oxidados (MWCNT-Ox, linha vermelha). As setas indicam as bandas vibracionais em 1380 cm^{-1} e 1611 cm^{-1} , enquanto a região destacada (círculo) evidencia o estiramento O-H, confirmando a introdução de grupos oxigenados na estrutura.

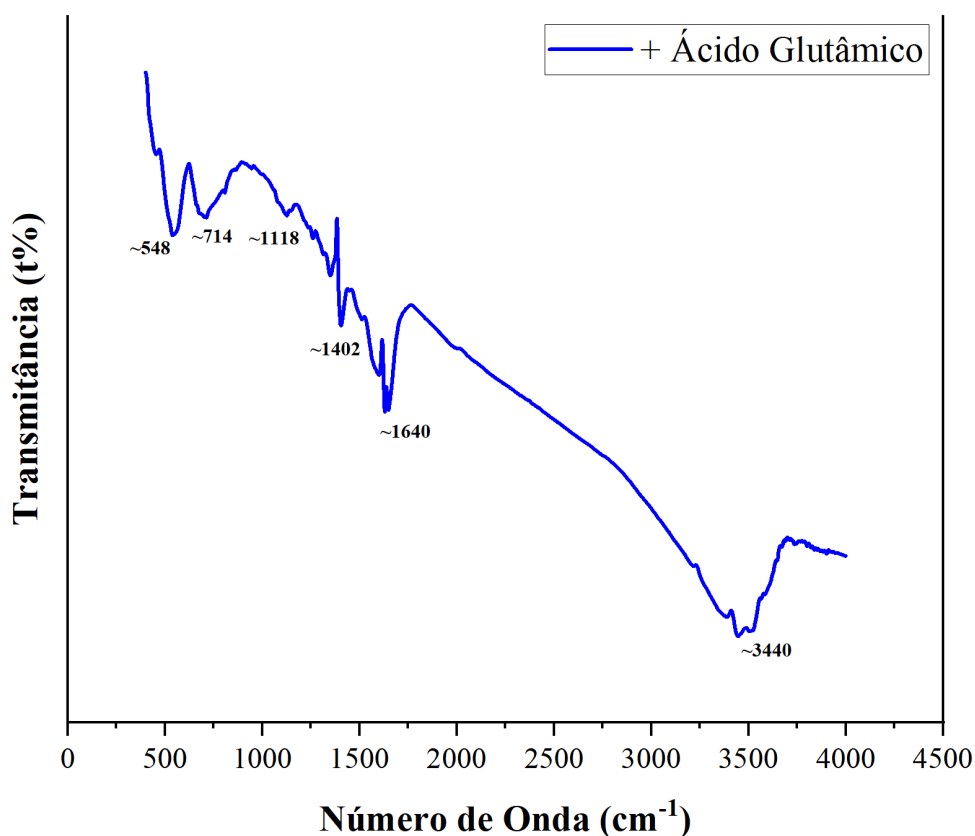


Fonte: Elaborado pelo autor (2025)

3.1.4.2 MWCNT-Ox Funcionalizado com Aminoácidos.

A especificidade da funcionalização com Ácido Glutâmico (MWCNT-Glu) é evidenciada por uma "assinatura espectral" de alta complexidade, resultante da sua estrutura dicarboxílica. O marcador principal da reação é o desaparecimento da banda de epóxido original (1096 cm^{-1}) e a emergência de um sinal intenso em 1118 cm^{-1} . Este deslocamento espectral para regiões de maior energia (*blue shift*) é atribuído à formação da ligação covalente C-N gerada pela abertura do anel oxirano pela amina do glutamato [85]. Adicionalmente, observa-se o surgimento de bandas proeminentes em 1402 cm^{-1} e 1640 cm^{-1} . Como o precursor oxidado apresentava transparência espectral nestas regiões, tais sinais são inequivocamente atribuídos aos estiramentos simétrico e assimétrico dos grupos carboxilato (COO^-) [86]. A intensidade destas bandas confirma que os dois terminais ácidos do glutâmico permaneceram quimicamente livres (não participando da ancoragem), preservando a funcionalidade hidrofílica do nanomaterial para aplicações interfaciais.

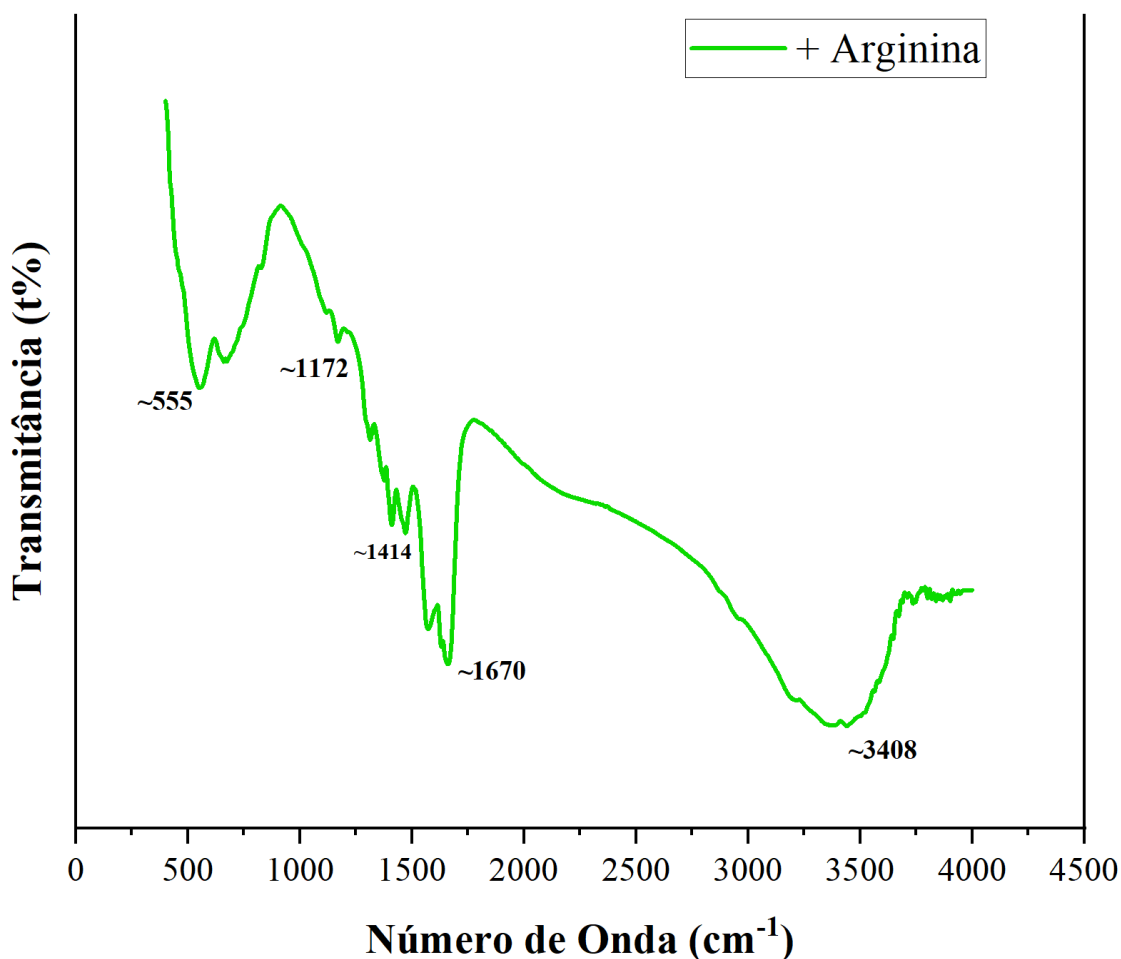
Figura 22 - Espectro completo de FTIR do MWCNT-Ox funcionalizado com Ácido Glutâmico.



Fonte: Elaborado pelo autor (2025)

No espectro do compósito com Arginina (MWCNT-Arg), a ancoragem é corroborada pela presença de uma densa "floresta" de picos na região de *fingerprint* (1200–1500 cm^{-1}), refletindo os múltiplos modos vibracionais de sua cadeia lateral ramificada. A ligação covalente à superfície do nanotubo é confirmada pelo pico em 1172 cm^{-1} (estiramento C – N da aminação). Um diferencial crítico desta amostra é a banda preservada em 1670 cm^{-1} . Embora próxima à região de amidas, neste sistema ela é atribuída ao estiramento C=N do grupo guanidínio. A manutenção deste sinal comprova que a funcionalidade básica da arginina não foi degradada durante a síntese e que a reação ocorreu seletivamente pela amina alfa, deixando o grupo guanidina exposto e disponível para interações eletrostáticas [72].

Figura 23 - Espectro completo de FTIR do MWCNT funcionalizado com Arginina

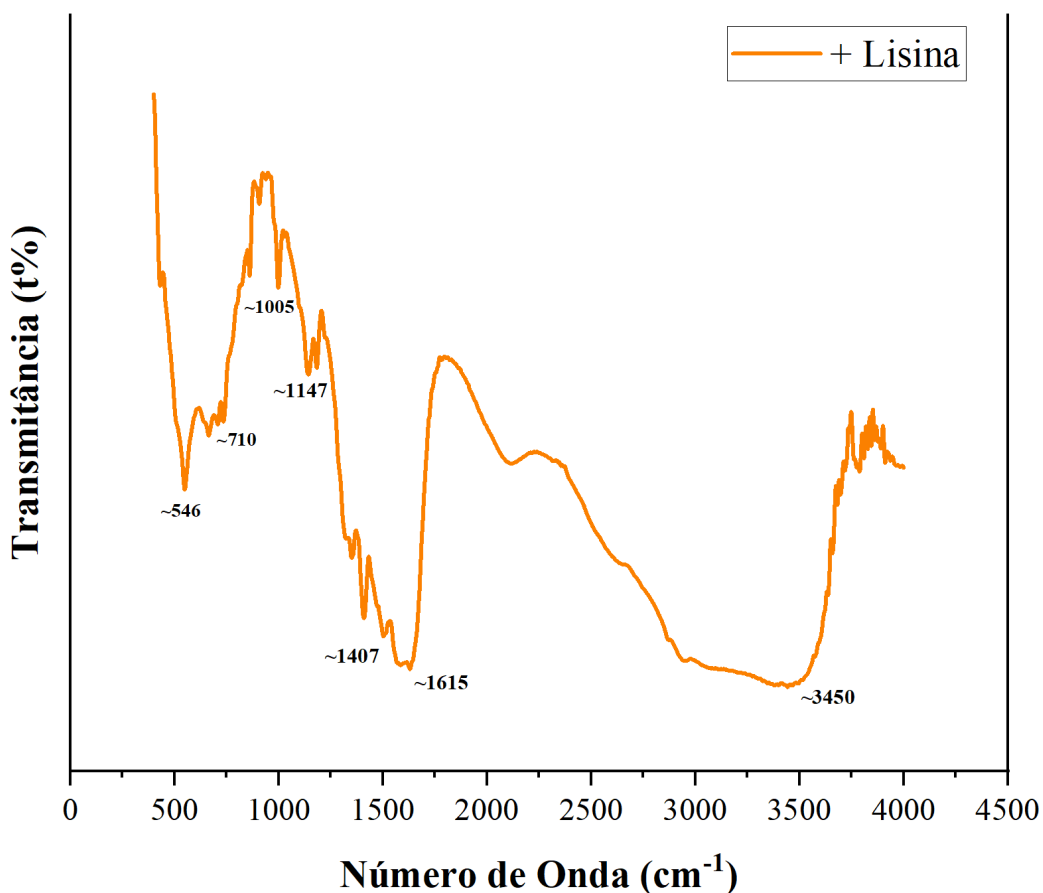


Fonte: Elaborado pelo autor (2025)

Para a amostra funcionalizada com Lisina, os dados espectroscópicos revelam um padrão de funcionalização distinto, possivelmente influenciado por fatores estéricos. A banda

diagnóstica da ligação C-N surge em 1147 cm^{-1} , validando o mecanismo de abertura de epóxido. Contudo, nota-se uma intensidade relativa menor das bandas de absorção quando comparada ao glutamato e à arginina. Este comportamento corrobora a hipótese de que a longa cadeia alifática da lisina exerce um efeito de impedimento estérico, limitando a densidade de empacotamento molecular sobre os *platelets* de grafeno do nanotubo [90]. Adicionalmente, a presença de um pico discreto em 1005 cm^{-1} sugere a vibração de amins primárias livres, indicando que, devido à presença de dois grupos amino na molécula de lisina, um atuou na ancoragem enquanto o outro permaneceu livre na estrutura.

Figura 24 - Espectro completo de FTIR do MWCNT-Ox funcionalizado com Lisina

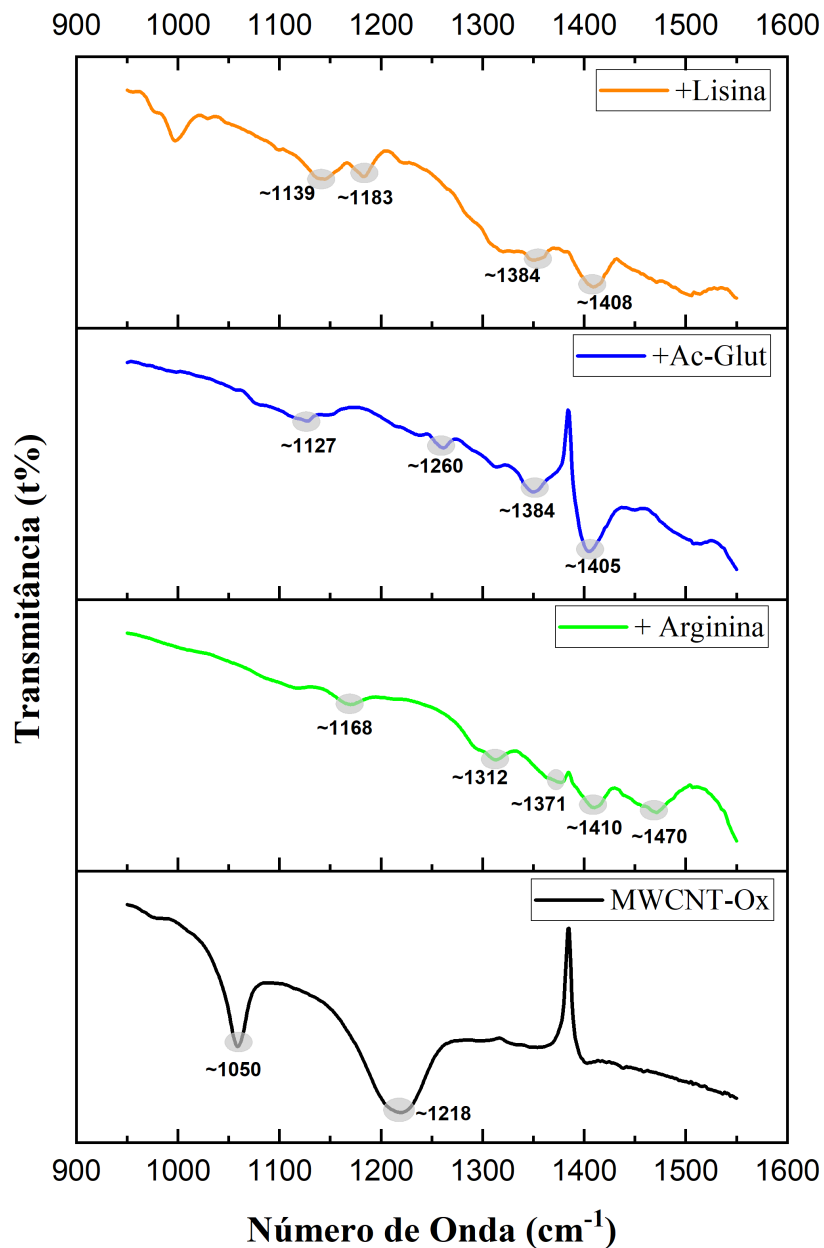


Fonte: Elaborado pelo autor (2025)

A análise comparativa dos espectros permite estabelecer um mecanismo unificado de funcionalização para os três aminoácidos, refutando a hipótese de amidação clássica em favor da aminação nucleofílica. A evidência central reside no deslocamento sistemático da banda de epóxido (originalmente em 1096 cm^{-1} no MWCNT-Ox) para novos valores de frequência entre 1118 e 1172 cm^{-1} .

Este fenômeno é detalhado na Figura 24 (Zoom espectral), que demonstra o consumo dos anéis oxirano tensionados e a formação de ligações C-N mais estáveis e energéticas, conforme previsto pela termodinâmica de abertura de anéis de três membros em superfícies de nanocarbonos oxidados [85, 91]

Figura 25 - Detalhe da região espectral entre 1000 e 1500 cm^{-1} . As curvas evidenciam o desaparecimento do vale do epóxido (1096 cm^{-1} , linha vermelha) e o surgimento das bandas de ligação C-N (1118-1172 cm^{-1}) e carboxilatos livres (~1400 cm^{-1}) nas amostras funcionalizada



Fonte: Elaborado pelo autor (2025)

Por fim, a Tabela 5 consolida a atribuição dos principais modos vibracionais. A prova definitiva da seletividade da reação encontra-se na região de 1380–1420 cm^{-1} . Enquanto o precursor MWCNT-Ox apresentava transparência nesta faixa, todas as amostras funcionalizadas exibiram o surgimento de bandas intensas de estiramento simétrico de carboxilato (COO^-). O aparecimento destes grupos funcionais livres confirma que a ancoragem ocorreu exclusivamente através dos grupos amina, preservando os terminais ácidos dos aminoácidos [88,91].

Tabela 6 – Atribuição dos picos de FTIR das diferentes amostras de MWCNT-Ox após reação de aminação.

Grupo Funcional / Vibração	MWCNT-Ox	+ Ac. Glutâmico	+ Arginina	+ Lisina
Epóxido (C-O-C)	1096 cm^{-1}	---	---	---
Ligação C-N (Aminação)	---	1118 cm^{-1}	1172 cm^{-1}	1147 cm^{-1}
Carboxilato COO^- (Simétrico)	<i>Ausente (1384)</i>	1402 cm^{-1}	1414 cm^{-1}	1407 cm^{-1}
Carboxilato COO^- (Assimétrico)	---	1640 cm^{-1}	---	---
Guanidina (C=N)	---	---	1670 cm^{-1}	---
Amina 1ª Livre (C-N)	---	---	---	1005 cm^{-1}
Esqueleto C=C / Deform. N-H	1611 cm^{-1}	1550-1640 cm^{-1}	1600-1650 cm^{-1}	1615 cm^{-1}
Hidroxila (O-H)	~3400 cm^{-1}	Preservado	Preservado	Preservado

Fonte: Elaborada pelo autor. (2025)

A análise comparativa dos espectros não apenas corrobora o êxito da estratégia de funcionalização via abertura de anel, mas também revela que a identidade química de cada aminoácido confere uma 'assinatura espectral' única à superfície do nanomaterial [36]. As variações acentuadas na intensidade das bandas associadas à nova ligação C-N e aos carboxilatos livres sugerem que a arquitetura molecular de cada aminoácido — seja pelo volume estérico da Lisina ou pela ramificação da Arginina — dita sua organização espacial e a densidade de empacotamento sobre os nanotubos. Tais resultados validam a alta sensibilidade da técnica de FTIR em discriminar as interações específicas ocorridas na interface carbono-

biomolécula [43], confirmando a seletividade da reação de aminação e indo além da simples detecção de grupos funcionais isolados [36, 92].

3.1.5 Espectroscopia RAMAN

A espectroscopia Raman é uma técnica fundamental e de alta sensibilidade para a caracterização estrutural de nanomateriais de carbono, como os MWCNTs. A análise dos espectros Raman permite avaliar a integridade da estrutura gráfica e quantificar o grau de desordem ou de defeitos estruturais. Para os nanotubos de carbono, duas bandas são de principal interesse: a banda D, localizada em aproximadamente 1380 cm^{-1} , que é ativada por defeitos e representa a desordem na estrutura do carbono (como carbonos sp^3); e a banda G, em torno de 1580 cm^{-1} , que corresponde à vibração tangencial dos átomos de carbono sp^2 na parede gráfica do nanotubo.

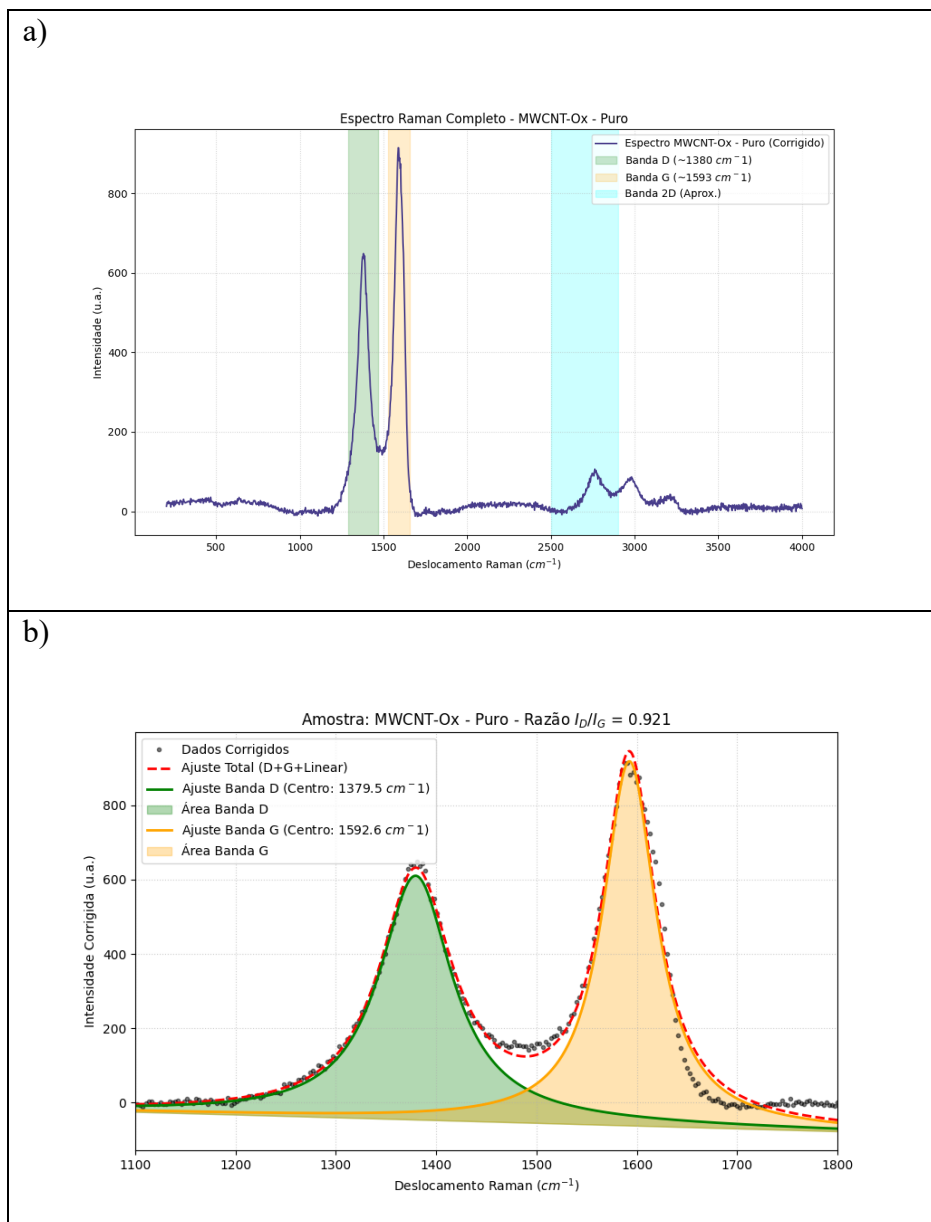
A razão entre as intensidades dessas duas bandas, é dada por:

$$\frac{I_D}{I_G} \quad (\text{Equação 10})$$

Esse parâmetro crítico serve como um indicador quantitativo do nível de defeitos. Um aumento na razão I_D/I_G está diretamente correlacionado a um aumento na desordem estrutural, sendo, neste trabalho, uma forte evidência do sucesso da funcionalização covalente, que intencionalmente introduz novos defeitos na superfície dos nanotubos [93, 94].

3.1.5.1 MWCNT-Ox

Figura 26 – a) *Espectroscopia Raman (MWCNT-Ox)* ; b) *Razão MWCNT-Ox I_D/I_G* .



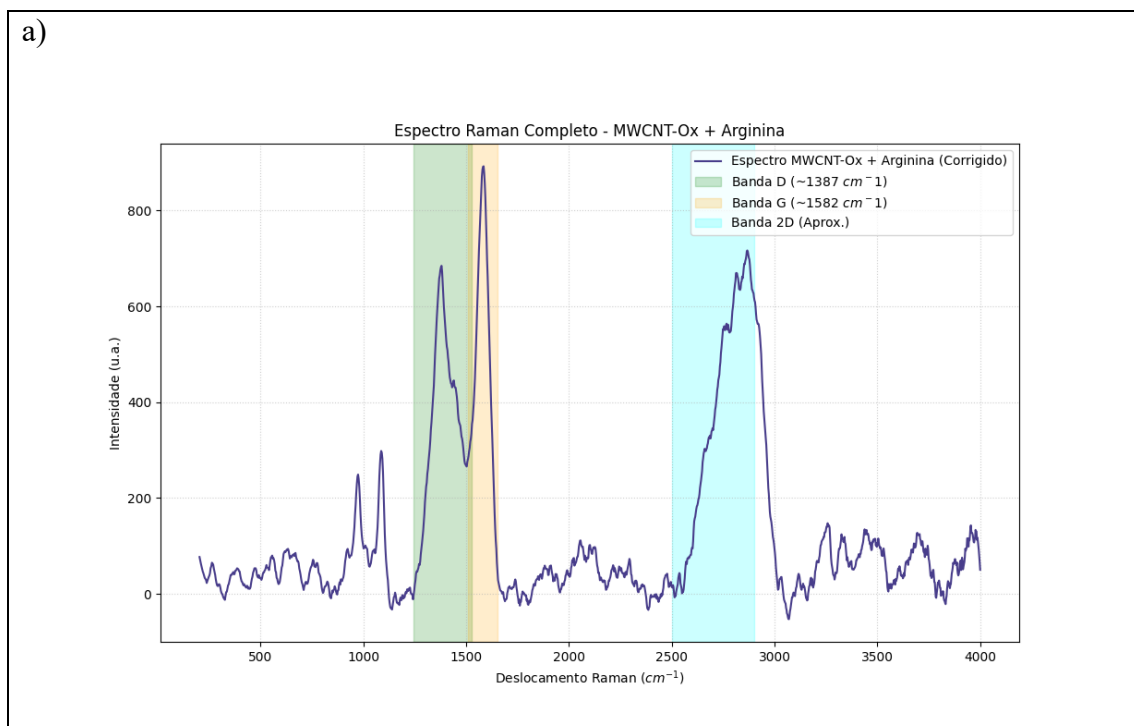
Fonte: Elaborado pelo autor (2025)

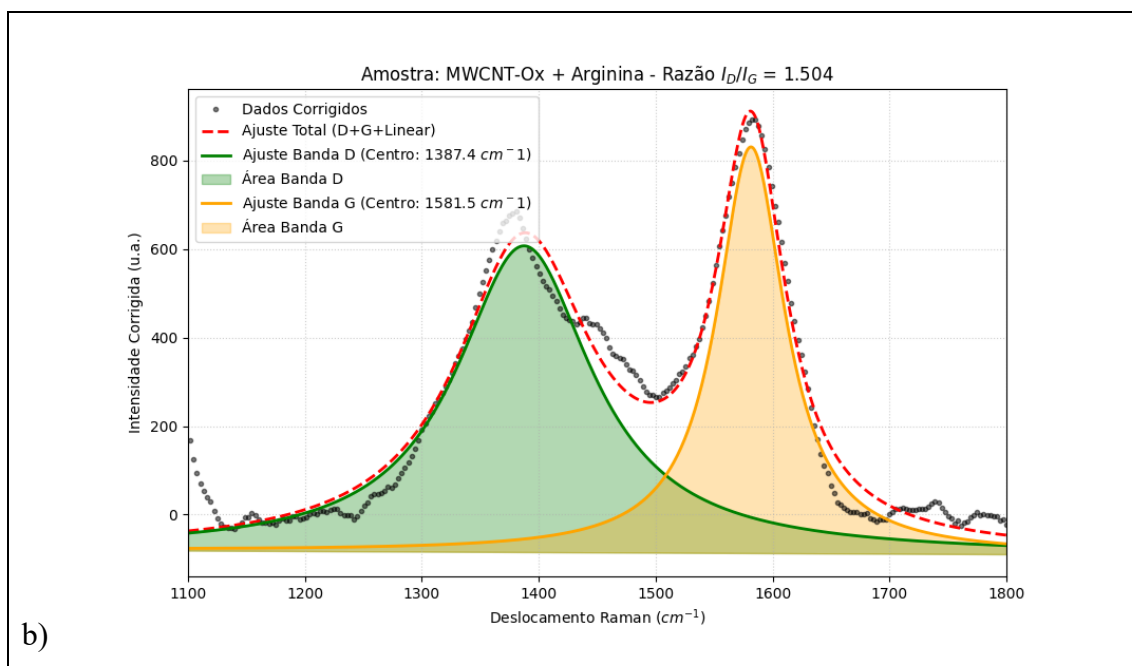
A caracterização da amostra de referência (MWCNT-Ox) por espectroscopia Raman foi fundamental para estabelecer a linha de base estrutural e quantificar a densidade de defeitos introduzida pelo tratamento ácido preliminar. O espectro obtido é dominado pelas duas assinaturas vibracionais características de materiais carbonosos: a banda D ($\sim 1350\text{ cm}^{-1}$), associada a vibrações de respiração de anéis aromáticos em presença de desordem estrutural ou carbonos com hibridização sp_3 ; e a banda G ($\sim 1580\text{ cm}^{-1}$), correspondente ao modo de estiramento tangencial dos átomos de carbono sp_2 na rede gráfica cristalina.

A razão de intensidade calculada entre as bandas foi de $I_D/I_G = 0.921$. Este valor elevado atesta que o processo oxidativo foi enérgico o suficiente para romper a simetria translacional das paredes dos nanotubos. É crucial notar que, neste contexto, o aumento da desordem não deve ser interpretado como uma degradação deletéria, mas sim como uma ativação superficial necessária. O aumento da banda D reflete a conversão de ligações C=C do esqueleto grafitico em sítios oxigenados, onde a formação de anéis epóxido tensionados impõe uma distorção local (re-hibridização para sp^3). Estes defeitos atuam como âncoras químicas indispensáveis, ou sítios reativos, para a subsequente funcionalização covalente com os aminoácidos [95, 31]. Portanto, este perfil espectral define o 'estado de ativação' do material, servindo como o padrão de comparação para avaliar as mudanças estruturais adicionais nas etapas de funcionalização.

3.1.5.2 MWCNT-Ox funcionalizado com Arginina

Figura 27 – a) Espectroscopia Raman (MWCNT-Ox + Arginina) ; b) Razão MWCNT-Ox + Arginina I_D/I_G





Fonte: Elaborado pelo autor (2025)

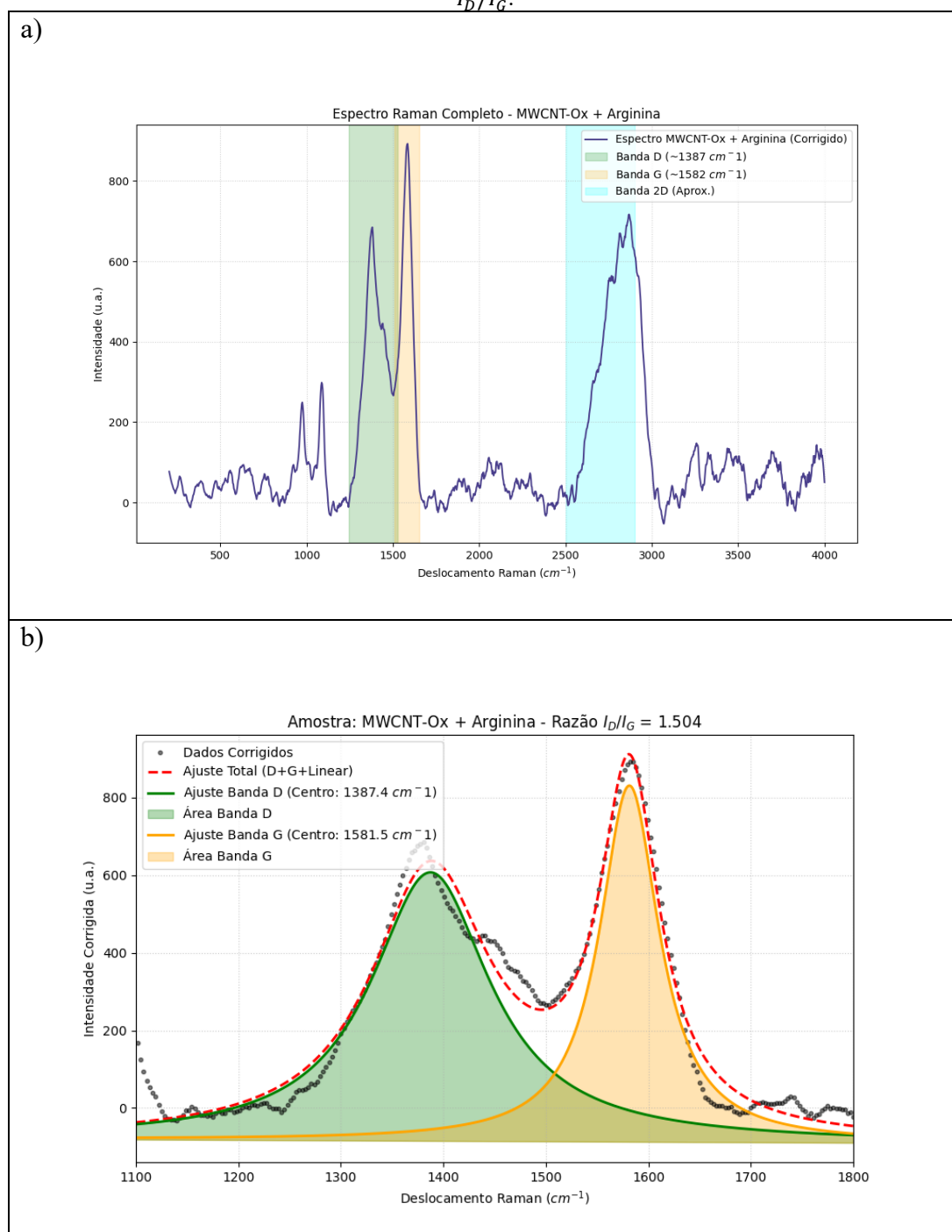
A funcionalização com Arginina induziu a alteração estrutural mais profunda entre as amostras analisadas, refletida em uma mudança drástica no perfil espectral Raman. Observou-se um salto na razão de intensidades (I_D/I_G) para o valor expressivo de 1,504. Este incremento substancial de aproximadamente 63,3% em relação ao material de referência (MWCNT-Ox) constitui a prova espectroscópica definitiva da alta densidade de imobilização covalente obtida.

O mecanismo fundamental por trás desse aumento de desordem reside na mudança de hibridização do carbono nos sítios de reação. A formação de novas ligações covalentes C-N, decorrentes do ataque nucleofílico dos grupos amino aos sítios oxigenados reativos (epóxidos), força a conversão de átomos de carbono da rede, originalmente em configuração planar (característica do grafeno), para uma geometria tetraédrica sp^3 . Cada ponto de ancoragem atua, portanto, como um centro de dispersão inelástica para os fônons, intensificando a banda D.

Adicionalmente, deve-se considerar o fator estérico: a Arginina possui uma cadeia lateral volumosa e carregada (grupo guanidínio). A acomodação dessas moléculas grandes e densamente empacotadas na superfície dos nanotubos gera tensões locais e distorções na rede gráfica subjacente [96,97]. Conclui-se, assim, que a elevada razão I_D/I_G não representa uma degradação do material, mas sim o sucesso da estratégia de síntese em recobrir a superfície condutora com uma camada complexa e quimicamente ativa de biomoléculas [98]

3.1.5.3 MWCNT-Ox funcionalizado com Ac. Glutâmico

Figura 28 – Espectroscopia Raman (MWCNT-Ox + Ac. Glutâmico) ; b) Razão MWCNT-Ox + Ac. Glutâmico I_D/I_G .



Fonte: Elaborado pelo autor (2025)

O comportamento espectroscópico da amostra funcionalizada com Ácido Glutâmico revela um fenômeno contraintuitivo e de grande interesse físico-químico. Ao contrário da

tendência de aumento de desordem observada para a Arginina, este compósito apresentou uma razão I_D/I_G de 0,814, um valor inferior ao registrado para o material de partida (MWCNT-Ox).

À primeira vista, uma redução na banda D poderia sugerir uma falha na funcionalização. No entanto, as análises de FTIR e XPS confirmaram a efetiva incorporação do aminoácido e a formação de ligações covalentes C-N. Portanto, a diminuição da razão I_D/I_G deve ser interpretada sob a ótica de uma reorganização estrutural e limpeza de superfície [99, 100].

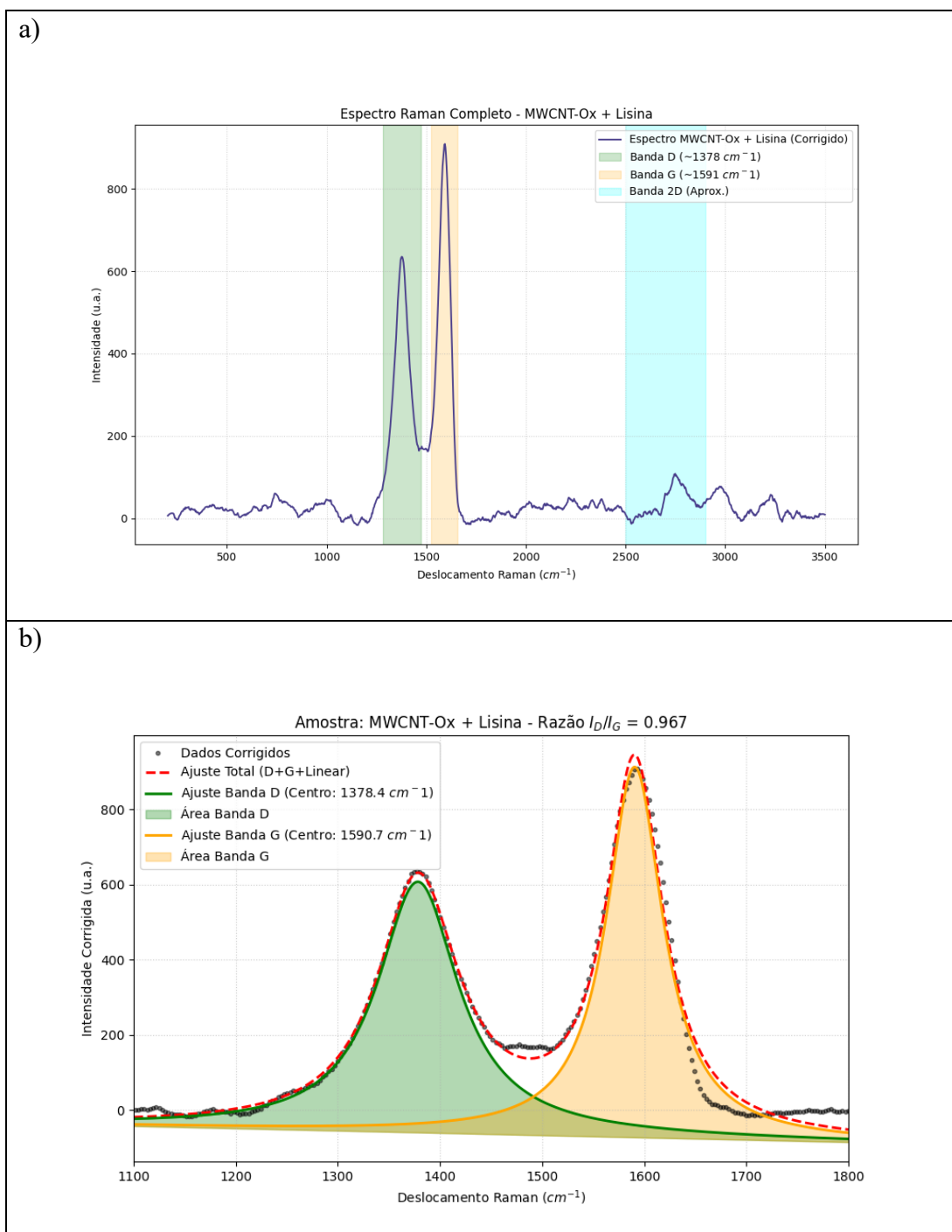
Duas hipóteses principais podem explicar este efeito de cura aparente:

1. Remoção Seletiva de Detritos Amorfos: O processo de síntese em meio aquoso pode ter favorecido a solubilização e remoção de fragmentos de carbono oxidado altamente defeituosos (*carbonaceous debris*) que estavam apenas adsorvidos na superfície do MWCNT-Ox. Ao 'lavar' esses resíduos que contribuem fortemente para a dispersão da banda D, o espectro passa a refletir a estrutura mais cristalina das paredes internas do nanotubo [99].
2. Passivação de Defeitos e Ordenamento Supramolecular: É possível que o ácido glutâmico tenha reagido preferencialmente em sítios de alta tensão anular (epóxidos e defeitos pontuais), aliviando a distorção local da rede. Além disso, a presença de dois grupos carboxílicos na estrutura do glutamato favorece uma rede densa de ligações de hidrogênio laterais. Essa interação pode promover um recobrimento ordenado que 'passiva' os defeitos vibracionais, resultando em uma configuração supramolecular que mimetiza uma rede mais simétrica e ordenada [100].

Este resultado destaca a especificidade da química de superfície: enquanto a Arginina atua aumentando a complexidade e a entropia estrutural (aumentando D), o Ácido Glutâmico parece promover uma estabilização da rede via interações secundárias, resultando em um sensor com domínios condutores mais preservados.

3.1.5.4 MWCNT-Ox funcionalizado com Lisina

Figura 29 – a) Espectroscopia Raman (MWCNT-Ox + Lisina) ; b) Razão MWCNT-Ox + Lisina I_D/I_G



Fonte: Elaborado pelo autor (2025)

A caracterização espectroscópica da amostra funcionalizada com Lisina ratifica o sucesso da estratégia de funcionalização, apresentando um comportamento intermediário e estruturalmente distinto. Observou-se um incremento moderado na razão I_D/I_G , que ascendeu de 0,921 para 0,967. Embora este aumento seja sutil se comparado à mudança observada para a Arginina, ele é estatisticamente consistente e confirma a introdução de novos centros de

dispersão inelástica, atribuíveis aos carbonos sp^3 gerados pela formação das novas ligações covalentes C-N.

A magnitude 'contida' deste aumento de desordem pode ser explicada pela natureza conformacional da molécula de Lisina. Diferentemente do grupo guanidínio volumoso e rígido da Arginina, a Lisina possui uma cadeia lateral alifática linear e flexível. Essa flexibilidade molecular permite que o aminoácido se acomode sobre a superfície curva do nanotubo com menor tensão mecânica, possivelmente adotando conformações que minimizam a repulsão entre cadeias vizinhas [97].

Entretanto, é crucial correlacionar esta arquitetura molecular com as propriedades de transporte de carga. O dado de Raman sugere que, embora o "núcleo" condutor do nanotubo (a rede sp^2) esteja preservado, ele encontra-se recoberto por essas longas cadeias alifáticas saturadas. Do ponto de vista eletrônico, essa camada orgânica atua como um revestimento dielétrico. Portanto, a baixa densidade de defeitos observada no Raman não implica necessariamente em alta condutividade macroscópica; ao contrário, ela aponta para a formação de uma barreira isolante eficaz entre os nanotubos adjacentes. Esta interpretação estrutural fundamenta o comportamento de "passivação" extrema e alta resistividade ($> 2 \text{ M}\Omega$) que será detalhado na seção de Espectroscopia de Impedância, caracterizando o compósito MWCNT-Lys como um material ideal para sensores de chaveamento baseados em ruptura dielétrica [100].

3.1.5.5 Análise Geral das amostras funcionalizadas (Raman)

Em uma análise comparativa, os resultados da espectroscopia Raman validam de forma conclusiva a estratégia de funcionalização para a criação de materiais estruturalmente distintos. Com exceção do comportamento particular do Ácido Glutâmico, as amostras exibiram a tendência esperada de aumento na razão I_D/I_G , confirmando a conversão de carbonos sp^2 em sp^3 em decorrente da formação de novas ligações covalentes (C-N) e a consequente quebra de simetria da rede.

A magnitude dessa mudança variou significativamente, seguindo a ordem Arginina $>$ Lisina $>$ Ác. Glutâmico, o que reflete diretamente a topologia molecular de cada substituinte e sua interação com a superfície do nanotubo:

- Arginina ($I_D/I_G = 1.504$): O aumento drástico na desordem é consistente com o elevado impedimento estérico e rigidez do grupo guanidínio. A alta densidade de

aminação gera tensões mecânicas locais que distorcem a planicidade da malha grafitica, resultando em intensa dispersão de fônons.

- Lisina ($I_D/I_G = 0.967$): O incremento moderado sugere que a flexibilidade conformacional da longa cadeia alifática permite uma acomodação mais suave na superfície. Essa capacidade de "deitar-se" sobre o nanotubo minimiza a tensão estrutural, preservando melhor as vias condutoras basais, embora crie uma barreira dielétrica (como discutido posteriormente).
- Ácido Glutâmico ($I_D/I_G = 0.814$): A redução na razão, aparentemente anômala, aponta para um efeito de passivação de defeitos e organização supramolecular. A rede de ligações de hidrogênio promovida pelos grupos carboxílicos laterais parece estabilizar a superfície ou auxiliar na remoção de carbono amorfo ('limpeza estrutural'), resultando em domínios grafiticos vibracionalmente mais uniformes, a despeito da incorporação química confirmada por FTIR e XPS.

Essas diferenças estruturais, variando de superfícies altamente desordenadas a redes reestabilizadas, são a base fundamental para a aplicação no nariz eletrônico proposto. Cada compósito oferece não apenas um grupo químico diferente, mas uma paisagem eletrônica e morfológica única, maximizando a diversidade de interações (ortogonalidade) necessária para a discriminação eficiente dos vapores analitos. A Tabela 6 consolida os valores obtidos, evidenciando a assinatura estrutural exclusiva de cada sensor.

Tabela 7 – Razão de Intensidade Raman I_G/I_D para as Amostras

Amostra	Intensidade I_D/I_G	Varição vs MWCNT-Ox
MWCNT-Ox	0.921	----
MWCNT-Ox + Ac. Glutâmico	0.814	-11,6% (Ordenamento)
MWCNT-Ox + Lisina	0.967	+5,0% (Moderado)
MWCNT-Ox + Arginina	1.504	+63,3% (Alta desordem)

Fonte: Elaborada pelo autor (2025).

3.1.6 Microscopia Eletrônica (SEM, TEM) e análise morfológica

A morfologia, o estado de dispersão e a integridade estrutural dos Nanotubos de Carbono de Paredes Múltiplas oxidados (MWCNT-Ox), bem como suas respectivas

funcionalizações com aminoácidos, foram investigadas detalhadamente por Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET). As micrografias foram obtidas visando identificar alterações na superfície dos nanotubos, formação de aglomerados e padrões de organização (redes ou feixes). Concomitantemente, a eficácia da funcionalização química foi validada por Espectroscopia de Raios-X por Dispersão de Energia (EDS), utilizada para mapear a composição elementar e confirmar a presença de nitrogênio (N) proveniente dos grupos amino das biomoléculas adsorvidas na superfície dos nanotubos oxidados.

Para a determinação quantitativa dos diâmetros e a caracterização estatística da dispersão, utilizou-se uma abordagem de processamento digital de imagens automatizado (baseado em algoritmos de visão computacional via *OpenCV* e *SciPy*). As micrografias originais foram submetidas a etapas de pré-processamento para redução de ruído (filtro Gaussiano) e segmentação por limiarização adaptativa (*adaptive thresholding*) [101], permitindo isolar as nanoestruturas do fundo da imagem. O cálculo das dimensões foi realizado através da Transformada de Distância Euclidiana aplicada sobre o esqueleto central (*skeletonization*) dos nanotubos identificados, garantindo uma amostragem de alta densidade ao longo de toda a extensão das fibras visíveis [102].

Os dados morfométricos extraídos foram compilados em histogramas de distribuição de frequência e ajustados por funções de densidade de probabilidade normal (Ajuste Gaussiano) para a obtenção do diâmetro médio (μ) e do desvio padrão (σ). Esta metodologia permitiu correlacionar as variações no diâmetro aparente e na densidade de contagem (N) com os diferentes mecanismos de interação intermolecular, tais como reticulação (*cross-linking*), formação de *scaffolds* ou repulsão eletrostática, proporcionando uma análise comparativa robusta entre a amostra controle e os sistemas funcionalizados.

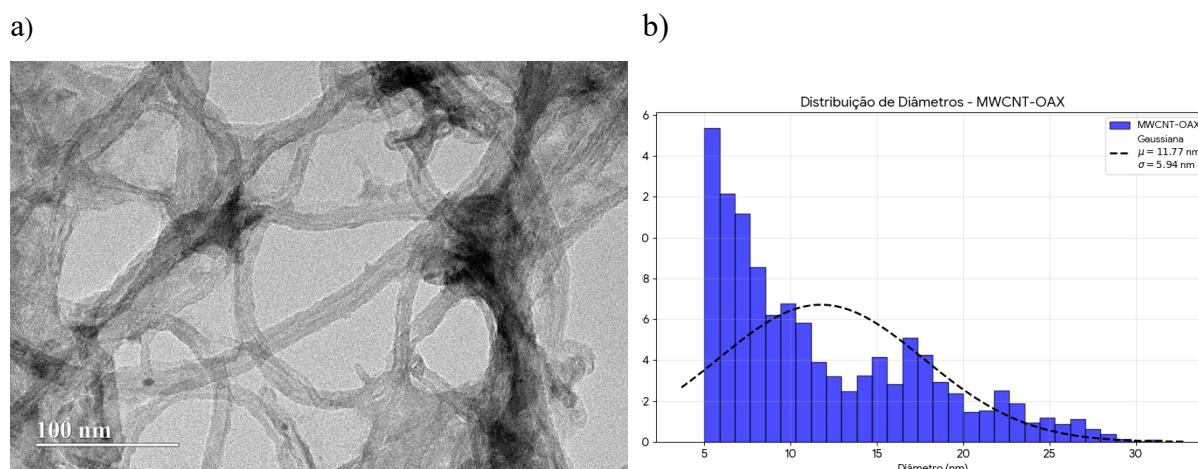
3.1.6.1 MWCNT-Ox

A análise microestrutural da amostra de referência (MWCNT-Ox) revelou uma morfologia preservada, caracterizada por tubos longos, flexíveis e predominantemente individualizados. As micrografias de MET evidenciam superfícies com leve rugosidade e irregularidades nas paredes externas, um atributo físico esperado decorrente da introdução de defeitos estruturais e sítios oxigenados durante a rota oxidativa via KMnO_4 [103]. A aplicação do algoritmo de morfometria automatizada permitiu a detecção e medição de 7.263 segmentos, resultando em um perfil Gaussiano com diâmetro médio de 11,77 nm. Esta contagem estatística expressiva corrobora o estado de estabilidade coloidal do material, indicando que os grupos

polares inseridos na superfície foram eficazes em superar as forças de van der Waals, minimizando a reaglomeração espontânea dos nanotubos em feixes (*bundles*) nesta etapa inicial.

Adicionalmente, a análise da distribuição de diâmetros aponta um desvio padrão de 5,94 nm, refletindo a polidispersidade intrínseca típica de nanotubos de paredes múltiplas sintetizados por deposição química, os quais variam naturalmente no número de camadas concêntricas de grafeno. É importante ressaltar que a manutenção de um diâmetro médio na faixa de ~11-12 nm, associada à visualização de tubos com alta razão de aspecto (comprimento muito maior que o diâmetro), confirma que o tratamento ácido severo limpou as impurezas amorfas sem comprometer a integridade longitudinal da macroestrutura. Essa combinação de alta área superficial exposta e dispersão individualizada estabelece a plataforma ideal para as reações de funcionalização subsequentes, garantindo que os sítios de ancoragem estejam acessíveis para a interação com os aminoácidos.

Figura 30 – (a) Micrografia obtida por microscopia eletrônica de transmissão (MET) da amostra de MWCNT-Ox. (b) Histograma de distribuição de diâmetro da amostra MWCNT-Ox.



Fonte: Elaborado pelo autor (2025)

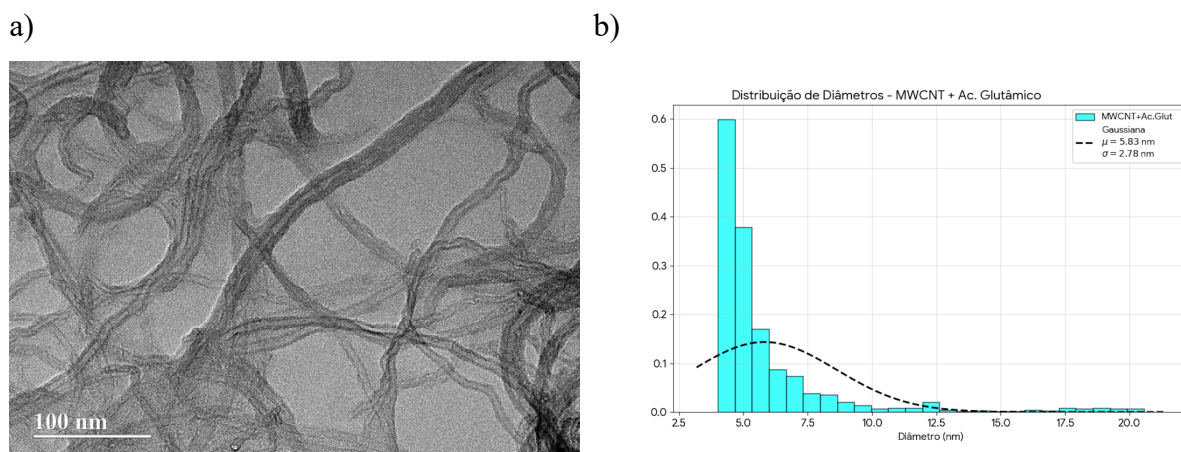
3.1.6.2 MWCNT-Ox com Ácido Glutâmico

A amostra funcionalizada com Ácido Glutâmico exibiu o comportamento morfológico mais distinto entre os sistemas investigados, caracterizado por um intenso efeito de desempacotamento (*debundling*). As micrografias de MET mostram nanotubos extremamente dispersos e isolados, contrastando com os feixes observados no controle. A análise

morfométrica automatizada registrou uma redução significativa no diâmetro médio aparente para 5,83 nm ($\sigma = 2,78$ nm), em comparação aos $\sim 11,77$ nm da referência. Esta variação dimensional abrupta não indica degradação estrutural das paredes de carbono, mas sim a individualização eficiente de nanotubos de menor diâmetro que, na amostra controle, encontravam-se mascarados no interior de feixes (*bundles*) mais espessos.

O mecanismo regente neste sistema é a repulsão eletrostática [104]. O Ácido Glutâmico possui dois grupos carboxila em sua estrutura molecular, conferindo-lhe carga líquida negativa em meio neutro/básico. Como a superfície dos MWCNT-Ox também é rica em grupos aniônicos ($-\text{COO}^-$) provenientes da oxidação prévia, estabelece-se uma forte barreira coulombiana entre cargas de mesmo sinal. Essa força repulsiva supera as interações de van der Waals que tendem a manter os feixes unidos, forçando a separação física dos nanotubos e estabilizando a dispersão em um estado individualizado [105].

Figura 31 – (a) Micrografia obtida por microscopia eletrônica de transmissão (MET) da amostra de MWCNT-Ox com Ácido Glutâmico. (b) Histograma de distribuição de tamanho da amostra MWCNT-Ox +Ac. Glutâmico.



Fonte: Elaborado pelo autor (2025)

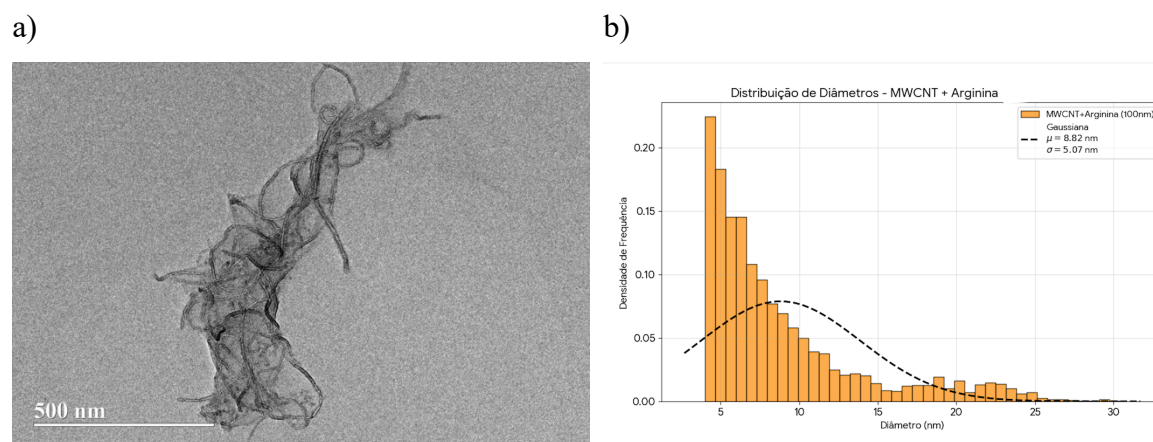
3.1.6.3 MWCNT-Ox com Arginina

A amostra funcionalizada com Arginina apresentou um comportamento morfológico singular e altamente distinto dos demais sistemas investigados. As micrografias de MET (Figura 32) revelaram a organização dos nanotubos em extensas redes interconectadas (*scaffolds*), estabelecendo um contraste claro tanto com a dispersão individualizada do controle quanto com a aglomeração amorfa observada na amostra com Lisina. A análise morfométrica automatizada registrou a maior densidade de estruturas mensuráveis entre todas as amostras (N

> 27.000 segmentos), com um diâmetro médio aparente de 8,82 nm (= 5,07 nm). Essa redução no diâmetro em relação à referência (~11,77 nm), associada à altíssima contagem de fibras, indica que os nanotubos não estão simplesmente aglomerados ao acaso, mas sim compactados de forma ordenada, criando "teias" densas com alta área superficial exposta.

O mecanismo responsável por essa arquitetura é atribuído à natureza química específica do grupo guanidino presente na Arginina. Sendo fortemente básico e ramificado, este grupo atua como um direcionador de montagem, estabelecendo interações eletrostáticas múltiplas e organizadas com os sítios oxigenados da superfície dos nanotubos [106]. Diferente da "cola" desordenada formada pela Lisina, a Arginina funciona como um linker estrutural, promovendo a aproximação lateral dos feixes de forma controlada. O resultado é a formação de uma superestrutura tridimensional estável (o *scaffold*), onde a integridade individual dos feixes é preservada dentro da rede, conforme evidenciado pela manutenção de um perfil de distribuição de diâmetros consistente.

Figura 32 – (a) Micrografia obtida por microscopia eletrônica de transmissão (MET) da amostra de MWCNT-Ox funcionalizado com Arginina. (b) Histograma de distribuição de tamanho da amostra MWCNT-Ox + Arginina



Fonte: Elaborado pelo autor (2025)

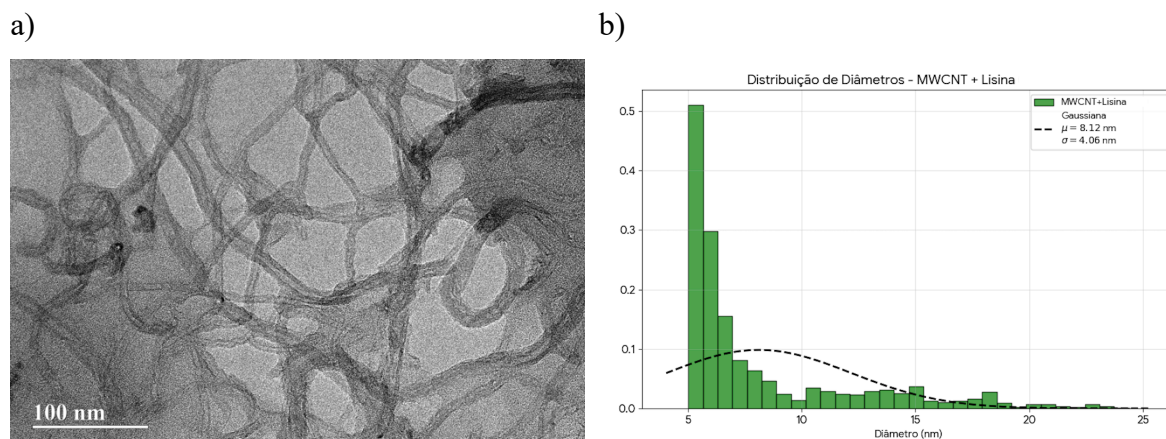
3.1.6.4 MWCNT-Ox com Lisina

A funcionalização dos nanotubos com o aminoácido básico Lisina resultou em uma alteração morfológica drástica em comparação ao controle. As micrografias de MET revelaram que a dispersão de tubos individuais foi substituída pela formação de grandes aglomerados densos e amorfos. A análise morfométrica automatizada encontrou severas dificuldades na detecção de estruturas fibrilares isoladas, registrando uma queda abrupta na contagem de segmentos mensuráveis ($N < 4.000$, contra > 7.200 do controle). O diâmetro médio aparente

calculado para as fibras intersticiais remanescentes (aquelas visíveis nas bordas dos aglomerados) foi de 8,12 nm. Este valor reduzido, no entanto, deve ser interpretado com cautela, pois representa apenas a fração minoritária de nanotubos que não foram totalmente incorporados aos blocos compactos.

Este comportamento de agregação massiva é atribuído ao mecanismo de reticulação (*cross-linking*) promovido pela estrutura molecular da Lisina [107]. Sendo uma diamina, a Lisina possui dois grupos amina que, em pH fisiológico, encontram-se protonados ($-\text{NH}_3^+$). Essa configuração permite que uma única molécula interaja simultaneamente com sítios carboxilatos ($-\text{COO}^-$) de nanotubos adjacentes, atuando como uma "cola molecular" bidentada. Diferente da Arginina, que organiza uma rede, a cadeia curta e linear da Lisina favorece uma aproximação desordenada e intensa, fundindo múltiplos nanotubos em macro-estruturas compactas e impedindo a sua dispersão individual.

Figura 33 – (a) Micrografia obtida por microscopia eletrônica de transmissão (MET) da amostra de MWCNT-Ox funcionalizado com Lisina (b) Histograma de distribuição de tamanho da amostra MWCNT-Ox + Lisina



Fonte: Elaborado pelo autor (2025)

3.1.6.5 Análise Comparativa

A análise integrada dos dados morfométricos e espectroscópicos demonstra que a morfologia final dos compósitos de MWCNT-Ox pode ser modulada com precisão através da seleção do aminoácido funcionalizante. Observou-se uma dicotomia clara baseada na carga eletrostática das biomoléculas: aminoácidos básicos (Lisina e Arginina, carga positiva) promoveram a aproximação e interconexão dos nanotubos devido à forte atração pelos sítios oxidados aniônicos, enquanto o aminoácido ácido (Ácido Glutâmico, carga negativa) induziu o isolamento das estruturas via forças repulsivas.

No entanto, a distinção entre os aminoácidos básicos revelou nuances estruturais importantes. Enquanto a Lisina, com sua estrutura linear de cadeia curta, favoreceu a aglomeração desordenada e a formação de blocos densos (*cross-linking* amorfo), a Arginina, com seu grupo guanidino ramificado, facilitou a formação de redes fibrilares organizadas e de alta área superficial (*scaffolds*). Essa diferença é evidenciada estatisticamente pela contagem massiva de segmentos detectáveis na amostra de Arginina (>27.000) em contraste com a baixa contagem na amostra de Lisina (<4.000), apesar de ambas apresentarem diâmetros fibrilares médios semelhantes (~8 nm).

Conclui-se, portanto, que a funcionalização via oxidação prévia (KMnO₄) seguida de tratamento com aminoácidos é uma rota eficaz para o controle arquitetural de nanomateriais. A confirmação da presença de nitrogênio em todas as amostras tratadas, via EDS, valida a adsorção química, enquanto a variação do diâmetro aparente (de 5,8 nm a 13,4 nm) prova a capacidade de manipulação do estado de agregação (*debundling* vs. *bundling*). Estes resultados permitem direcionar o uso destes compósitos: a rota com Arginina para aplicações que exijam redes condutoras e porosas, e a rota com Ácido Glutâmico para reforço mecânico ou aplicações que necessitem de nanotubos individualizados.

Tabela 8 - Resumo MEV/MET de amostras analisadas

Amostra	Carga do AA	Mecanismo Dominante	Diâmetro Médio (μ)	Morfologia (MET)
MWCNT-Ox (Ref)	N/A	Linha de Base	13,40 nm	Tubos Soltos / Feixes
+ Lisina	Positivo (++)	Cross-linking (Atração)	~8,12 nm	Aglomerados / Blocos
+ Arginina	Positivo (+)	Scaffold (Rede)	8,82 nm	Rede Fibrilar Densa
+ Ác. Glutâmico	Negativo (-)	Repulsão Eletrostática	5,83 nm	Debundling (Isolados)

Fonte: Elaborada pelo Autor (2025)

3.1.7 Análise de Impedância

As medições impedimétricas foram conduzidas em uma estação de trabalho eletroquímica (Potenciostato/Galvanostato) da marca Metrohm, modelo Autolab

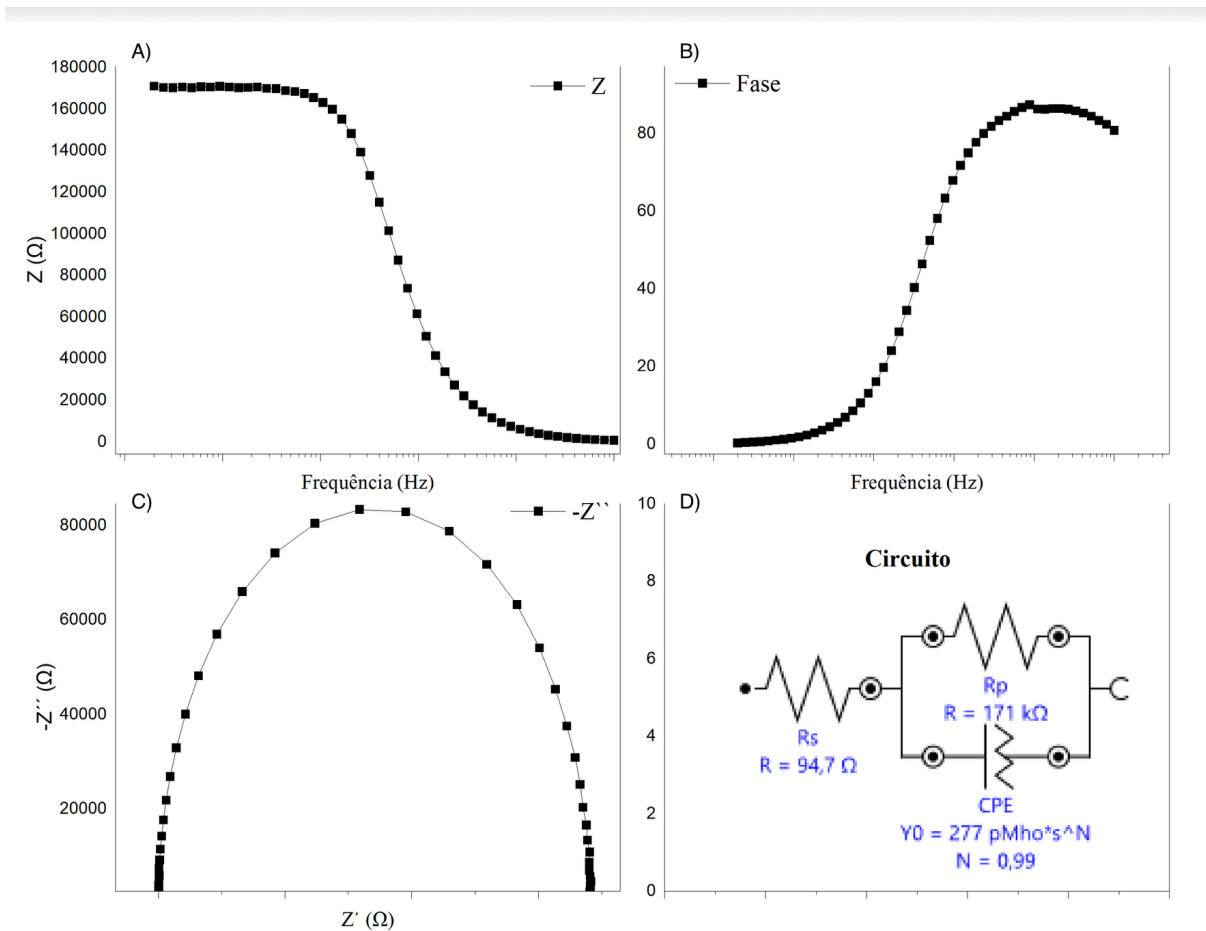
PGSTAT302N, operada através do software NOVA. Os ensaios foram executados no modo potenciostático de análise de resposta em frequência (FRA), configurado com seleção automática de escala de corrente para garantir a alta resolução na leitura de magnitudes de impedância que variam de dezenas de Ohms a MegaOhms.

O espectro de impedância foi obtido aplicando-se uma perturbação senoidal de amplitude 500 mV (rms) sobreposta ao potencial de circuito aberto (OCP), varrendo-se uma faixa de frequência de 1 MHz a 20 Hz, com densidade de 10 pontos por década. A escolha de uma amplitude de perturbação elevada (500 mV), em detrimento dos valores padrão (5-10 mV), foi estritamente necessária devido à alta resistividade intrínseca dos filmes em estado seco, visando otimizar a relação sinal-ruído e assegurar a estabilidade da resposta em baixas frequências [108, 109].

Esta caracterização é fundamental para o estudo dos compósitos de MWCNT, pois permite a deconvolução precisa dos componentes resistivos, capacitivos e difusionais da interface nanoestruturada [110]. Através da modelagem por circuitos equivalentes, torna-se possível identificar alterações nos mecanismos de transporte de carga, distinguindo entre condução eletrônica (percolação de nanotubos) e iônica (mecanismo de Grotthuss), induzidas tanto pela funcionalização com os diferentes aminoácidos quanto pela adsorção de moléculas de água.

3.1.7.1 MWCNT-Ox

Figura 34 - Caracterização da matriz MWCNT-Ox em meio seco. (A) Diagrama de Bode: Módulo de Impedância ($|Z|$). (B) Diagrama de Bode: Ângulo de Fase. (C) Diagrama de Nyquist (D) Circuito elétrico equivalente R(QR) utilizado no ajuste.



Fonte: Elaborado pelo autor (2025).

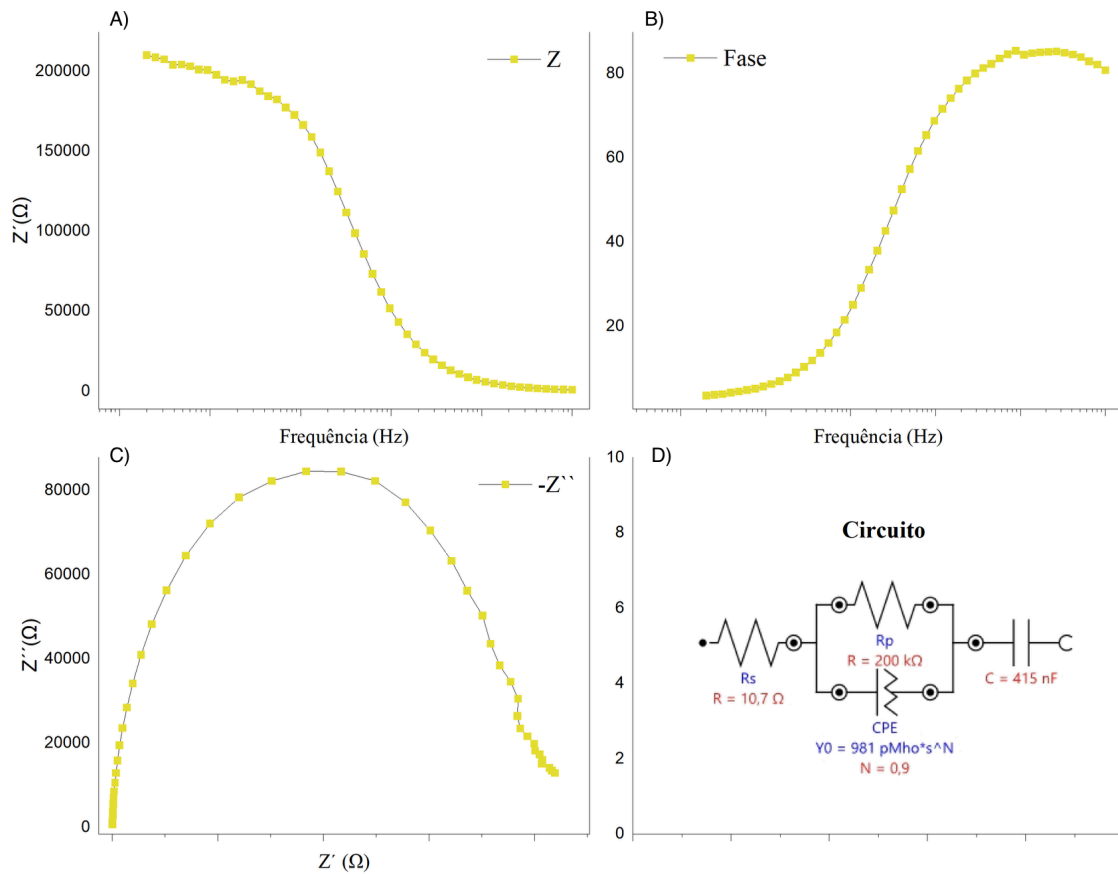
A análise impedimétrica da matriz de MWCNT-Ox em condição de umidade ambiente (seco) revelou um comportamento predominantemente capacitivo, característico de eletrodos de bloqueio. O ajuste dos dados indicou uma resistência de transferência de carga (R_{ct}) elevada, na ordem de 166,1 k Ω , consistente com a presença de defeitos estruturais e grupos oxigenados que dificultam o fluxo de elétrons [111].

A Figura 34 apresenta o conjunto de dados experimentais e ajustados. Nos diagramas de Bode (Painéis A e B), observa-se o aumento linear da impedância em baixas frequências e um ângulo de fase que se aproxima do comportamento capacitivo. O diagrama de Nyquist (Painel C) exibe um arco capacitivo bem definido, modelado com precisão pelo circuito equivalente R(QR) apresentado no Painel D.

Ao submeter o sensor à umidade (80-90% UR), a matriz apresentou um comportamento resistivo anômalo. Em vez de reduzir a impedância (como esperado para eletrólitos), a resistência de transferência de carga aumentou para 197,3 k Ω .

Este fenômeno é atribuído ao inchamento higroscópico (*swelling*) [112]. A água adsorvida afasta fisicamente os nanotubos, prejudicando a percolação elétrica. Na Figura 35, isso é evidenciado pelo aumento do diâmetro do arco no diagrama de Nyquist (Painel C) em comparação ao estado seco. Além disso, a modelagem (Painel D) indicou que o componente difusional é desprezível, confirmando que a água sozinha não ativa a condução iônica nesta matriz.

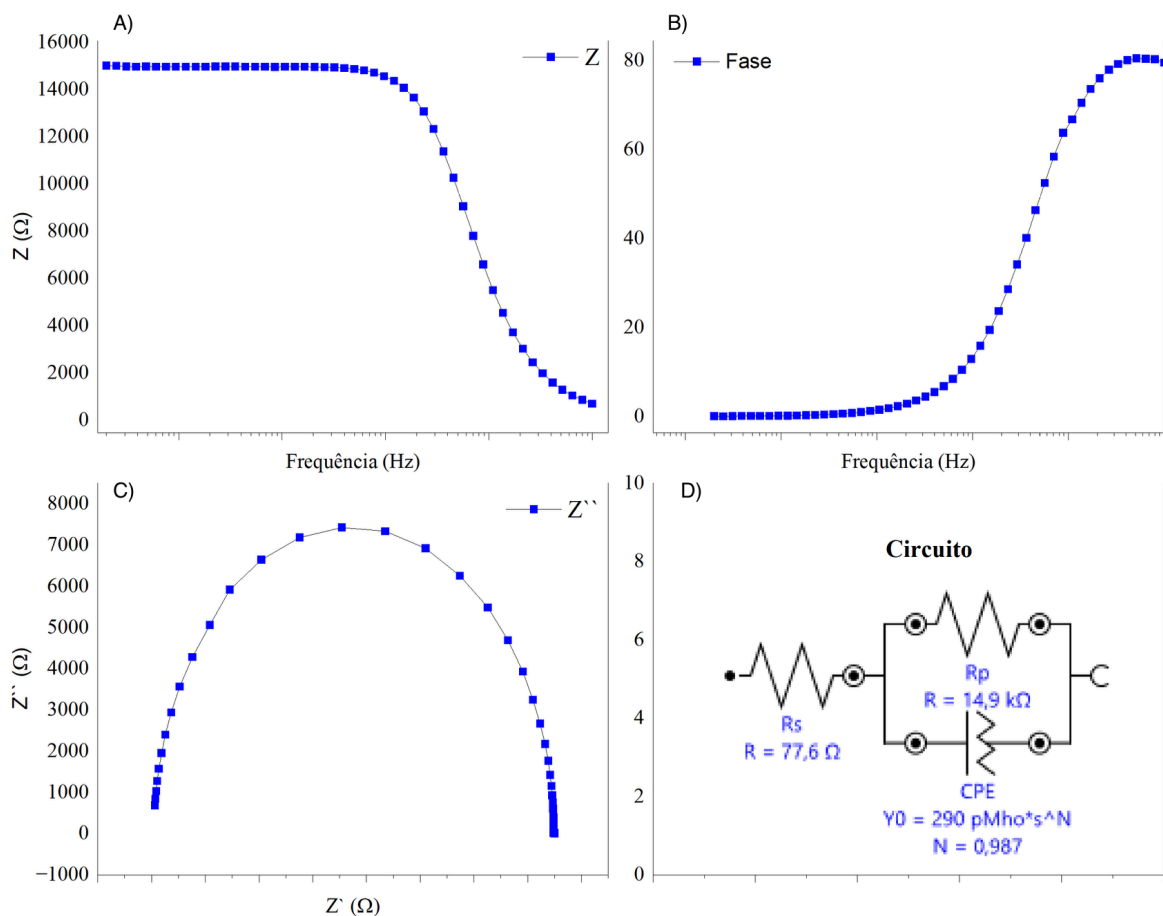
Figura 35 - Caracterização da matriz MWCNT-Ox sob umidade (80-90% UR). (A) Diagrama de Bode: Módulo de Impedância ($|Z|$). (B) Diagrama de Bode: Ângulo de Fase. (C) Diagrama de Nyquist (D) Circuito elétrico equivalente R(QR) utilizado no ajuste.



Fonte: Elaborado pelo autor (2025).

3.1.7.2 Efeito da Funcionalização com Ácido Glutâmico

Figura 36 - Caracterização da amostra MWCNT-Ox/Glu em meio seco. (A) e (B) Diagramas de Bode. (C) Nyquist, evidenciando a baixa resistência devido à dopagem ácida. (D) Circuito equivalente (R(QR)).



Fonte: Elaborado pelo autor (2025).

A incorporação de ácido glutâmico à matriz promoveu uma alteração fundamental no perfil elétrico do sensor. Em condição seca, a amostra MWCNT-Ox/Glu apresentou uma redução drástica na impedância total. O arco capacitivo no diagrama de Nyquist (Painel C, abaixo) foi severamente reduzido, indicando uma resistência de transferência de carga de apenas 15,1 kΩ.

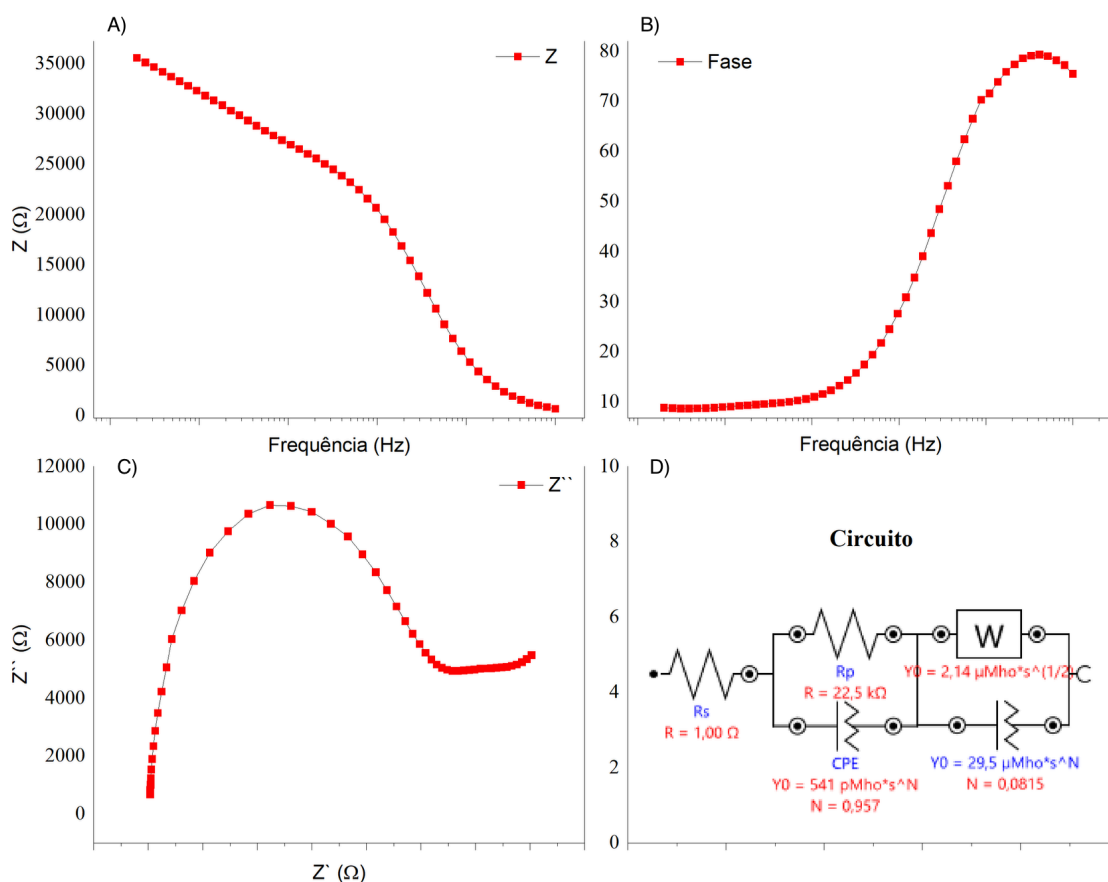
Este valor é cerca de 10 vezes inferior ao da matriz base (~166 kΩ). Tal comportamento é atribuído ao fenômeno de "dopagem química". A natureza ácida dos grupos carboxílicos pendentes ($pK_a \approx 4,2$) atua retirando elétrons da banda de valência dos nanotubos de carbono (dopagem tipo-p), aumentando a densidade de portadores de carga (buracos) e facilitando a condução eletrônica na interface [113].

Sob atmosfera úmida, o sistema exibiu um comportamento competitivo complexo. Diferentemente da Arginina (onde a resistência caiu), aqui a resistência de transferência de carga sofreu um aumento, passando para 29,4 kΩ.

Isso ocorre porque o inchamento higroscópico (*swelling*) da matriz polimérica, que tende a afastar os nanotubos e aumentar a resistência, predominou sobre o ganho de

condutividade iônica. No entanto, a água não foi inócua: o ajuste do modelo (Painel D) exigiu a inclusão de um elemento de Warburg, com coeficiente $\sigma \approx 15.102 \Omega \cdot s^{-1/2}$. Isso indica que existe, sim, uma difusão iônica ocorrendo, mas ela não é vigorosa o suficiente para compensar a perda de contato elétrico causada pelo inchaço.

Figura 37 - Caracterização da amostra MWCNT-Ox/Glu sob umidade. Note no diagrama de Nyquist (C) que o arco aumentou (resistência subiu) em relação ao seco, mas apresenta uma distorção linear em baixa frequência devido à difusão (Warburg), modelada no circuito (D).



Fonte: Elaborado pelo autor (2025).

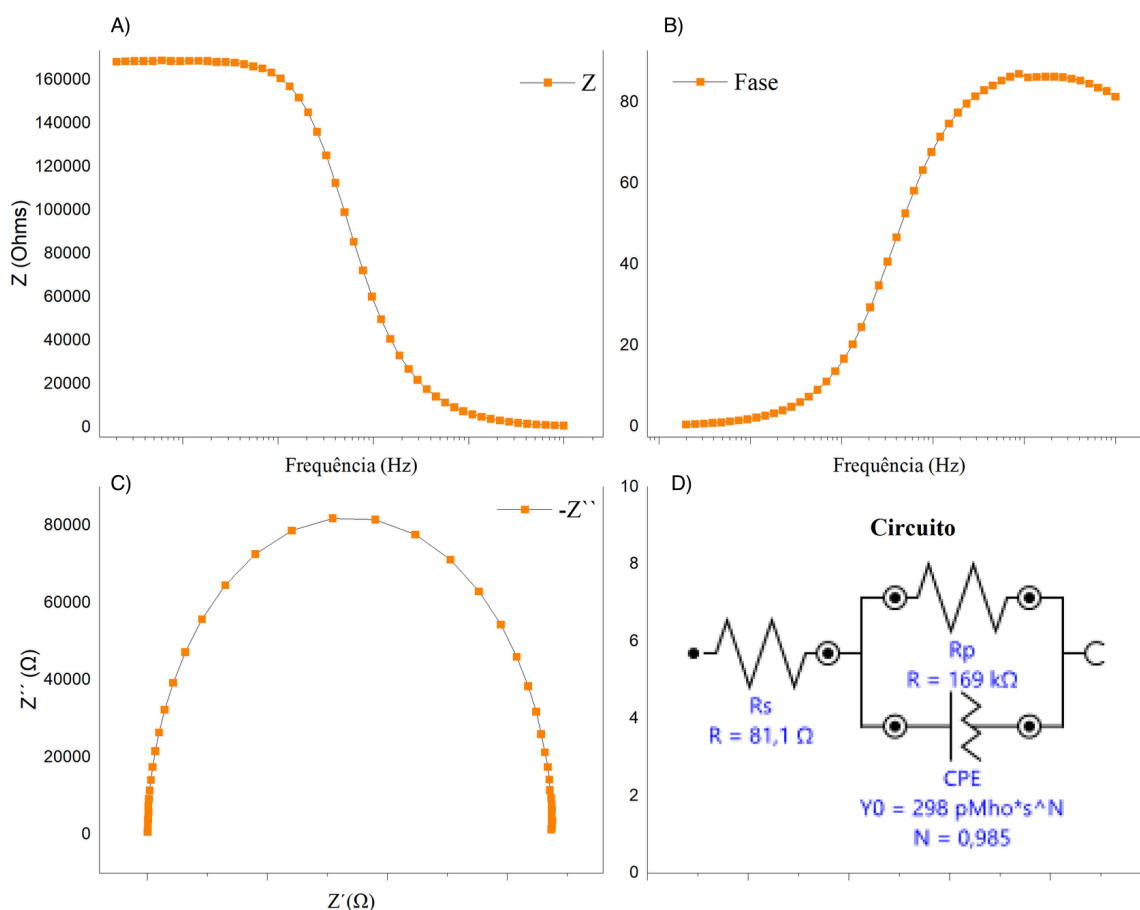
A análise química justifica este desempenho intermediário. Embora a funcionalização via amina tenha fixado o aminoácido e criado sítios hidroxila (-OH), a cadeia lateral do ácido glutâmico é curta e termina em um grupo carboxila. Em meio úmido (pH próximo ao neutro), este grupo tende a se desprotonar (COO^-).

Essa superfície carregada negativamente atrai cátions da água, mas falha em estruturar uma rede extensa de pontes de hidrogênio doadora de prótons, ao contrário do grupo guanidino da Arginina. Consequentemente, o Mecanismo de Grotthuss é ativado de forma limitada,

tornando este sensor mais eficiente como um condutor eletrônico seco do que como um sensor de umidade de alta sensibilidade.

3.1.7.3 Efeito da Funcionalização com Arginina.

Figura 38 - Caracterização da amostra MWCNT-Ox/Arg em condição seca. (A) Bode: Módulo. (B) Bode: Fase. (C) Nyquist. (D) Circuito R(QR).



Fonte: Elaborado pelo autor (2025).

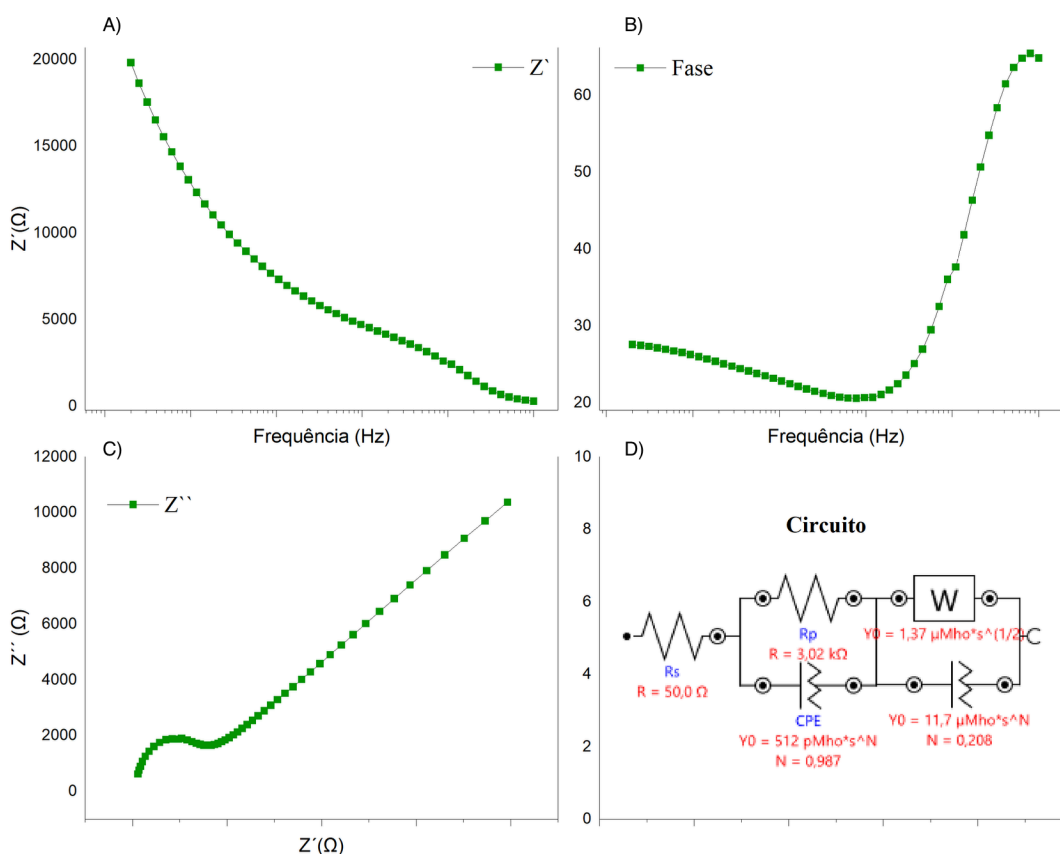
O compósito funcionalizado com Arginina apresentou, em meio seco, um comportamento isolante muito similar à matriz base. O diagrama de Nyquist revelou um arco capacitivo de grande diâmetro, indicando uma alta resistência de transferência de carga ($R_{ct} \sim 164,6 \text{ k}\Omega$).

Este resultado sugere que, na ausência de solvente, a molécula de arginina atua como uma impureza dielétrica na superfície dos nanotubos [114]. A longa cadeia lateral e o volume estérico da molécula podem, inclusive, dificultar levemente o contato elétrico entre os tubos adjacentes, mantendo a impedância elevada e o caráter de bloqueio eletrônico observado na figura 38.

A exposição à umidade desencadeou a transformação mais radical observada neste estudo. O comportamento do sensor mudou drasticamente de resistivo para difusional. A resistência de transferência de carga colapsou de 164,6 k Ω para apenas 5,5 k Ω , uma redução de aproximadamente 30 vezes.

Entretanto, a característica mais marcante na figura abaixo (Painel C) é o desaparecimento quase total do semicírculo e o surgimento de uma reta com inclinação de 45° em baixas frequências. Isso indica que o sistema deixou de ser limitado pela transferência de carga e passou a ser controlado por uma difusão de massa massiva. O ajuste matemático exigiu a inclusão de um elemento de Warburg com coeficiente $\sigma \approx 168.227 \Omega \cdot s^{-1/2}$, o valor mais alto entre todas as amostras testadas.

Figura 39 - Caracterização da amostra MWCNT-Ox/Arg sob umidade. (A) e (B) Diagramas de Bode mostrando a queda de impedância e mudança de fase. (C) Diagrama de Nyquist dominado pela impedância de Warburg (reta de difusão). (D) Circuito equivalente R(Q(RW))



Fonte: Elaborado pelo autor (2025).

A explicação para essa condutividade excepcional reside na sinergia entre o método de síntese e a estrutura do aminoácido. A funcionalização via animação nucleofílica (abertura do

anel epóxido) gerou, simultaneamente, a fixação da arginina e a criação de uma hidroxila (-OH) adjacente na parede do nanotubo.

Essa configuração cria uma "floresta" de sítios ativos: o grupo Guanidino da arginina (altamente básico e hidrofílico) atua em conjunto com a nova hidroxila para estruturar as moléculas de água em uma rede contínua de pontes de hidrogênio [115]. Isso ativa o Mecanismo de Grotthuss: em vez de os íons precisarem se difundir fisicamente (o que seria lento), os prótons "saltam" rapidamente entre os sítios de nitrogênio e oxigênio alinhados. É essa mobilidade protônica extrema que justifica o coeficiente de Warburg quatro ordens de grandeza superior ao da matriz base.

3.1.7.4 Efeito da Funcionalização com Lisina

A amostra funcionalizada com Lisina apresentou um comportamento singular e extremo, distinguindo-se das demais pela elevada magnitude de sua impedância. Em condição seca, a resistência de transferência de carga superou o limite de resolução estável da técnica para a configuração adotada, estimando-se valores superiores a 2 M Ω . Devido à instabilidade do sinal gerada por essa alta resistividade e à baixa relação sinal-ruído, optou-se por não apresentar a modelagem gráfica detalhada para esta amostra específica.

Essa "passivação" da superfície do eletrodo é atribuída à estrutura molecular da Lisina. Sua longa cadeia lateral alifática (contendo quatro grupos metileno -CH₂) atua como uma barreira dielétrica hidrofóbica, bloqueando eficientemente o tunelamento de elétrons entre os nanotubos adjacentes. No entanto, observou-se qualitativamente que a exposição à umidade provocou uma ruptura abrupta desse estado isolante, reduzindo a resistência para a ordem de k Ω . Esse comportamento caracteriza o sistema MWCNT-Ox/Lis como um "sensor de chaveamento" (*switching*), ideal para detecção de limiares de condensação, embora sua resposta em baixos teores de umidade seja limitada pela barreira energética inicial.

3.1.7.5 Análise comparativa EIE

Na matriz de controle (MWCNT-Ox), observou-se que a interação com a umidade resulta em um efeito deletério para a condutividade. O aumento da resistência de transferência de carga (R_{ct}) de 166,1 k Ω (seco) para 197,3 k Ω (úmido) corrobora a hipótese de dominância do efeito de inchamento higroscópico (*hygroscopic swelling*). Conforme descrito por Saleem

et al. [116], a adsorção de moléculas de água nas junções entre nanotubos oxidados provoca a expansão da rede polimérica. Esse distanciamento físico aumenta a barreira de potencial para o tunelamento de elétrons (*electron tunneling*), sem, contudo, fornecer uma via alternativa para o transporte de carga, uma vez que a ausência de grupos funcionais nitrogenados impede a formação de uma rede de pontes de hidrogênio eficaz para a difusão de prótons.

Em contrapartida, a funcionalização com aminoácidos altera radicalmente a topologia energética da interface sensor-analito. No caso do Ácido Glutâmico, a estratégia de dopagem tipo-p mostrou-se eficaz em ambiente seco, reduzindo a resistência basal para 15,1 k Ω através da injeção de portadores de carga (buracos) na banda de valência do carbono, um fenômeno bem documentado em sistemas híbridos carbono-ácido [117]. No entanto, a eficiência deste sistema em meio úmido é limitada pela química de sua cadeia lateral. Sendo um grupo ácido curto ($pK_a \sim 4,2$), a desprotonação em presença de água gera uma superfície aniônica que, embora atraia moléculas de água, não favorece a continuidade do mecanismo de salto de prótons, permitindo que o efeito físico de inchamento da matriz prevaleça e aumente a impedância global.

O cenário muda drasticamente com a Arginina, cujo desempenho superior ($\sigma \approx 168.227 \Omega \cdot s^{-1/2}$) ilustra a sinergia entre o método de síntese e a estrutura molecular. A amina nucleofílica do anel epóxido, além de ancorar a molécula, gera uma hidroxila vicinal que atua cooperativamente com o grupo guanidino da cadeia lateral. Estudos de dinâmica molecular indicam que o cátion guanidínio ($C(NH_2)_3^+$) possui uma geometria planar única que lhe permite formar até seis pontes de hidrogênio simultâneas, estruturando a água em clusters altamente ordenados [118]. Essa organização supramolecular reduz a barreira de energia de ativação para o Mecanismo de Grotthuss, transformando a água adsorvida de um agente de inchamento (como na base) em uma "supervia" condutora.

Por fim, o comportamento da Lisina destaca a influência da hidrofobicidade da cadeia lateral. A longa cadeia alifática atua, em condição seca, como um espaçador dielétrico, elevando a resistência a níveis de isolamento ($> 2 M\Omega$). A transição abrupta para um estado condutor sob umidade sugere um mecanismo de *percolação assistida por hidratação*, onde a água precisa primeiro saturar a interface para "curto-circuitar" as barreiras alquílicas isolantes. Esse comportamento de chaveamento (*switching*), embora menos eficiente para quantificação difusional que a Arginina, oferece uma resposta binária valiosa para detecção de limiares críticos.

Portanto, sugere-se que a sensibilidade e o mecanismo de resposta dos nanobiosensores podem ser ajustados via engenharia molecular da cadeia lateral do aminoácido. Os grupos básicos complexos (Arginina) favorecem a supercondução iônica via Grotthuss, enquanto cadeias alifáticas (Lisina) promovem efeitos de barreira dielétrica moduláveis.

Tabela 9 - Parâmetros eletroquímicos comparativos dos filmes de MWCNT em condições seca e úmida (80-90% UR), obtidos por ajuste de circuito equivalente.

Amostra	Condição	Rs (Ω)	Rct ($k\Omega$)	CPE (Y0) [nS]	n ($0 < n < 1$)	Warburg (σ)	Mecanismo Predominante
MWCNT-Ox	Seco	80,4	166,1	7,2	0,76	-	Bloqueio Eletrônico
	Úmido	0,1	197,3	20,5	0,75	10,1	Inchamento (<i>Swelling</i>)
MWCNT+Glu	Seco	155,5	15,1	8,9	0,75	-	Dopagem (p-type)
	Úmido	150,4	29,4	10,1	0,75	15.102	Competição: Inchamento vs Difusão
MWCNT+Arg	Seco	77,3	164,6	8,2	0,76	-	Bloqueio Eletrônico
	Úmido	~0,1	5,5	100,0	0,74	168.227	Supercondução Protônica
MWCNT+Lis	Seco	90,0	> 2.000	10,0	0,85	-	Passivação Dielétrica
	Úmido	1.759	6,9	277,2	0,71	47.338	Chaveamento (<i>Switching</i>)

Fonte: Elaborado pelo autor (2025).

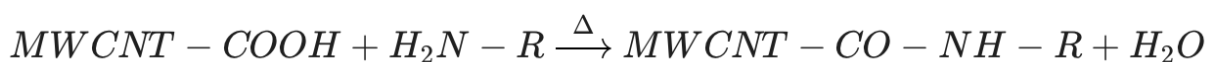
Os aminoácidos básicos demonstraram comportamentos distintos e complementares para aplicações em sensores. A Arginina fornece a maior condutividade absoluta em meio úmido (ideal para detecção de baixos teores de umidade), enquanto a Lisina oferece a maior variação relativa de impedância (efeito On/Off), ideal para detecção de limiar. Em todos os casos funcionalizados, a presença do elemento de Warburg no modelo (B) confirma a transição de um mecanismo puramente eletrônico para um condutor iônico-eletrônico misto governado pelo Mecanismo de Grotthuss.

3.1.8 Conclusão da Caracterização dos Materiais

A estratégia de desenvolvimento dos sensores baseou-se na seleção de Nanotubos de Carbono de Paredes Múltiplas (MWCNT) devido ao seu balanço otimizado entre alta área superficial específica (essencial para a exposição dos sítios ativos) e estabilidade mecânica, com viabilidade econômica superior aos análogos de parede simples [119]. O tratamento ácido oxidativo preliminar não apenas purificou o material, mas introduziu deliberadamente defeitos estruturais na rede, conforme evidenciado pelo aumento da razão I_G/I_D na espectroscopia Raman. As análises de XPS e FTIR corroboram a formação de uma superfície quimicamente heterogênea, contendo predominantemente grupos ácidos carboxílicos (-COOH) nas bordas e espécies epóxido (C-O-C) e hidroxila (-OH) no plano basal [120].

A análise termodinâmica e cinética das possíveis rotas de funcionalização sugere fortemente que a amidação direta não foi o mecanismo dominante sob as condições brandas empregadas. A formação da ligação amida via condensação direta entre carboxilatos e aminas é cineticamente desfavorecida devido à alta energia de ativação necessária para a eliminação de água (Esquema 1).

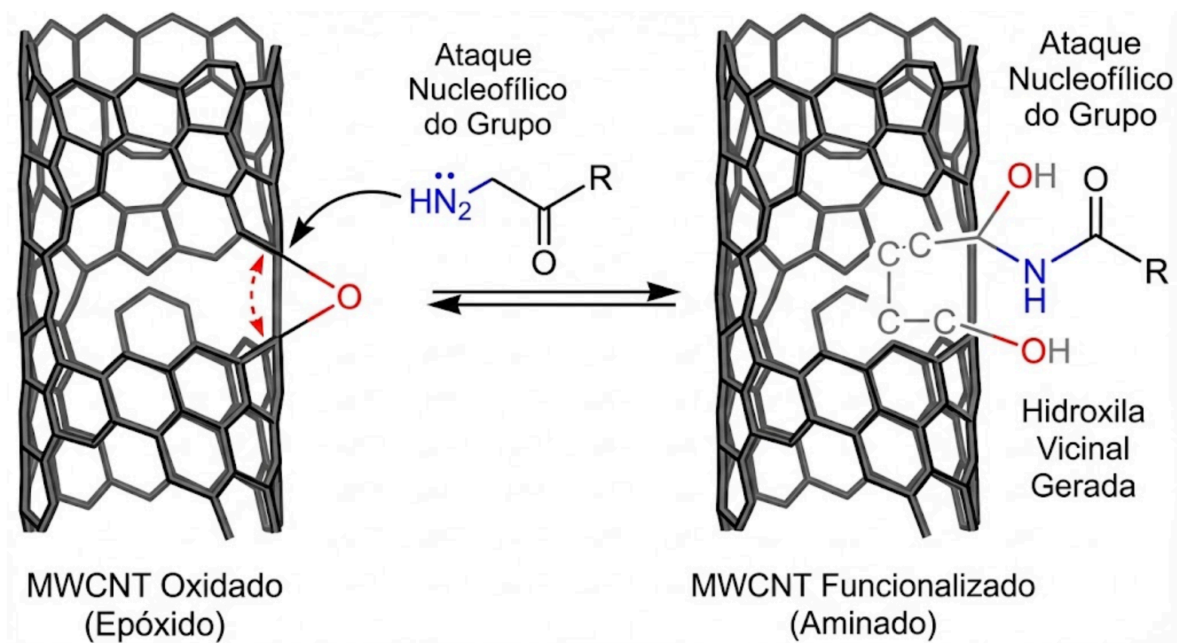
Esquema 1:



Na ausência de agentes de acoplamento (e.g., carbodiimidas) ou temperaturas elevadas, os sítios carboxílicos tendem a permanecer em sua forma protonada não reativa [121].

Em contrapartida, as evidências experimentais apontam para a aminação nucleofílica via abertura de anéis epóxidos como a rota preferencial. Este processo é termodinamicamente impulsionado pela liberação da considerável tensão anular (~114 kJ/mol) do anel de três membros do epóxido. Conforme ilustrado na Figura 40, o par de elétrons livres do nitrogênio do grupo amino atua como nucleófilo, realizando um ataque do tipo ao carbono eletrofílico do epóxido.

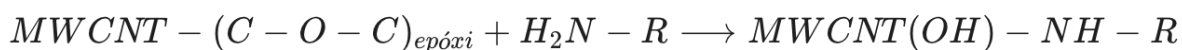
Figura 40 - Mecanismo proposto para a funcionalização dos MWCNTs via aminação nucleofílica. O ataque do grupo amino ao anel epóxido tensionado resulta na formação de uma ligação covalente C-N e na geração simultânea de um grupo hidroxila vicinal (-OH)



Fonte: Elaborado pelo autor (2025).

Este mecanismo (Esquema 2) resulta em uma modificação química dupla e sinérgica da superfície:

Esquema 2. Reação de Aminoação via Abertura de Epóxido:



A evidência quantitativa mais contundente dessa transformação química reside nos dados de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica, especificamente na comparação entre a matriz base e a amostra funcionalizada com Arginina. A matriz oxidada (MWCNT-Ox), rica em epóxidos não reagidos, apresentou um comportamento resistivo sob umidade ($R_{ct} \approx 197,3 K\Omega$) com transporte difusional desprezível ($\sigma \approx 10 \Omega \cdot s^{-1/2}$), indicando a incapacidade desses grupos isolados em sustentar a condução iônica.

Em contraste absoluto, a amostra MWCNT-Arg exibiu um colapso da resistência para $5,5 K\Omega$ e o surgimento de um coeficiente de Warburg massivo de $\sigma \approx 168.227 \Omega \cdot s^{-1/2}$). Este aumento de quatro ordens de magnitude na difusão protônica é a prova matemática da alteração química da superfície. Ele só é possível devido à criação da estrutura mostrada na Figura 36: a presença simultânea do grupo guanidino (da arginina) e da nova hidroxila vicinal, gerada pela abertura do epóxido, cria uma rede densa de sítios doadores/aceitadores de prótons, reduzindo drasticamente a barreira energética para o mecanismo de salto de

Grotthuss [118]. Portanto, os dados elétricos sugerem o mecanismo químico de aminação como a rota efetiva de funcionalização.

3.2 RESPOSTA DOS SENSORES

3.2.1 Análise Sensorial Individual

A eficácia de um sistema de detecção de gases, como um nariz eletrônico, é fundamentalmente avaliada por duas métricas principais: sensibilidade e seletividade [122]. A sensibilidade dita a menor concentração detectável de um analito, enquanto a seletividade refere-se à capacidade do sistema de distinguir entre diferentes compostos químicos. Neste estudo, um conjunto de sensores (array) foi desenvolvido a partir de nanotubos de carbono de múltiplas paredes oxidados (MWCNT-Ox) e, subsequentemente, funcionalizados com os aminoácidos: Arginina, Ácido Glutâmico, e Lisina. A performance deste array foi avaliada frente a três VOCs: Acetona, Etanol e Metanol. A serem avaliados de forma individual, e posteriormente, como objetivo desse trabalho, avaliados em conjunto.

A performance de cada sensor foi avaliada individualmente para determinar seus principais parâmetros de mérito, como a sensibilidade e o limite de detecção, frente a três compostos orgânicos voláteis. Para isso, foi necessário estabelecer uma conversão confiável entre a vazão controlada pelo sistema (mL/min) e a concentração real do analito em partes por milhão (ppm).

Para este fim, foi desenvolvido em laboratório um método de calibração por gravimetria em fluxo. Utilizando uma balança analítica de precisão, foi medida a massa de cada VOC consumida (Δm) ao se borbulhar um fluxo conhecido de gás de arraste ($V \cdot \text{VOC}$) por um intervalo de tempo predeterminado (t) [123]. A taxa de evaporação molar do analito ($n \cdot \text{VOC}$) foi então calculada pela Equação 11:

$$n_{\text{VOC}} = \frac{\Delta m}{M \cdot t} \quad (\text{Equação 11})$$

Onde M representa a massa molar do respectivo VOC. A concentração final em ppm, que representa a fração molar do analito no fluxo de gás total ($V \cdot \text{total}$), foi determinada pela Equação 12, onde ($n \cdot ar$) é a taxa molar do gás de arraste (ar), estimada a partir do volume molar de um gás ideal em condições de laboratório (V_m):

$$C_{ppm} = \left(\frac{n_{VOC}}{n_{VOC} + n_{ar}} \right) \times 10^6 \approx \left(\frac{n_{VOC}}{n_{ar}} \right) \times 10^6 \quad \text{onde } n_{ar} = \frac{V_{total}}{V_m} \quad (\text{Equação 12})$$

Este procedimento empírico permitiu a obtenção de fatores de conversão robustos para cada analito, sob as condições experimentais deste trabalho. As relações médias estabelecidas foram:

1 mL/min de acetona \approx 10.5 ppm,

1 mL/min de metanol \approx 4.6 ppm

1 mL/min de etanol \approx 2.55 ppm.

Com as curvas de calibração devidamente expressas em unidades de concentração (ppm), foi possível então calcular um parâmetro de mérito crucial para a análise de traços, o Limite de Detecção (LOD).

O LOD foi calculado para cada par sensor-analito com base na metodologia recomendada pela IUPAC, utilizando os parâmetros da regressão linear da curva de calibração. O cálculo foi realizado conforme a Equação 13, que define o LOD como a concentração que produz um sinal analítico distinguível do ruído da linha de base com um nível de confiança estatístico [124] (tipicamente 99%):

$$\text{LOD} = \frac{3.3 \cdot \sigma}{S} \quad (\text{Equação 13})$$

Nesta equação, σ representa o desvio padrão do ruído da linha de base, estimado a partir do desvio padrão do intercepto-y da reta de calibração obtida pelo método dos mínimos quadrados. O parâmetro S corresponde à sensibilidade analítica do sensor, que é numericamente igual à inclinação (*slope*) da curva de calibração (R vs. concentração em ppm) em sua região linear.

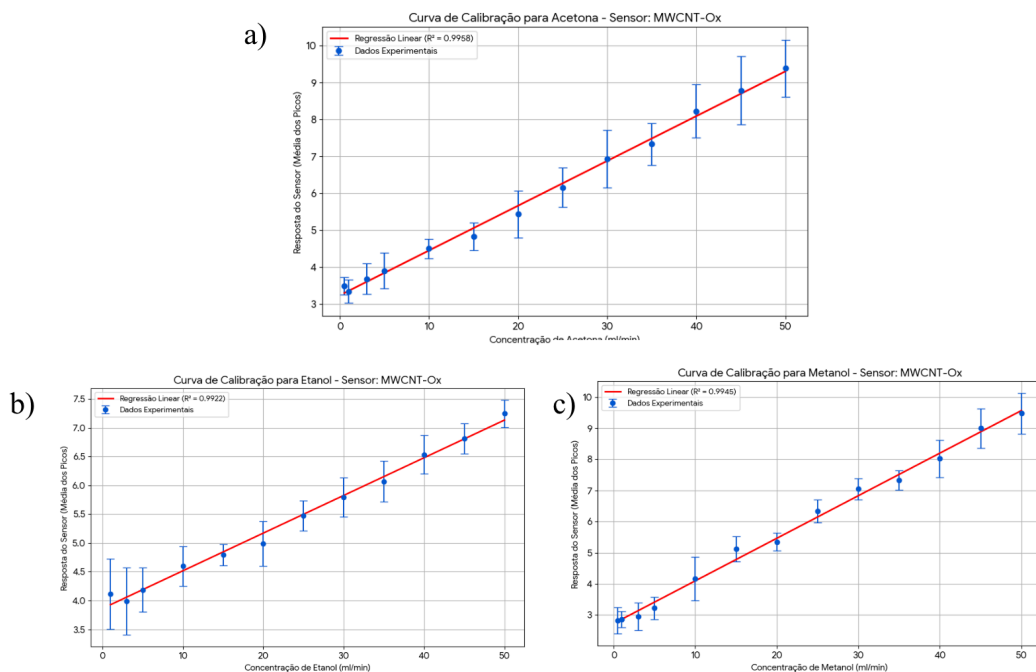
3.2.1.1 MWCNT-Ox

O sensor de MWCNT-Ox não funcionalizado serve como uma linha de base para quantificar o impacto da funcionalização. Este sensor demonstrou uma resposta linear e consistente para Metanol e Acetona ($R^2 > 0.99$), com sensibilidades absolutas de 0.137 e 0.121 (unidade de resposta/ml/min), respectivamente. Seu melhor limite de detecção foi de 5.93 ml/min para a Acetona. No entanto, sua resposta ao Etanol foi notavelmente inferior, apresentando a menor sensibilidade entre todos os analitos (0.065), indicando uma afinidade

intrínseca menor com esta molécula (Figura 41). A capacidade de detecção do sensor MWCNT-Ox puro é atribuída à presença de grupos carboxílicos (-COOH) em sua superfície, resultantes do processo de oxidação.

Estes grupos polares atuam como sítios ativos para interações, principalmente através de ligações de hidrogênio com as moléculas polares dos VOCs [102]. A performance deste sensor, embora funcional, valida a necessidade de funcionalização para amplificar a sensibilidade e, mais importante, para introduzir diferentes graus de seletividade no sistema, permitindo a criação de um padrão de resposta distinto para cada analito.

Figura 41 – Curva de calibração do Sensor de MWCNT-Ox. a) Acetona; b) Etanol; c) Metanol



Fonte: Elaborado pelo autor (2025)

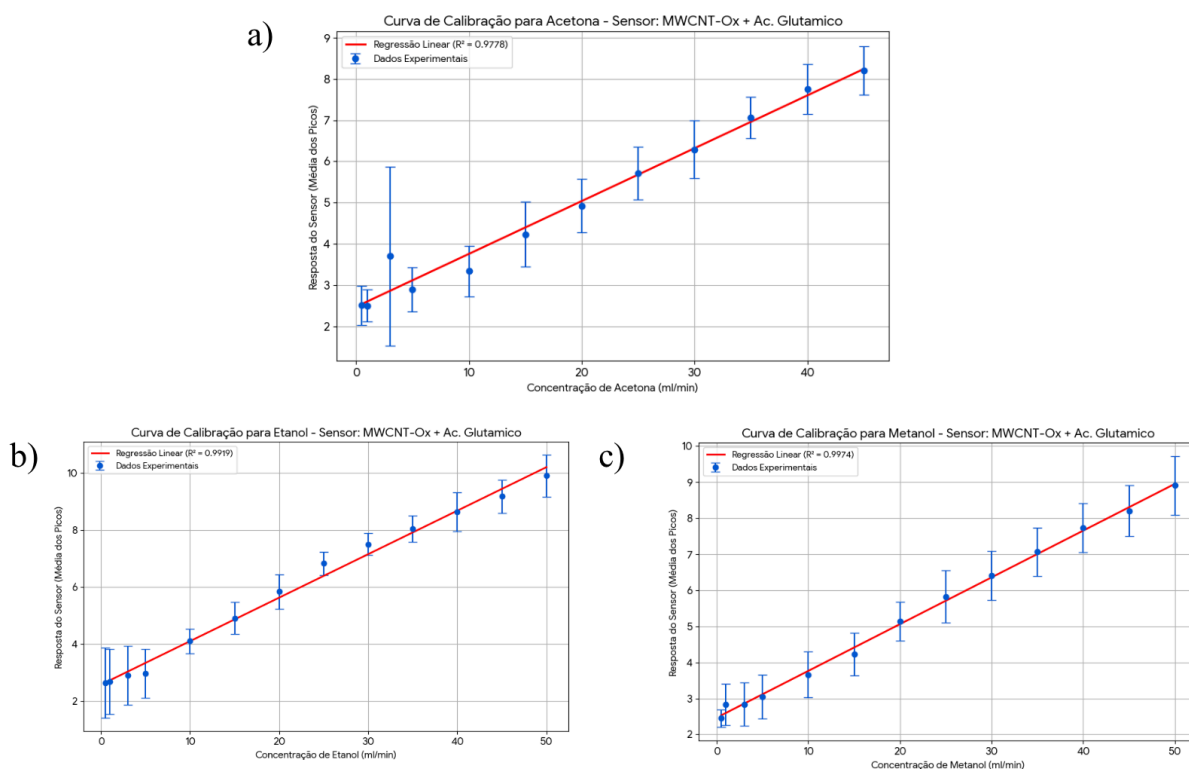
3.2.1.2 MWCNT-Ox Funcionalizado com Ácido Glutâmico

O sensor funcionalizado com Ácido Glutâmico demonstrou um desempenho sólido e contribuiu significativamente para a seletividade do array. Apresentou excelente linearidade para todos os VOCs ($R^2 > 0.99$) e se destacou na detecção de Etanol, com uma sensibilidade de 0.152, superando largamente o sensor de MWCNT-Ox puro (0.065) para este mesmo analito.

Seu melhor limite de detecção foi de 5.59 ml/min para o Metanol, um valor competitivo que demonstra sua eficácia. A causa de seu comportamento distinto reside na

natureza de sua cadeia lateral. Diferente da Arginina e da Lisina, o Ácido Glutâmico é um aminoácido ácido, possuindo um grupo carboxílico terminal que lhe confere uma carga negativa em pH neutro. Essa inversão de carga pode criar um ambiente eletrônico completamente diferente na superfície do sensor. Embora também seja capaz de formar ligações de hidrogênio, sua natureza ácida modula as interações de forma única, o que explica sua afinidade particular com o Etanol e seu padrão de resposta geral, que é crucial para diferenciar os VOCs quando analisado em conjunto com os outros sensores do *array* [125].

Figura 42– Curva de calibração do Sensor de MWCNT-Ox funcionalizado com Ac. Glutâmico em a) Acetona; b) Etanol; c) Metanol



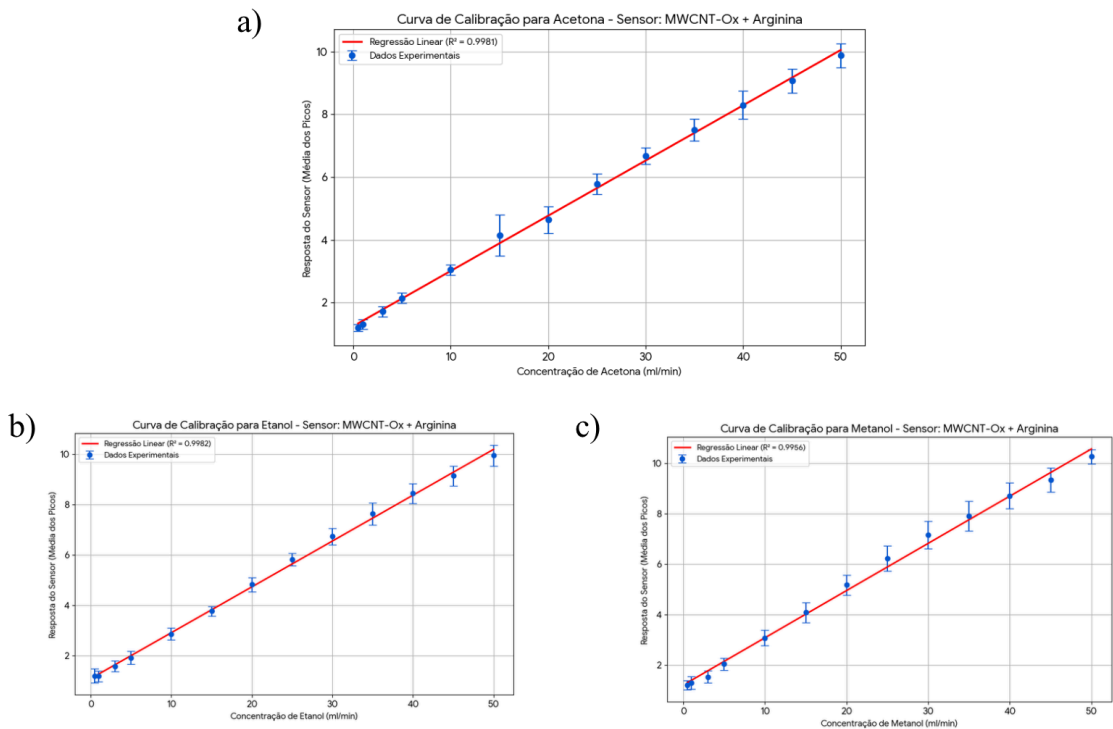
Fonte: Elaborado pelo autor (2025)

3.2.1.3 MWCNT-Ox Funcionalizado com Arginina

A funcionalização com Arginina resultou no sensor de mais alto desempenho de todo o *array*. De forma conclusiva, este sensor exibiu a maior sensibilidade para todos os três VOCs analisados: Metanol (0.187), Etanol (0.182) e Acetona (0.176). Consequentemente, ele também apresentou os limites de detecção mais baixos, alcançando um impressionante valor de 1.94

ml/min para a Acetona. A excelente linearidade ($R^2 > 0.995$ para todos os analitos) confirma a robustez e a previsibilidade de sua resposta, tornando-o o pilar do sistema de detecção. O sucesso proeminente da Arginina pode ser atribuído à sua estrutura química única. Sua cadeia lateral contém um grupo guanidínio, que é fortemente básico e se mantém protonado (com carga positiva) em pH neutro [31] Esta característica favorece fortes interações eletrostáticas, e também disponibiliza múltiplos doadores de ligação de hidrogênio (grupos N-H). Essa abundância de sítios de interação possivelmente maximiza a adsorção das moléculas polares dos VOCs [126]. Resultando em uma perturbação eletrônica mais significativa na superfície do nanotubo e, conseqüentemente, em uma variação de resistência mais acentuada.

Figura 43 – Curva de calibração do Sensor de MWCNT-Ox funcionalizado com Arginina em a) Acetona; b) Etanol; c) Metanol



Fonte: Elaborado pelo autor (2025)

3.2.1.4 MWCNT-Ox Funcionalizado com Lisina

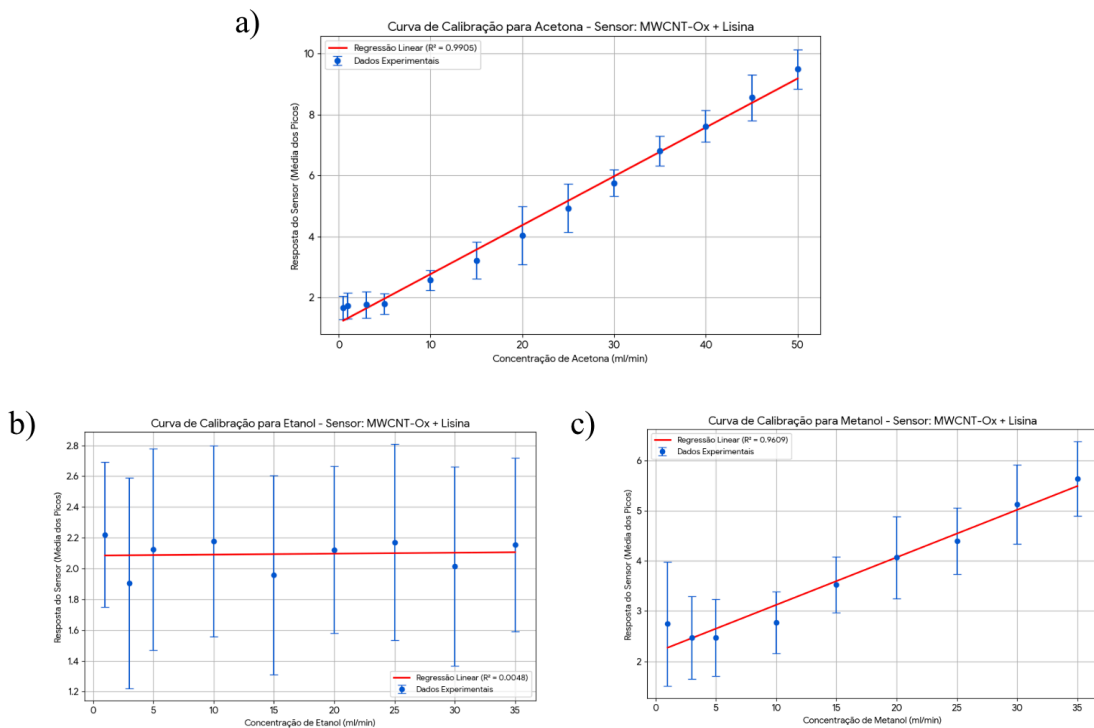
O sensor com Lisina apresentou um comportamento diferente dos outros, e talvez, o mais interessante do ponto de vista da seletividade. Ele demonstrou uma alta sensibilidade à Acetona (0.161), sendo o segundo melhor sensor para este composto. Em contrapartida, sua

resposta ao Etanol foi praticamente nula, com uma correlação linear inexistente ($R^2 \approx 0.0048$), indicando que ele é "cego" a esta molécula. Sua performance com o Metanol foi modesta, porém funcional.

Esta "seletividade negativa" é um resultado poderoso. A Lisina, sendo um aminoácido básico, devido ao grupo amina terminal em sua cadeia lateral, exibe uma boa afinidade com a Acetona, similarmente à Arginina [127, 128]. No entanto, sua incapacidade de detectar Etanol sugere que a interação específica entre a Lisina e o Etanol pode ser desfavorável, seja por impedimento estérico ou por repulsão eletrônica [129].

Na prática, este sensor atua como uma diferenciadora chave, uma resposta forte deste sensor na ausência de resposta dos outros poderia indicar a presença de Acetona, enquanto a ausência de sua resposta em meio a sinais fortes dos outros sensores poderia apontar para o Etanol.

Figura 44 – Curva de calibração do Sensor de MWCNT-Ox funcionalizado com Lisina em a) Acetona; b) Etanol; c) Metanol



Fonte: Elaborado pelo autor (2025)

3.2.1.5 Performance do Array; Acetona

A análise comparativa do *array* sensorial para a detecção de Acetona evidencia uma consistência notável entre a sensibilidade bruta e a estabilidade do sinal, com um destaque inequívoco para a funcionalização com grupos guanidínicos. Enquanto o MWCNT puro apresentou uma resposta basal moderada, a amostra funcionalizada com Arginina consolidou-se como o material de desempenho superior em todas as métricas, exibindo a maior sensibilidade angular ($m = 1,761$) e o menor limite de detecção ($LOD = 1.94$ mL/min). A linearidade global para este analito foi excepcionalmente robusta, com coeficientes de determinação (R^2) próximos a 0,998, o que valida a alta previsibilidade do sistema para o monitoramento de vapores carbonilados.

Este comportamento superior é fundamentado diretamente no mecanismo de aminação via abertura de anel epóxido descrito nas seções de caracterização. Ao contrário de rotas de ação clássica (que poderiam consumir sítios ativos ou gerar conformações desfavoráveis), o ataque nucleofílico ao epóxido garantiu que a cadeia lateral da Arginina permanecesse quimicamente intacta e projetada para fora da superfície do nanotubo. No caso da Acetona, a interação é regida pela forte afinidade eletrostática e formação de pontes de hidrogênio entre o oxigênio da carbonila do analito (acceptor) e os múltiplos sítios doadores de prótons (N-H) do grupo guanidínio exposto. Este mecanismo de adsorção específica maximiza a concentração local do analito na interface do sensor, em concordância com modelos de interação dipolo-dipolo e ligação de hidrogênio [130].

De acordo com o fundamentado por Christensen et al. (2022) [131], essa elevada densidade de interações na interface promove uma perturbação eletrônica significativa na rede condutora do nanotubo (transferência de carga ou alteração de mobilidade), resultando em variações de resistência proporcionais à concentração do gás. A estabilidade conferida pela estrutura rígida e rica em nitrogênios da Arginina permitiu atingir o melhor limite de detecção analítico, superando a Lisina ($LOD = 7,13$ mL/min).

A inferioridade relativa da Lisina neste caso corrobora a análise estrutural prévia: sua longa cadeia alifática atua como uma barreira dielétrica que, embora útil para fenômenos de chaveamento em umidade, dificulta a interação eletrônica direta de vapores apolares ou moderadamente polares (como a acetona) com a rede de carbono, resultando em uma relação sinal-ruído menos favorável. Tais resultados confirmam que a densidade superficial de sítios ativos nitrogenados (guanidina) preservados pela rota via epóxido é o fator determinante para a detecção eficiente de Acetona, conforme sumarizado na Tabela 9.

Tabela 10 - Sensibilidade, LOD e R² , para ACETONA

Sensor	Sensibilidade (m)	Limite de Detecção (LOD) (ml/min)	Coefficiente de Determinação (R ²)
MWCNT-Ox + Arginina	1.761	1.94	9.981
MWCNT-Ox + Lisina	1.605	7.13	9.905
MWCNT-Ox + Ac. Glutâmico	1.280	11.22	9.778
MWCNT-Ox (Puro)	1.211	5.93	9.958

Fonte: Elaborado pelo autor (2025)

3.2.1.6 Performance do Array; Etanol

Para o Etanol, a análise do array revela uma dicotomia funcional crítica para a seletividade do nariz eletrônico: a alta afinidade versus a exclusão estérica. A Arginina manteve-se como o sensor de maior ganho ($m=1,822$), demonstrando sua capacidade de atuar como um receptor universal eficiente. Em contrapartida, a Lisina exibiu um comportamento de "cegueira seletiva", apresentando uma sensibilidade nominal negligenciável e um LOD virtualmente indeterminado. Essa disparidade é essencial para a ortogonalidade do sistema, permitindo a discriminação de vapores quimicamente similares. Do ponto de vista mecanístico, a interação com o Etanol depende primariamente da formação de ligações de hidrogênio com a hidroxila alcoólica. A Arginina, rica em nitrogênios, oferece uma superfície densa em sítios receptores de H-bond. Já no caso da Lisina, a longa cadeia alifática hidrofóbica parece impor uma barreira conformacional que dificulta a aproximação e a adsorção eficaz das moléculas de etanol na parede do nanotubo. Essa modulação da resposta via impedimento estérico ou afinidade química confirma que a funcionalização não apenas cria sítios de ligação, mas altera a termodinâmica de adsorção superficial. Enquanto a Arginina amplifica o sinal via perturbação eletrônica direta, a Lisina atua como um filtro passivo, resultando em perfis de resposta complementares apresentados na Tabela 10

Tabela 11 – Sensibilidade, LOD e R^2 , para ETANOL.

Sensor	Sensibilidade (m)	Limite de Detecção (LOD) (ml/min)	Coefficiente de Determinação (R^2)
MWCNT-Ox + Arginina	1.822	4.58	9.982
MWCNT-Ox + Ac. Glutâmico	1.524	24.13	9.919
MWCNT-Ox (Puro)	654	27.99	9.922
MWCNT-Ox + Lisina	6	~2295 (Não aplicável)	---

Fonte: Elaborado pelo autor (2025)

3.2.1.7 Performance do Array; Metanol

A resposta do sistema ao Metanol, o menor analito da série alcoólica, demonstra a recuperação da atividade sensorial baseada na difusividade e polaridade da molécula. Novamente, a Arginina liderou a performance com sensibilidade de 1,869 e excelente limite de detecção (2,97 mL/min). Um dado notável foi o desempenho do MWCNT-Ox puro, que superou os derivados de Ácido Glutâmico e Lisina neste caso específico. A explicação para este fenômeno reside na acessibilidade dos sítios. O Metanol, devido ao seu pequeno volume molecular, consegue interagir eficazmente com os defeitos oxigenados (hidroxilas e carboxilas) nativos da superfície do nanotubo oxidado, sem sofrer as restrições difusionais impostas pelas camadas orgânicas mais densas do Ácido Glutâmico ou da Lisina. A Arginina, contudo, supera essa barreira graças à sua extrema polaridade e capacidade de atrair o analito via interações dipolo-dipolo intensas. Conforme observado na Tabela 9, a precisão da interface sensor-gás para o Metanol é governada pelo equilíbrio entre a disponibilidade de sítios polares e a facilidade de acesso estérico, resultando em um array capaz de detectar este vapor tóxico com alta confiabilidade.

Tabela 12 – Sensibilidade, LOD e R^2 , para METANOL.

Sensor	Sensibilidade (m)	Limite de Detecção (LOD) (ml/min)	Coefficiente de Determinação (R^2)
MWCNT-Ox + Arginina	1.869	2.97	9.956
MWCNT-Ox + Ac. Glutâmico	1.297	5.59	9.974

MWCNT-Ox (Puro)	1.367	9.36	9.945
MWCNT-Ox + Lisina	948	39.14	9.609

Fonte: Elaborado pelo autor (2025)

Em suma, a estratégia de funcionalização de MWCNT-Ox com aminoácidos de diferentes naturezas químicas provou ser altamente eficaz, não pela busca de um único sensor 'ideal', mas pela construção de uma matriz com diversidade de respostas (cross-selectivity). A análise conjunta das figuras de mérito revela papéis distintos e complementares para cada material na arquitetura do nariz eletrônico:

- Arginina: Atuou consistentemente como o sensor de maior ganho (high-gain), elevando a sensibilidade global do sistema para todos os analitos testados. Sua alta desordem estrutural (vista no Raman) e riqueza de grupos funcionais nitrogenados garantem que até baixas concentrações de VOCs sejam detectadas.

- Ácido Glutâmico: Ofereceu respostas intermediárias e estruturalmente estabilizadas, fundamentais para evitar a saturação do sistema e fornecer um vetor de resposta distinto da Arginina.

- Lisina: O comportamento da Lisina foi o diferencial mais estratégico. Ao apresentar uma resposta robusta para a Acetona, mas atuar como um filtro de bloqueio ('cegueira seletiva') para o Etanol, ela introduz uma variância não-linear na matriz de dados.

Essa combinação de alta sensibilidade da Arginina contrastada com a seletividade negativa da Lisina e a estabilidade do Ácido Glutâmico gera uma impressão digital olfativa única para cada gás. É justamente essa variabilidade na interação (afinidade vs. exclusão) que permite aos algoritmos de reconhecimento de padrões discriminar, com alta confiança, compostos quimicamente similares como o Etanol e o Metanol, validando o sistema para aplicações de monitoramento ambiental complexo [132].

3.2.2 Análise Sensorial Coletiva

Enquanto a análise individual revela a sensibilidade de cada sensor, a verdadeira capacidade de um nariz eletrônico reside na sua performance coletiva. O arranjo de cinco sensores gera uma "assinatura" ou "impressão digital" química única para cada analito, e é a análise multivariada deste padrão de resposta que permite a discriminação e classificação dos

vapores. Para este fim, foram empregadas duas técnicas de reconhecimento de padrões: a Análise de Componentes Principais (PCA) como método exploratório não supervisionado, e a Análise de Discriminante Linear (LDA) como método de classificação supervisionado [133].

3.2.2.1 P.C.A

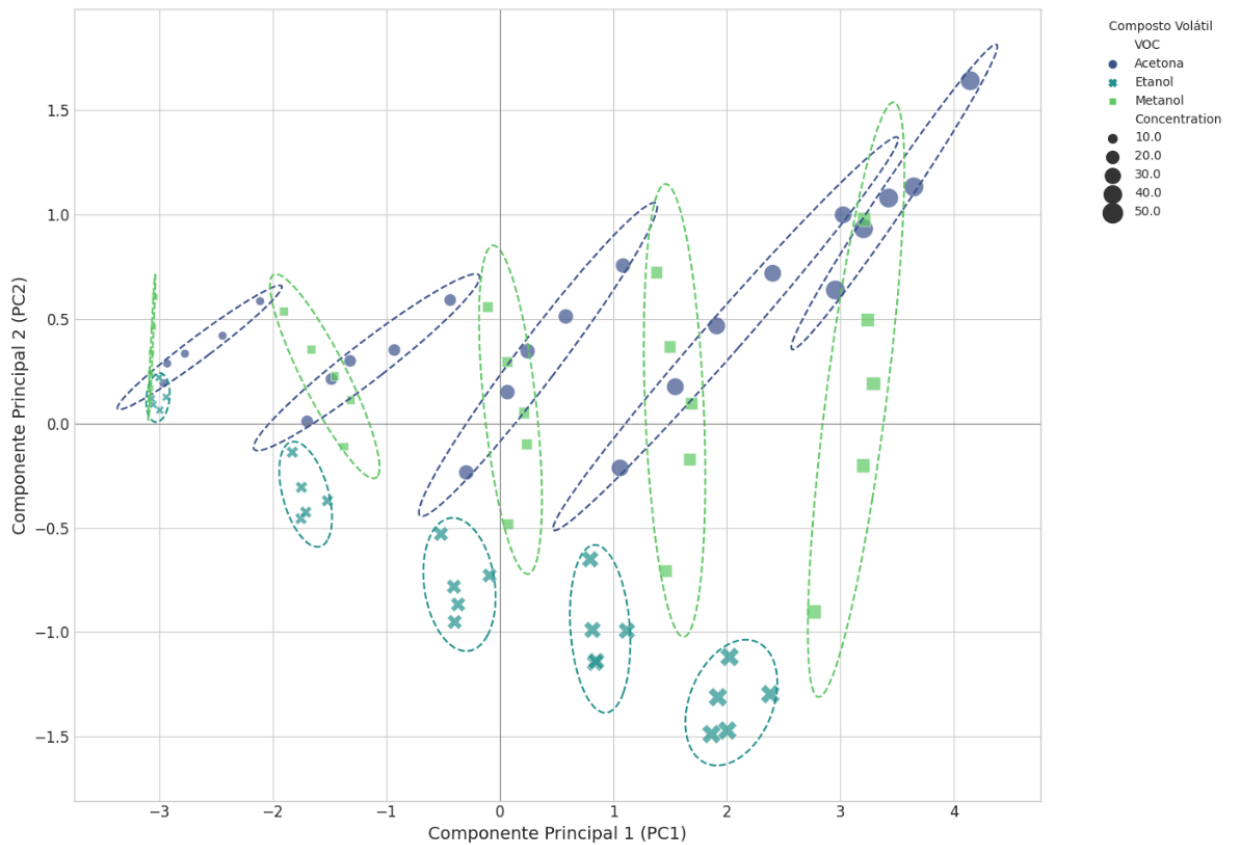
O PCA é uma técnica de redução de dimensionalidade cujo objetivo é reprojeter os dados em um novo sistema de coordenadas, os Componentes Principais (PCs), de modo a maximizar a variância dos dados nas primeiras dimensões. Matematicamente, a partir de uma matriz de dados autoescalada Z , o PCA resolve o problema de autovalores para a matriz de covariância C [134]:

$$Cv = \lambda v \quad (\text{Equação 14})$$

Onde os autovetores v formam a matriz de loadings (V), que define as direções dos novos eixos (PCs), e os autovalores λ representam a variância capturada por cada PC. As coordenadas das amostras neste novo espaço, os scores, são obtidas pela projeção. $T = ZV$. Aplicando o PCA ao conjunto de dados, verificou-se que os dois primeiros componentes principais capturaram a vasta maioria da informação. O PC1 foi responsável por 89,16% da variância total, enquanto o PC2 explicou 8,97%. Juntos, PC1 e PC2 representam 98,13% da variância acumulada, indicando uma excelente representação dos dados originais em um espaço bidimensional.

O gráfico de scores de PC1 versus PC2 (Figura 45) demonstra a capacidade do arranjo de sensores em discriminar os VOC's. Observa-se a formação de três agrupamentos distintos: as amostras de metanol localizam-se na região de scores negativos de PC1, enquanto as de acetona e etanol concentram-se na região de scores positivos, sendo separadas entre si ao longo do eixo PC2 [135].

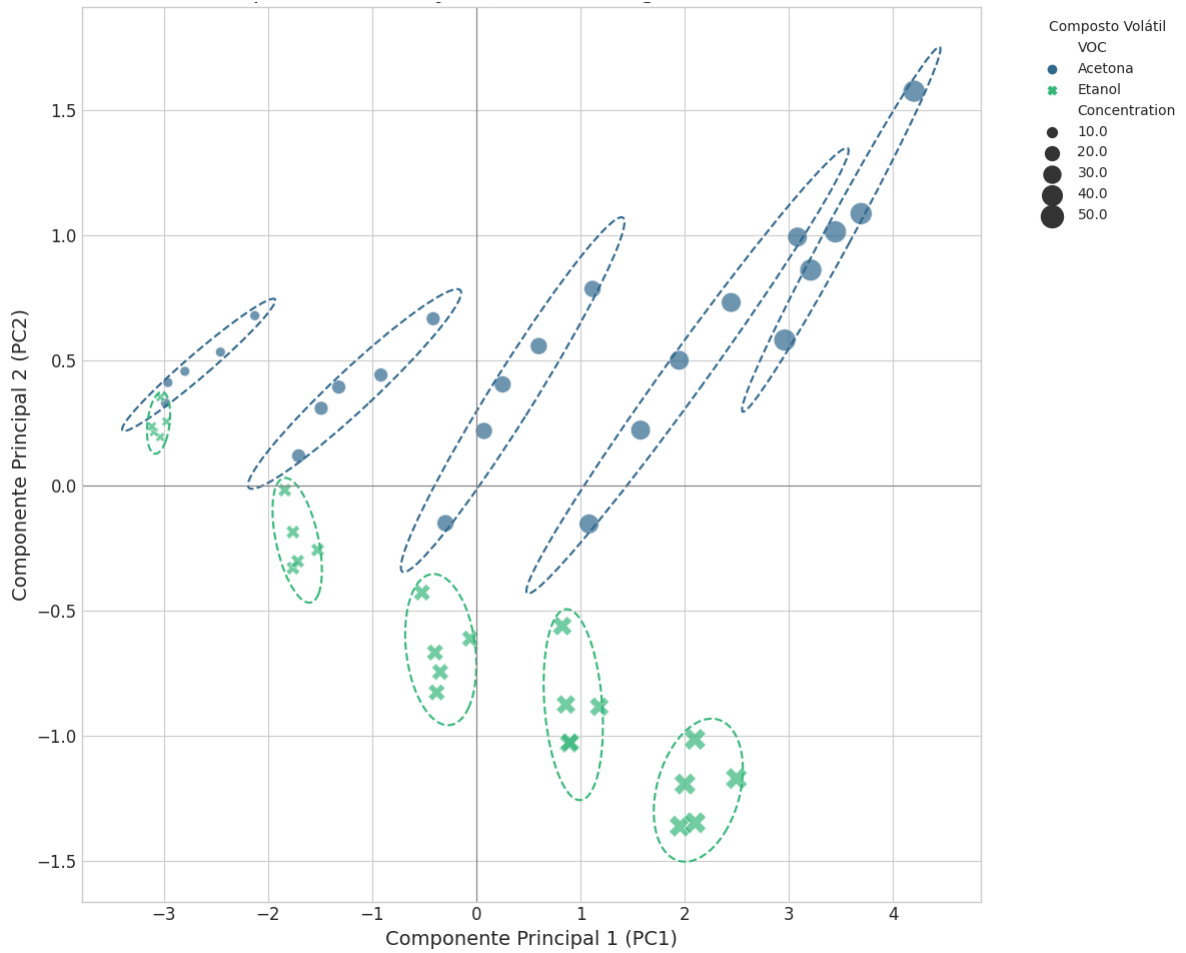
Figura 45 - PCA; Metanol; Etanol; Acetona



Fonte: Elaborado pelo autor (2025)

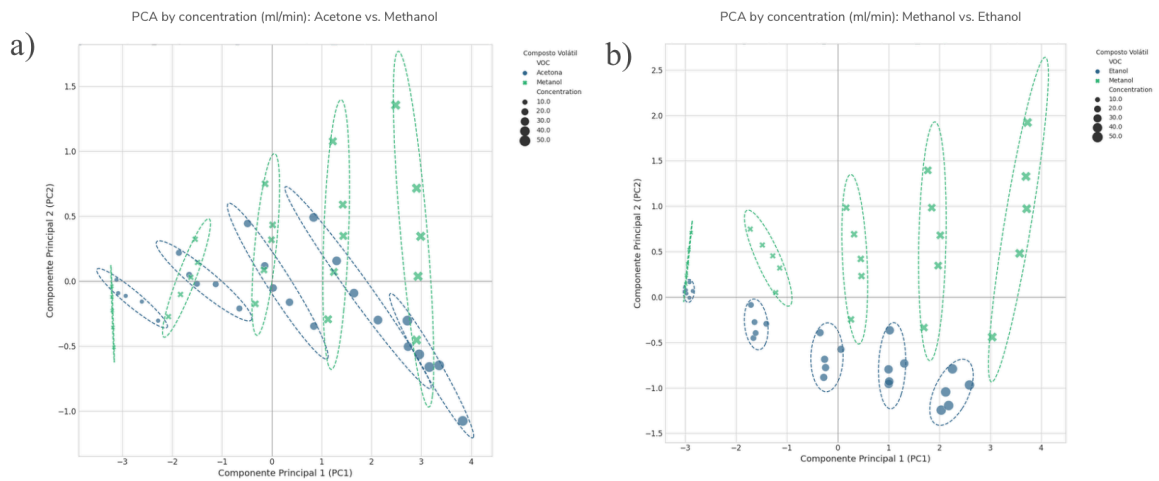
Para refinar a separação entre acetona e etanol, (Figura 46) foi observado uma boa discriminação entre eles, quando o VOC metanol é retirado. Isso reforça a distinção entre os grupos. Para essa separação, os sensores S3 (Ácido Glutâmico) e S4 (Lisina) são os mais influentes [136]. Além dessa análise, para fins de comparação, foram plotados os gráficos para acetona e metanol (Figura 47(a)) e Metanol e Etanol (Figura 47(b)).

Figura 46 - PCA; Acetona vs Etanol



Fonte: Elaborado pelo autor (2025)

Figura 47 – PCA; a) Acetona e Metanol. b) Metanol e Etanol.



Fonte: Elaborado pelo autor (2025)

3.2.2.1.1 Análise Linear Discriminante (LDA) Global

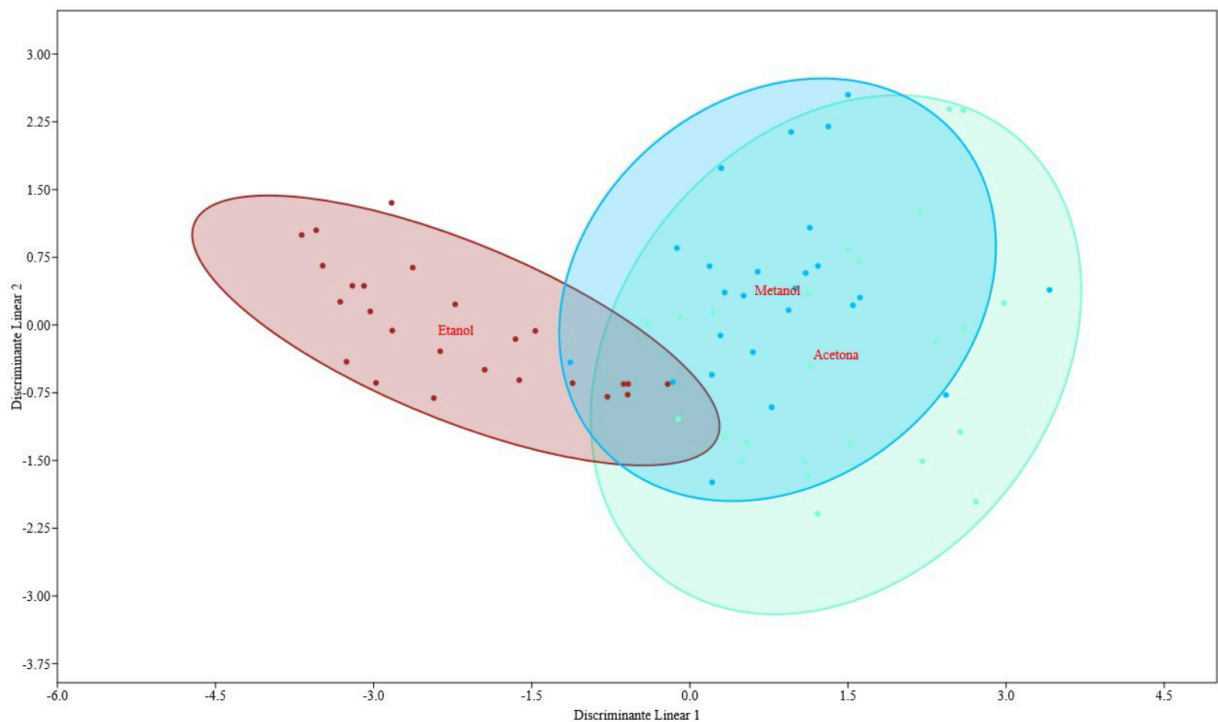
Seguindo a análise exploratória, a LDA foi aplicada como um método supervisionado para construir um modelo de classificação. A LDA busca encontrar um subespaço de projeção que maximize a separabilidade entre as classes, o que é alcançado ao maximizar a razão entre a variância interclasses (SB) e a variância intraclasses (SW), otimizando o critério de Fisher [136]:

$$J(W)=(|WTSWW|)/(|WTSBW|) \quad (\text{Equação 15})$$

Os autovetores resultantes formam a matriz de projeção W que define os Discriminantes Lineares.

O gráfico de scores da LDA (Figura 48) demonstra uma separação tão boa quanto em comparação à PCA. Os agrupamentos de cada VOC são compactos e a distância entre os centróides dos grupos é maximizada, um resultado esperado da natureza supervisionada do algoritmo [137].

Figura 48 - LDA VOC's – Metanol, Etanol e Acetona.



Fonte: Elaborado pelo autor (2025)

A performance quantitativa do classificador foi avaliada por meio de um procedimento de validação cruzada estratificada de 10 partições. Este método robusto garante uma estimativa imparcial do desempenho do modelo [138]. O classificador alcançou uma acurácia média de classificação de 69,46% ± 10,21%.

A matriz de confusão, Tabela 9, derivada da validação cruzada, detalha a performance por classe. Observa-se uma excelente taxa de acerto para Metanol e Etanol. A classe Acetona apresentou a maior parte das classificações incorretas, sendo ocasionalmente confundida com Etanol, o que é consistente com a maior proximidade entre estes grupos observada na PCA.

Portanto, os resultados combinados da PCA e LDA confirmam a capacidade do nariz eletrônico em separar e classificar os três VOC's estudados. O PCA demonstrou a formação de agrupamentos distintos, enquanto a LDA otimizou essa separação e forneceu um modelo de classificação com performance quantitativa significativa [139].

Tabela 13 - Matriz de Confusão

Classe Verdadeira	Predito como Acetona	Predito como Etanol	Predito como Metanol	Total de Amostras	Taxa de Acerto (%)
Acetona	12	11	0	23	52.2
Etanol	1	24	1	26	92.3
Metanol	0	2	26	28	92.9

Fonte: Elaborado pelo autor (2025)

4 CONSIDERAÇÕES FINAIS

A etapa de síntese e caracterização demonstrou que as rotas químicas adotadas foram bem-sucedidas na produção de compósitos híbridos de nanotubos de carbono. A oxidação inicial via método de Hummers modificado foi eficaz na criação dos sítios ativos necessários (epóxidos e hidroxilas), enquanto a subsequente funcionalização com os aminoácidos L-Arginina, L-Lisina e L-Ácido Glutâmico ocorreu de forma efetiva. As análises de FTIR e XPS forneceram evidências robustas do mecanismo de aminação nucleofílica via abertura de anel epóxido, refutando a hipótese de amidação clássica. A confirmação se deu pelo deslocamento da banda de epóxido para frequências de ligação covalente C-N e pela preservação dos grupos carboxilatos livres, validando uma estratégia que mantém a integridade funcional das biomoléculas imobilizadas.

Além da confirmação química, os resultados sugerem que a ancoragem dos aminoácidos teve um impacto positivo e direto na arquitetura do nanomaterial. As imagens de MEV e os dados de Raman revelaram que a presença das moléculas orgânicas promoveu uma

significativa desaglomeração dos feixes de nanotubos e uma alteração controlada na hibridização da rede ($sp^2 \rightarrow sp^3$). Essa mudança morfológica, aliada à nova química de superfície rica em grupos nitrogendados e oxigenados, foi determinante para superar a inércia química dos nanotubos puros e potencializar a interação com os vapores alvo.

Na análise sensorial individual, cada sensor apresentou uma assinatura cinética e de sensibilidade distinta, comprovando a ortogonalidade do *array*. O sensor funcionalizado com Arginina destacou-se pela alta sensibilidade global, impulsionada pela exposição dos grupos guanidínio. Em contrapartida, o sensor de Lisina ofereceu um parâmetro crítico de seletividade e passivação dielétrica, resultando em respostas diferenciadas para álcoois. O sistema demonstrou robustez para operar em ambiente de alta umidade (~83%) e detectar concentrações na faixa de dezenas de ppm, com limites de detecção estimados em aproximadamente 20 ppm para a acetona no melhor cenário, atendendo aos requisitos analíticos para aplicações de monitoramento ambiental e clínico.

Por fim, a análise coletiva dos sensores através de ferramentas estatísticas multivariadas (PCA e LDA) consolidou a eficácia do nariz eletrônico desenvolvido. O sistema foi capaz de discriminar inequivocamente entre Acetona, Metanol e Etanol, gerando clusters bem definidos e padrões de resposta únicos para cada composto. A matriz de confusão do modelo LDA apontou taxas de acerto superiores a 90% para os álcoois, confirmando que a combinação de sensores funcionalizados com aminoácidos é uma abordagem poderosa para a identificação precisa de VOCs, mesmo em matrizes quimicamente similares.

Desta forma, conclui-se que a biomimética, através do uso de aminoácidos como elementos de reconhecimento em nanomateriais de carbono, é uma estratégia viável, de baixo custo e eficiente para operar à temperatura ambiente. A rota de síntese via epóxido mostrou-se superior por preservar os grupos funcionais laterais dos aminoácidos, resultando em sensores que superam as limitações de seletividade e consumo energético dos dispositivos tradicionais de óxidos metálicos.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. WILSON, A. D. Diverse Applications of Electronic-Nose Technologies in Agriculture and Forestry. **Sensors**, v. 13, n. 2, p. 2295-2348, 2013. DOI: <https://doi.org/10.3390/s130202295>
2. MASON, M. F.; DUBOWSKI, K. M. Breath-alcohol analysis: uses, methods, and some forensic problems--review and opinion. **Journal of Forensic Sciences**, v. 21, n. 1, p. 9-41, jan. 1976. PMID: 765429.
3. KOROTCENKOV, G. Metal oxides for solid-state gas sensors: What determines our choice? **Materials Science and Engineering: B**, v. 139, n. 1, p. 1-23, 2007. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2007.01.044>
4. 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. DOI: <https://doi.org/10.1038/299352a0>
5. BROZA, Y. Y.; HAICK, H. Nanomaterial-Based Sensors for Detection of Disease by Volatile Organic Compounds. **Nanomedicine**, v. 8, n. 5, p. 785-806, 2013. DOI: <https://doi.org/10.2217/nnm.13.64>
6. DIXIT, K. et al. Exhaled Breath Analysis for Diabetes Diagnosis and Monitoring: Relevance, Challenges and Possibilities. **Biosensors**, v. 11, n. 12, p. 476, nov. 2021. DOI: <https://doi.org/10.3390/bios11120476>
7. CAVALLARI, M. R. et al. A Hybrid Electronic Nose and Tongue for the Detection of Ketones: Improved Sensor Orthogonality Using Graphene Oxide-Based Detectors. **IEEE Sensors Journal**, v. 17, n. 7, p. 1971-1980, abr. 2017. DOI: 10.1109/JSEN.2017.2661067
8. KOVTYUKHOVA, N. I. et al. Layer-by-Layer Assembly of Ultrathin Composite Films from Micron-Sized Graphite Oxide Sheets and Polycations. **Chemistry of Materials**, v. 11, n. 3, p. 771-778, 1999. DOI: <https://doi.org/10.1021/cm981085u>
9. LLOBET, E. Gas sensors using carbon nanomaterials: A review. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 179, p. 32-45, 2013. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.snb.2012.11.014>
10. PEARCE, T. C. et al. (Eds.). **Handbook of machine olfaction: electronic nose technology**. Weinheim: Wiley-VCH, 2003. DOI: <https://doi.org/10.1002/3527601597>
11. SCHMITT, K. et al. Volatile Organic Compound Sensing with -Based Gas Sensors: Surface Chemistry Basics. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 128, n. 4, p. 1234-1245, 2024. DOI: <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.3c06954>
12. GONÇALVES, V. C. **Síntese e caracterização de derivados do politiofeno para utilização em sensores**. 2010. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Universidade de São Paulo, São Carlos, 2010.
13. NIAN, L. et al. Demonstration of Thin Film Bulk Acoustic Resonator Based on AlN/AlScN Composite Film with a Feasible Keff2. **Micromachines**, v. 13, n. 12, p. 2044, 2022. DOI: <https://doi.org/10.3390/mi13122044>
14. LOPEZ-TORRES, D.; ELOSUA, C.; ARREGUI, F. J. Optical Fiber Sensors Based on Microstructured Optical Fibers to Detect Gases and Volatile Organic Compounds—A Review. **Sensors**, v. 20, n. 9, p. 2555, 2020. DOI: <https://doi.org/10.3390/s20092555>
15. ŠTUKOVNIK, Z.; FUCHS-GODEC, R.; BREN, U. Nanomaterials and Their Recent Applications in Impedimetric Biosensing. **Biosensors**, v. 13, n. 10, p. 899, 2023. DOI: <https://doi.org/10.3390/bios13100899>

16. MADAGALAM, M.; BARTOLI, M.; TAGLIAFERRO, A. A Short Overview on Graphene and Graphene-Related Materials for Electrochemical Gas Sensing. **Materials**, v. 17, n. 2, p. 303, 2024. DOI: <https://doi.org/10.3390/ma17020303>
17. ZASYPKINA, A. A. et al. Recent Advances in the Development of Nanocarbon-Based Electrocatalytic/Electrode Materials for Proton Exchange Membrane Fuel Cells: A Review. **Catalysts**, v. 14, n. 5, p. 303, 2024. DOI: <https://doi.org/10.3390/catal14050303>
18. LA MANNA, S. et al. Self-Assembling Peptides: From Design to Biomedical Applications. **International Journal of Molecular Sciences**, v. 22, n. 23, p. 12662, 2021. DOI: <https://doi.org/10.3390/ijms222312662>
19. XU, B. et al. Guanidinium Group Remains Protonated in a Strongly Basic Arginine Solution. **ChemPhysChem**, v. 18, n. 12, p. 1503-1506, jun. 2017. DOI: <https://doi.org/10.1002/cphc.201700197>
20. RAVINATHAN, B. et al. Preparation and Characterization of PVA Complexed with Amino Acid, Arginine. In: **Research Publishing**. [S.l.], 2014. p. 183-189. DOI: https://doi.org/10.3850/978-981-09-1137-9_049
21. Gardner, J. W., & Bartlett, P. N. (1994). A brief history of electronic noses. **Sensors and Actuators B: Chemical**, 18(1-3), 210-211. [https://doi.org/10.1016/0925-4005\(94\)87085-3](https://doi.org/10.1016/0925-4005(94)87085-3)
22. Persaud, K., & Dodd, G. (1982). Analysis of discrimination mechanisms in the mammalian olfactory system using a model nose. **Nature**, 299(5881), 352-355. <https://doi.org/10.1038/299352a0>
23. Pearce, T. C., Schiffman, S. S., Nagle, H. T., & Gardner, J. W. (Eds.). (2003). **Handbook of Machine Olfaction: Electronic Nose Technology**. Wiley-VCH. <https://doi.org/10.1002/3527601597>
24. Varghese, O. K., Kichambre, P. D., Gong, D., Ong, K. G., Dickey, E. C., & Grimes, C. A. (2001). Gas sensing characteristics of multi-wall carbon nanotubes. **Sensors and Actuators B: Chemical**, 81(1), 32-41. [https://doi.org/10.1016/S0925-4005\(01\)00923-6](https://doi.org/10.1016/S0925-4005(01)00923-6)
25. Cepa, J. J., Pavón, R. M., Caramés, P., & Alberti, M. G. (2023). A Review of Gas Measurement Practices and Sensors for Tunnels. **Sensors**, 23(3), 1090. <https://doi.org/10.3390/s23031090>
26. HUMMERS, W. S.; OFFEMAN, R. E. Preparation of Graphitic Oxide. **Journal of the American Chemical Society**, v. 80, n. 6, p. 1339-1339, 1958. DOI: [10.1021/ja01539a017](https://doi.org/10.1021/ja01539a017)
27. KOVTYUKHOVA, N. I. et al. Layer-by-Layer Assembly of Ultrathin Composite Films from Micron-Sized Graphite Oxide Sheets and Polycations. **Chemistry of Materials**, v. 11, n. 3, p. 771-778, 1999. DOI: [10.1021/cm981085u](https://doi.org/10.1021/cm981085u)
28. KHABASHESKU, V. N. et al. Covalent functionalization of carbon nanotubes: synthesis, properties and applications of fluorinated derivatives. **Russian Chemical Reviews**, v. 80, n. 8, p. 711-733, 2011. DOI: [10.1070/RC2011v080n08ABEH004232](https://doi.org/10.1070/RC2011v080n08ABEH004232)
29. MALLAKPOUR, S.; ABDOLMALEKI, A.; BORANDEH, S. Covalently functionalized graphene sheets with biocompatible natural amino acids. **Applied Surface Science**, v. 307, p. 533-542, 2014. DOI: [10.1016/j.apsusc.2014.04.070](https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2014.04.070)
30. SANTOS-CEBALLOS, J. C. et al. Room-Temperature Ammonia Sensing Using Polyaniline-Coated Laser-Induced Graphene. **Sensors**, v. 24, n. 23, p. 7832, 2024. DOI: [10.3390/s24237832](https://doi.org/10.3390/s24237832)
31. CANÇADO, L. G. et al. Quantifying defects in graphene via Raman spectroscopy at different excitation energies. **Nano Letters**, v. 11, n. 8, p. 3190-3196, 2011. DOI: [10.1021/nl201432g](https://doi.org/10.1021/nl201432g)

32. MAGAR, H. S.; HASSAN, R. Y. A.; MULCHANDANI, A. Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS): Principles, Construction, and Biosensing Applications. **Sensors**, v. 21, n. 19, p. 6578, 2021. DOI: [10.3390/s21196578](https://doi.org/10.3390/s21196578)
33. LAZANAS, A. C.; PRODRONIDIS, M. I. Electrochemical Impedance Spectroscopy – A Tutorial. **ACS Measurement Science Au**, v. 3, n. 3, p. 162–193, 2023. DOI: [10.1021/acsmesuresciau.2c00070](https://doi.org/10.1021/acsmesuresciau.2c00070)
34. RANDVIIR, E. P.; BANKS, C. E. Electrochemical impedance spectroscopy: an overview of bioanalytical applications. **Analytical Methods**, v. 5, n. 5, p. 1098-1115, 2013. DOI: [10.1039/C3AY26476A](https://doi.org/10.1039/C3AY26476A)
35. ABDULRAHIM, S. M. et al. Electrochemical Impedance Spectroscopy Analysis of Hole Transporting Material Free Mesoporous and Planar Perovskite Solar Cells. **Nanomaterials**, v. 10, n. 9, p. 1635, 2020. DOI: [10.3390/nano10091635](https://doi.org/10.3390/nano10091635)
36. MA, M. et al. Applications of Gas Sensing in Food Quality Detection: A Review. **Foods**, v. 12, n. 21, p. 3966, 2023. DOI: [10.3390/foods12213966](https://doi.org/10.3390/foods12213966)
37. MAGAR, H. S.; HASSAN, R. Y. A.; MULCHANDANI, A. Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS): Principles, Construction, and Biosensing Applications. **Sensors**, v. 21, n. 19, p. 6578, 2021. DOI: [10.3390/s21196578](https://doi.org/10.3390/s21196578)
38. Zankana, M.M., Al-dalawy, S.M., & Barzinjy, A.A. (2023). Synthesis and characterization of bio-nanocomposites: Functionalization of graphene oxide with a biocompatible amino acid. **Hybrid Advances**, v. 3, p. 100070. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.hybadv.2023.100070>
39. Alosime, E.M. A review on surface functionalization of carbon nanotubes: methods and applications. **Discover Nano**, v. 18, n. 12, 2023. DOI: <https://doi.org/10.1186/s11671-023-03789-6>
40. Datsayuk, V. et al. Chemical oxidation of multiwalled carbon nanotubes. **Carbon**, v. 46, n. 6, p. 833-840, 2008. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2008.02.012>
41. Kim, M.U. et al. Covalent Functionalization of Multi-Walled Carbon Nanotubes Surface via Chemical Treatment. **Journal of Nanoscience and Nanotechnology**, v. 17, n. 4, p. 2463-2470, 2017. DOI: <https://doi.org/10.1166/jnn.2017.13311>
42. Xie, X. L.; Mai, Y. W.; Zhou, X. P. Dispersion and alignment of carbon nanotubes in polymer matrix: A review. **Materials Science and Engineering: R: Reports**, v. 49, n. 4, p. 89-112, 2005. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.mser.2005.04.002>
43. Li, H., Wang, G., Wu, Y., Jiang, N., & Niu, K. Functionalization of Carbon Nanotubes in Polystyrene and Properties of Their Composites: A Review. **Polymers**, v. 16, n. 6, p. 770, 2024. DOI: <https://doi.org/10.3390/polym16060770>
44. Lakard, B. Electrochemical Biosensors Based on Conducting Polymers: A Review. **Applied Sciences**, v. 10, n. 18, p. 6614, 2020. DOI: <https://doi.org/10.3390/app10186614>
45. Maleki, A. et al. NiII NPs entrapped within a matrix of l-glutamic acid cross-linked chitosan supported on magnetic carboxylic acid-functionalized multi-walled carbon nanotube... **RSC Advances**, v. 7, n. 28, p. 17354-17366, 2017. DOI: <https://doi.org/10.1039/D1RA08454B>
46. Kim, M.U. et al. Covalent Functionalization of Multi-Walled Carbon Nanotubes Surface via Chemical Treatment. **Journal of Nanoscience and Nanotechnology**, v. 17, n. 4, p. 2463-2470, 2017. DOI: <https://doi.org/10.1166/jnn.2017.13311>
47. Hsan, N., Kumar, S., Koh, J., & Dutta, P.K. Chitosan modified multi-walled carbon nanotubes and arginine aerogel for enhanced carbon capture. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 252, p. 126523, 2023. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2023.126523>

48. Weiss, I.M., Muth, C., Drumm, R., & Kirchner, H.O.K. Thermal decomposition of the amino acids glycine, cysteine, aspartic acid, asparagine, glutamic acid, glutamine, arginine and histidine. **BMC Biophysics**, v. 11, n. 2, 2018. DOI: <https://doi.org/10.1186/s13628-018-0042-4>
49. Dubey, R., Dutta, D., Sarkar, A., & Chattopadhyay, P. Functionalized carbon nanotubes: synthesis, properties and applications in water purification, drug delivery, and material and biomedical sciences. **Nanoscale Advances**, v. 3, n. 20, p. 5722-5744, 2021. DOI: <https://doi.org/10.1039/d1na00293g>
50. La Manna, S. et al. Self-Assembling Peptides: From Design to Biomedical Applications. **International Journal of Molecular Sciences**, v. 22, n. 23, p. 12662, 2021. DOI: <https://doi.org/10.3390/ijms222312662>
51. Georgakilas, V. et al. Functionalization of Graphene: Covalent and Non-Covalent Approaches, Derivatives and Applications. **Chemical Reviews**, v. 112, n. 11, p. 6156-6214, 2012. DOI: <https://doi.org/10.1021/cr3000412>
52. Mallakpour, S., Abdolmaleki, A., & Borandeh, S. Covalently functionalized graphene sheets with biocompatible natural amino acids. **Applied Surface Science**, v. 307, p. 533-542, 2014. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2014.04.070>
53. Haroun, A., Gospodinova, Z., & Krasteva, N. Amino Acid Functionalization of Multi-Walled Carbon Nanotubes for Enhanced Apatite Formation and Biocompatibility. **Nano Biomedicine and Engineering**, v. 13, n. 4, p. 380-393, 2021. DOI: <https://doi.org/10.5101/nbe.v13i4.p380-393>
54. JCPDS - International Centre for Diffraction Data. **Card PDF#00-041-1487 for Graphite-2H**.
55. Marcano, D. C. et al. Improved Synthesis of Graphene Oxide. **ACS Nano**, v. 4, n. 8, p. 4806-4814, 2010. DOI: <https://doi.org/10.1021/nn1006368>
56. Post, J. E. Manganese oxide minerals: crystal structures and economic and environmental significance. **Proceedings of the National Academy of Sciences**, v. 96, n. 7, p. 3447-3454, 1999. DOI: <https://doi.org/10.1073/pnas.96.7.3447>
57. Klug, H. P.; Alexander, L. E. **X-ray diffraction procedures for polycrystalline and amorphous materials**. New York: John Wiley & Sons, 1974.
58. Zhao, D., Sheng, G., Chen, C., & Wang, X. Enhanced photocatalytic degradation of methylene blue under visible irradiation on graphene@TiO₂ dyade structure. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 111-112, p. 303-308, 2012. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2011.10.012>
59. Menchaca-Campos, C. et al. Synthesis and Characterization of Reduced Graphene Oxide/ Polyaniline/Au Nanoparticles Hybrid Material for Energy Applications. In: **Graphene Oxide - Applications and Opportunities**. London: IntechOpen, 2018. DOI: [10.5772/intechopen.77385](https://doi.org/10.5772/intechopen.77385)
60. Bagri, A. et al. Structural evolution during thermal exfoliation of graphite oxide and reduction of graphene oxide sheets. **Nature Chemistry**, v. 2, n. 7, p. 581-587, 2010. DOI: <https://doi.org/10.1038/nchem.686>
61. Nunes, A. C. A. C.; Amaral, P. F. F.; Vieira, M. G. A. Functionalized graphene-based materials as innovative adsorbents of organic pollutants: a concise overview. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 36, n. 1, p. 141-160, 2019. DOI: <https://doi.org/10.1590/0104-6632.20190361s20180283>
62. Jiříčková, A., Jankovský, O., Sofer, Z., & Sedmidubský, D. Synthesis and Applications of Graphene Oxide. **Materials**, v. 15, n. 3, p. 920, 2022. DOI: <https://doi.org/10.3390/ma15030920>

63. Wang, G. et al. Facile Synthesis and Characterization of Graphene Nanosheets. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 112, n. 22, p. 8192-8195, 2008. DOI: <https://doi.org/10.1021/jp710931h>
64. Zaaba, N.I. et al. Synthesis of Graphene Oxide using Modified Hummers Method: Solvent Influence. **Procedia Engineering**, v. 184, p. 469-477, 2017. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.proeng.2017.04.118>
65. Song, S. H. et al. Enhanced Thermal Conductivity of Epoxy–Graphene Composites by Using Non-Oxidized Graphene Flakes with Non-Covalent Functionalization. **Advanced Materials**, v. 25, n. 5, p. 732-737, 2013. DOI: <https://doi.org/10.1002/adma.201202736>
66. Hizam, S. M. M., Al-Dhahebi, A. M., & Mohamed Saheed, M. S. Recent Advances in Graphene-Based Nanocomposites for Ammonia Detection. **Polymers**, v. 14, n. 23, p. 5125, 2022. DOI: <https://doi.org/10.3390/polym14235125>
67. Potts, J. R., Dreyer, D. R., Bielawski, C. W., & Ruoff, R. S. Graphene-based polymer nanocomposites. **Polymer**, v. 52, n. 1, p. 5-25, 2011. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2010.11.042>
68. Ren, F., Yao, M., Li, M., & Wang, H. Tailoring the Structural and Electronic Properties of Graphene through Ion Implantation. **Materials**, v. 14, n. 17, p. 5080, 2021. DOI: <https://doi.org/10.3390/ma14175080>
69. Fagan, S. B., & Fazzio, A. Funcionalização de nanotubos de Carbono. **Química Nova**, v. 30, n. 7, p. 1827-1836, 2007. DOI: <https://doi.org/10.1590/S0100-40422007000700037>
70. Beamson, G., & Briggs, D. **High resolution XPS of organic polymers: the Scienta ESCA300 database**. Chichester: Wiley, 1992.
71. Calado, H. D. R. et al. Poly(3-hexylthiophene)/multi-walled carbon nanotube composites: electrochemical and optical characterization. **MRS Online Proceedings Library**, v. 1143, n. 1, 2008. DOI: <https://doi.org/10.1557/PROC-1143-KK01-02>
72. Wepasnick, K. A. et al. Surface and structural characterization of multi-walled carbon nanotubes following different oxidative treatments. **Carbon**, v. 49, n. 1, p. 24-36, 2011. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2010.08.034>
73. Xia, W., Wang, Y., Bergsträßer, R., Kundu, S., & Muhler, M. Surface characterization of oxygen-functionalized multi-walled carbon nanotubes by high-resolution X-ray photoelectron spectroscopy and temperature-programmed desorption. **Applied Surface Science**, v. 254, n. 1, p. 247-250, 2007. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2007.07.120>
74. Díez-Pascual, A. M. Chemical Functionalization of Carbon Nanotubes with Polymers: A Brief Overview. **Macromol**, v. 1, n. 2, p. 64-83, 2021. DOI: <https://doi.org/10.3390/macromol1020006>
75. Jin, H., Wang, X., Gu, Z., Fan, Q., & Luo, B. A facile method for preparing nitrogen-doped graphene and its application in supercapacitors. **Journal of Power Sources**, v. 273, p. 1156-1162, 2015. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2014.10.010>
76. Ghanbari, S., Ahour, F. & Keshipour, S. An optical and electrochemical sensor based on L-arginine functionalized reduced graphene oxide. **Scientific Reports**, v. 12, p. 19398, 2022. DOI: <https://doi.org/10.1038/s41598-022-23949-5>
77. Haghshenas, M., Mazloum-Ardakani, M., Amiri-Zirtol, L., & Sabaghian, F. Arginine-functionalized graphene oxide for green and high-performance symmetric supercapacitors. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 46, n. 59, p. 30219-30229, 2021. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.06.170>
78. Sapner, V. S., Chavan, P. P., & Sathe, B. R. L-Lysine-Functionalized Reduced Graphene Oxide as a Highly Efficient Electrocatalyst for Enhanced Oxygen Evolution

- Reaction. **ACS Sustainable Chemistry & Engineering**, v. 8, n. 14, p. 5524-5533, 2020. DOI: <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.9b06918>
79. Chidawanyika, W., & Nyokong, T. Characterization of amine-functionalized single-walled carbon nanotube-low symmetry phthalocyanine conjugates. **Carbon**, v. 48, n. 10, p. 2831-2838, 2010. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2010.04.015>
 80. Yi, W., He, Z., Fei, J., & He, X. Sensitive electrochemical sensor based on poly(l-glutamic acid)/graphene oxide composite material for simultaneous detection of heavy metal ions. **RSC Advances**, v. 9, n. 30, p. 17325-17334, 2019. DOI: <http://dx.doi.org/10.1039/C9RA01891C>
 81. Mohammadi, Z. A., Aghamiri, S. F., Zarrabi, A., & Talaie, M. R. A comparative study on non-covalent functionalization of carbon nanotubes by chitosan and its derivatives for delivery of doxorubicin. **Chemical Physics Letters**, v. 642, p. 22-28, 2015. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2015.10.075>
 82. Smith, B. C. **Fundamentals of Fourier Transform Infrared Spectroscopy**. 2. ed. Boca Raton: CRC Press, 2011.
 83. Tasis, D. et al. Chemistry of carbon nanotubes. **Chemical Reviews**, v. 106, n. 3, p. 1105-1136, 2006. DOI: <https://doi.org/10.1021/cr050569o>
 84. Dreyer, D. R., Park, S., Bielawski, C. W., & Ruoff, R. S. The chemistry of graphene oxide. **Chemical Society Reviews**, v. 39, n. 1, p. 228-240, 2010. DOI: <https://doi.org/10.1039/B917103G>
 85. Mallakpour, S., & Soltanian, S. Surface functionalization of carbon nanotubes: fabrication and applications. **RSC Advances**, v. 6, n. 111, p. 109916-109935, 2016. DOI: <http://dx.doi.org/10.1039/C6RA24522F>
 86. Silverstein, R. M., Webster, F. X., & Kiemle, D. J. **Spectrometric Identification of Organic Compounds**. 7. ed. New York: John Wiley & Sons, 2005.
 87. Chen, J. et al. Solution Properties of Single-Walled Carbon Nanotubes. **Science**, v. 282, n. 5386, p. 95-98, 1998. DOI: [10.1126/science.282.5386.95](https://doi.org/10.1126/science.282.5386.95)
 88. Dillon, A. C. et al. A simple and complete purification of single-walled carbon nanotube materials. **Advanced Materials**, v. 11, n. 16, p. 1354-1358, 1999. DOI: [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1521-4095\(199911\)11:16<1354::AID-ADMA1354>3.0.CO;2-N](https://doi.org/10.1002/(SICI)1521-4095(199911)11:16<1354::AID-ADMA1354>3.0.CO;2-N)
 89. Ma, P. C. et al. Dispersion and functionalization of carbon nanotubes for polymer-based nanocomposites: A review. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 41, n. 10, p. 1345-1367, 2010. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2010.07.003>
 90. Kar, T., Scheiner, S., Patnaik, S. S., Bettinger, H. F., & Roy, A. K. IR Characterization of Tip-Functionalized Single-Wall Carbon Nanotubes. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 114, n. 49, p. 20955-20961, 2010. DOI: <https://doi.org/10.1021/jp104883e>
 91. Socrates, G. **Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies: Tables and Charts**. 3. ed. Chichester: John Wiley & Sons, 2004.
 92. Elghamry, I., Gouda, M., & Al-Fayiz, Y. S. S. Synthesis of Chemically Modified Acid-Functionalized Multiwall Carbon Nanotubes with Benzimidazole for Removal of Lead and Cadmium Ions from Wastewater. **Polymers**, v. 15, n. 6, p. 1421, 2023. DOI: <https://doi.org/10.3390/polym15061421>
 93. Dresselhaus, M. S. et al. Raman spectroscopy on isolated single wall carbon nanotubes. **Carbon**, v. 40, n. 12, p. 2043-2061, 2002. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0008-6223\(02\)00066-0](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(02)00066-0)

94. Ferrari, A. C.; Robertson, J. Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon. **Physical Review B**, v. 61, n. 20, p. 14095, 2000. DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.61.14095>
95. Çiplak, Z., Yildiz, N., & Çalimli, A. Investigation of Graphene/Ag Nanocomposites Synthesis Parameters for Two Different Synthesis Methods. **Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures**, v. 23, n. 4, p. 361–370, 2015. DOI: <https://doi.org/10.1080/1536383X.2014.894025>
96. Kaya, H., Bulut, O., Kamali, A. R., & Ege, D. L-Arginine modified multi-walled carbon nanotube/sulfonated poly(ether ether ketone) nanocomposite films for biomedical applications. **Applied Surface Science**, v. 444, p. 168-176, 2018. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.03.046>
97. Yadav, R., Kumar, K., & Venkatesu, P. Covalent Functionalization of Carbon Nanotube. In: Abraham, J., Thomas, S., & Kalarikkal, N. (Eds.). **Handbook of Carbon Nanotubes**. Cham: Springer, 2022. DOI: https://doi.org/10.1007/978-3-030-91346-5_65
98. Eckmann, A. et al. Probing the Nature of Defects in Graphene by Raman Spectroscopy. **Nano Letters**, v. 12, n. 8, p. 3925-3930, 2012. DOI: <https://doi.org/10.1021/nl300901a>
99. Pandya, A. et al. Covalent functionalization of carbon nanotubes with amino acids: an overview. **RSC Advances**, v. 8, n. 42, p. 23793-23812, 2018. DOI: <https://doi.org/10.1039/C8RA04313G>
100. Eckmann, A. et al. Probing the Nature of Defects in Graphene by Raman Spectroscopy. **Nano Letters**, v. 12, n. 8, p. 3925-3930, 2012. DOI: <https://doi.org/10.1021/nl300901a>
101. N. Otsu; A threshold selection method from gray-level histograms. *IEEE Transactions on Systems, Man, and Cybernetics* Jan. 1979; 9 (1): 62-66. <https://doi.org/10.1109/TSMC.1979.4310076>
102. Talitha Asmaria, Yudi Nugraha, Nono Darsono; Investigation of the layer thickness and diameter distribution of P-WMCNTs by image analysis. *AIP Conf. Proc.* 10 August 2021; 2382 (1): 040004. <https://doi.org/10.1063/5.0060492>
103. V. Datsyuk, M. Kalyva, K. Papagelis, J. Parthenios, D. Tasis, A. Siokou, I. Kallitsis, C. Galiotis; Chemical oxidation of multiwalled carbon nanotubes. *Carbon* May 2008; 46 (6): 833-840. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2008.02.012>
104. J. Hilding, E. A. Grulke, Z. George Zhang, F. Lockwood; Dispersion of carbon nanotubes in liquids. *Journal of Dispersion Science and Technology* Jan. 2003; 24 (1): 1-41. <https://doi.org/10.1081/DIS-120017941>
105. Byumseok Koh, Wei Cheng; Mechanisms of Carbon Nanotube Aggregation and the Reversion of Carbon Nanotube Aggregates in Aqueous Medium. *Langmuir* 16 September 2014; 30 (36): 10899-10909. <https://doi.org/10.1021/la5014279>
106. Aakeröy CB, Beatty AM, Helfrich BA. A high-yielding supramolecular reaction. *J Am Chem Soc.* 2002 Dec 4;124(48):14425-32. doi: 10.1021/ja027845q. PMID: 12452718.
107. K. Balasubramanian, M. Burghard; Chemically functionalized carbon nanotubes. *Small* Feb. 2005; 1 (2): 180-192. <https://doi.org/10.1002/smll.200400118>
108. Barsoukov, E., & Macdonald, J. R. **Impedance Spectroscopy: Theory, Experiment, and Applications**. John Wiley & Sons, 2005. DOI: <https://doi.org/10.1002/0471716243>
109. Varghese, O. K. et al. Gas sensing characteristics of multi-wall carbon nanotubes. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 81, n. 1, p. 32–41, 2001. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0925-4005\(01\)00923-6](https://doi.org/10.1016/S0925-4005(01)00923-6)

110. Grossi, M., & Riccò, B. Electrical impedance spectroscopy (EIS) for biological analysis and food characterization: A review. **Journal of Sensors and Sensor Systems**, v. 6, n. 2, p. 303-325, 2017. DOI: <https://doi.org/10.5194/jsss-6-303-2017>
111. Sanli, A., Benchirouf, A., Müller, C. & Kanoun, O. Study of the humidity effect on the electrical impedance of MWCNT epoxy nanocomposites. In: O. Kanoun (Ed.). **Impedance Spectroscopy: Advanced Applications: Battery Research, Bioimpedance, System Design**. Berlin, Boston: De Gruyter, 2019, p. 25-32. DOI: <https://doi.org/10.1515/9783110558920-002>
112. Del Moral, B. et al. The Effect of Different Oxygen Surface Functionalization of Carbon Nanotubes on the Electrical Resistivity and Strain Sensing Function of Cement Pastes. **Nanomaterials**, v. 10, n. 4, p. 807, 2020. DOI: <https://doi.org/10.3390/nano10040807>
113. Bahadır, E. B., & Sezgintürk, M. K. A review on impedimetric biosensors. **Artificial Cells, Nanomedicine, and Biotechnology**, v. 44, n. 1, p. 248–262, 2016. DOI: <https://doi.org/10.3109/21691401.2014.942456>
114. Kreuer, K. D. Proton conductivity: Materials and applications. **Chemistry of Materials**, v. 8, n. 3, p. 610-641, 1996. DOI: <https://doi.org/10.1021/cm950192a>
115. Ghiadi, B. et al. Rapid, one-pot synthesis of highly-soluble carbon nanotubes functionalized by L-arginine. **Russian Journal of Physical Chemistry A**, v. 87, p. 649–653, 2013. DOI: <https://doi.org/10.1134/S003602441304033X>
116. Traer, J. W. et al. Proton transport behaviour and molecular dynamics in the guanidinium triflate solid... **Journal of Materials Chemistry A**, v. 2, n. 3, p. 681-691, 2014. DOI: <https://doi.org/10.1039/C3TA13344C>
117. Saleem, M., Karimov, Kh.S., Karieva, Z.M., & Mateen, A. Humidity sensing properties of CNT–OD–VETP nanocomposite films. **Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures**, v. 43, n. 1, p. 28-32, 2010. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.physe.2010.06.011>
118. Pantos, A., Tsogas, I., & Paleos, C. M. Guanidinium group: a versatile moiety inducing transport... **BBA - Biomembranes**, v. 1778, n. 4, p. 811-823, 2008. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.bbamem.2007.12.003>
119. Karthikeyan, S.; Mahalingam, P.; Karthik, M. Large Scale Synthesis of Carbon Nanotubes. **E-Journal of Chemistry**, v. 6, n. 1, p. 1-12, 2009. DOI: <https://doi.org/10.1155/2009/756410>
120. Rosca, I. D. et al. Oxidation of multiwalled carbon nanotubes by nitric acid. **Carbon**, v. 43, n. 15, p. 3124-3131, 2005. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2005.06.019>
121. Monthieux, M. et al. Sensitivity of single-wall carbon nanotubes to chemical processing: an electron microscopy investigation. **Carbon**, v. 39, n. 8, p. 1251-1272, 2001. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0008-6223\(00\)00249-9](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(00)00249-9)
122. Gardner, J. W.; Bartlett, P. N. A brief history of electronic noses. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 18, n. 1–3, p. 210-211, 1994. DOI: [https://doi.org/10.1016/0925-4005\(94\)87085-3](https://doi.org/10.1016/0925-4005(94)87085-3)
123. Ma, M. et al. Applications of Gas Sensing in Food Quality Detection: A Review. **Foods**, v. 12, n. 21, p. 3966, 2023. DOI: <https://doi.org/10.3390/foods12213966>
124. Long, G. L.; Winefordner, J. D. Limit of detection. A closer look at the IUPAC definition. **Analytical Chemistry**, v. 55, n. 7, p. 712A-724A, 1983. DOI: <https://doi.org/10.1021/ac00258a001>
125. Schrader, T.; Hamilton, A. D. (Eds.). **Functional synthetic receptors**. Weinheim: Wiley-VCH, 2005.

126. Zhang, Y. et al. Recent Advances in Poly(α -L-glutamic acid)-Based Nanomaterials for Drug Delivery. **Biomolecules**, v. 12, n. 5, p. 636, 2022. DOI: <https://doi.org/10.3390/biom12050636>
127. Basu, S.; Bhattacharyya, P. Recent developments on graphene and graphene oxide based solid state gas sensors. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 173, p. 1-21, 2012. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.snb.2012.07.092>
128. Ren, Z. et al. Flexible Low-Temperature Ammonia Gas Sensor Based on Reduced Graphene Oxide and Molybdenum Disulfide. **Chemosensors**, v. 9, n. 12, p. 345, 2021. DOI: <https://doi.org/10.3390/chemosensors9120345>
129. Wilson, A. D.; Baietto, M. Applications and advances in electronic-nose technologies. **Sensors**, v. 9, n. 7, p. 5099-5148, 2009. DOI: <https://doi.org/10.3390/s90705099>
130. Yue, Y. N. et al. Amino acid-functionalized multi-walled carbon nanotubes: A metal-free chiral catalyst for the asymmetric electroreduction of aromatic ketones. **Electrochimica Acta**, v. 260, p. 606-613, 2018. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2017.12.058>
131. Christensen, E. E. et al. Localized Charge on Surfactant-Wrapped Single-Walled Carbon Nanotubes. **The Journal of Physical Chemistry Letters**, v. 13, n. 46, p. 10705-10712, 2022. DOI: <https://doi.org/10.1021/acs.jpcclett.2c02650>
132. 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. DOI: <https://doi.org/10.1038/299352a0>
133. Karakaya, D., Ulucan, O. & Turkan, M. Electronic Nose and Its Applications: A Survey. **International Journal of Automation and Computing**, v. 17, p. 179-209, 2020. DOI: <https://doi.org/10.1007/s11633-019-1212-9>
134. Jolliffe, I. T. **Principal Component Analysis**. 2. ed. New York: Springer, 2002. DOI: <https://doi.org/10.1007/b98835>
135. Tomić, M., Šetka, M., Vojkūvka, L., & Vallejos, S. VOCs Sensing by Metal Oxides, Conductive Polymers, and Carbon-Based Materials. **Nanomaterials**, v. 11, n. 2, p. 552, 2021. DOI: <https://doi.org/10.3390/nano11020552>
136. Pearce, T. C. et al. (Eds.). **Handbook of machine olfaction: electronic nose technology**. Weinheim: Wiley-VCH, 2003. DOI: <https://doi.org/10.1002/3527601597>
137. Hastie, T.; Tibshirani, R.; Friedman, J. **The Elements of Statistical Learning: Data Mining, Inference, and Prediction**. 2. ed. New York: Springer, 2009.
138. Bulemo, P. M. et al. Selectivity in Chemiresistive Gas Sensors: Strategies and Challenges. **Chemical Reviews**, v. 125, n. 8, p. 4111-4183, 2025. DOI: <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.4c00592>
139. Brereton, R. G. Chemometrics in analytical chemistry. A review. **Analyst**, v. 112, n. 12, p. 1635-1657, 1987. DOI: <https://doi.org/10.1039/AN9871201635>
- 140.