



UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ
CAMPUS UNIVERSITÁRIO DE ANANINDEUA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS – PPGCEM



SABRINA RIBEIRO MAGNO

**CARACTERIZAÇÃO DE SENSOR QUIMIORRESISTIVO NANOESTRUTURADO
PARA SOLUÇÕES CATIÔNICAS UTILIZADAS EM FLOTAÇÃO MINERAL**

ANANINDEUA

2026

SABRINA RIBEIRO MAGNO

**CARACTERIZAÇÃO DE SENSOR QUIMIORRESISTIVO NANOESTRUTURADO
PARA SOLUÇÕES CATIÔNICAS UTILIZADAS EM FLOTAÇÃO MINERAL**

Dissertação de Mestrado submetida ao Programa de Pós-graduação em Ciência e Engenharia de Materiais (PPGCEM-UFPA), do *Campus* Universitário de Ananindeua, da Universidade Federal do Pará (UFPA), como parte dos requisitos para a obtenção do título de mestre(a) em Ciência e Engenharia de Materiais.

Orientador (a): Prof. Dr. Marcos Allan Leite dos Reis

Área de concentração: Caracterização,
Desenvolvimento e Aplicação de Materiais.

Linha de Pesquisa: Materiais Nanoestruturados.

ANANINDEUA

2026

**Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP) de acordo com ISBD
Sistema de Bibliotecas da Universidade Federal do Pará
Gerada automaticamente pelo módulo Ficat, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)**

R484c Ribeiro Magno, Sabrina.
CARACTERIZAÇÃO DE SENSOR QUIMIORRESISTIVO
NANOESTRUTURADO PARA SOLUÇÕES CATIONICAS
UTILIZADAS EM FLOTAÇÃO MINERAL / Sabrina Ribeiro
Magno. — 2019.
81 f. : il. color.

Orientador(a): Prof. Dr. Marcos Allan Leite dos Reis
Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal do Pará,
Campus Universitário de Ananindeua, Programa de Pós-Graduação
em Ciência e Engenharia de Materiais, Ananindeua, 2019.

1. Nanotubos de Carbono. 2. Sensor Quimiorresistores. 3.
Amida-Amina. 4. Respostas. I. Título.

CDD 620.11



**ATA DE Nº 30 DE APRESENTAÇÃO E DEFESA
DA DE DISSERTAÇÃO DE MESTRADO PARA A
CONCESSÃO DO GRAU DE MESTRE EM
CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS
REALIZADA NO DIA 05 DE MAIO DE 2026.**

Ata de nº 30 referente a apresentação e defesa da de Dissertação de Mestrado para a concessão do Grau de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais na área de Caracterização, Desenvolvimento e Aplicação de Materiais, realizada às 15 horas do dia 05 de maio de dois mil e vinte e seis, de forma híbrida. A defesa de Dissertação intitulada “**CARACTERIZAÇÃO DE SENSOR QUIMIORRESISTIVO NANOESTRUTURADO PARA SOLUÇÕES CATIONICAS UTILIZADAS EM FLOTAÇÃO MINERAL**”, foi apresentada durante 30 minutos pela candidata Sabrina Ribeiro Magno diante da banca examinadora aprovada pelo colegiado do Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais do Campus Ananindeua da Universidade Federal do Pará, assim constituída pelos professores doutores: **Prof. Dr. Marcos Allan Leite dos Reis (Orientador – PPGCEM/UFPa)**, **Prof^a. Dr^a. Alessandra Nascimento Braga (Membro Interno – PPGCEM/UFPa)**, **Prof.^a Dr.^a Iranildes Daniel dos Santos (Membro Externo à Instituição – ITV-MI/UFOP)**. A candidata foi submetida à arguição e, em seguida, foi **APROVADA**. Na forma regulamentar, foi lavrada a presente ata que é assinada pelos integrantes da banca examinadora e pela candidata.
Ananindeua, 05 de maio de 2026.

Documento assinado digitalmente
gov.br **MARCOS ALLAN LEITE DOS REIS**
Data: 07/05/2026 09:47:57-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

PRESIDENTE: _____
Prof. Dr. Marcos Allan Leite dos Reis

Documento assinado digitalmente
gov.br **ALESSANDRA NASCIMENTO BRAGA**
Data: 07/05/2026 13:35:30-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

MEMBROS: _____
Prof^a. Dr^a. Alessandra Nascimento Braga

Documento assinado digitalmente
gov.br **IRANILDES DANIEL DOS SANTOS**
Data: 13/05/2026 13:08:52-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof.^a Dr.^a Iranildes Daniel dos Santos

Documento assinado digitalmente
gov.br **SABRINA RIBEIRO MAGNO**
Data: 14/05/2026 17:30:19-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

CANDIDATA: _____
Sabrina Ribeiro Magno

Dedico este trabalho a todas as mulheres que resistem pela realização dos seus sonhos. Sempre que uma de nós avança, todas avançamos juntas.

AGRADECIMENTOS

Início meus agradecimentos rendendo graças Àquele que tornou tudo isso possível, Deus, em sua imensidão sabedoria olha para a nossa humanidade e nos faz grandiosos. Rendo graças a Nossa Senhora de Nazaré que em noites tortuosas me acolheu em seu bondoso coração.

À minha família que em toda a trajetória da minha vida, nas minhas maiores incertezas, segurou a minha mão e me ajudou a caminhar. Ressalto aqui minhas irmãs Ana, Rita e Luma, o amor e apoio de vocês até mesmo em tarefas simples salvaram meus dias.

Aos meus pais, Braulio e Vanusa, por suas incontáveis batalhas para tornar o sonho dos filhos de vocês possível, abrindo mão muitas vezes das suas necessidades para se doar ao outro, vocês são meu exemplo vivo de dedicação.

As minhas avós, Maria e Lourdes, matriarcas que lutaram para ver suas filhas e netas vivendo e realizando sonhos que em momentos lhe pareceram distantes.

Ao meu orientador, Marcos Allan, pela imensa sabedoria, confiança e resiliência, as exigências e desafios impostos contribuem para meu desenvolvimento pessoal e profissional.

Aos meus amigos Rosielem e Luciano e suas famílias, todo o cuidado e apressado se estende além da nossa convivência acadêmica, nos tornamos uma família.

Aos colegas do grupo LABNANO que proporcionam grandes trocas de conhecimento, além de todo suporte técnico, união e empatia.

Aos laboratórios LEVAP e MPEG-LME, bem como seus técnicos, pela disposição e suporte na realização das análises vibracionais e morfológicas.

Ao ITV pela confiança, suporte técnico e financeiro, sendo essenciais para a realização e avanço da pesquisa.

Ao corpo docente do PPGCEM, onde tive a grandíssima oportunidade de conviver e ter aprendido com tantos profissionais que buscam inovação e oferecem alta qualidade de ensino. Sou imensamente orgulhosa de ter feito parte de um dos maiores programas de pós-graduação do norte.

Encerro meus agradecimentos a todos que estiveram comigo diariamente e torceram pela realização desse momento, meu muitíssimo obrigada!

“Nunca tenha medo de fazer perguntas”

(Katherine Johnson)

RESUMO

Na indústria de mineração de ferro se utiliza a flotação catiônica reversa como técnica de concentração mineral, empregando surfactantes como éter-amina e amida-amina como coletores de quartzo. O monitoramento desses reagentes em efluentes industriais torna-se fundamental tanto para o controle eficiente do processo quanto para a mitigação de impactos ambientais. Entretanto, as técnicas convencionais utilizadas para essa finalidade, apresentam limitações relacionadas ao elevado custo, à complexidade operacional e ao tempo de análise, o que justifica a busca por abordagens alternativas baseadas em sensores químicos nanoestruturados de alta sensibilidade, baixo custo e resposta em tempo real. Este trabalho apresenta um sensor quimiorresistivo baseado em buckypaper de nanotubos de carbono de paredes múltiplas funcionalizados (NTCPM-f) para detecção e distinção entre soluções de amida-amina e éter-amina e sais similares aos efluentes de flotação (pH 9,5–9,8, 30 ppm). O dispositivo foi caracterizado por microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia Raman, testes elétricos de resposta quimiorresistiva, cálculos de energia de ligação por teoria do funcional de densidade (DFT) e com dados estatísticos avaliados por análise de componentes principais (PCA). A análise Raman revelou padrões distintos de dopagem: a amida-amina compensou o *doping* tipo-p do NaOH nas camadas externas (deslocamento nulo em G'_{outer}) e induziu *redshift* de -31 cm^{-1} em G'_{inner} , enquanto comparativamente a éter-amina apresentou *redshift* de -14 cm^{-1} em G'_{inner} . Nos testes elétricos o sensor apresentou resposta quimiorresistiva superior para soluções com a amida-amina, com variação de 5,29% em relação à água deionizada, enquanto a éter-amina apresentou resposta de apenas 0,42%. Os cálculos DFT indicaram energia de ligação de $-1,04\text{ eV}$ para amida-amina e $-0,71\text{ eV}$ para éter-amina, confirmando maior afinidade interfacial da amida-amina com os nanotubos. A PCA permitiu a redução da dimensionalidade dos dados experimentais, possibilitando a clara discriminação entre os analitos com base na intensidade de resposta responsável por 33,96% da variância e na cinética de recuperação do sensor representando 53,93% da variância. Os resultados obtidos a partir das análises realizadas demonstram a elevada capacidade do sensor em detectar e distinção de analitos químicos contendo éter-amina e amida-amina.

Palavras-Chave: Nanotubos de Carbono. Sensor Quimiorresistivo. Amida-amina. Respostas.

ABSTRACT

In the iron mining industry, reverse cationic flotation is used as a mineral concentration technique, employing surfactants such as ether-amine and amide-amine as quartz collectors. Monitoring these reagents in industrial effluents is essential both for efficient process control and for mitigating environmental impacts. However, conventional techniques used for this purpose present limitations related to high cost, operational complexity, and analysis time, which justifies the search for alternative approaches based on highly sensitive, low-cost nanoengineered chemical sensors with real-time response. This work presents a chemiresistive sensor based on buckypaper of functionalized multi-walled carbon nanotubes (f-MWCNTs) for the detection and discrimination between amide-amine and ether-amine solutions, as well as salts similar to those found in flotation effluents (pH 9.5–9.8, 30 ppm). The device was characterized by scanning electron microscopy (SEM), Raman spectroscopy, electrical chemiresistive response tests, binding energy calculations using density functional theory (DFT), and statistical analysis through principal component analysis (PCA). Raman analysis revealed distinct *doping* patterns: amide-amine compensated the NaOH-induced p-type *doping* in the outer layers (no shift in G'_{outer}) and induced a redshift of 31 cm^{-1} in G'_{inner} , while ether-amine showed a smaller redshift of 14 cm^{-1} in G'_{inner} . In electrical tests, the sensor exhibited a higher chemiresistive response to amide-amine solutions, with a variation of 5.29% relative to deionized water, whereas ether-amine showed a response of only 0.42%. DFT calculations indicated binding energies of -1.04 eV for amide-amine and -0.71 eV for ether-amine, confirming the stronger interfacial affinity of amide-amine with the nanotubes. PCA enabled dimensionality reduction of the experimental data, allowing clear discrimination between the analytes based on response intensity (33.96% of the variance) and sensor recovery kinetics (53.93% of the variance). The results obtained from these analyses demonstrate the high capability of the sensor to detect and discriminate chemical analytes containing ether-amine and amide-amine.

Keywords: Carbon Nanotubes. Chemiresistive Sensor. Amide amine. Responses.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1	Fluxograma do beneficiamento de minério.....	22
Figura 2	Representação de coluna de flotação.....	23
Figura 3	Rota de beneficiamento de minério com aplicação de flotação catiônica reversa.....	25
Figura 4	Configuração molecular da éter-amina.....	26
Figura 5	Estrutura química da amida-amina.....	28
Figura 6	Projeto de sensor nanoestruturado tipo FET usando substrato SiO ₂ /Si baseado em NTCs.....	30
Figura 7	Produção dos BPs via filtração a vácuo.....	32
Figura 8	Número de publicações de nanomateriais baseados em carbono até 2022.....	33
Figura 9	Representação da alotropia do carbono (a) grafite (b) diamante (c) fulereno (d) nanotubo de carbono de parede simples (e) nanotubo de carbono de paredes múltiplas (f) grafeno.....	33
Figura 10	Classificação dos NTC por (a) nº de paredes e (b) índices de Hamada.....	34
Figura 11	Classificação dos NTCs por quiralidade (a) relação de ângulos (b) estruturas formadas pela quiralidade.....	35
Figura 12	Representação esquemática da técnica CVD.....	36
Figura 13	Exemplo de rota química para a funcionalização covalente de NTCs.....	38
Figura 14	Medidas do sensor após soldagem dos eletrodos (a) largura e (b) comprimento.....	40
Figura 15	Medição após adequação de pH utilizando pHmetro digital.....	43
Figura 16	Instrumento SourceMeter utilizado para medidas de resistência e caracterização elétrica conectado ao sensor.....	43
Figura 17	Representação do aparato utilizado para o teste de quimiorresistividade (a) equipamento utilizado conectado ao computador (b) sensores conectados ao equipamento e senso gotejados o analito (c) analito depositado no centro do elemento sensor.....	44
Figura 18	Método de gotejamento dos analitos (a) analito sendo depositado no sensor com auxílio de micropipeta (b) analito em contato com a área ativa do sensor.....	44
Figura 19	Equipamentos utilizados para caracterização vibracional (a) lentes de ajuste e laser (b) aparato de operação do espectrômetro.....	45

Figura 20	Micrografias de MEV-FEG do BP onde (a) região de fratura (b) ampliação da região de fratura e setas vermelhas indicando a presença dos NTC 27,700 ×.....	48
Figura 21	Curva I x V dos sensores para tensão de -5 a 5 V.....	49
Figura 22	Espectros Raman das amostras, bandas e sub-bandas resultantes de deconvoluções Lorentzianas.....	50
Figura 23	Proporção de regiões cristalinas e amorfas, grau de carbono amorfo e razões de intensidade ID/IG _{outer} e ID/IG _{inner}	55
Figura 24	Resposta percentual do sensor para 0,1 µL dos analitos.....	56
Figura 25	Resposta percentual do sensor para 0,1 µL de AA, EA e AD.....	57
Figura 26	Respostas do NTC para aumento da concentração de analitos.....	58
Figura 27	Resposta percentual do sensor aos analitos contendo surfactantes catiônicos (R%/ppm).....	59
Figura 28	Adsorção de éter-amina em NTC.....	60
Figura 29	Adsorção de amida-amina em NTC.....	61
Figura 30	Distância intermolecular entre (a) amida-amina e os NTC e (b) éter-amina e os NTC.....	61
Figura 31	Biplot da PCA utilizando todas as amostras experimentais.....	62
Figura 32	Distância de Mahalanobis das amostras utilizadas na PCA.....	63
Figura 33	Biplot da PCA após a remoção da amostra S3.....	64

LISTA DE TABELAS

Tabela 1	Comparação entre coletores utilizados na flotação catiônica reversa de minério.....	27
Tabela 2	Nomenclaturas e composição das soluções produzidas.....	41
Tabela 3	Dados processados do ajuste dos espectros Raman.....	51
Tabela 4	Respostas dos analitos a partir do 1º ciclo de gotejamento.....	57

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ANM	Agência Nacional de Mineração
pH	Potencial hidrogeniônico
NTCS	Nanotubos de Carbono
NTCPS	Nanotubos de carbono de paredes simples
NTCPD	Nanotubos de carbono de paredes dupla
NTCPM-f	Nanotubos de carbono de paredes múltiplas
CVD	Deposição Química de Vapor
BP	Buckypaper
MEV	Microscópio Eletrônico de Varredura
SE	Elétrons secundários (<i>Secondary Electrons</i>)
MPEG	Museu Paraense Emílio Goeldi
AA	Amida-Amina
N-[3- (Dimetila mino) propil] dodecana mide	Amina com grupo dimetilamino
MATCAM	Laboratório de Caracterização de Materiais
EDS	Espectroscopia de Raio-X por Energia Dispersiva (<i>Energy Dispersive X-ray Spectroscopy</i>)
FEG	<i>Field Emission Gun</i>
EA	Éter-amina
3-dodecoxypropan-1- amine	
LABNANO 3D	Laboratório de Nanoestruturação 3D
PCA	Análise de componentes principais

LISTA DE SÍMBOLOS

nm	Nanômetros
C	Carbono
Z	Número Atômico
θ	Ângulo <i>chiral</i>
V	Volts
°C	Graus Celsius
m	Metro
NH ₃	Amônia
ppm	Partes por milhão
Al	Alumínio
Ca	Calcio
Mg	Magnésio
NaOH	Hidróxido de Sódio
SiO ₂	Dióxido de Silício
SO ₂	Dióxido de Enxofre
Ω	Ohms
mg	Miligrama
ml	Mililitro
g	Gramas
mm	Milímetro
I × V	Corrente por Tensão
cm	Centímetros
μm	Micrometros
μg	Microgramas
μL	Microlitros
M	Mega
cm ²	Centímetros quadrados
s	segundos
kV	Quilo-Volts
g/mL	Gramas por mililitro
Pa	Pascal
cm ⁻¹	Centímetros a menos um

K	Quilo
R x t	Resistência pelo Tempo
G	Giga
$C_{17}H_{36}N_2O$	Forma molecular da amida-amina
$C_{15}H_{33}NO$	Forma molecular da éter-amina
COOH	Ácido Carboxílico
Fe	Ferro
\vec{a}_1 e \vec{a}_2	Vetores da celular unitária do grafeno
\vec{C}_h	Vetor <i>chiral</i>
Na ⁺	Íon de sódio

1.INTRODUÇÃO	18
1.1. Objetivos	20
1.1.1.Objetivo Geral	20
1.1.2.Objetivos Específicos	20
1.2. Organização do Trabalho	21
2.REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	22
2.1.Flotação de Minério	22
2.1.1.Flotação Catiônica Reversa	24
2.1.2.Coletor Éter-Amina	25
2.1.3.Coletores Alternativos para Flotação	256
2.3.Amida-Amina para Flotação de Minério	27
2.4.Técnicas de Detecção de Analitos Químicos	28
2.5.Sensores Quimiorresistivos Nanoestruturado	30
2.5.1.Sensores Nanoestruturados Baseados em Buckypaper	31
2.6.Nanotubos de Carbono	32
2.6.1.Nanotubos de Carbono Funcionalizados	35
3.MATERIAIS E MÉTODOS	39
3.1.Preparação do Dispositivo	39
3.2.Caracterização Morfológica	40
3.3.Procedimento de Preparação dos Analitos	41
3.4.Caracterização Elétrica do Sensor	42
3.5.Teste de Quimiorresistividade	43
3.6.Caracterização Vibracional	45
3.7.Análise Computacional via Simulação	46
3.8.Análise Estatística de Componentes Principais	46
4.RESULTADOS E DISCUSSÕES	48
4.1.Morfologia do Sensor	48
4.2.Respostas Elétricas do Sensor sem a Presença de Analito	49
4.5.Respostas Quimiorresistivas	50
4.6.Simulação da Energia de Ligação dos Sistemas	60
4.7.Análise de Componentes Principais	62
5.CONCLUSÃO	65
6.REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	66

APÊNDICE A – DETALHAMENTO DE DADOS SUPLEMENTARES OBTIDOS VIA RAMAN.....	74
APÊNDICE B – DETALHAMENTO DE DADOS SUPLEMENTARES OBTIDOS VIA RAMAN DA CRISTILINIDADE, AMORFIZAÇÃO E ACD.....	78
APÊNDICE C – DETALHAMENTO DE DADOS SUPLEMENTARES OBTIDOS VIA RAMAN DAS DIFERENÇAS ENTRE FWHM.....	79
APÊNDICE D – DETALHAMENTO DE DADOS SUPLEMENTARES OBTIDOS VIA RAMAN DA RAZÃO ENTRE AS INTESIDADES ID/IG_{outer} e ID/IG_{inner}.....	80
APÊNDICE E – DETALHAMENTO DE DADOS SUPLEMENTARES OBTIDOS VIA RAMAN DO DESLOCAMENTO NA POSIÇÃO cm^{-1} DE G_{outer}, G_{inner}, G'_{inner} e G'_{outer}.....	81

1. INTRODUÇÃO

A mineração constitui um dos pilares da economia brasileira, tendo movimentado cerca de R\$ 120 bilhões somente no ano de 2024, onde o minério de ferro representa 62% desse faturamento. Segundo dados da Agência Nacional de Mineração (ANM) o beneficiamento de ferro totalizou 447,2 milhões de toneladas do material, colocando o país entre os maiores exploradores de minério do mundo (ROCHA *et al.*, 2019; ANM, 2025).

A diferenciação mineralógica por métodos físicos/químicos como grade de oscilação, flotação pneumática, entre outras, que são largamente aplicadas para a obtenção de concentrados de ferro. A busca por maiores percentuais de recuperação, tornou a flotação catiônica reversa uma técnica largamente aplicada, possuindo taxa de recuperação mineral acima de 90% e grau de impurezas inferior a 4% (HAO *et al.*, 2004; SAFARI *et al.*, 2020; MESQUITA *et al.*, 2025).

A flotação catiônica reversa destaca-se também pela alta capacidade de adsorção superficial e as interações eletrostáticas dos reagentes com os minerais, conferindo a ela uma seletividade e diferenciação elevada. A técnica de flotação ocorre em meio aquoso e consiste no uso de aminas como coletor de ganga e o amido na função de depressor dos minerais de ferro. A associação de ferro ao mineral silicato inviabiliza a obtenção de concentrados de alta pureza, o que por consequência exige mais rigor nos parâmetros de processo. (MATOS *et al.*, 2022; NETO *et al.*, 2023).

O surfactante tradicionalmente utilizado é baseado em éter-aminas (fórmula molecular $C_{15}H_{33}NO$), comercialmente é chamado de Flotigam 7100, com a ação de coletar a ganga e utiliza um floculante como depressor para separar os óxidos de ferro, nesse caso o amido (ROCHA *et al.*, 2019). A éter-amina, apesar de demonstrar competências significativas na flotação, um dos principais impactos que podem prejudicar sua performance tanto em relação a custo quanto a seletividade é o uso do amido como depressor, pois o manejo incorreto de amido nas soluções pode favorecer a formação de claratos deprimindo o quartzo e aumentando o nível de impurezas, vale ressaltar que a produção de amido é majoritariamente voltada para a indústria alimentícia que por consequência diminui sua disponibilidade e aumentando seu valor de mercado (AGUIAR *et al.*, 2017; NETO *et al.*, 2023).

A ascensão da indústria mineradora e a degradação ambiental são fatores que implicam na exaustão das reservas minerais, obrigando o setor a injetar recursos em técnicas alternativas a fim de atender as demandas de mercado. Coletores alternativos tem sido desenvolvidos baseados em combinações e/ou alterações de aminas para a obtenção de

concentrados ferríferos, alcançando percentuais de recuperação similares aos do tradicionais, porém fazendo o uso de depressor no processo.

A amida-amina (fórmula molecular $C_{17}H_{36}N_2O$), AA ou comercialmente Flotisor 5530 é um surfactante catiônico da família das aminas graxas, utilizado para flotação em meio alcalino com aplicações datadas a partir da década de 60 (WITTELSHEINM *et al.* 1967; ROCHA, 2021). Rocha *et al.* apresentou estudos acerca do uso de amida-amina em ensaios de microflotação na ausência de amido como depressor, realizando análises a respeito da influência de parâmetros característicos de coletores como CMC (concentração micelar crítica) e pKa (forma exponencial da constante de dissociação ácida), indicando que o coletor se mantém seletivo sem a presença do depressor e por possui CMC menor, pode ser aplicado em menores concentrações, indicativos como estes tornam o novo coletor favorável gerando impactos diretos nos custos de produção (ROCHA *et al.* 2022)

O uso de coletores para alta recuperação metalúrgica é um dos principais fatores que encarecem o processo, sendo assim surge o interesse de recuperação das aminas ao longo da flotação e presentes em efluentes industriais (FERNANDES *et al.* 2019). Além disso, os reagentes são substâncias químicas de alta toxicidade, onde o descarte irregular gera prejuízos ao meio ambiente, causando contaminação e ameaçam a saúde humana (CARMO *et al.* 2017). O reuso e monitoramento de substâncias presentes em efluentes industriais podem ser apontadas como alternativas viáveis para tornar a atividade mais segura e sustentável.

Portanto, a aplicação de sensores para a detecção de substâncias químicas é descrita na literatura como método preciso de monitoramento, possuindo baixo custo e bom desempenho, como exemplo os quimiorresistores. Sensores dessa classe baseiam suas respostas na variação da resistência elétrica ao ter o analito adsorvido na superfície ativa do sensor e podem ser confeccionados a partir de matérias como polímeros, metais, nanomateriais, entre outros. O uso de nanomateriais como detectores conferem ao dispositivo leveza e tamanho reduzido associado a características elétricas, térmicas e mecânicas (BRESLIN *et al.* 2019; PETERS *et al.* 2023).

A elevada versatilidade estrutural e abundância, tornou o carbono, um dos elementos mais investigados na ciência dos materiais, cenário que se estende aos seus alótropos, como os nanotubos de carbono (NTCs). Esses nanomateriais apresentam propriedades físico-químicas notáveis, tais como elevada sensibilidade a espécies químicas, alta condutividade térmica e comportamento elétrico, o que os torna particularmente promissores para aplicações em sensores (LUO & SWAGER, 2023).

Em estudos recentes, como os conduzidos por Ferreira, L. *et al* (2022) e Ferreira, D. *et al.* (2025), demonstraram a eficácia desses materiais na detecção de analitos complexos, evidenciando elevada sensibilidade, seletividade e capacidade de distinção entre diferentes concentrações. Tais resultados reforçam o potencial dos NTCs em aplicações analíticas, incluindo sistemas de monitoramento químico em processos industriais, como a flotação (FERREIRA *et al.*, 2022; FERREIRA *et al.*, 2025).

A capacidade de detecção dos nanotubos, entre outras especificidades, torna-se uma alternativa para a produção de detectores de analitos químicos. Tendo em vista a necessidade do monitoramento de reagentes químicos, o presente estudo caracterizou um sensor baseado em NTC funcionalizados, disposto em um substrato, posteriormente submetido a testes vibracionais, morfológicos e quimiorresistivos. A resposta do sensor será avaliada baseando-se na variação da resistência elétrica R_0 em contato com soluções catiônicas contendo éter-amina e amida-amina.

1.1. Objetivos

1.1.1. Objetivo Geral

Caracterizar o desempenho de um sensor quimiorresistivo nanoestruturado baseado em Nanotubos de Carbono de Paredes Múltiplas funcionalizado com ácido carboxílico em termos de aplicação quando exposto a soluções catiônicas de éter-amina e amida-amina.

1.1.2 Objetivos Específicos

- Compreender os mecanismos de interação entre o analito e a superfície sensora;
- Verificar a capacidade de distinguibilidade do sensor por meio das respostas elétricas para diferentes analitos e concentrações;
- Investigar as respostas vibracionais do sistema por meio de técnicas espectroscópicas via espectroscopia Raman;
- Analisar a capacidade de seleção do sensor por meio de dados estatísticos obtidos via PCA;
- Analisar a energia de ligação entre os surfactantes e os NTC via simulação computacional;

1.2. Organização do Trabalho

A dissertação está estruturada de modo a abranger desde a contextualização do presente trabalho até a análise e discussão dos resultados. A Seção 1 apresentou o contexto da pesquisa, sua relevância e os objetivos geral e específicos. A Seção 2 aborda os fundamentos teóricos, incluindo nanotubos de carbono, sua funcionalização e estrutura em *buckypaper*, sensores quimiorresistivos nanoestruturados, além da flotação catiônica reversa e o uso de amida-amina como coletor.

A Seção 3 descreve os procedimentos experimentais, incluindo a fabricação do sensor, caracterizações morfológica, elétrica e vibracional, preparação dos analitos, testes quimiorresistivos, análise por componentes principais e simulações computacionais. Por fim, a Seção 4 apresenta e discute os resultados obtidos, abrangendo morfologia, respostas elétricas, vibracionais e quimiorresistivas a avaliação da energia de ligação via simulação e a discriminação dos analitos por PCA.

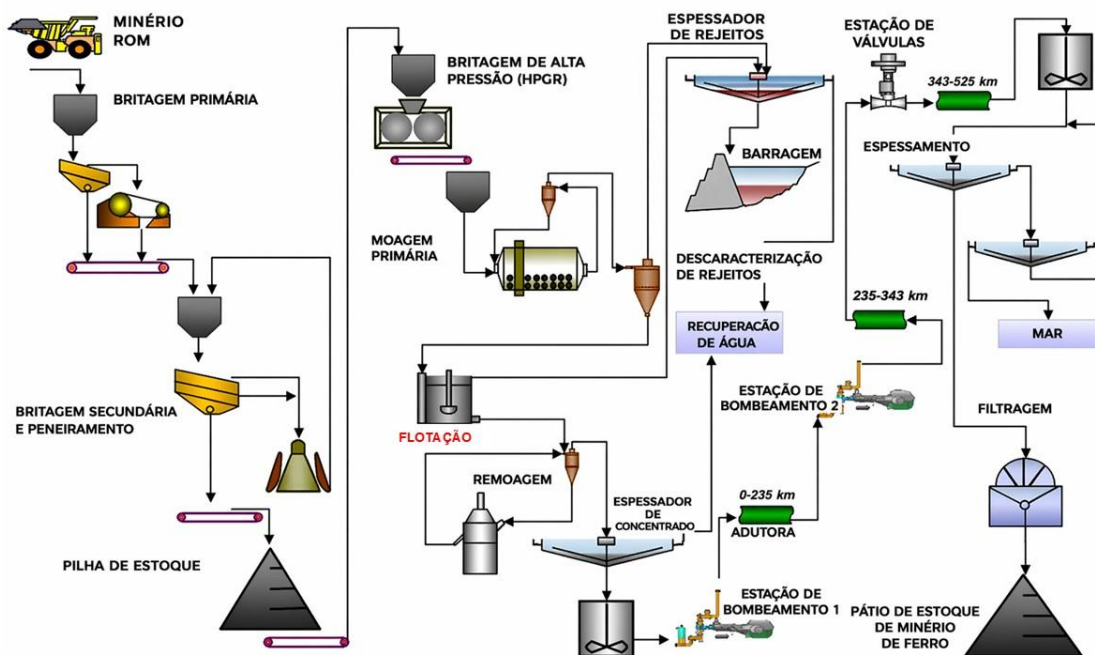
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

As seções seguintes apresentam os fundamentos teóricos que sustentam o presente estudo, por meio de uma revisão do estado da arte envolvendo nanotubos de carbono (NTC), sensores nanoestruturados, o processo de flotação de minério, dispositivos quimiorresistivos e os reagentes utilizados. São abordados os principais conceitos, mecanismos e parâmetros associados, com o objetivo de fornecer embasamento teórico e contextualização adequada aos temas desenvolvidos nesta pesquisa.

2.1. Flotação de Minério

A flotação é uma técnica de concentração mineral de granulometria entre 10-300 μm (predominantemente, na faixa de 100 a 150 μm), focada na diferenciação entre minerais de ganga e os de interesse, onde a versatilidade da sua aplicação se estende a vários grupos minerais como, por exemplo, fosfatos, óxidos, silicatos, entre outros. O mecanismo de separação utilizado na flotação é baseado na hidrofobicidade das partículas, que pode ocorrer naturalmente ou de maneira induzida através do uso de reagentes. Na Figura 1 está ilustrado o processo de beneficiamento de minério, apresentando as etapas nas quais a flotação está inserida destacada em vermelho, onde nas primeiras etapas o material após recebido é processado, passando por etapas de britagem e moagem até chegar a etapa de separação.

Figura 1 – Fluxograma do beneficiamento de minério.



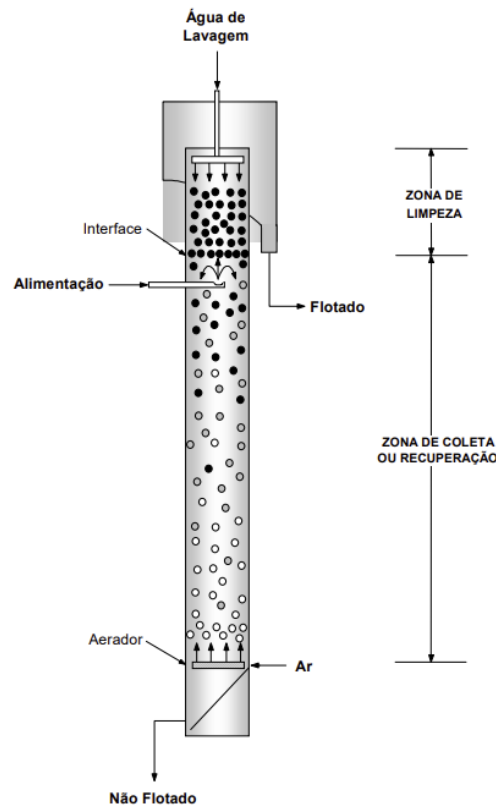
Fonte: Adaptado de Menezes *et al.* (2017).

A elevada seletividade do processo de flotação constitui o principal fator que viabiliza sua aplicação em larga escala, possibilitando a obtenção de concentrados com teores acima de 65% de minério de interesse (LIMA & VALADÃO, 2008; MENEZES *et al.*, 2017).

O processo de flotação, diferente de outros métodos, não se caracteriza exclusivamente como um sistema químico ou físico, mas como uma técnica de separação baseada no controle das interações interfaciais entre as fases sólido, líquido e gás, as quais são influenciadas pela presença de reagentes na polpa. A interação entre espécies na interface líquido-gás, especialmente na presença de tensoativos, como surfactantes catiônicos ou aniônicos, favorecem a separação seletiva de minerais em função de suas propriedades superficiais (COUTO *et al.* 2016; PATTANAIK & VENUGOPAL, 2018).

A Figura 2 ilustra os mecanismos de separação em uma coluna de flotação, divididos entre as zonas de coleta e de limpeza. Após a alimentação da polpa, a injeção de gás gera bolhas que promovem a separação seletiva dos minerais. Na zona de coleta ocorre a adesão das partículas hidrofóbicas às bolhas, enquanto a zona de limpeza favorece a remoção de partículas arrastadas mecanicamente, aumentando a seletividade do processo e a recuperação dos minerais de interesse.

Figura 2 – Representação de coluna de flotação.



Fonte: Adaptado de Oliveira & Aquino (2006).

A hidrofobicidade e da hidrofiliabilidade dos materiais é um dos principais fatores que implicam na separação efetiva, devido ao método utilizar bolhas de gás que carregam os espécies mais hidrofóbicas ajudando estas a adsorverem na superfície do líquido despreendendo-as das partículas hidrofílicas, quando agitadas por meio de colisões bolha-partícula. Em vista da suspensão por bolhas de ar, a flotação aplica-se a minerais com granulometria variada, porém mais desafiadoras para partículas $< 37 \mu\text{m}$ (PRAKASH *et al.*, 2018; MILHOMEM *et al.*, 2018).

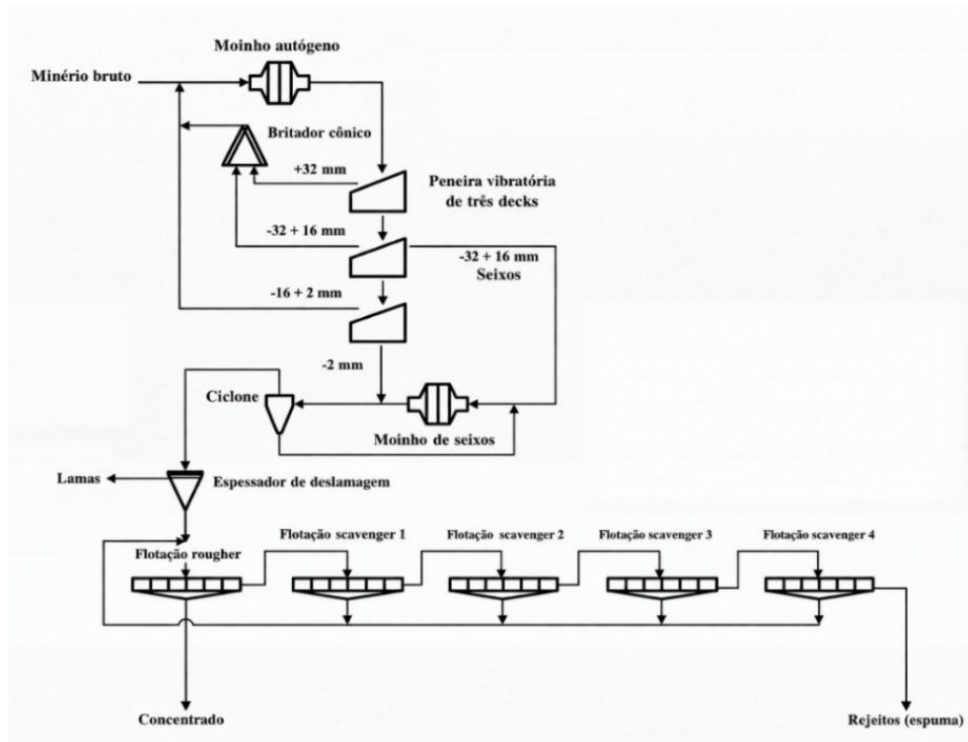
Em um contexto geral, a flotação de minério envolve processamento e moagem do material, dispersão do minério em água para a formação de polpa, adição de reagentes (coletores ou depressores) e injeção de gás para a formação de bolhas. Outros parâmetros estão relacionados a efetividade da flotação como o teor dos minérios, origem dos materiais (oriundos de rejeitos ou de recuperação de barragens), pH da solução, tipo e concentração dos reagentes.

As modalidades mais comuns de flotação de minério são: direta e reversa e, quando baseadas no tipo de coletor podem ser catiônica, aniônica ou não iônica. O método de separação via flotação é principalmente aplicado no beneficiamento de minério de ferro, podendo ser aniônica reversa do quartzo ativado, catiônica reversa do quartzo e aniônica direta do óxido de ferro. O que pode distinguir uma rota da outra é o método de adsorção e fase de recuperação (polpa ou espuma), por exemplo o mineral de valor se torna hidrofóbico e é recuperado na espuma ou há adsorção do coletor no mineral de ganga, como as aminas no quartzo, flotando este e mantendo o mineral de interesse na polpa (MA *et al.*, 2011; SÃO JOSÉ & PEREIRA, 2018).

2.1.1. Flotação Catiônica Reversa

O processo de flotação catiônica reversa para a atividade mineradora trata-se da separação entre os minerais de ganga e os minerais ferríferos. A diferenciação ocorre em meio aquoso por células mecânicas ou em colunas de flotação, sua efetividade depende da capacidade dos surfactantes e depressores aplicados. A técnica é aplicada no beneficiamento de minério após a etapa de cominuição e deslamagem (ZHANG *et al.*, 2021). A Figura 3 mostra a rota de flotação catiônica reversa, ilustrando o processamento de minério, onde a flotação é repetida após a obtenção do concentrado, o nome desse concentrador é o Qidashan, desenvolvido na China e em produção desde a década de 80, aplicando a flotação direta para a aquisição de concentrados.

Figura 3 – Rota de beneficiamento de minério com aplicação de flotação catiônica reversa.



Fonte: Adaptado de Zhang *et al.* (2021)

A flotação catiônica reversa segue algumas condições específicas para sua eficácia, como os tipos de coletores e depressores, bem como o controle de pH entre 8,0 – 10,5 para regulação das aminas favorecendo a diferenciação por meio da eletronegatividade. O pH alcalino ajuda a regular a carga da sílica que deve ter sua superfície revestida pelo reagente coletor (SILVA *et al.*, 2021). O uso da técnica é comumente aplicado para recuperação mineral de hematita goethita, concentrados com outros minerais ferríferos podem ser obtidos via flotação, porém em pH mais ácido e na ausência de depressores.

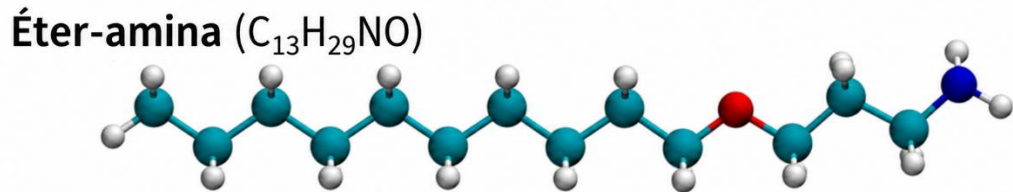
Os coletores aplicados devem possuir boa solubilidade relacionada a concentração que podem ser expressas por parâmetros como concentração micelar crítica (CMC), capacidade de formação de bolhas de ar, possuir regiões polares, tensoativos iônicos (sejam eles catiônicos ou aniônicos), entre outros. Os floculantes utilizados como depressores melhoram a seletividade facilitando a dispersão dos minerais de interesse.

2.1.2. Coletor Éter-Amina

A éter-amina é o principal surfactante utilizado na flotação catiônica reversa para promover a separação seletiva do quartzo e os minerais de ferro. A elevada seletividade desse reagente está associada à sua natureza anfifílica e à capacidade de interagir com as superfícies

minerais por meio de interações eletrostáticas e mecanismos de adsorção superficial. Sua estrutura molecular é composta por grupos amina, grupos éter e cadeias hidrocarbônicas. Na Figura 4 pode ser observada a configuração molecular da éter-amina, o C está apresentado em azul ciano, H pela cor branca e em destaque vermelho e azul tem-se O e N, respectivamente (MARQUES *et al.*, 2025).

Figura 4 – Configuração molecular da éter-amina.



Fonte: Adaptado de Marques *et al* (2025).

Os primeiros coletores utilizados na flotação catiônica reversa eram baseados em aminas graxas, que posteriormente foram substituídas pelas éter-aminas pela introdução de grupos polares [O-CH₂)₃] entre a cadeia hidrocarbônica R e a cabeça polar amino NH₂. Essa transição ocorreu principalmente devido à maior solubilidade e dispersibilidade das éter-aminas em meio aquoso, o que favorece sua distribuição no sistema de flotação, aumentando a eficiência de adsorção nas superfícies minerais consequentemente melhorando a seletividade do processo (SILVA *et al.*, 2022).

O desempenho da éter-amina na flotação catiônica reversa está diretamente associado ao uso de depressores, geralmente à base de amido de milho ou mandioca, responsáveis por inibir a flotação dos minerais de ferro. Outro fator fundamental é o controle do pH da polpa, uma vez que ele influencia a especiação dos reagentes e sua capacidade de adsorção nas superfícies minerais. No caso das éter-aminas, em condições alcalinas, tipicamente entre pH 9,5 e 10,5, ocorre um equilíbrio entre as formas molecular e protonada da amina, favorecendo sua adsorção na superfície do quartzo e, consequentemente, sua flotação (FAN *et al.*, 2020; ROCHA *et al.*, 2021).

2.1.3. Coletores Alternativos para Flotação

Os coletores tradicionalmente aplicados em flotação são baseados em éter-aminas, sua composição R-O-(CH₂)₃-NH₂ confere ao reagente boa solubilidade, natureza iônica e covalente. Com o uso de depressor para melhorar a seletividade esses surfactantes alcançam

percentuais de recuperação de ferro acima de 90%. Apesar de seu desempenho favorável na mineração, esses compostos são altamente tóxicos e de difícil biodegradação.

As alternativas investigadas visam a redução dos custos operacionais, impactos ambientais e simplificação do processo. As aminas quaternárias, ácidos graxos e surfactantes biossintetizados, são apresentadas como coletores não convencionais e demonstraram percentuais de recuperação próximos a faixa da éter-amina. Na Tabela 1 é demonstrada a comparação entre os coletores convencionais e não convencionais.

Tabela 1 – Comparação entre coletores utilizados na flotação catiônica reversa de minério.

Tipo de Coletor	Recuperação Mineral (%)	Referência
Éter-Amina	84 – 91	Aguiar et al. (2017); Zang et al. (2021)
Amida-Amina (em diferentes dosagens)	85 – 93	Vale S.A. (2021)
Aminas Primárias (dodecilamina)	70 – 85	BASF SE (2023)
Microemulsão/Nanoemulsão de Amina	82 – 90	Moura et al. (2019)
Coletor com Farinha de Sorgo como Depressor	78 – 86	Neto et al. (2023)
Misturas de alquil éter-diaminas e alqui éter-monoaminas	88 – 92	AKZO NOBEL N. V. (2014)

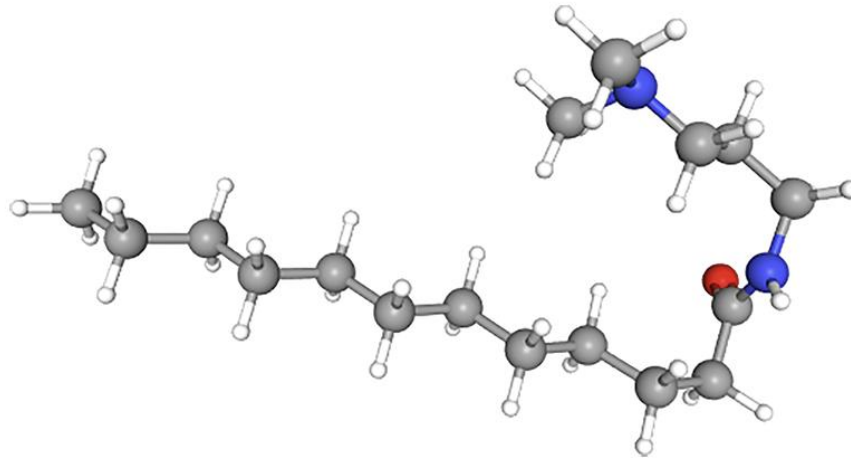
Fonte: Autoria própria.

2.2. Amida-Amina para Flotação de Minério

As aminas são pertencentes ao grupo de coletores derivados de NH_3 conhecida como amônia, a depender de seus números de radicais hidrocarbônicos com ligações de nitrogênio se dividem em primária, secundárias, terciárias ou quando formam sais quaternários. As rotas mais comuns para a obtenção das aminas são a aminação redutiva, substituição nucleofílica e alquilação de amina, normalmente utilizando insumos oriundos de óleos e gorduras, tanto de origem vegetal ou animal (PEIXOTO *et al.*, 2020; HUANG *et al.*, 2023).

A amida é definida como composto derivado do ácido carboxílico e são obtidas por meio de acilação de NH_3 . Dentre as principais características desse reagente, destacam-se a ação coletora por meio de atração eletrostática. Na amida-aminas também são observados grupos amino hidrofílicos os quais permitem uma adsorção seletiva para superfícies minerais (ROCHA, 2021). Na Figura 5 pode ser visualizado a estrutura química da amida-amina forma molecular $\text{C}_{17}\text{H}_{36}\text{N}_2\text{O}$, em cinza tem-se C, na cor branca H, em azul N e em vermelho O.

Figura 5 – Estrutura química da amida-amina.



Fonte: Adaptado de Silva *et al.* (2021).

Esse tipo de interação e a capacidade de atração dos minerais de quartzo tornou o uso de amida-amina uma alternativa aos coletores já existentes. Em testes pilotos realizados com amostras de lamas ferríferas, o coletor apresentou uma média de concentrado de Fe acima de 90% na ausência de um depressor, tornando o coletor altamente promissor para industrial (SILVA *et al.*, 2021; ROCHA *et al.*, 2021).

2.3. Técnicas de Detecção de Analitos Químicos

A detecção de analitos químicos em matrizes líquidas ou gasosas constitui um campo de pesquisa aplicável ao setor ambiental, alimentar, industrial e biomédico (PETERS *et al.*, 2023). Sensores químicos são dispositivos capazes de converter a presença ou concentração de um analito em um sinal mensurável podendo ser do tipo elétrico, óptico ou mecânico, geralmente por meio de dois componentes funcionais como, uma camada de reconhecimento molecular, responsável pela interação seletiva com o analito, e um transdutor, que converte a resposta da camada de reconhecimento em sinal analítico quantificável (TURNER, 2013).

A popularização do uso de sensores químicos ao longo das últimas décadas foi impulsionada pela miniaturização de dispositivos, atrelada ao surgimento de novos materiais, como por exemplo os nanomateriais. Além disso, o avanço de plataformas de leitura de baixo consumo energético, viabilizam aplicações que vão desde monitores portáteis de qualidade do ar até diagnósticos clínicos em ponto de cuidado.

As classes de sensores mais estudadas incluem os eletroquímicos, ópticos e quimiorresistivos. Os sensores eletroquímicos baseiam-se na transferência de carga na interface eletrodo-solução e são classificados conforme a grandeza medida, como potencial,

corrente, condutividade ou impedância. Sensores amperométricos e voltamétricos operam pela oxidação ou redução do analito, gerando corrente proporcional à concentração, enquanto os potenciométricos medem a diferença de potencial em equilíbrio, relacionada à atividade do analito. Os sensores impedimétricos utilizam variações da impedância para detectar interações bioanalíticas, sendo sensíveis a mudanças de carga superficial e de camadas adsorvidas. (NERI, 2015; BRESLIN, BRANAGAN & GARY, 2019).

A melhoria da seletividade e sensibilidade dos sensores, especialmente para a detecção de analitos em baixas concentrações e de elevada toxicidade, pode ser alcançada por meio da modificação da superfície dos eletrodos, utilizando nanomateriais e partículas poliméricas (TURNER, 2013). Os principais atributos dos sensores eletroquímicos estão relacionadas ao seu baixo custo de fabricação, facilidade de miniaturização e compatibilidade com eletrônica integrada, tornando-os candidatos ideais para sistemas portáteis, entre outros.

Os sensores ópticos baseiam-se na interação entre radiação eletromagnética e o analito ou camada sensora para gerar sinal analítico. Os principais mecanismos incluem UV-vis, fluorescência, SPR, SERS e colorimetria. Sensores de fluorescência detectam variações de emissão (*quenching* ou amplificação) com alta sensibilidade, os de SPR monitoram mudanças no índice de refração na interface metálica e os SERS permitem identificação molecular com alta sensibilidade devido à amplificação por nanoestruturas metálicas. Sensores do tipo colorimétricos utilizam mudanças de cor detectáveis visualmente ou por imageamento, sendo adequados para aplicações em campo (LLOBET, 2013).

Os sensores quimiorresistivos detectam analitos por meio da variação da resistência elétrica do material sensor quando em contato com as moléculas do analito. Os primeiros materiais amplamente explorados são os óxidos metálicos semicondutores ou OMS como SnO₂, ZnO, TiO₂ e WO₃, ao interagir com moléculas oxidantes ou redutoras, o OMS altera a concentração de portadores de carga, modificando reversivelmente sua condutância. (DEY, 2018; SIM & KIM, 2023).

A descoberta das propriedades elétricas excepcionais dos nanotubos de carbono (NTCs) e do grafeno abriu caminho para sensores quimiorresistivos operáveis à temperatura ambiente, onde a adsorção de moléculas na superfície dessas nanoestruturas de carbono sp² desloca os portadores de carga e altera diretamente a condutância do material, sem necessidade de aquecimento (LLOBET, 2013; SCHROEDER *et al.*, 2019). A funcionalização química dos NTCs com grupos polares, macrociclos ou polímeros permite ajustar a seletividade do sensor a classes específicas de analitos, como aminas primárias, voláteis

orgânicos ou espécies iônicas dissolvidas (NERI, 2015; SCHROEDER & SWAGER, 2018; SCHROEDER *et al.*, 2019; LUO & SWAGER, 2023).

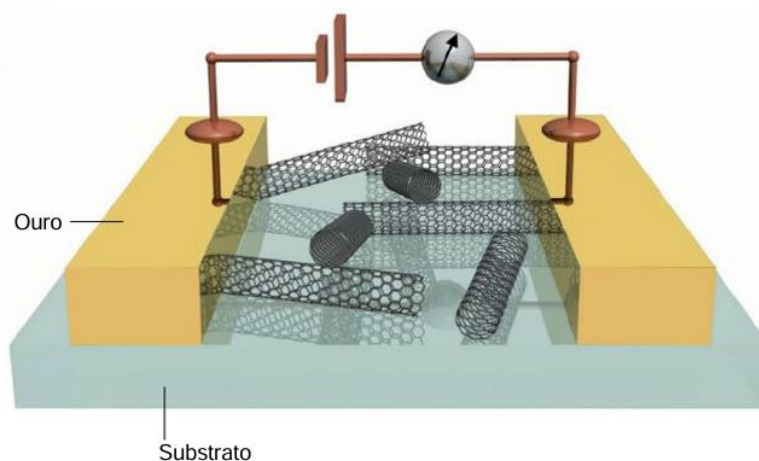
2.4. Sensores Quimiorresistivos Nanoestruturado

Os sensores quimiorresistivos nanoestruturado são dispositivos que baseiam sua resposta na variação da resistência elétrica à medida que o analito é adsorvido na superfície ativa. A combinação desses sensores a partir de nanomateriais confere a este sensibilidade elevada, baixo custo e tamanho reduzido (SIM *et al.*, 2023; PETERS *et al.*, 2023).

A versatilidade de aplicação dos NTCs unida a suas características específicas, tornou este um material promissor na detecção de analitos químicos. Usualmente, os NTCs formam uma rede com distribuição aleatória quando depositados sobre um substrato ou incorporados em uma matriz polimérica, criando canais de condução elétrica cuja resistência é sensível à presença de espécies químicas.

O mecanismo de detecção baseia-se na adsorção de moléculas nas paredes dos nanotubos, que pode alterar sua resistência elétrica por meio de *doping* eletrônico ou de alteração no transporte de cargas. Moléculas doadoras ouceptoras de elétrons, como NO₂ ou NH₃, modificam a densidade de portadores de carga nos NTCs, enquanto a própria adsorção pode criar barreiras de potencial ou causar espalhamento de elétrons, afetando a mobilidade dos portadores (CHO *et al.*, 2022). A Figura 6 é uma representação de um sensor produzido a partir de substrato e nanotubos de carbono, para detecção de analitos em solução, onde pode ser observado a presença dos nanotubos no conjunto sob a estrutura do substrato em verde.

Figura 6 – Projeto de sensor nanoestruturado tipo FET usando substrato SiO₂ /Si baseado em NTCs.



Fonte: Adaptado de Luo & Swager (2023).

A utilização de NTCs para produção de sensores tem aplicações promissoras em monitoramento ambiental, diagnóstico médico e segurança industrial. Por exemplo, Ferreira *et al.* (2022) desenvolveram uma língua eletrônica para detecção de adulteração em Vinho do Porto. Neste trabalho, além da resposta quimiorresistiva, o sensor baseado em NTCs foi capaz de diferenciar a resposta de diferentes analitos, como água e álcool em concentrações variadas. Isso mostra que é possível investigar a resposta deste tipo de material para analitos diversos, assim como caracterizar a interação entre NTCs e analitos.

2.4.1. Sensores Nanoestruturados baseados em Buckypaper

Os *Buckypapers* são filmes finos e flexíveis, formados pelo entrelaçamento de nanotubos de carbono (NTCs). A denominação remete ao buckminsterfulereno (C_{60}), partilhando com ele a base estrutural do carbono sp^2 em configuração grafítica. Os NTCs que constituem esses filmes podem ser de parede simples (NTCPSs), dupla (NTCPDs) ou múltipla (NTCPMs), e cada variante confere ao BP características distintas de condutividade, porosidade e resistência mecânica (ZAPOROTSKOVA *et al.*, 2016; GUPTA & SHARMA, 2019; FAM *et al.*, 2022).

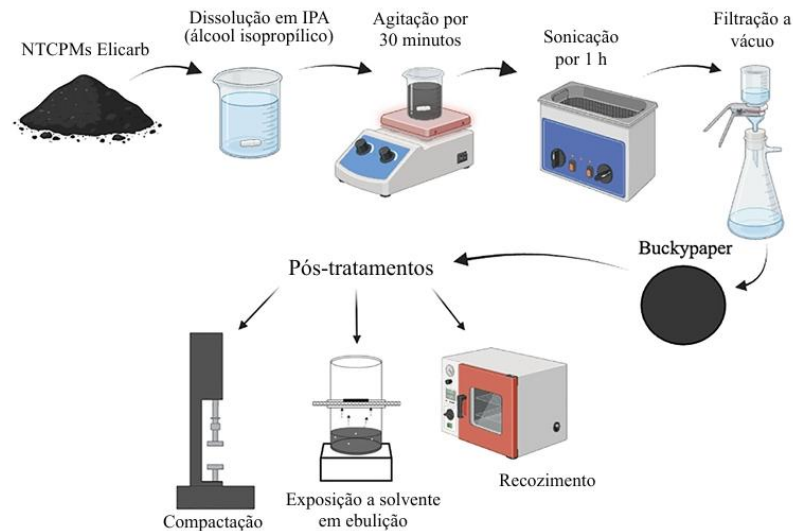
As técnicas de produção do BP podem ser executadas de duas maneiras, via seca ou úmida, envolvendo técnicas CVD ou por filtração a vácuo, respectivamente (CHEN *et al.*, 2024). A espessura, a porosidade e a densidade do filme são ajustadas pela concentração da dispersão, pelo tempo de filtração e pelo pós-tratamento (GUPTA *et al.*, 2019). Dentre as duas técnicas, a mais difundida é a de filtração a vácuo que consiste em uma solução de NTCs, uma membrada de filtração podendo ser papel e, por ação da pressão exercida em condições a vácuo é realizada a filtração.

Na Figura 7 é apresentada uma representação das etapas envolvidas no processo de filtração a vácuo, apresentando também o pós-tratamento para investigação de aprimoramento da sensibilidade, explorado por Hassan *et al.* 2025 ao estudar a sensibilidade dos BP para sensores de deformação e temperatura (HASSAN *et al.*, 2025).

As aplicações dos BPs abrangem desde sensores quimiorresistivos e biossensores até eletrodos para baterias, supercapacitores e células a combustível. Na área de sensores, a elevada relação área-volume e a sensibilidade da condutância à adsorção de moléculas permitem a detecção de gases, aminas, metais pesados e biomoléculas em concentrações da ordem de partes por bilhão (ppb). Para aplicação de quimiorresistores os buckypapers de NTCs funcionalizados com COOH são empregados como transdutores, explorando a variação

de resistência elétrica decorrente da interação entre o analito e a superfície do NTC funcionalizado (ZAPOROTSKOVA *et al.*, 2016; SHARMA *et al.*, 2018; CHEN *et al.*, 2025).

Figura 7 – Produção dos BPs via filtração a vácuo.



Fonte: Adaptado de Hassan *et al.* (2025).

A versatilidade dos BPs como plataformas sensoras é atribuída a combinações de suas especificidades como a alta condutividade elétrica, área específica elevada e possibilidade de funcionalização química controlada. A escolha do tipo de NTC, do agente funcionalizante e do método de fabricação determina a seletividade e a sensibilidade do dispositivo, tornando os BPs uma das plataformas mais promissoras para sensores quimiorresistivos de baixo custo operacional e operáveis em temperatura ambiente (ZAPOROTSKOVA *et al.*, 2016; GUPTA *et al.*, 2019; SHARMA, 2018;).

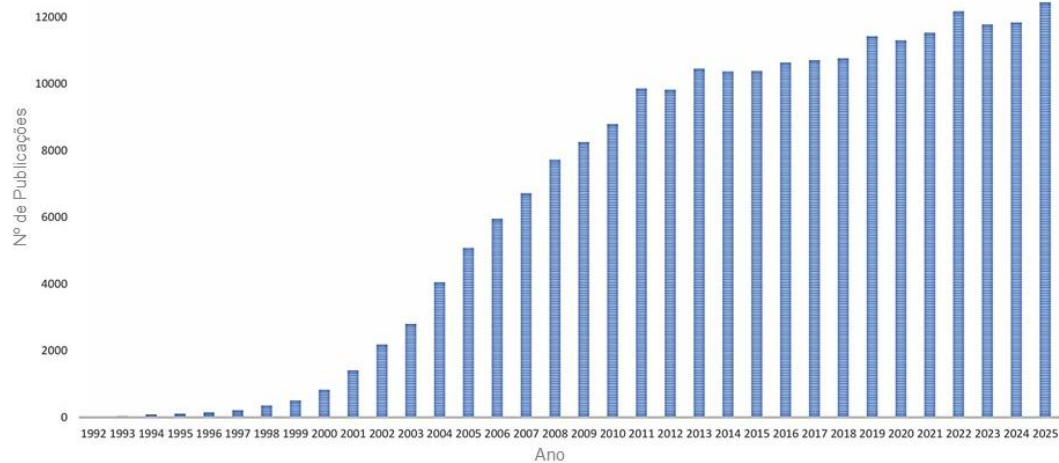
2.5. Nanotubos de Carbono

A nanotecnologia investiga e manipula materiais em escala manométrica, advinda do movimento histórico conhecido como quarta revolução industrial. Esses novos materiais vêm sendo largamente aplicados em áreas da medicina, indústria, setor tecnológico, agricultura, cosmetologia e principalmente para a aplicação científica (MONTEIRO *et al.*, 2021).

Os materiais em escala nanométrica apresentam propriedades diferenciadas em relação às suas formas macroscópicas, decorrentes principalmente de efeitos de superfície e de confinamento. Dentre esses materiais, destacam-se os nanotubos de carbono (NTC), alótropos do carbono um dos elemento amplamente abundante na natureza que exibem excelentes propriedades térmicas, elétricas e mecânicas, tornando-os altamente promissores para diversas

aplicações tecnológicas (LIMA *et al.*, 2022). Na Figura 8 é apresentado o gráfico estatístico de publicações de nanomateriais baseados em carbono desde a década de 90 até o ano de 2025.

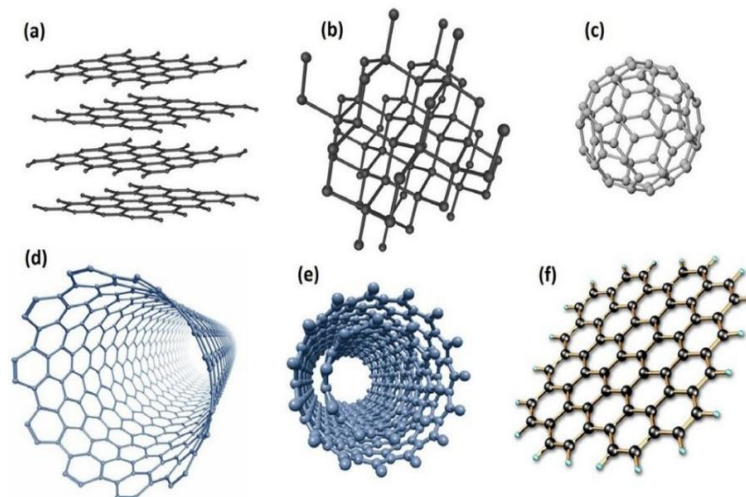
Figura 8 – Gráfico estatístico de publicações indexadas na base de dados da revista *Scopus*, no período de 1990 a 2025 correspondentes publicações baseadas em nanotubos de carbono.



Fonte: Autoria própria.

As propriedades do Carbono estão relacionadas a sua configuração eletrônica, possuindo número atômico 6 ($Z=6$) e quatro elétrons em sua camada mais externa, orbitais $2s^2$ e $2p^2$. Ao interagir, os átomos de carbono trocam energias provocando hibridizações do tipo sp , sp^2 e sp^3 , que por consequência dão origem a novos alótropos de carbono com especificidades variadas (ZARBIN & OLIVEIRA, 2013). Na Figura 9 é apresentada a alotropia do Carbono, onde pode ser observado a versatilidade do material.

Figura 9 – Representação da alotropia do carbono (a) grafite (b) diamante (c) fulereno (d) nanotubo de carbono de parede simples (e) nanotubo de carbono de paredes múltiplas (f) grafeno.

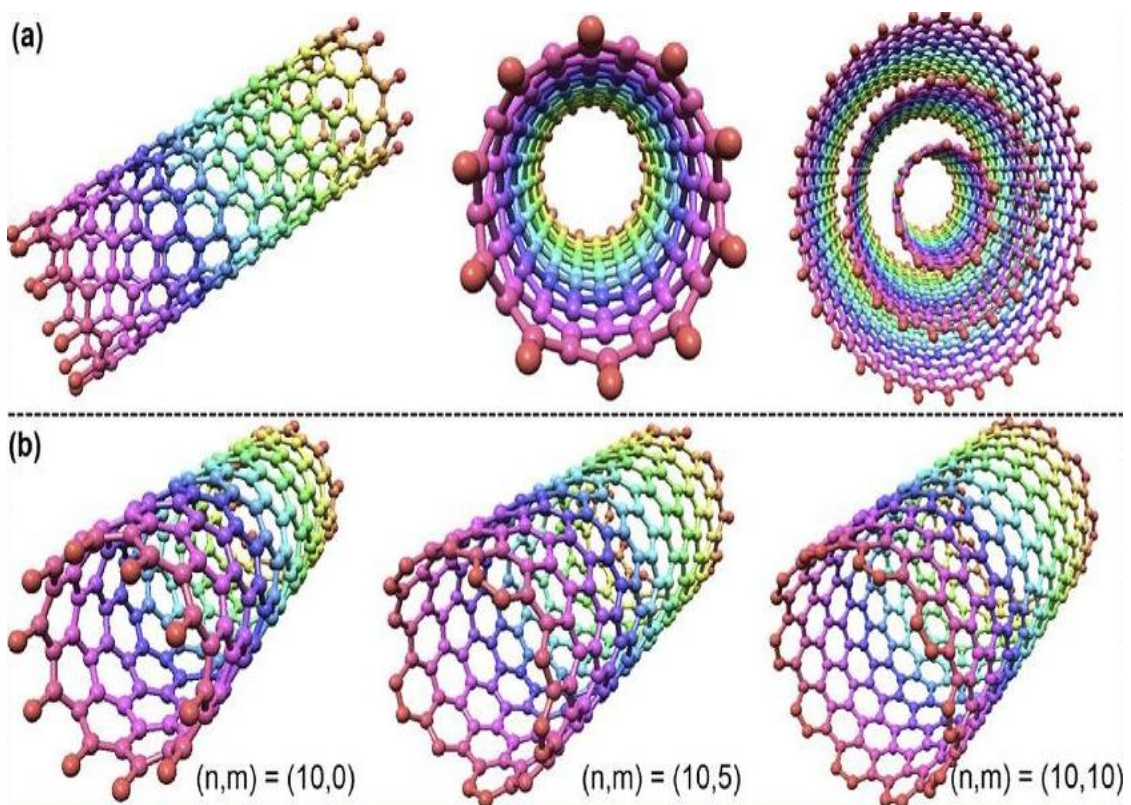


Fonte: Adaptado de Zarbin & Oliveira (2013).

Os nanotubos foram observados e descritos na década de 90, sua formação ocorre a partir de finas folhas de grafeno enroladas, conferindo ao material seu formato cilíndrico, internamente oco, possuindo ou não abertura nas suas extremidades. Esse tipo de arranjo de grafeno foi visualizado experimentalmente pela primeira vez utilizando método de descarga de arco direto (IIJIMA, 1991).

A classificação dos NTCs se baseia, de modo geral, no número de camadas que constituem o NTC e na quiralidade, definida a partir do índice de Hamada (SYDUZZAMAN *et al.*, 2025). Na Figura 10(a), apresenta-se a classificação dos nanotubos de carbono (NTC) quanto ao número de camadas, os quais podem ser categorizados em nanotubos de paredes simples (NTCPS), nanotubos de paredes duplas (NTCPD) e nanotubos de paredes múltiplas (NTCPM-f). Os NTCs podem sofrer variação para diâmetros internos de 1 a 3 nm e externos na faixa de 2 a 100 nm (KOMANE *et al.*, 2023).

Figura 10 – Classificação dos NTC por (a) nº de paredes e (b) índices de Hamada.



Fonte: Adaptado de Syduzzaman *et al.* (2025).

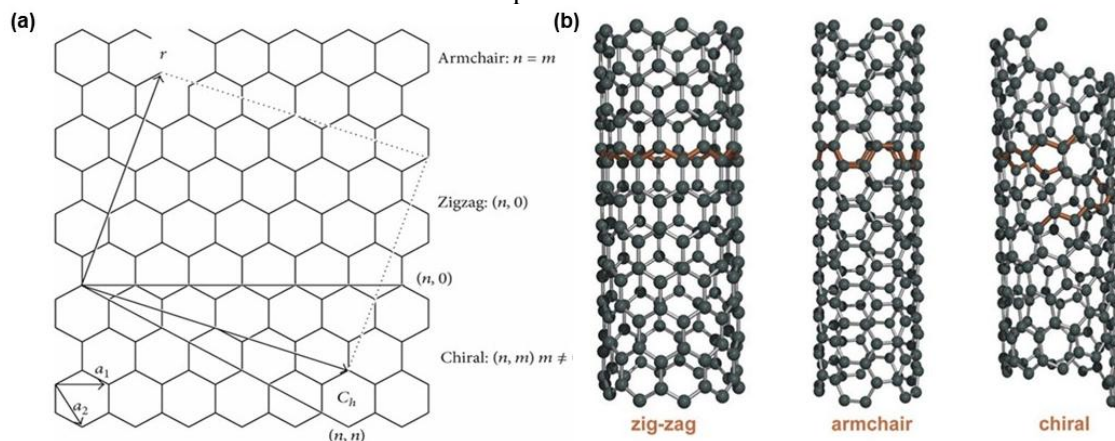
A classificação dos NTCs quanto à quiralidade é definida pelos índices de Hamada, conforme apresentado na Figura 10(b). As variações desses índices determinam o

comportamento elétrico dos nanotubos, que podem apresentar caráter metálico ou semicondutor (SYDUZZAMAN *et al.*, 2025).

$$\vec{C}_h = n\vec{a}_1 + m\vec{a}_2 \quad (1)$$

Essa quiralidade é descrita pelo vetor *chiral* \vec{C}_h , definido por números inteiros (n, m) e associado à disposição dos átomos de carbono na estrutura, em função dos vetores de base, descrito na Eq. (1). Ao relacionar o ângulo com os índices de Hamada indica a direção na qual as folhas de grafeno são enroladas como na Figura 11(a), surgindo as classificações quanto a quiralidade em: *zigzag* para os índices $(n, 0)$ com ângulo quiral $\theta = 0^\circ$, para os índices (n, n) e ângulo quiral $\theta = 30^\circ$, temos o *armchair* e por último o quiral, com índices (n, m) com $n \neq m$ e ângulo quiral $0^\circ < \theta < 30^\circ$ (MAHESWARAN & SHANMUGAVEL, 2022). A Figura 11 (b) mostra as estruturas formadas variação da quiralidade dos NTCs.

Figura 11 – Classificação dos NTCs por quiralidade (a) relação de ângulos (b) estruturas formadas pela quiralidade.



Fonte: Adaptado Maheswaran & Shanmugavel (2022).

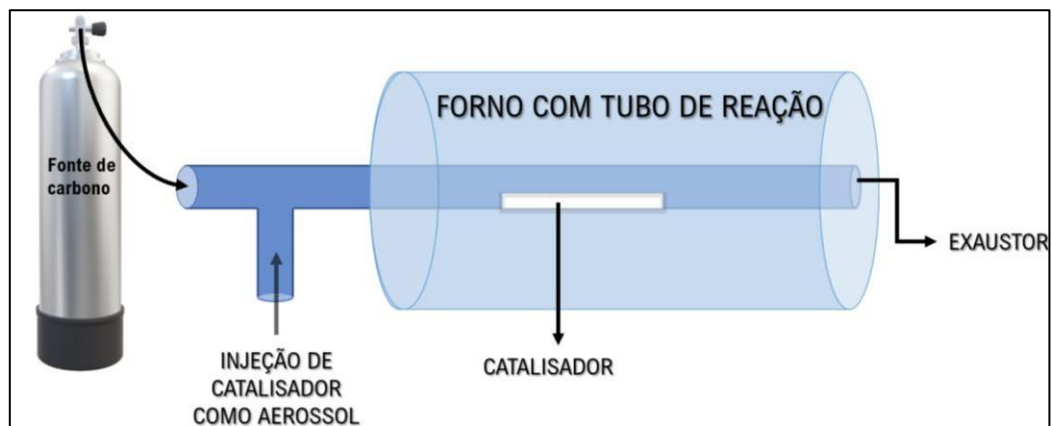
2.5.1. Nanotubos de Carbono Funcionalizados

Em termos gerais, os NTC não ocorrem de maneira natural, utilizando-se de meios sintéticos para a obtenção desses nanomateriais, dentre as técnicas existentes destaca-se a de Deposição Química de Vapor (CVD – do Inglês *Chemical Vapor Deposition*). A CVD tem a capacidade de produzir NTCs por meio de baixas temperaturas utilizando diferentes formas de síntese, outras técnicas existentes são Descarga por Arco e Ablação a Laser, na primeira temos a utilização de ânodos e cátodos; na segunda o material é submetido a uma fonte de energia de aproximadamente 1200°C (BRESLIN *et al.*, 2019). Em CVD são obtidos filamentos de NTCs de diâmetros e comprimentos distintos para temperaturas menores que 1000°C por

decomposição de gases ou vapores hidrocarbônicos, onde a partir de um catalisador de origem metálica há o crescimento dos filamentos nanoestruturados.

A Figura 12 apresenta o fluxo operacional do processo de deposição química na fase de vapor (CVD), no qual um precursor carbonáceo é introduzido em um reator tubular, tipicamente constituído de quartzo ou aço, submetido a elevadas temperaturas sob atmosfera controlada. O transporte do precursor é realizado por meio de um gás de arraste ou mistura gasosa, usualmente composta por hidrogênio (H_2), nitrogênio (N_2) e/ou argônio (Ar), os quais atuam na estabilização do ambiente reacional e no controle das condições de crescimento. Sob essas condições, ocorre a decomposição térmica do precursor, liberando espécies reativas de carbono que difundem e se adsorvem na superfície de nanopartículas catalíticas metálicas. Devido à limitada solubilidade do carbono nessas fases catalíticas, há supersaturação seguida de precipitação do carbono, promovendo a nucleação e o crescimento anisotrópico das nanoestruturas, resultando na formação de nanotubos de carbono (NTCs).

Figura 12 – Representação esquemática da técnica CVD.



Fonte: Autoria própria

A técnica de deposição química na fase de vapor (CVD) destaca-se em relação a outros métodos de síntese devido a um conjunto de vantagens operacionais e estruturais. Entre os principais aspectos, ressalta-se sua viabilidade para produção em larga escala, o que a torna particularmente atrativa para aplicações industriais. Adicionalmente, possibilita a obtenção de materiais com elevado grau de pureza, uma vez que técnicas como descarga por arco elétrico e ablação a laser, por operarem sob condições extremas de energia e temperatura, tendem a gerar subprodutos indesejáveis, como carbono amorfo, implicando etapas adicionais de purificação e, conseqüentemente, aumento de custos.

Outro fator relevante é a elevada capacidade de controle sobre a estrutura, morfologia e propriedades das nanoestruturas sintetizadas, por meio do ajuste fino de parâmetros

operacionais, como temperatura, composição gasosa e natureza do catalisador. Ademais, a CVD apresenta alta reprodutibilidade, garantindo consistência nos resultados experimentais e maior confiabilidade para aplicações tecnológicas (SOUZA *et al.*, 2023).

Na CVD é favorecido o crescimento de dois tipos de NTC, os de paredes simples e paredes múltiplas em diferentes temperaturas. Para temperaturas entre 600 e 900 °C há a formação de NTCPM-f, acima de 900 até 1200 °C são crescidos os NTCPS, devido a sua alta energia de formação. A influência da temperatura é crucial para a qualidade e o tipo de nanoestrutura a ser adquirida, além dela o catalisador também determina os modos de crescimento podendo ser este “via ponta” ou “via raiz”, influenciando na separação, aglomeração ou organização durante o crescimento dos NTCs (ZHANG *et al.*, 2021). Após a síntese os produtos nanoestruturados apresentam uma alta interação molecular do tipo de força de *Van der Waals*, tornando o material hidrofóbico e insolúvel em boa parte dos solventes orgânicos conhecidos.

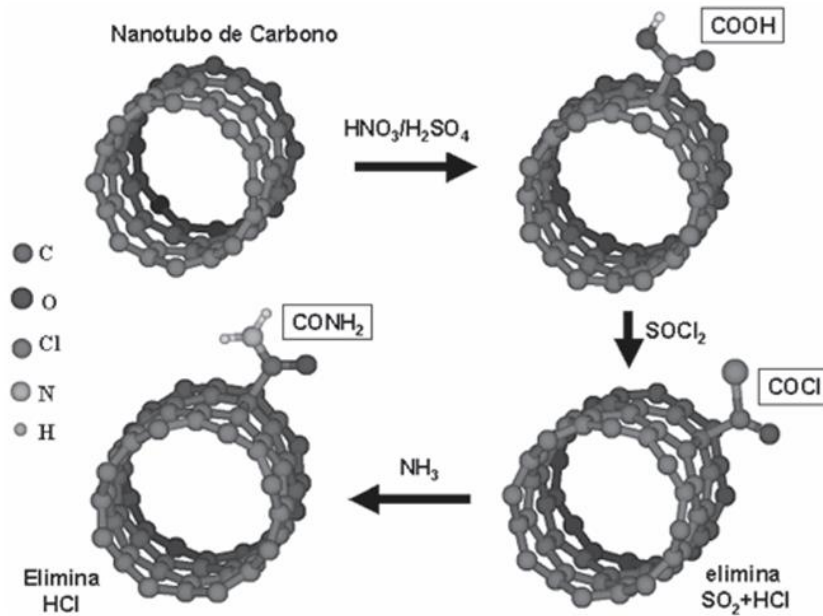
A baixa solubilidade e interação dos NTC com matrizes de origem polimérica, metálica e cerâmica é uma das limitações que surgem quando relacionadas a aplicação dessas nanoestruturas em materiais compósitos. Para contornar essa característica é necessário recorrer a técnica de funcionalização dos NTCs, a fim de aumentar da capacidade de dispersão do material gerando alterações nas paredes e pontas das camadas de grafeno com a adição de grupos funcionais. Além desses, outros benefícios relacionados a funcionalização é o aumento da solubilização dos NTCs em solventes, a ligação de partículas metálicas e cadeias poliméricas (FILHO & FAGAN, 2007).

A técnica de funcionalização pode ser executada por duas rotas, sendo ela de maneira covalente ou não. A rota covalente é mais adequada para aumento da solubilidade, permite aos NTCs uma transferência de carga relativamente mais forte com moléculas funcionalizantes. Já a funcionalização covalente possui capacidade para cobrir a superfície dos NTCs não degradando as propriedades do material, porém a seleção de moléculas capazes de realizar tal feito são limitadas e normalmente estão relacionadas a derivados de benzeno, entre outros e polímeros conjugados (CHEN *et al.*, 2025).

A Figura 13 ilustra uma rota de funcionalização covalente voltada à introdução de grupos carboxílicos (-COOH) na superfície dos nanotubos de carbono. A escolha desses grupos funcionais está associada à sua elevada reatividade e capacidade de promover ligações químicas estáveis, atuando como sítios ativos para subseqüentes processos de ancoragem molecular. Durante o processo, ocorre a oxidação da superfície dos nanotubos, com remoção

de grupos hidroxila ($-\text{OH}$) e/ou defeitos estruturais preexistentes, favorecendo a formação de ligações covalentes do tipo $\text{C}-\text{C}$ ou $\text{C}-\text{O}$ mais estáveis (FILHO & FAGAN, 2007).

Figura 13 – Exemplo de rota química para a funcionalização covalente de NTCs.



Fonte: Adaptado de Filho & Fagan (2007).

Essa modificação superficial resulta no aumento da energia de superfície e da afinidade química dos nanotubos, melhorando significativamente sua capacidade de dispersão em meios polares e sua interação com outras espécies químicas, como polímeros, biomoléculas ou grupos funcionais específicos. Consequentemente, a funcionalização com $-\text{COOH}$ contribui para o aprimoramento das propriedades interfaciais e do desempenho dos nanotubos em aplicações como sensores, compósitos e sistemas de adsorção.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

A metodologia seguida neste trabalho está distribuída em 7 tópicos que abordarão os procedimentos para a produção do dispositivo, bem como as caracterizações realizadas e demais processos envolvidos em seu desenvolvimento. As técnicas aplicadas e os parâmetros utilizados para avaliar estrutura, morfologia e as especificidades do sensor, serão apresentadas de forma objetiva com ilustrações representativas e figuras a fim de contribuir para melhor compreensão dos métodos aplicados.

A seção 3.1 descreve os procedimentos aplicados para a produção do dispositivo, em seguida na seção 3.2 são abordados os parâmetros de aplicação da técnica de caracterização morfológica do *buckypaper*. Na seção 3.3 reúne a preparação dos analitos que posteriormente serão submetidos aos testes de quimiorresistividade. Dando prosseguimento as caracterizações na seção 3.4 temos a apresentação de caracterização elétrica do elemento sensor. Posteriormente na seção 3.5 são descritos os métodos aplicados ao teste de quimiorresistividade do sensor. As últimas seções abordam a técnica de caracterização vibracional, análise de componentes principais e análise computacional via simulação nas seções 3.6, 3.7 e 3.8, respectivamente.

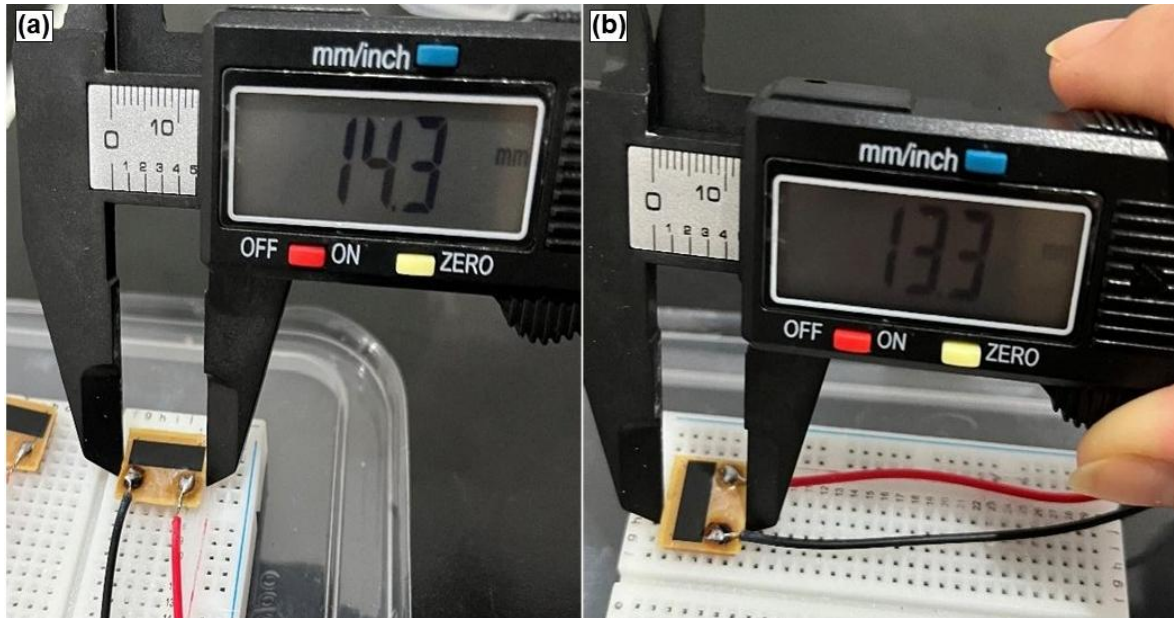
3.1. Preparação do dispositivo

O elemento sensor é baseado em NTC de paredes múltiplas funcionalizados dispostos em um filme fino que recebe o nome de *Buckypaper* e foi disposto em camada de substrato de baquelite. Os *buckypapers* foram adquiridos e fabricados pela empresa NanoView, especialista no fornecimento e aplicação de nanomateriais, com sede no estado de Minas Gerais. Os filmes também podem ser chamados de BP-Nanoview e este é composto por fibras de celulose e estruturas cilíndricas de grafeno, com uma área de $\sim 25 \text{ cm}^2$ e espessura de $\sim 8 \text{ }\mu\text{m}$. Segundo a ficha de dados de segurança fornecida pela empresa NanoView (2025), este BP possui grau de pureza $> 95\%$, condutividade elétrica $> 100 \text{ S/cm}$, diâmetro externo 10-30 nm e comprimento 1-10 μm

Os BPs receberam eletrodos que foram fixados utilizando tinta prata condutora e soldados na base livre do substrato, criando assim canais de condução. O dispositivo obtido e suas medidas estão apresentadas na Figura 14(a) mostra a largura e Figura 15(b) comprimento da peça, o tamanho total do dispositivo é de $\sim 1,9 \text{ cm}^2$ e dois terminais de eletrodos. O dispositivo após soldado teve seus canais de condução anexados a um *proto-board* para ser feita a realização das medidas elétricas. Toda a produção do dispositivo foi realizada

laboratório de Nanoestruturação 3D anexo 2 situado no prédio de Caracterização de Materiais da UFPA – MATCAM, Campus Guamá.

Figura 14 – Medidas do sensor após soldagem dos eletrodos (a) largura e (b) comprimento.



Fonte: Autoria própria.

3.2. Caracterização morfológica

O método de Microscopia Eletrônica de Varredura com Emissão de Campo (MEV/FEG) foi aplicado como técnica de caracterização do BP para obter informações acerca da morfologia do filme de NTC, observando sua estrutura e organização. O instrumento utilizado na técnica foi o microscópio Tescan modelo MIRA3, com canhão de elétrons tipo FEG que está localizado no Laboratório de Microscopia Eletrônica do Museu Paraense Emílio Goeldi Campus de Pesquisa (MPEG- LME).

A análise da região de interface entre os nanotubos e o substrato, ocorreu por meio de investigação da seção transversal do BP utilizando um processo conhecido como “fratura criogênica” onde imerge-se a amostra em Nitrogênio líquido por cerca de 10 s e, em seguida, feitas secções ao meio de maneira manual com auxílio de pinças. A obtenção das micrografias exigiu que o MEV fosse operado no modo de detecção de SE, voltagem de tração 15 kV e distâncias de trabalho de 23,50 mm da região fraturada e, 15,00 mm para sua região superior. A micrografia da secção transversal fraturada foi gerada com uma distância de trabalho de 23,50 mm.

3.3. Procedimento de Preparação dos analitos

A padronização das soluções foi baseada em elementos que compõe águas residuais do processo de flotação, para isso foi necessário a regulação do parâmetro de pH das soluções faixa de 9,5 – 9,8 utilizando Hidróxido de sódio (NaOH) em pérolas PA ACS (adquirido da Exôdo Científica). As substâncias utilizadas na produção das soluções descritas na Tabela 2, são: reagentes amida-amina (AA) (nome comercial Flotisor 5530, fabricante CLARIANT, fornecido pelo Instituto de Tecnológico Vale) e éter-amina (EA) (nome comercial Flotigam 7100, fabricante CLARIANT, fornecido pelo Instituto de Tecnologia da Vale); Sais de AlCl_3 , $\text{FeO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ e $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (fornecidos pelo Instituto Tecnológico Vale) e água deionizada (AD) produzido pelo sistema de osmose reversa do laboratório de Nano estruturação 3D (LabNano 3D) anexo ao prédio de Engenharia Mecânica da UFPA, Campus Guamá LabNano 3D.

Tabela 2 – Nomenclaturas e composição das soluções produzidas

Título da Solução	Composição
AD	AD + NaOH
Sais	AD + NaOH + AlCl_3 , $\text{FeO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ e $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
AA	AA (30 ppm) + AD + NaOH
EA	EA (30 ppm) + AD + NaOH
AS	AA (30 ppm) + AD + NaOH + AlCl_3 , $\text{FeO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ e $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
ES	EA (30 ppm) + AD + NaOH + AlCl_3 , $\text{FeO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ e $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Fonte: Autoria própria.

A densidade da AA é de aproximadamente 0,9 g/mL, para obtermos a concentração de 30 ppm, a proporção adicionada foi de 1µL de AA a cada 30 mL de água. Por possuírem densidades diferentes para a solução contendo de éter-amina foram adicionados 4 µL do reagente para cada 100 mL de água. Os sais foram adicionados em concentrações de 0,5 ppm de AlCl_3 , 2,5 ppm de $\text{FeO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 5 ppm de $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ e 0,5 ppm de $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Os reagentes foram manuseados com auxílio de uma de uma micropipeta monocanal (HTL AS graduada em microlitros, volume variável: 0,1-10 µL). A homogeneização das soluções foi realizada utilizado um agitador magnético sem aquecimento da marca Quimis, as misturas foram agitadas por aproximadamente 20 minutos em uma rotação na faixa de 150-200 RPM observando a homogeneidade de cada solução.

Ao término do processo de homogeneização das soluções, foram realizadas medidas de pH para verificar se estavam dentro da faixa adequada, para isso se utilizou de um pHmetro portátil da marca AKSO com faixa de medição de pH 0,0 a 14,0 e temperatura de 0,0 a 50 °C como mostrado na Figura 15. A média de volume de solução produzida foi de 60 ml de cada analito, todas foram etiquetadas e armazenadas em frascos de 250 ml. Todo o procedimento de produção das soluções foi realizado no laboratório de Nano estruturação 3D (LabNano 3D) anexo ao prédio de Engenharia Mecânica da UFPA, Campus Guamá.

Figura 15 – Medição após adequação de pH utilizando pHmetro digital.

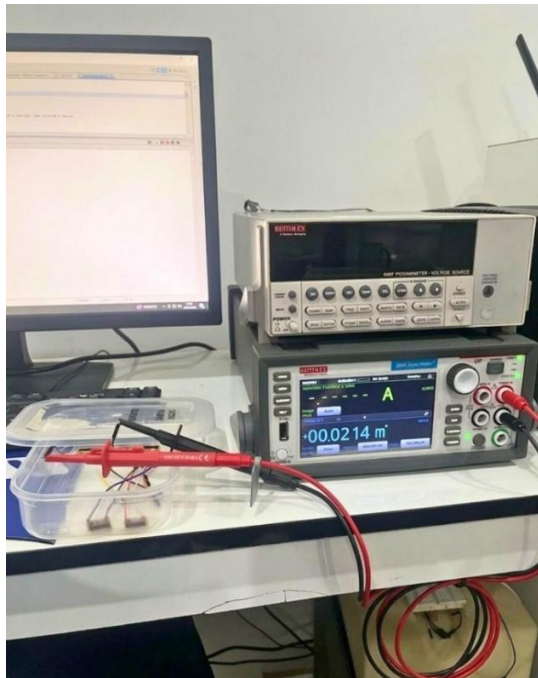


Fonte: Autoria própria.

3.4. Caracterização Elétrica do Sensor

As medidas elétricas de caracterização foram realizadas no laboratório de Nanoestruturação 3D anexo 2 situado no prédio de Caracterização de Materiais da UFPA – MATCAM, Campus Guamá, para avaliar o comportamento e propriedades elétricas dos materiais. Para essa finalidade os sensores foram submetidos a medidas que determinaram a resistência elétrica e curva característica do dispositivo. O instrumento utilizado para as medidas foi o *SourceMeter* modelo 2450 da marca *Keithley*. O aparato montado para as medições está exposto na Figura 16, mostra o instrumento de medição conectado ao computador e ao sensor via método de duas pontas.

Figura 16 – Instrumento *SourceMeter* utilizado para medidas de resistência e caracterização elétrica conectado ao sensor.



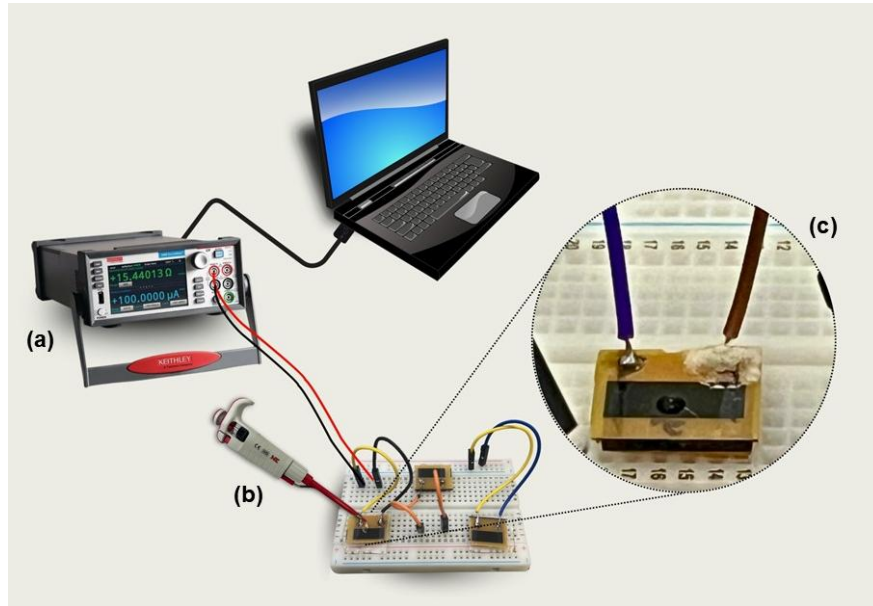
Fonte: Autoria própria.

Os parâmetros utilizados para obter as medidas relacionadas a curva $I \times V$ do sensor foram determinadas baseando-se na capacidade do equipamento e do material para evitar alterações na passagem da corrente elétrica a fim de evitar o aquecimento do sensor, também conhecido como efeito Joule. A tensão aplicada foi de 5 V, com faixa de tensão de -5 a 5 V, com intervalo de 0,5 V. A resistência elétrica foi monitorada utilizando tensão constante de 1 V durante 5 minutos e temperatura de 25 °C, para obter as médias da resistência elétrica de cada sensor.

3.5. Teste de Quimiorresistividade

O teste de quimiorresistividade foram conduzidos no laboratório de Nanoestruturação 3D anexo 2 situado no prédio de Caracterização de Materiais da UFPA – MATCAM, Campus Guamá. O instrumento utilizado para as medidas foi o *SourceMeter* modelo 2450 da marca *Keithley*, conectado ao sensor via método de duas pontas, na Figura 16 é apresentada o modo de operação dos testes elétricos, na Figura 17(a) o equipamento conectado ao computador, na Figura 17(b) os sensores dispostos no *protoboard* onde é gotejado o analito e na Figura 16(c) o analito em contato com o elemento sensor. Para a realização do teste o sensor foi submetido a uma tensão constante de 1 V e temperatura de 25 °C.

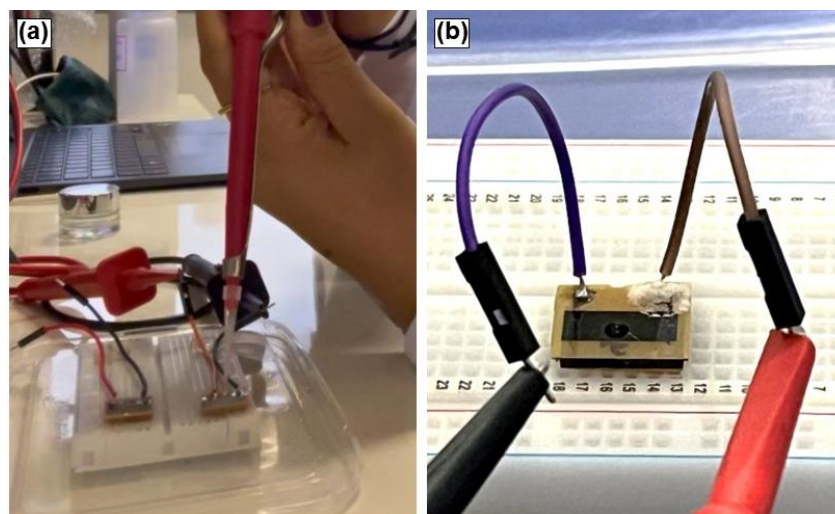
Figura 17 – Representação do aparato utilizado para o teste de quimiorresistividade (a) equipamento utilizado conectado ao computador (b) sensores conectados ao equipamento e senso gotejados o analito (c) analito depositado no centro do elemento sensor.



Fonte: Autoria própria.

Ao longo do teste a resistência elétrica foi observada em função do tempo ($R \times t$). Os analitos foram depositados na superfície ativa do sensor com auxílio de uma micropipeta monocal (HTL AS graduada em microlitros, volume variável: 0,1-10 μL) como pode ser visto na Figura 18(a) o analito sendo depositado e Figura 18(b) o analito no centro do filme de NTC.

Figura 18 – Método de gotejamento dos analitos (a) analito sendo depositado no sensor com auxílio de micropipeta (b) analito em contato com a área ativa do sensor.



Fonte: Autoria própria.

Os analitos foram monitorados ao longo de 3 ciclos com gotejamentos de 0,1 μL entre cada ciclo.

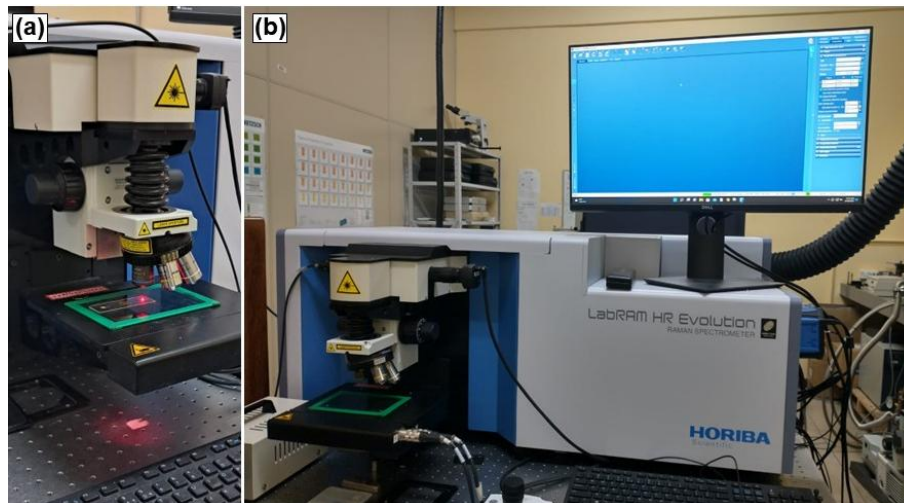
$$\text{Response (\%)} = \left[\frac{R - R_0}{R_0} \right] \times 100 \quad (2)$$

A Eq. (2) estima a resposta elétrica do sensor em contato com o analito a partir da variação da resistência elétrica, onde R_0 é a resistência inicial sem a presença do analito e R a resistência final a partir do contato com analito.

3.6. Caracterização Vibracional

Os sensores foram submetidos à caracterização vibracional antes e após a exposição aos analitos. A caracterização foi realizada no Laboratório de Espectroscopia Vibracional e Altas Pressões (LEVAP) do Programa de Pós-Graduação em Física da UFPA – Campus Guamá, por meio de Espectroscopia Raman, utilizando o espectrômetro HORIBA modelo LabRAM HR EVOLUTION mostrado na Figura 19(a) o laser realizando varredura na amostra e Figura 19(b) o aparato completo de operação do espectrômetro.

Figura 19 – Equipamentos utilizados para caracterização vibracional (a) lentes de ajuste e laser (b) aparato de operação do espectrômetro.



Fonte: Autoria própria.

A análise foi conduzida em condições ambientes de temperatura de aproximadamente 26 °C e os parâmetros de linha aplicados foram: laser de comprimento de onda de 633 nm, lente objetiva de 20 \times , 2 acumulações com tempo de aquisição de 30 s e filtro de potência calibrado em 100%. Exceto o BP como recebido, as amostras aguardaram o período de 3 meses após o contato com os analitos para que pudessem passar pela caracterização, pois

ocasionalmente a presença de substâncias em estado líquido podem afetar a precisão da análise. Os sensores foram rotulados da seguinte forma: AD (água deionizada), Sais, AA, EA, AS e ES, como descritas na Tabela 2.

Os espectros investigados apresentam bandas D, D_{middle}, G e G', associadas às razões ID/IG e à ACD, sendo essas bandas características dos NTCs e indicativas do grau de grafitação, defeitos estruturais, desordem e funcionalização. Os modos vibracionais provenientes das bandas D e G estão relacionados à hibridização sp³ e ao grau de cristalinidade dos NTCs. A razão ID/IG é amplamente utilizada para avaliar a variação na densidade de defeitos presentes. De modo geral, as bandas descritas confirmam a presença de NTCs nas amostras.

3.7. Análise Computacional via Simulação

A investigação da interação entre as moléculas de amida-amina e éter-amina com os NTC funcionalizados foi realizada via simulação computacional dos materiais, garantindo as condições de condutividade necessárias. Para isso se empregou a *Density Functional Theory* (DFT) com Aproximação do Gradiente Generalizado (GGA), empregando o funcional troca-correlação PBE com inclusão de interações de van der Waals. Adicionalmente, um conjunto de base de dupla- ζ polarizado (DZP) foi utilizado para descrever adequadamente tanto as orbitais moleculares localizadas, quanto ao sistema π estendido do nanotubo. Os cálculos de estrutura eletrônica do sistema combinado foram realizados com o software de código aberto SIESTA (SOLER *et al.*, 2002) e a geometria molecular dos sistemas foi inicialmente relaxada pelo software Avogadro.

3.8. Análise Estatística de Componentes Principais

A técnica de análise de componentes principais (PCA) foi aplicada para avaliar as principais variáveis de desempenho do sensor (resposta %, tempo de resposta e recuperação) obtidas nos testes quimiorresistivos realizados para os analitos AD, SAIS, AA, EA, ES, com auxílio do *software* Minitab (*version* 19) OSB software, Bela Vista, SP, Brasil.

A primeira etapa no processamento dos dados foi realizar a retirada das amostras *outliers* denominadas como ES1 e ES2, para aumento da variância a partir do uso da equação de Mahalanobis, em seguida os dados foram relacionados a Eq. (3), onde z é o z score e expressam os resultados da transformação linear, X representa o *score* bruto a partir de cada medida realizada e \bar{X} indica a média aritmética dos demais scores brutos e s o desvio padrão.

Os dados correspondentes a resposta média e máxima, o tempo de resposta e recuperação obtidos em 3 ciclos para os analitos determinaram as variáveis de entrada construindo a matriz de dados do tipo $n \times p$, sendo n a corresponde das amostras representadas pelas linhas e p às variáveis de entrada como colunas, seguindo o modelo descrito por Kherif *et al* (KHERIF & LATYPOVA, 2020).

$$z = (X - \bar{X})/s \quad (3)$$

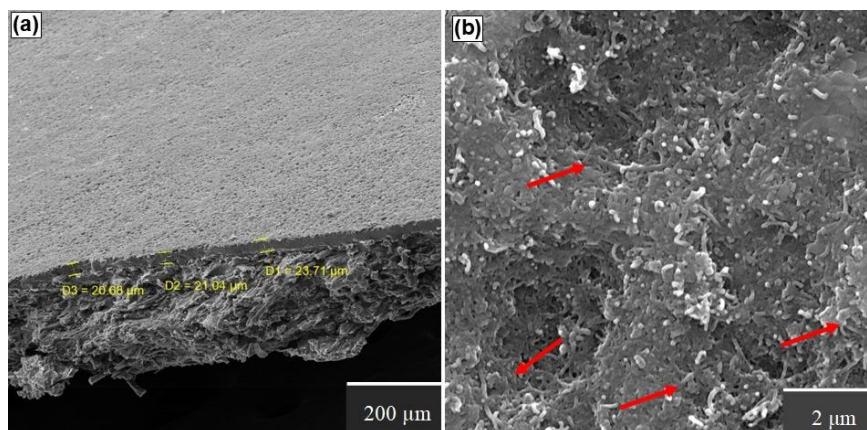
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

O referido capítulo apresentará os resultados alcançados ao longo do trabalho, abordando os aspectos essenciais relacionados as especificidades do sensor. Na seção 4.1 está exposto as micrografias obtidas durante a investigação sobre a morfologia do sensor. A seção 4.2 demonstra e discute as respostas elétricas do elemento sensor na ausência do analito apresentadas durante caracterização elétrica. Em 4.3 apresentadas e discutidas as respostas vibracionais do BP como recebido e após o contato com os analitos. Seguindo na seção 4.4 temos as respostas relacionadas ao teste de quimiorresistividade do sensor e a discussão acerca das características de um sensor como reprodutibilidade, distinguibilidade, resposta e tempo de resposta. Na seção 4.5 aborda a investigação da energia de ligação realizada via simulação computacional. A última seção enumerada 4.6 são discutidas as respostas a partir da análise de componentes principais a fim de refinar e avaliar o desempenho do sensor.

4.1. Morfologia do Sensor

A Figura 20 apresenta micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) do sensor com NTC. Ao se analisar a região fraturada, é possível identificar duas morfologias distintas, a primeira Figura 20(a) em que se observa uma superfície relativamente lisa e outra de aspecto granular. A camada superior, contínua e uniforme, corresponde aos nanotubos de carbono, com espessura média de aproximadamente $21,81 \pm 1,65 \mu\text{m}$, destacada pelas setas amarelas. Já a camada inferior, situada abaixo do NTC, exibe características típicas de substratos poliméricos como a baquelite, cuja presença pode influenciar na adesão e na condução térmica ou elétrica do sensor.

Figura 20 – Micrografias de MEV-FEG do BP onde (a) região de fratura (b) ampliação da região de fratura e setas vermelhas indicando a presença dos NTC $27,700 \times$.



Fonte: Autoria própria.

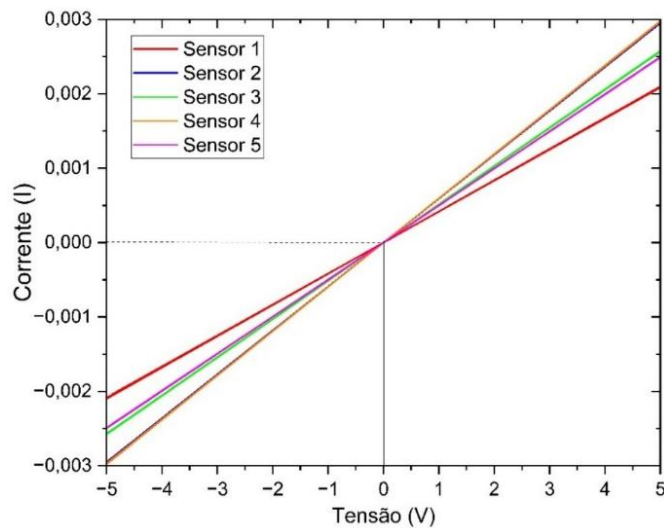
Na Figura 20(b), a ampliação da superfície do NTC revela a boa qualidade e a homogeneidade morfológica, os aglomerados de NTC estão indicados pelas setas vermelhas, esses aspectos são fundamentais para aplicações sensoriais ou eletrônicas.

A análise realizada (escala de 2 μm e ampliação 27,700 \times) possibilita avaliar detalhadamente a nanoestrutura da superfície, fornecendo informações que são essenciais para compreender propriedades como condutividade, sensibilidade e interação com outros materiais. Pinheiro *et al.* (2022) e Ferreira *et al.* (2022) reportaram NTC aderidos a fibras de celulose em razão da intensidade na interação entre as ligações de Hidrogênio com os grupos carboxílicos e as hidroxilas, presentes nos NTC e nas cadeias poliméricas da celulose (PINHEIRO *et al.*, 2022; FERREIRA *et al.*, 2022).

4.2. Respostas elétricas do sensor sem a presença de analito

A linearidade observada entre I x V aponta que o sensor possui comportamento ôhmico, quando há proporcionalidade entre tensão recebida e a corrente que passa pelo material, como pode ser observado na Figura 21.

Figura 21 – Curva I x V dos sensores para tensão de -5 a 5 V.



Fonte: Autoria própria.

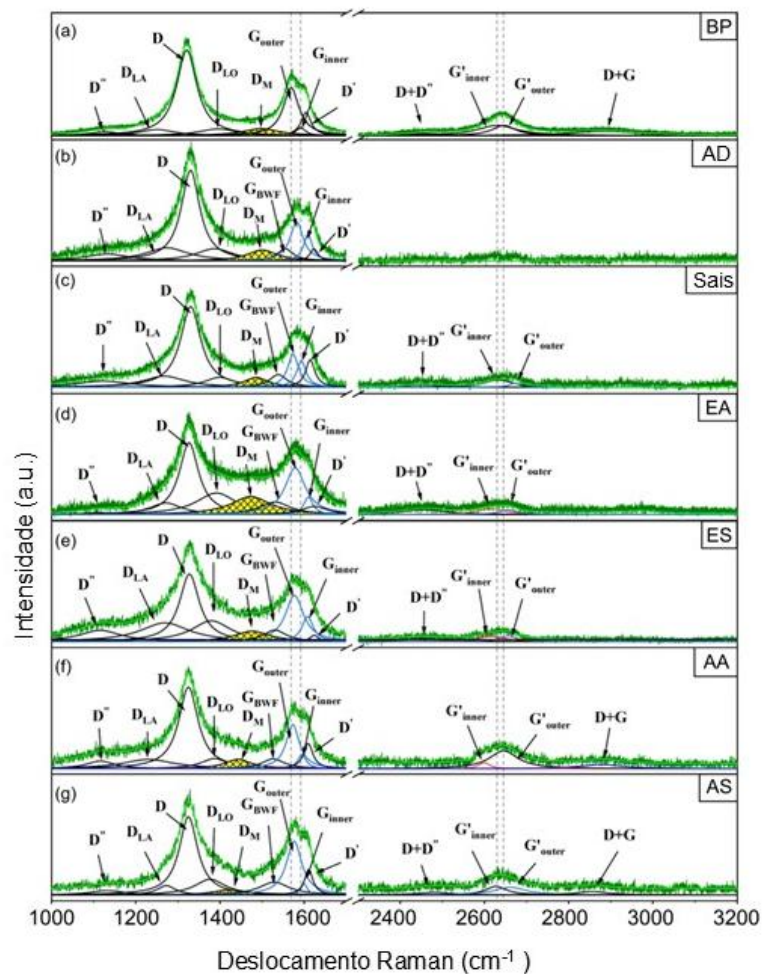
Luo & Swager (2023) descreveram materiais com comportamento ôhmico para a aplicação de quimiorresistores semelhantes ao apresentado pelo sensor. Essa característica confere ao material um desempenho adequado para detecção de analitos químicos, pois sua resposta está relacionada a variação da resistência quando há a adsorção da solução na superfície do sensor (LUO & SWAGER 2023). Foram avaliados, ao todo, cinco sensores

adquiridos e preparados da mesma maneira indicada na seção 3.1, com o objetivo de aumentar a confiabilidade na análise do comportamento do material por meio da comparação entre os dispositivos.

4.3. Análise Raman

A Figura 22 apresenta os espectros Raman das amostras de BP como recebido e de BP após aplicação de cada analito, AA, AS, EA, ES, Sais e AD, ajustados por meio de deconvolução em sub-bandas lorentzianas. Todos os espectros exibem a assinatura vibracional característica dos NTCs, evidenciada principalmente pelas bandas D, G e G' nas regiões de $1100\text{--}1450\text{ cm}^{-1}$, $1525\text{--}1700\text{ cm}^{-1}$ e $2600\text{--}2700\text{ cm}^{-1}$, respectivamente, como também reportados por Dresselhaus *et al.* (2005) e Reis *et al.* (2018) (DRESSELHAUS *et al.*, 2005; REIS *et al.*, 2018).

Figura 22 – Espectros Raman das amostras, bandas e sub-bandas resultantes de deconvoluções Lorentzianas.



Fonte: Autoria própria.

A análise por espectroscopia Raman de NTC permite a identificação de modos vibracionais de primeira e segunda ordem, nos quais alterações devido à presença de analitos fornecem informações sobre a interação eletrônica e estrutural entre os materiais. Os modos de primeira ordem que compõem a banda G, foram identificados em G_{outer} 1569–1581 cm^{-1} e G_{inner} 1592–1608 cm^{-1} . Estes modos estão associados aos modos vibracionais tangenciais C=C dos tubos mais externos e mais internos, como indicam Zhao *et al.* (2002) e Quaresma *et al.* (2025). Nii *et al.* (2008) atribui esta separação à esses modos vibracionais apresentarem maior frequência para tubos de menor diâmetro (ZHAO *et al.*, 2002; NII *et al.*, 2008; QUARESMA *et al.*, 2024).

Saito *et al.* (2002) e Antunes *et al.* (2006) discutem que defeitos e desordem na estrutura dos NTCs induzem espalhamento elástico que resultam em modos Raman de segunda ordem, os quais compõem a banda D. Estes incluem: D", DLA e DLO (identificados em 1000–1200 cm^{-1} , 1251–1273 cm^{-1} e 1376–1399 cm^{-1} , nessa ordem), associados à defeitos nos NTCs, aos modos acústicos longitudinais (LA) e ópticos longitudinais (LO); a banda D em 1321–1330 cm^{-1} , com altas intensidades com relação à banda G usadas como indicativo de defeitos, funcionalizações e baixa cristalinidade; e D' em 1604–1623 cm^{-1} , também associada a defeitos e funcionalizações na estrutura dos NTCs. Estes resultados são semelhantes aos discutidos nos trabalhos de Rebelo *et al.* (2016) e Jorio & Saito (2021). (SAITO *et al.*, 2002; ANTUNES *et al.*, 2006; HEBELO *et al.*, 2016; JOIRO & SAITO, 2021).

A sub-banda DM em 1422–1500 cm^{-1} é atribuída ao grau de carbono amorfo da amostra (ACD), o que é definido por Reis *et al.* (2018) e discutido por Brito *et al.* (2022), Ferreira *et al.* (2025) e Santos *et al.* (2025). Em frequências mais altas, foram identificados modos Raman de segunda ordem G'_{inner} e G'_{outer} , componentes da banda G' e sobretons da banda D, em 2598–2670 cm^{-1} , associados aos tubos mais internos e mais externos. Foram identificados também os modos de combinação D+D" e D+G. Estes resultados estão de acordo com as discussões de Saito *et al.* (2002), Quaresma *et al.* (2024) e Ferreira *et al.* (2025) (SAITO *et al.*, 2002; ANTUNES *et al.*, 2006; QUARESMA *et al.*, 2024; FERREIRA *et al.*, 2025). Os deslocamentos, intensidades, larguras à meia altura (FWHM) e áreas integrais das principais sub-bandas Raman obtidas das deconvoluções lorentzianas são apresentadas na Tabela 3.

Tabela 3 – Dados processados do ajuste dos espectros Raman

Amostras	BP	AS	AA	ES	EA	SAIS	AD
Deslocamento (cm^{-1})							
G_{outer}	-	7	3	7	9	5	13

G_{inner}	-	7	2	16	17	1	17
G'_{inner}	-	-3	-31	-15	-14	2	-
G'_{outer}	-	16	0	9	12	25	-
Razões de Intensidade							
ID/ IG_{outer}	1,79	1,45	1,85	1,46	1,53	2,45	2,31
ID/ IG_{inner}	10,75	6,90	5,84	2,68	4,10	3,07	3,46
Grau de Carbono Amorfo e Cristalinidade							
Amorfo	0,24	0,15	0,26	0,25	0,39	0,28	0,30
Cristalinidade	0,76	0,85	0,74	0,75	0,61	0,72	0,70
ACD (%)	31,01	18,03	34,69	33,22	64,01	38,75	43,79

Fonte: Autoria própria.

Os deslocamentos nas posições das sub-bandas G revelam que praticamente todas as amostras tratadas apresentam *blueshifts* em relação ao BP de referência, tanto em G_{outer} quanto em G_{inner} . Esses deslocamentos podem ser atribuídos a dois processos, compressão mecânica e/ou dopagem tipo p, o que é sustentado na literatura diversos trabalhos, como Araújo *et al.* (2017), Reis *et al.* (2018), Quaresma *et al.* (2024) e Ferreira *et al.* (2025) (ARAÚJO *et al.*, 2017; REIS *et al.*, 2018; QUARESMA *et al.*, 2024; FERREIRA *et al.*, 2025). A presença de *blueshifts* nas amostras controle AD e Sais indica que o hidróxido de sódio, utilizado no ajuste de pH, e os cátions dos sais metálicos interagem de forma independente com os nanotubos, contribuindo para o *doping* tipo p observado.

Em particular, o *blueshift* da amostra AD, de 13 cm^{-1} em G_{outer} e 17 cm^{-1} em G_{inner} , sugere que o NaOH é um agente dopante ativo cujo efeito se estende às camadas internas dos nanotubos. Nas condições de pH das amostras, entre 9,5 e 10, os grupos COOH encontram-se majoritariamente desprotonados, conferindo carga superficial negativa aos nanotubos. Nessas condições, o Na^+ é preferencialmente adsorvido por atração eletrostática nos sítios COO^- , enquanto o OH^- é repelido pela superfície de mesma carga.

O Na^+ adsorvido pode estar induzindo *doping* tipo p, o que é consistente com os *blueshifts* observados. Somado a isso, o pequeno raio iônico do Na^+ pode favorecer sua penetração nos NTCs via pontas, afetando as paredes mais internas, o que explicaria o *blueshift* elevado também em G_{inner} , Wang *et al.* (2018) e Abdullah *et al.* (2025) estudaram acumulações e interferência nos espectros dos NTCs (WANG *et al.*, 2018 ABDULLAH *et al.*, 2025). Embora os cátions metálicos Fe^{3+} , Al^{3+} , Ca^{2+} e Mg^{2+} possam causar um efeito similar, induzindo *doping* tipo p, a amostra Sais apresentou *blueshifts* modestos nas sub-bandas G, de apenas 5 cm^{-1} em G_{outer} e 1 cm^{-1} em G_{inner} .

A análise da banda G' , mais seletiva a transferências de carga, revela que a amostra Sais apresenta o maior *blueshift* em G'_{outer} de todo o conjunto de dados, de 25 cm^{-1} ,

evidenciando que os cátions metálicos promovem *doping* tipo p intenso nas camadas externas dos NTCPM-f funcionalizados, possivelmente por complexação com os grupos COO-superficiais. Entretanto, a banda G'_{inner} apresenta deslocamento de 2 cm^{-1} , indicando pouco ou nenhum *doping*. Isso indica que na presença dos sais metálicos, o acesso às camadas mais internas é mais difícil. Levando em consideração que o raio efetivo de íons em meio aquoso é maior pela atração eletrostática de moléculas de água, os cátions metálicos dos sais devem apresentar raio maior por terem maior carga, dificultando a entrada nos NTCs e bloqueando a entrada do Na^+ . Essa distinção entre os resultados da banda G e da banda G' para a amostra Sais reforça a importância de analisar ambas as bandas em conjunto para uma interpretação mais completa dos mecanismos de *doping*, o que não pôde ser feito para a amostra AD, na qual não foi possível identificar a banda G'.

Nas amostras contendo éter-amina, observam-se *blueshifts* em G_{outer} e G_{inner} de 9 cm^{-1} e 17 cm^{-1} para EA, e de 7 cm^{-1} e 16 cm^{-1} para ES. O *blueshift* em G_{inner} da EA é praticamente idêntico ao da amostra AD, o que sugere que a éter-amina não induz *doping* adicional significativo nas camadas internas além do já promovido pelo NaOH. Entretanto, a EA apresenta *blueshift* em G'_{outer} de 12 cm^{-1} , inferior ao de Sais, e *redshift* em G'_{inner} de 14 cm^{-1} . O *blueshift* em G'_{outer} menor do que o observado para Sais, o que também ocorre em G_{outer} em comparação com AD, indica que a éter-amina pode estar promovendo *doping* tipo n nas camadas externas, parcialmente compensando o *doping* tipo p dos cátions nessa região. Os resultados indicam que os elétrons doados pela éter-amina estão migrando para as camadas mais internas, resultando no *redshift* observado em G'_{inner} .

A diferença nos *shifts* das bandas pode indicar que o *doping* p do Na^+ não afeta tanto as camadas internas neste caso e que o *blueshift* da banda G pode ser por compressão mecânica do material depositado sobre os tubos. Este resultado, bem como a pouca mudança no comportamento de EA para ES, sugere que os cátions metálicos interagem preferencialmente com os grupos funcionais da éter-amina, por atração eletrostática com o nitrogênio da amina, reduzindo sua disponibilidade para interagir diretamente com os nanotubos.

A análise das amostras contendo amida-amina, os *blueshifts* em G_{outer} e G_{inner} são menores do que os observados para EA, AD e Sais, sendo de apenas 3 cm^{-1} e 2 cm^{-1} para AA, e de 7 cm^{-1} e 7 cm^{-1} para AS. Esses valores reduzidos indicam que a amida-amina neutraliza mais eficazmente o *doping* tipo p do NaOH e dos cátions do que a éter-amina, inclusive nas camadas mais internas. Na banda G', a amostra AA apresenta deslocamento nulo em G'_{outer} e *redshift* pronunciado de 31 cm^{-1} em G'_{inner} , indicando que a amida-amina compensa

integralmente o *doping* tipo p nas camadas externas, ao contrário da éter-amina, e o *redshift* em G'_{inner} cerca de duas vezes maior sugere que a transferência de carga tipo n para as camadas internas é ainda mais intensa. Esse comportamento pode ser atribuído à maior polaridade e densidade de carga negativa da amida-amina em relação à éter-amina, decorrente do oxigênio da carbonila e do nitrogênio que compõem a amida, além do nitrogênio da amina. Esses grupos causam maior atração do Na^+ e dos cátions metálicos em comparação ao único grupo disponível na éter-amina, reduzindo a influência dopante desses íons sobre os nanotubos e, simultaneamente, permitindo a transferência de cargas da amida-amina para os NTCs com menor competição.

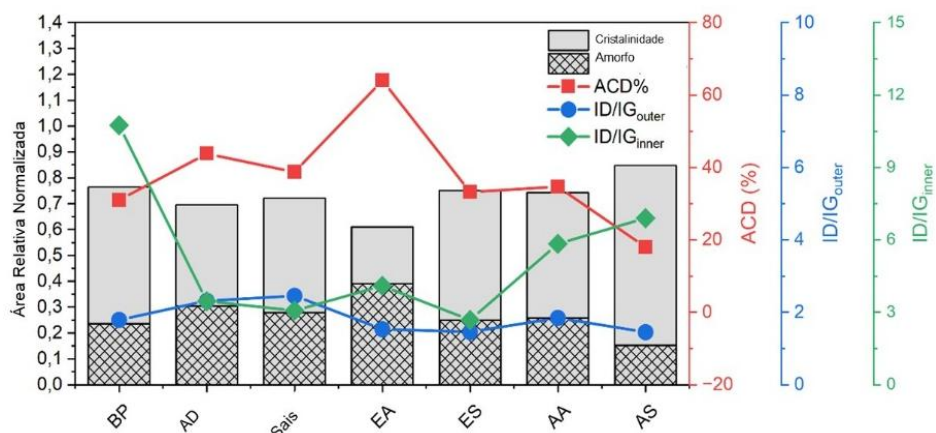
Em AS, o *redshift* em G'_{inner} cai de 31 cm^{-1} para apenas 3 cm^{-1} , enquanto G'_{outer} apresenta *blueshift* de 16 cm^{-1} . Essa inversão indica que, na presença de sais e de excesso de NaOH, necessário para o controle de pH, a amida-amina perde a capacidade de sequestrar eficientemente os cátions e de transferir carga para os NTCs. O excesso de Na^+ amplia a competição pelos sítios de coordenação da amida-amina, e o volume de cátions não sequestrados passa a interagir diretamente com as camadas externas dos nanotubos, restaurando o *doping* tipo p nessa região, como evidenciado pelo retorno do *blueshift* em G'_{outer} .

De todo modo, cabe destacar o aumento da concentração de Na^+ no interior dos NTCs, favorecido pelo excesso de NaOH, pode contrabalançar diretamente o *doping* tipo n da amida-amina nas camadas internas, resultando no deslocamento líquido próximo de zero em G'_{inner} . Este conjunto de resultados demonstra a maior capacidade de interação da amida-amina com os NTCs em comparação com a éter-amina, o que é consistente com a maior resposta quimiorresistiva dos BPs a esses analitos, especialmente em condições com sais metálicos, contribuindo para a diferenciação entre ambos, mesmo nas condições que simulam as águas de rejeito da flotação.

As razões ID/IG, o percentual de regiões cristalinas e o grau de carbono amorfo (ACD%) complementam a análise de *doping* ao fornecerem informações sobre o estado estrutural dos nanotubos após a interação com os analitos, conforme discutem Dresselhaus *et al.* (2005), Araújo *et al.* (2017), Reis *et al.* (2018) e Ferreira *et al.* (2025). Esses dados são apresentados na Figura 23, a qual mostra que o BP de referência apresentou ID/IG_{outer} de 1,79, ID/IG_{inner} de 10,75, cristalinidade de 76% e ACD de 31%, indicando maior desordem e concentração de defeitos nas paredes internas, em comparação com as externas (DRESSELHAUS *et al.*, 2005; ARAÚJO *et al.*, 2017; REIS *et al.*, 2018; FERREIRA *et al.* 2025).

As amostras controle AD e Sais apresentaram aumento na razão ID/IG_{outer} para 2,31 e 2,45, indicando que o NaOH e os sais metálicos promovem aumento de desordem e defeitos nas paredes externas dos nanotubos. Em contraste, ambas apresentaram redução na razão ID/IG_{inner} (3,46 e 3,07), indicando efeito oposto nas paredes internas. A cristalinidade global diminuiu para 70% e 72% e o ACD aumentou para 43,8% e 38,8%, para AD e Sais. Isso confirma que, no balanço geral, o NaOH e os sais introduzem desordem predominante nas camadas externas, bem como induzem a concentração de carbono amorfo.

Figura 23 - Proporção de regiões cristalinas e amorfas, grau de carbono amorfo e razões de intensidade ID/IG_{outer} e ID/IG_{inner} .



Fonte: Autoria própria.

Os analitos contendo éter-amina, EA e ES apresentaram redução nas razões ID/IG_{outer} , com 1,53 e 1,46, em comparação com as amostras controle, o que indica que a éter-amina é responsável por reduzir a desordem nas camadas externas dos nanotubos, possivelmente por atrair parte dos íons metálicos. Para ID/IG_{inner} , a éter-amina, com 4,10, mostra aumento da desordem comparada à AD e Sais, o que pode ser resultado do *doping* causado.

A presença de sais reduz este efeito nas paredes internas, mostrado pelo valor 2,68. Acompanhando esses resultados, a amostra EA exibiu o maior ACD (64%) e a menor cristalinidade (61%) do conjunto, indicando que, apesar da redução na razão ID/IG_{outer} , a éter-amina causa alta amorfização nos nanotubos, ou seja, aumentando a desordem na estrutura cristalina do material, afetando propriedades mecânicas e elétricas. Na presença de sais esse efeito é amenizado, com ACD de 33,2% e cristalinidade de 75% na amostra ES, valores próximos ao BP. Essa diferença é consistente com a hipótese de que os cátions metálicos interagem preferencialmente com os grupos funcionais da éter-amina, reduzindo sua interação direta com os NTCs, fenômenos envolvendo esse tipo de interação foram observados por

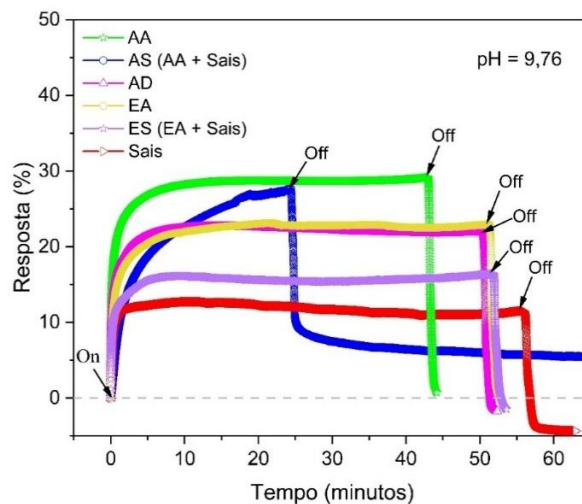
Kaur *et al.* (2015) e Kumanek *et al.* (2022) em estudos relacionado a dopagem de NTCs (KAUR *et al.*, 2015; KUMANEK *et al.*, 2022).

No que se refere as amostras de amida-amina, a razão ID/IG_{outer} de 1,85 da AA também foi menor do que as amostras controle, porém maior do que a EA, o que pode ser reflexo da interação mais intensa da amida-amina com as paredes externas NTCs. Por outro lado, o ID/IG_{inner} de 5,84 indica que a amida-amina aumenta bastante a desordem das paredes internas comparado com a amostra EA, possivelmente pelo maior *doping* em relação à éter-amina. Apesar disso, a cristalinidade e o ACD da amostra AA foram de 74% e 34,7%, indicando que a interação com a amida-amina causa menos amorfização dos NTCs do que com a éter-amina. A amostra AS apresentou ID/IG_{inner} de 6,90, abaixo apenas da amostra BP, e ID/IG_{outer} de 1,45, menor do grupo de amostras. Além disso, ela apresentou a maior cristalinidade e o menor ACD, 85% e 18%. Esses resultados indicam que o excesso de NaOH promove aumento na cristalinidade dos NTCs, porém causando um grande aumento na desordem das camadas mais internas.

4.5. Respostas Quimiorresistivas

A Figura 24 mostra a resposta percentual do sensor para o gotejamento de 0,1 μL dos analitos $\text{pH} \sim 9,76 \pm 0,06$. A variação da resposta percentual do sensor para cada analito é associada a capacidade de interação e adsorção dos elementos na superfície dos NTC, reportados também por Kawasaki *et al.* (2024) que investigaram a interação entre soluções químicas e nanotubos de carbono (NTCs), evidenciando a alteração no estado de dopagem desses materiais. (KAWASAKI *et al.*, 2024).

Figura 24 – Resposta percentual do sensor para 0,1 μL dos analitos.



Fonte: Autoria própria.

Em primeira análise os analitos que são compostos por amida-amina apresentaram respostas superiores aos demais, onde o analito AA apresentou a maior resposta máxima de $24,73 \pm 3,25\%$, disposto na Tabela 4. Embora a presença dos sais metálicos possa interferir no transporte de carga alterando a dopagem dos NTC, a amida-amina presente na solução é capaz de manter sua interação com o BP.

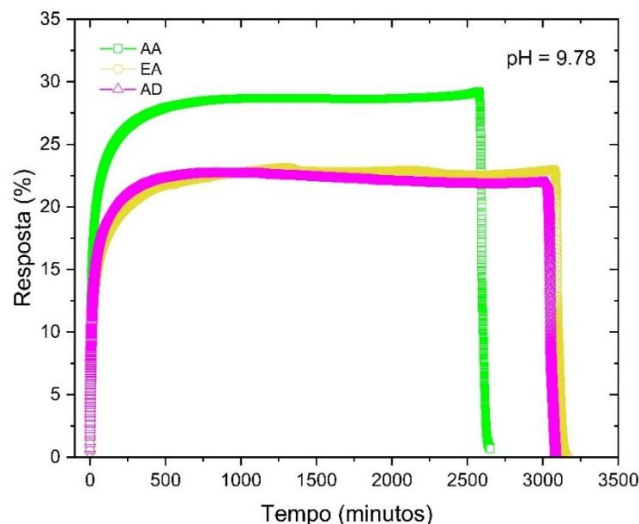
Tabela 4 - Respostas dos analitos a partir do 1º ciclo de gotejamento.

Analito	Resposta Max (%)	Tempo de Resposta (s)	Tempo de Recuperação (s)
AD	$20,08 \pm 4,92$	$126,07 \pm 1784,19$	$50,53 \pm 6,100$
SAIS	$11,02 \pm 6,54$	$94,85 \pm 4015,61$	$41,8 \pm 48,484$
AA	$24,73 \pm 3,25$	$72,39 \pm 132,251$	$48,12 \pm 6,109$
EA	$19,68 \pm 7,74$	$231,81 \pm 3213,28$	$52,44 \pm 41,599$
AS	20,50	201,74	-
ES	$14,365 \pm 2,94$	$189,8 \pm 3379,31$	$156,11 \pm 17,271$

Fonte: Autoria própria.

Na Figura 25, temos os analitos em $\text{pH} \sim 9,78 \pm 0,02$ sem a interferência de íons metálicos. Comparando a AD, a diferença na resposta percentual é de $\sim 4,6\%$ para AA e $0,4\%$ para EA. Em caso de respostas aproximadas como para AD e EA, a distinção entre elas pode ser observada através do tempo de resposta (s) obtido por cada analito, descritos na tabela 4. A interação iônica presente na adsorção da amida-amina com os NTC inferindo aumento o *doping* nas paredes dos NTC.

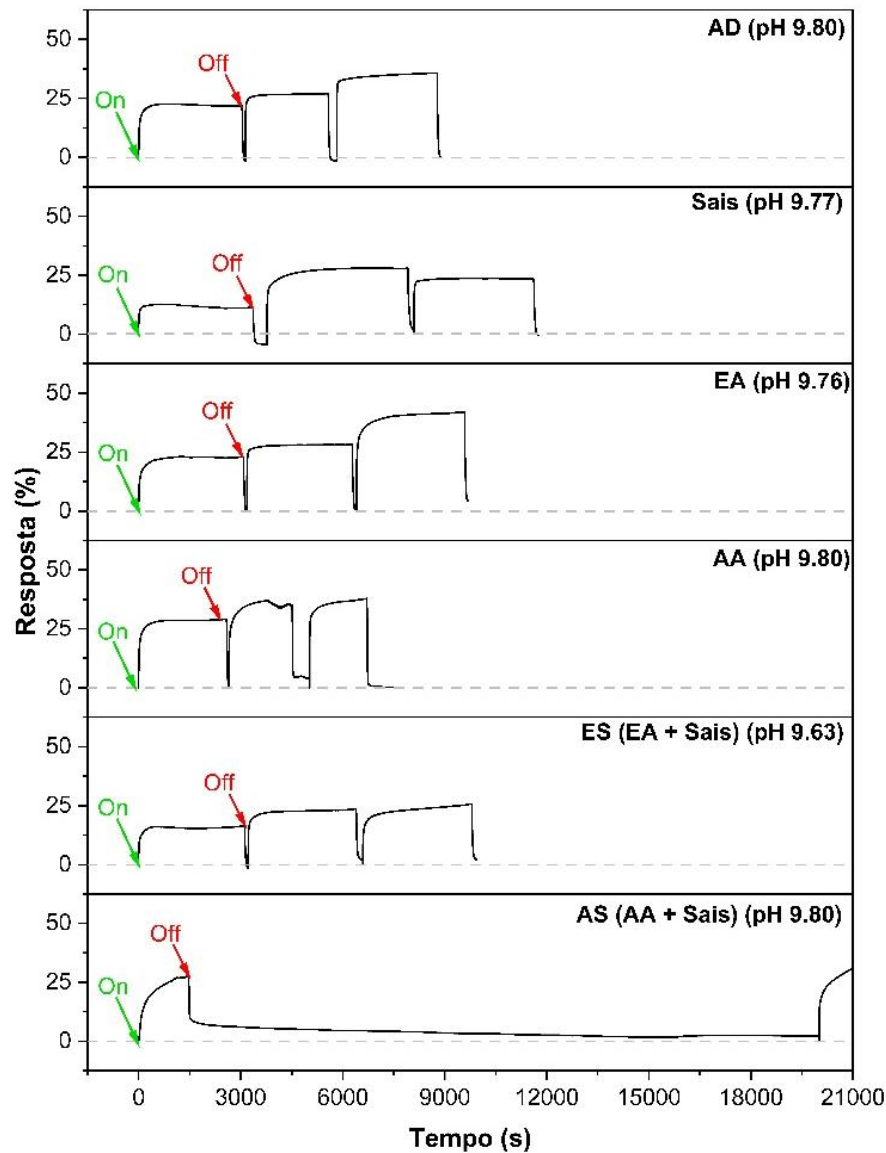
Figura 25 – Resposta percentual do sensor para 0,1 μL de AA, EA e AD.



Fonte: Autoria própria.

No teste de quimiorresistividade também foi avaliado o comportamento do sensor a concentrações maiores dos analitos ao longo de três ciclos, as respostas podem ser observadas na Figura 26.

Figura 26 – Respostas do NTC para aumento da concentração de analitos.

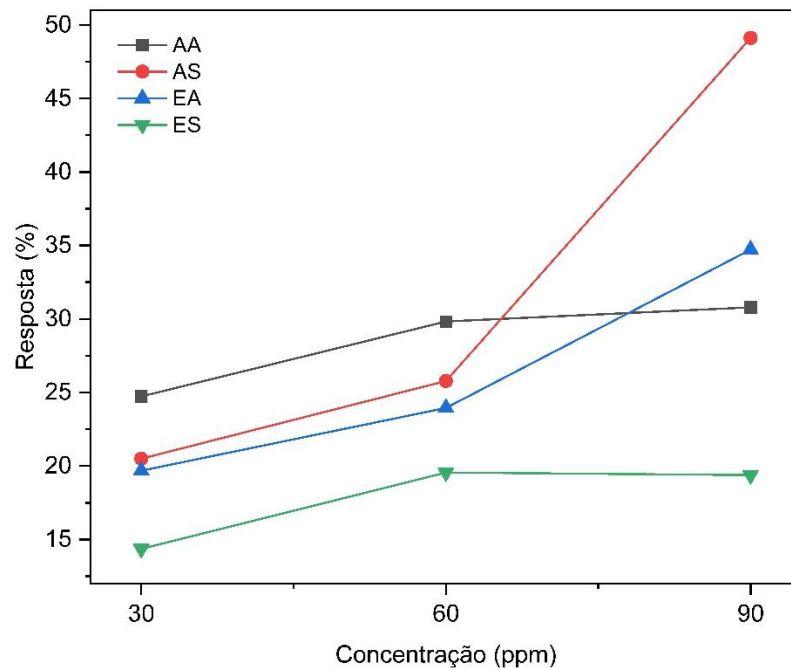


Fonte: Autoria própria.

O contraste entre AS e as demais respostas pode ser atribuído pela interferência dos sais presentes no regulador de pH preenchendo o interior dos NTCs levando a saturação do sistema e afetando a adsorção dos íons metálicos. Isoladamente essa variação na resposta elétrica é associada ao aumento da concentração de amida-amina ocupando maior número de sítios ativos causando perturbação nos orbitais eletrônicos, impactando a corrente elétrica e induzindo a uma resposta percentual elevada.

O aumento da concentração dos analitos indicou uma resposta (%) e um tempo de recuperação (s) distintos ao longo dos ciclos quando comparados ao primeiro gotejamento. Essa resposta ao analito configura uma percepção dos NTC comparadas ao comportamento de dosímetros semelhantes aos dispositivos descritos por Luo & Swager (2023), que são aplicados para a quantificação de analitos relacionado a variação da resposta e do tempo de resposta pela concentração (LUO & SWAGER, 2023).

Figura 27 – Resposta percentual do sensor aos analitos contendo surfactantes catiônicos (R%/ppm).



Fonte: Autoria própria.

O gráfico apresentado na Figura 27 ilustra a resposta percentual do sensor frente aos analitos contendo surfactantes catiônicos, na presença e ausência de sais, em função do aumento da concentração (R%/ppm), sendo essa relação indicativa da capacidade sensitiva do dispositivo. Observa-se que, de forma isolada, os analitos AA e ES apresentam comportamento de saturação a partir de 60 ppm, evidenciado pela estabilização da resposta percentual. Tal comportamento pode estar associado à elevada ocupação de sítios ativos pela AA, bem como à interferência dos sais no caso de ES, os quais competem por sítios de adsorção nos NTCs, reduzindo a sensibilidade do sistema (R%/ppm) frente a adição de analito. Em contrapartida, as amostras AS e EA mantêm a variação da resposta com o aumento da concentração, indicando ausência de saturação na faixa analisada.

Ao comparar EA e ES, verifica-se que a presença de sais causa interferência na interação da éter-amina com os NTCs. Por outro lado, nos sistemas contendo amida-amina

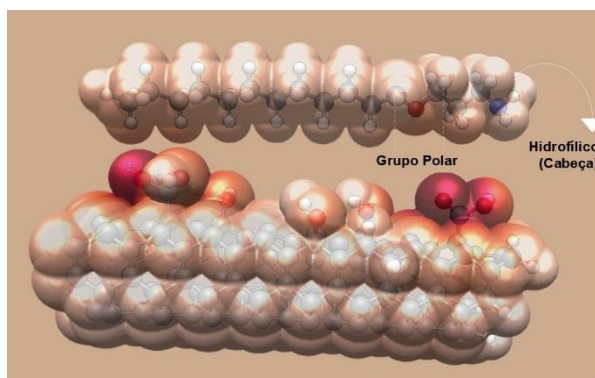
dos analitos AA e AS, a presença de sais não compromete significativamente essa interação, sugerindo que o material preserva sua capacidade de adsorção. Esse comportamento pode ser atribuído à manutenção da afinidade por íons metálicos, o que favorece a continuidade da adsorção mesmo após sucessivas adições de analito.

4.6. Simulação da Energia de Ligação dos Sistemas

A simulação computacional conduzida permitiu determinar a energia de ligação entre os sistemas estudados, fornecendo evidências importantes sobre a natureza das interações envolvidas. Para o caso da éter-amina adsorvida em NTC funcionalizado (3,3), foi obtido um valor de energia de ligação de $-0,71$ eV, observado na ilustração da Figura 28.

Esse resultado é um indicativo de que processo de adsorção é energeticamente favorável, uma vez que a energia negativa está associada à formação espontânea de um estado mais estável. Além disso, esse valor se enquadra na faixa típica de fisissorção moderada, sendo predominantemente governado por interações intermoleculares do tipo forças de van der Waals e interações dipolo-dipolo. Esse comportamento sugere uma afinidade considerável da molécula de éter-amina pela superfície do NTC, sem que haja formação de ligações químicas fortes.

Figura 28 – Adsorção de éter-amina em NTC.

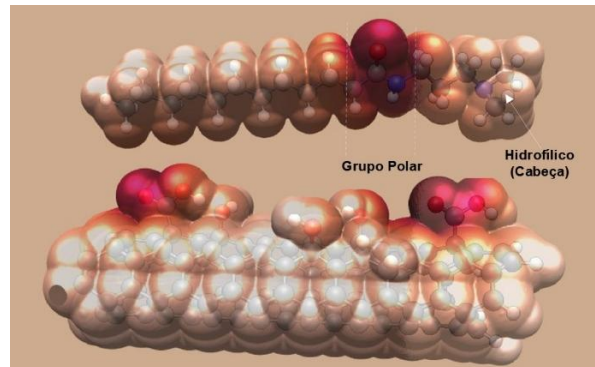


Fonte: Autoria própria.

Em contrapartida, para o sistema envolvendo amida-amina adsorvida em NTC, a energia de ligação calculada foi de $-1,04$ eV, apresentado na Figura 29. Esse valor mais negativo indica uma interação significativamente mais intensa entre as espécies, posicionando o sistema em um regime caracterizado como fisissorção forte, próximo ao limiar de uma quimissorção fraca. Esse resultado evidencia que a amida-amina apresenta maior capacidade de interação com a superfície do nanotubo quando comparada à éter-amina, possivelmente

devido à presença de grupos funcionais que favorecem interações intermoleculares mais robustas. Tasis *et al.* (2006) também investigaram a interação dos NTCs com diferentes espécies químicas, destacando o papel dos grupos funcionais na modificação de suas propriedades superficiais e eletrônicas (TASIS *et al.*, 2006).

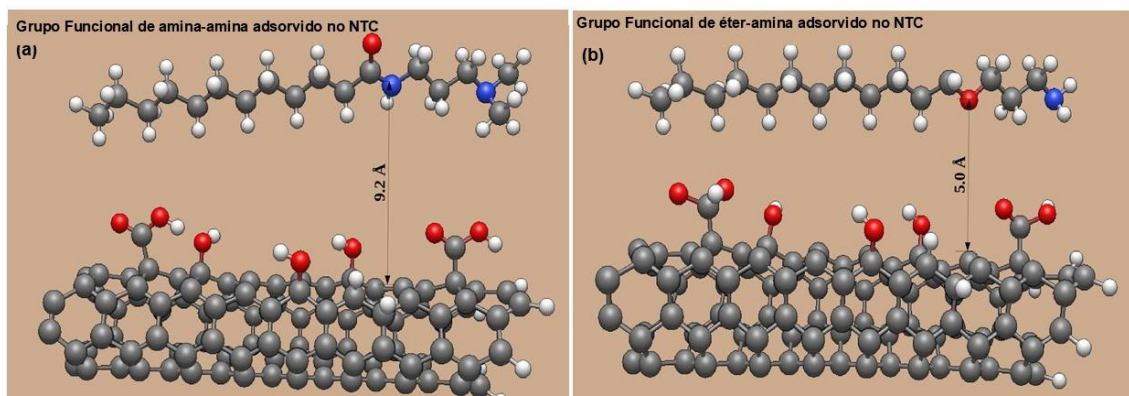
Figura 29 – Adsorção de amida-amina em NTC.



Fonte: Autoria própria.

De modo geral, os valores de energia obtidos para ambos os sistemas são coerentes com o comportamento esperado de materiais híbridos baseados em NTC. Vale ressaltar que a distâncias obtidas entre os NTC e as moléculas, apresentadas na Figura 30(a) para éter-amina e Figura 30(b) para amida-amina, são necessárias para estabilizar no momento de otimização do sistema, pois ao relaxar as forças de interação este buscará a menor energia. Nesses sistemas, as forças de dispersão desempenham um papel fundamental na estabilização das estruturas adsorvidas, permitindo a interação entre as espécies sem comprometer a integridade estrutural dos NTC. Esse aspecto é particularmente relevante para aplicações em sensores e materiais funcionais, nos quais a preservação das propriedades estruturais e eletrônicas dos NTC é essencial.

Figura 30 – Distância intermolecular entre (a) amida-amina e os NTC e (b) éter-amina e os NTC.

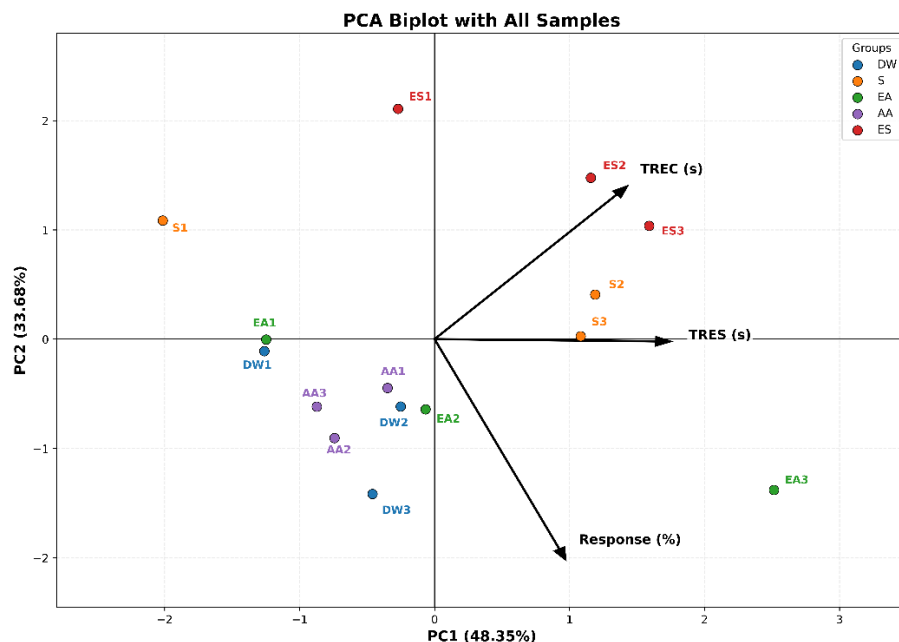


Fonte: Autoria própria.

4.7. Análise de Componentes Principais

A Análise de Componentes Principais (PCA) foi conduzida utilizando todas as amostras experimentais obtidas pelo sensor quimiorresistivo baseado em nanotubos de carbono, considerando as variáveis Resposta (%), tempo de resposta (TRES) e tempo de recuperação (TREC), disposto na Figura 31. Os dados foram previamente padronizados por meio do método StandardScaler, permitindo que todas as variáveis contribuíssem equivalentemente para a modelagem multivariada. A PCA inicial apresentou variância acumulada de 82,04% nos dois primeiros componentes principais (PC1 = 48,35% e PC2 = 33,68%), indicando boa capacidade de representação bidimensional do sistema sensor.

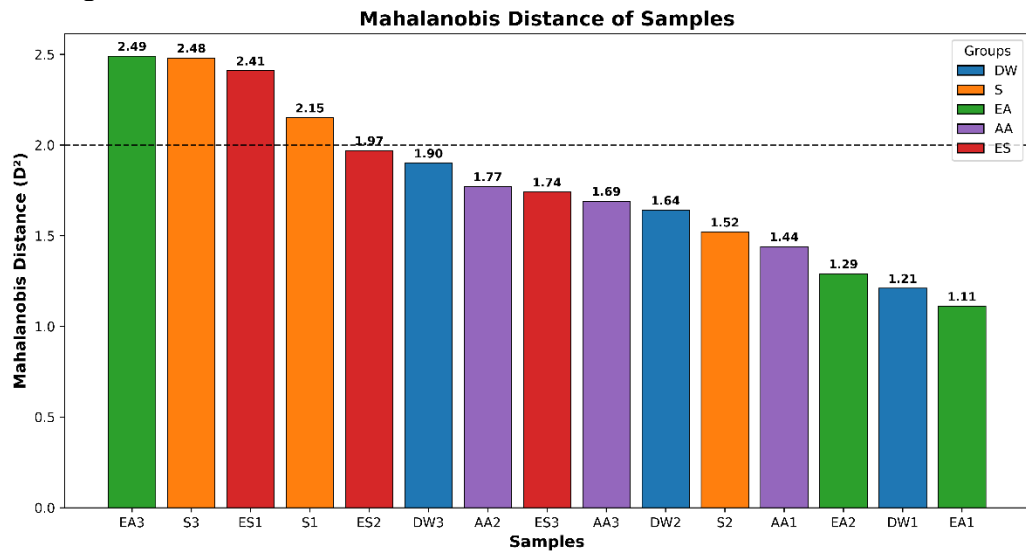
Figura 31 - Biplot da PCA utilizando todas as amostras experimentais.



Fonte: Autoria própria.

A inspeção visual do biplot revelou que a amostra S3 apresentava comportamento multivariado distinto das demais observações, principalmente devido ao elevado valor de TRES (8125,51 s), resultando em forte dispersão ao longo do eixo associado à cinética temporal do sensor. Para avaliar quantitativamente o afastamento multivariado das amostras, foi aplicada a distância de Mahalanobis apresentado na Figura 32, método amplamente utilizado para identificação de observações influentes em análises quimiométricas e multivariadas. Os maiores valores de distância foram observados para EA3, S3 e ES1, indicando maior afastamento em relação ao centro multivariado dos dados.

Figura 32 – Distância de Mahalanobis das amostras utilizadas na PCA.

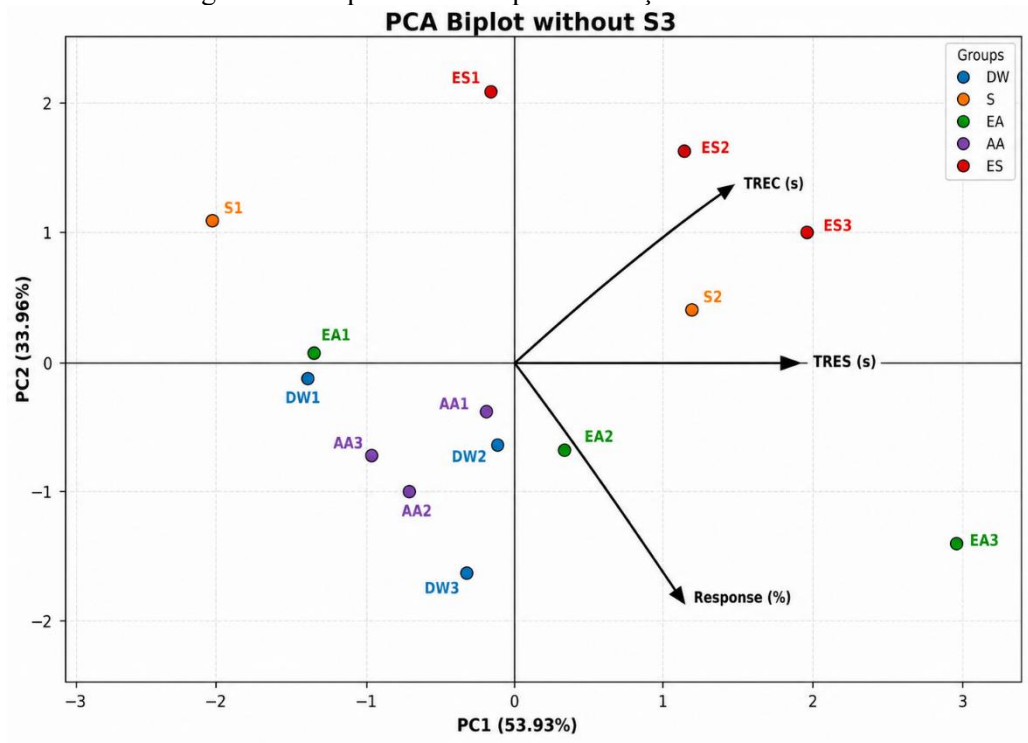


Fonte: Autoria própria.

A remoção EA3 reduziu a variância acumulada da PCA em 79.75%, embora tenha apresentado a maior distância de Mahalanobis demonstrando que a amostra continha informação estrutural relevante para o modelo. Por outro lado, a retirada da amostra S3 promoveu aumento significativo da variância acumulada, passando de 82,04% para 87,90% (PC1 = 53,93% e PC2 = 33,96%). O comportamento atípico da amostra S3 pode estar associado ao seu tempo de resposta extremamente elevado (TRES = 8125,51 s), sugerindo uma cinética inicial anormalmente lenta de estabilização do sinal. Esse desvio pode decorrer de fatores experimentais, como heterogeneidade local no *buckypaper* de nanotubos de carbono, variações na conectividade da rede condutiva, falhas de contato elétrico, instabilidade momentânea na interface sensor-solução, formação de microbolhas, deposição irregular do analito ou mesmo erro analítico durante o preparo/introdução da solução. Assim, S3 foi interpretada como uma observação influente de provável origem instrumental ou experimental, cuja presença ampliava a dispersão residual da PCA e reduzia a compactação dos agrupamentos.

Após a exclusão de S3, observou-se melhor separação entre os grupos DW, S, EA, AA e ES, além de maior coerência entre os vetores das variáveis e a distribuição das amostras no espaço multivariado como mostrado na Figura 33. O PC1 permaneceu predominantemente associado às variáveis temporais TRES e TREC, enquanto o PC2 manteve forte relação com a intensidade da resposta elétrica do sensor. Dessa forma, a remoção de S3 foi considerada estatística e quimicamente justificável, melhorando a robustez interpretativa da PCA sem comprometer a representatividade físico-química do conjunto experimental.

Figura 33 – Biplot da PCA após a remoção da amostra S3.



Fonte: Autoria própria.

5. CONCLUSÃO

O sensor quimiorresistivo baseado em *buckypaper* de NTCPM-f funcionalizados demonstrou capacidade de detecção e distinção entre os surfactantes amida-amina e éter-amina em soluções aquosas alcalinas com sais que simulam efluentes de flotação. A análise morfológica por MEV confirmou a homogeneidade do filme de NTC com espessura média de 21,81 μm , depositado sobre substrato de baquelite, com aglomerados de nanotubos distribuídos uniformemente na superfície do elemento sensor.

A espectroscopia Raman identificou mecanismos de interação distintos para cada analito. A amida-amina o *doping* tipo p nas camadas externas dos nanotubos apresentou deslocamento nulo em G'_{outer} e induziu *doping* tipo n nas camadas internas, com *redshift* de -31 cm^{-1} em G'_{inner} . A éter-amina, por sua vez, apresentou *redshift* de -14 cm^{-1} em G'_{inner} e *blueshift* de 12 cm^{-1} em G'_{outer} . A razão ID/IG e o grau de carbono amorfo (ACD) indicaram que a éter-amina causa maior amorfização (ACD de 64% para EA contra 34,7% para AA), enquanto a amida-amina preserva a cristalinidade dos nanotubos.

Nos testes quimiorresistivos, a resposta percentual da amida-amina superou a da água deionizada em 5,29%. A sensibilidade ($R\%/ppm$) foi avaliada para AA, AS, EA e ES, indicando que a presença de sais interfere na resposta de ambos os analitos, contudo, o sistema amida-amida preserva a proporcionalidade da resposta em função do aumento da concentração. Os cálculos DFT corroboraram os resultados vibracionais, com energia de ligação de $-1,04\text{ eV}$ para o sistema amida-amina/NTC e $-0,71\text{ eV}$ para éter-amina/NTC, posicionando a amida-amina no regime de fisissorção forte, próximo à quimissorção fraca. A PCA explicou 87,90% da variância total pelos componentes PC1 (53,93%) associado à cinética de recuperação e PC2 (33,96%), apresentando respostas mais rápidas e melhores percebidas pelo sensor para analitos contendo amida-amina, à relação inversa entre intensidade de resposta e tempo de resposta (TRES), o que permitiu distinguir diferentes analitos e efeitos de sais, além de indicar respostas mais rápidas para sistemas amida-amina. Os resultados indicam que este sensor nanoestruturado quimiorresistivo apresenta resposta e distinguibilidade para soluções catiônicas, com grande potencial para aplicações em monitoramento de efluentes industriais de rejeitos de mineração e integração em sistema IoT.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABDULHAMEED, A.; HALIM, M. M. Electrical and thermal conductivity enrichment by carbon nanotubes: a mini-review. **Emergent Materials**, v. 6, p. 841–852, 2023.

ABDULLAH, J. *et al.* Ion Transport in Carbon Nanotube Porins with a pH-Switchable Entrance Gate. **Nano Letters**, v. 25, p. 16421–16426, 2025.

AGÊNCIA NACIONAL DE MINERAÇÃO (ANM). *Sumário mineral brasileiro 2025: ano-base 2024*. Brasília: ANM, 2025. Disponível em: <https://www.gov.br/anm/pt-br/assuntos/economia-mineral/publicacoes/sumario-mineral/sumario-mineral-brasileiro-2025/sumario-2025>. Acesso em 25 de março 2026.

A. KLINGBERG *et al.* Formaluções de amina para flotação reversa com espuma de silicatos a partir de minério de ferro. Patente WO2008/077849, 2008.

ANTUNES, E. F. *et al.* Comparative study of first- and second-order Raman spectra of MWNTC at visible and infrared laser excitation. **Carbon**, v. 44, p. 2202–2211, 2006.

ARAÚJO, P. T. *et al.* Multiwall carbon nanotubes filled with Al₄C₃: Spectroscopic signatures for electron-phonon coupling due to *doping* process. **Carbon**, v. 124, p. 348–356, 2017.

BALASUBRAMANIAN, K.; BURGHARD, M. Chemically Functionalized Carbon Nanotubes. **Small**, v. 1, p. 180–192, 2005.

BICIL, Z. Synthesis, characterization, and their electrokinetic properties of functionalized multi-walled carbon nanotubes. **Journal of Nanoparticle Research**, v. 27, p. 166, 2025.

BOTTI, S. *et al.* Surface-enhanced Raman spectroscopy characterization of pristine and functionalized carbon nanotubes and graphene. In: NASCIMENTO, G. M. (ed.). **Raman Spectroscopy**. London: IntechOpen, 2018. p. 203–219.

BRESLIN, C. B.; BRANAGAN, D.; GARRY, L. M. Electrochemical detection of Cr(VI) with carbon nanotubes decorated with gold nanoparticles. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 49, p. 195–205, 2019.

BRITO, P. R. O. *et al.* Cast Aluminum Surface Reinforced with Carbon Nanotube via Solubilization Treatment. **Metals and Materials International**, v. 28, p. 802–810, 2022.

BUDEMBERG, G. *et al.* Method for flotation of a silicate-containing iron ore with an amidoamine collector. Patente WO2021005020A1, 2021.

CARMO, F. F. do *et al.* Fundão tailings dam failures: the environment tragedy of the largest technological disaster of Brazilian mining in global context. **Perspectives in Ecology and Conservation**, v. 15, p. 145–151, 2017.

CHEN, G. *et al.* Structure- and Composition-Controlled Synthesis of Carbon Nanotubes from Metal–Organic Frameworks. **ACS Applied Nano Materials**, 2025.

CHO, G. *et al.* Electrical and Electrochemical Sensors Based on Carbon Nanotubes for the Monitoring of Chemicals in Water - A Review. **Sensors**, v. 22, n. 1, 2022.

COUTO, H. J. B.; OLIVEIRA, R. A. E.; BRAGA, P. F. A. Análise fluidodinâmica de uma coluna de flotação por meio de distribuição de tempos de residência. **HOLOS**, v. 4, p. 3–11, 2016.

DRESSELHAUS, M. S. *et al.* Raman spectroscopy of carbon nanotubes. **Physics Reports**, v. 409, p. 47–99, 2005.

FAN, G. *et al.* Collecting Agent–Mineral Interactions in the Reverse Flotation of Iron Ore: A Brief Review. **Minerals**, v. 10, p. 681, 2020.

FARID, Z. *et al.* Current and sustainable approaches in phosphate ore flotation: A review of eco-friendly reagents and their applications. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, 2025.

FERREIRA, D. E. M. *et al.* Vibrational and Resistance Responses for Ether-Amine Solutions of the Buckypaper-Based Chemiresistor Sensor. **Nanomaterials**, v. 15, p. 1197, 2025.

FERREIRA, L. *et al.* Buckypaper-Based Nanostructured Sensor for Port Wine Analysis. **Sensors**, v. 22, p. 9732, 2022.

FILIPPOV, L. O. *et al.* Iron Ore Slimes Flotation Tests Using Column and Amidoamine Collector without Depressant. **Minerals**, v. 11, p. 699, 2021.

FRANÇA NETO, P. P. *et al.* Influência da dosagem e do tempo de condicionamento de amina na flotação de minério de ferro utilizando a farinha de sorgo como depressor. **Tecnol. Metal. Mater. Min.**, v. 20, 2023.

FU, S. *et al.* Tribological Properties and Electrical Conductivity of Carbon Nanotube-Reinforced Copper Matrix Composites. **Journal of Materials Engineering and Performance**, 2022.

GUSTAFSSON, J. O.; KLINGBERG, A.; LANNEFORS, C. J. Amine formulations for reverse froth flotation of silicates from iron ore. Patente WO2008077849A1, 2008.

HANWELL, M. D. *et al.* Avogadro: an advanced semantic chemical editor, visualization, and analysis platform. **Journal of Cheminformatics**, v. 4, p. 17, 2012.

HASSAN, Rufaydah; ESAWI, A. M. K.; ARAFA, M. Buckypaper for high sensitivity strain and temperature sensing. *Sensors International*, v. 6, p. 100342, 2025.

HAO, F. *et al.* Determination of aliphatic amines in mineral flotation liquors and reagents by high-performance liquid chromatography after derivatization with 4-chloro-7-nitrobenzofurazan. **Journal of Chromatography A**, v. 1055, p. 77–85, 2004.

HER, S. C.; HSU, W. C. Sensing Performance and Mechanical Properties of Buckypaper Impregnated with Epoxy Resin. **Nanomaterials**, v. 10, p. 2258, 2020.

HUANG, H. *et al.* The Acquisition of Primary Amines from Alcohols through Reductive Amination over Heterogeneous Catalysts. **Catalysts**, v. 13, n. 10, 2023.

IJIMA, S. Helical Microtubes of graphitic carbon. **Nature**, v. 354, p. 56–58, 1991.

JORIO, A.; SAITO, R. Raman spectroscopy for carbon nanotube applications. **Journal of Applied Physics**, v. 129, p. 021102, 2021.

KAUR, K.; BARAL, M. Ability of two novel α -amino acid-based tridentate ligands to complex Fe^{3+} in solution. **Research on Chemical Intermediates**, v. 41, p. 5635–5648, 2015.

KAWASAKI, K.; HARADA, I.; AKAIKE, K.; WEI, Q.; KOSHIBA, Y.; HORIKE, S.; ISHIDA, K. Complex chemistry of carbon nanotubes toward efficient and stable p-type doping. **Communications Materials**, v.5, p. 21, 2024

KHERIF, F.; LATYPOVA, A. Principal component analysis. In: MECHELLI, A. (ed.). **Machine Learning**. Amsterdam: Academic Press, 2020. p. 209–225.

KIM, Y.; KULJANISHVILI, I. Recent advances in carbon nanotube patterning technologies for device applications. **Frontiers in Carbon**, v. 1, p. 1288912, 2023.

KOMANE, P.; KUMAR, P.; CHOONARA, Y. Functionalised Carbon Nanotubes: Promising Drug Delivery Vehicles for Neurovascular Disorder Intervention. **AAPS PharmSciTech**, v. 24, p. 201, 2023.

KUMANEK, B. *et al.* Doping Engineering of Single-Walled Carbon Nanotubes by Nitrogen Compounds Using Basicity and Alignment. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 14, p. 25861–25877, 2022.

LEE, D.-K. *et al.* Electrical and Thermal Properties of Carbon Nanotube Polymer Composites with Various Aspect Ratios. **Materials**, v. 15, p. 1356, 2022.

LEONG, H. S. *et al.* Hit screening with multivariate robust outlier detection. **PLoS ONE**, v. 19, p. e0310433, 2024.

LIMA *et al.* Concentration Process Of Iron Ore Slimes. Patente US2021/0069729, 2021.

LIMA, L. C. O.; MACHADO, W. S.; SCHIAVON, M. A. Carbon Dots: Chemical Synthesis, Properties and Applications – a review. **Revista Virtual de Química**, v. 15, n. 6, p. 1163-1178, 2023.

LIMA, N. P.; VALADÃO, G. E. Avaliação do efeito da granulometria no processo de flotação. **Revista Escola de Minas, Ouro Preto**, v. 61, n. 4, p. 473–477, 2008.

MA, X.; MARQUES, M.; GONTIJO, C. Comparative studies of reverse cationic/anionic flotation of Vale iron ore. **International Journal of Mineral Processing**, v. 100, n. 3–4, p. 179–183, 2011.

MATOS, V. E. de *et al.* Effects of surfactants combination on iron ore flotation. **Minerals Engineering**, p. 107910, 2022.

MAYRHOFER, M.; RADOJIČIĆ, U.; FILZMOSER, P. Robust covariance estimation and explainable outlier detection for matrix-valued data. **Technometrics**, v. 67, p. 516–530, 2025.

MENEZES, K. B. *et al.* Ferramentas para a investigação do desempenho da flotação no Minas-Rio. In: **SIMPÓSIO DE MINERAÇÃO**, 18., 2017, São Paulo. **Anais [...]**. São Paulo: ABM, 2017. p. 256–265.

MESQUITA, J. *et al.* The synergy of magnetic separation and flotation: A game-changer for processing complex low-grade iron ores. **Minerals Engineering**, p. 109338, 2025.

MILHOMEM, F. de O. *et al.* Análise de componentes principais aplicada à flotação de minério de ferro. **Tecnologia em Metalurgia, Materiais e Mineração**, v. 15, n. 4, p. 429–433, 2018. DOI: 10.4322/2176-1523.20181555.

MIRABOOTALEBI, S. O. A new method for preparing buckypaper by pressing a mixture of multi-walled carbon nanotubes and amorphous carbon. **Advanced Composites and Hybrid Materials**, v. 3, p. 336–343, 2020.

MONTEIRO, A. C. L. *et al.* Avaliação dos métodos de obtenção e propriedades de nanocompósitos de polímeros com nanotubos de carbono – uma revisão. **Revista Liberato**, v. 23, n. 39, 2022.

MOURA, M. C. P. A. *et al.* Microemulsions and nanoemulsions applied to iron ore flotation. **Jornal of Material Research and Technology**, v. 8, n. 3, p 2978-2986, 2019.

NII, H. *et al.* Influence of diameter on the Raman spectra of multi-walled carbon nanotubes. **Applied Physics Express**, v. 1, p. 064005, 2008.

OLIVEIRA, M. L. M. de; AQUINO, J. A. de. Aspectos relevantes das colunas de flotação. **HOLOS**, v. 1, p. 44–52, 2007.

PATTANAIK, A.; VENUGOPAL, R. Investigation of adsorption mechanism of reagents (surfactants) system and its applicability in iron ore flotation: an overview. **Colloid and Interface Science Communications**, v. 25, p. 41–65, 2018.

PERSSON, I. Structure and size of complete hydration shells of metal ions and inorganic anions in aqueous solution. **Dalton Transactions**, v. 53, p. 15517–15538, 2024.

PETERS, R. *et al.* Evaluation of a Commercial Electronic Nose Based on Carbon Nanotube Chemiresistors. **Sensors**, v. 23, p. 5431, 2023.

PRAKASH, R.; MAJUMDER, S. K.; SINGH, A. Flotation technique: Its mechanisms and design parameters. **Chemical Engineering and Processing - Process Intensification**, v. 127, p. 249–270, 2018.

PRATES, L. M. *et al.* Reverse flotation of iron ore by a new ternary collector-frother reagent: Fundamentals of adsorption from spectroscopy and molecular modeling. **Applied Surface Science**, v. 682, p. 161609, 2025.

QUARESMA, L. J. B. *et al.* Anisotropic piezoresistive response of 3D-printed pressure sensor based on ABS/MWNTC nanocomposite. **Scientific Reports**, v. 14, p. 25297, 2024.

RAUF, H. *et al.* Detailed analysis of the Raman response of n-doped double-wall carbon nanotubes. **Physical Review B**, v. 74, p. 235419, 2006.

REBELO, S. L. H. *et al.* Progress in the Raman spectra analysis of covalently functionalized multiwalled carbon nanotubes: Unraveling disorder in graphitic materials. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 18, p. 12784–12796, 2016.

REIS, M. A. L. *et al.* Raman spectroscopy fingerprint of stainless steel-MWNTCs nanocomposite processed by ball-milling. **AIP Advances**, v. 8, p. 015323, 2018.

ROCHA, G. M. *et al.* Reverse cationic flotation of iron ore by amide-amine: bench studies. **Journal of Materials Research and Technology**, 2022.

ROCHA, G. M. *et al.* Selective Flotation of Quartz from Hematite by Amide-Amine: Fundamental Studies. **Mining, Metallurgy & Exploration**, v. 38, p. 2195–2207, 2021.

ROCHA, Geriane Macedo. **Flotação Catiônica Reversa de Minério de Ferro com amida amina**. 2021. 172 f. Tese (Doutorado em Engenharia Mineral) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mineral do Departamento de Engenharia de Minas da Escola de Minas, Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, 2021.

SAFARI, M. *et al.* Investigation of the reverse flotation of iron ore in three different flotation cells: Mechanical, oscillating grid and pneumatic. **Minerals Engineering**, v. 150, p. 106283, 2020.

SAITO, R. *et al.* First and second-order resonance Raman process in graphite and single wall carbon nanotubes. **Japanese Journal of Applied Physics**, v. 41, p. 4878–4882, 2002.

SANTOS, L. J. S. *et al.* 3D-printed metal-free thermal sensor based on PLA coated with PLA/NTCs nanocomposite ink. **Sensors and Actuators A: Physical**, v. 384, p. 116279, 2025.

SÃO JOSÉ, F. de; BROD, E. R.; PEREIRA, C. A. Simultaneous use of direct and reverse flotation in the production of iron ore concentrate plant. **REM: International Engineering Journal**, v. 71, n. 2, abr./jun. 2018.

SCHROEDER, V. *et al.* Carbon Nanotube Chemical Sensors. **Chemical Reviews**, v. 119, p. 599–663, 2019.

SCHROEDER, V.; SWAGER, T. M. Chemiresistive sensing with functionalized carbon nanotubes. **Chemical Society Reviews**, v. 47, p. 7154–7174, 2018a.

SCHROEDER, V.; SWAGER, T. M. Translating Catalysis to Chemiresistive Sensing. **Journal of the American Chemical Society**, v. 140, p. 10721–10725, 2018b.

SHI, R. *et al.* Impact of hierarchical water dipole orderings on the dynamics of aqueous salt solutions. **Nature Communications**, v. 14, p. 4616, 2023.

SILVA, K. *et al.* Comparison between etheramine and amidoamine (N-[3-(dimethylamino)propyl]dodecanamide) collectors: Adsorption mechanisms on quartz and hematite unveiled by molecular simulations. **Minerals Engineering**, v. 180, p. 107470, 2022.

SIM, D.; HUANG, T.; KIM, S. S. Peptide-Functionalized Carbon Nanotube Chemiresistors: The Effect of Nanotube Density on Gas Sensing. **Sensors**, v. 23, p. 8469, 2023.

SOLER, J. M. *et al.* The SIESTA method for ab initio order-N materials simulation. **Journal of Physics: Condensed Matter**, v. 14, p. 2745–2779, 2002.

SILVA, K. *et al.* New perspectives in iron ore flotation: Use of collector reagents without depressants in reverse cationic flotation of quartz. **Minerals Engineering**, p. 107004, 2021.

SOUZAFILHO, A. G.; FAGAN, S. B. Funcionalização de nanotubos de carbono. **Quim. Nova**, v. 30, n. 7, p. 1695-1703, 2007.

SYDUZZAMAN, M. *et al.* Carbon nanotubes: Structure, properties and applications in the aerospace industry. **Results in Materials**, p. 100654, 2025.

TANG, Ruixian *et al.* Carbon nanotube-based chemiresistive sensors. **Sensors**, v. 17, n. 4, p. 882, 2017.

TANG, Jie *et al.* Carbon nanotube-based chemical sensors: Sensing mechanism, functionalization and applications. **Chemosensors**, v. 13, n. 10, p. 367, 2025.

TASIS, D. *et al.* Chemistry of Carbon Nanotubes. **Chemical Reviews**, v. 106, p. 1105–1136, 2006.

WANG, X. *et al.* Unexpectedly High Salt Accumulation inside Carbon Nanotubes Soaked in Dilute Salt Solutions. **Physical Review Letters**, v. 121, p. 226102, 2018.

WANG, Y. *et al.* Modeling and characterization of the electrical conductivity on metal nanoparticles/carbon nanotube/polymer composites. **Scientific Reports**, v. 12, p. 10448, 2022.

ZARBIN, A. J. G.; OLIVEIRA, M. M. Nanoestruturas de carbono (nanotubos, grafeno): quo vadis?. **Quim. Nova**, Vol. 36, No. 10, 1533-1539, 2013.

ZHANG, Xiaolong; GU, Xiaotian; HAN, Yuexin; PARRA-ÁLVAREZ, N.; CLAREMBOUX, V.; KAWATRA, S. K. Flotation of iron ores: a review. *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review*, v. 42, n. 3, p. 184–212, 2021.

ZHAO, X. *et al.* Multiple splitting of G-band modes from individual multiwalled carbon nanotubes. **Applied Physics Letters**, v. 81, p. 2550, 2002.

ZÓLYOMI, V. *et al.* Intershell interaction in double walled carbon nanotubes: Charge transfer and orbital mixing. **Physical Review B**, v. 77, p. 245403, 2008.

APÊNDICE A

DETALHAMENTO DE DADOS SUPLEMENTARES OBTIDOS VIA RAMAN

Quadro A.1 – Posição para os picos Raman a partir de deconvoluções Lorentzianas.

POSIÇÃO (cm⁻¹)

	BP sem analito	30 ppm AA + Sais (pH 9.8)	30 ppm AA (pH 9.6)	30 ppm EA + Sais (pH 9.63)	30 ppm EA (pH 9.76)	Sais (pH 9.77)	AD (pH 9.80)
D''	1127	1132	1116	1115	1112	1122	1132
DLA	1251	1272	1229	1269	1271	1267	1273
D	1321	1325	1325	1327	1326	1330	1329
DLO	1396	1376	1387	1379	1391	1399	1386
DM	1497	1422	1443	1476	1473	1486	1500
GBWF		1528	1526	1530	1531	1538	1554
G_{outer}	1569	1576	1572	1576	1578	1573	1581
G_{inner}	1592	1599	1594	1608	1609	1593	1608
D'	1604	1610	1609	1623	1624	1614	1623
D+D''	2459	2480		2451	2455	2454	
G'_{inner}	2630	2627	2599	2615	2616	2632	
G'_{outer}	2645	2661	2645	2654	2657	2670	
D+G	2883	2855	2878				
C-H stretching					2914		
C-H stretching					2972		

APÊNDICE A

DETALHAMENTO DE DADOS SUPLEMENTARES OBTIDOS VIA RAMAN

Quadro A.2 – Intensidade para os picos Raman a partir de deconvoluções Lorentzianas.

	INTENSIDADE (10^{-3} u.a.)						
	BP sem analito	30 ppm AA + Sais (pH 9.8)	30 ppm AA (pH 9.6)	30 ppm EA + Sais (pH 9.63)	30 ppm EA (pH 9.76)	Sais (pH 9.77)	AD (pH 9.80)
D''	0,98	0,58	1,07	0,94	0,21	0,76	0,83
DLA	1,50	1,24	1,30	1,56	1,15	1,38	1,61
D	20,95	10,35	11,44	5,60	7,13	10,01	11,21
Dlo	1,65	2,07	1,42	1,73	2,14	1,23	1,50
DM	1,72	0,68	1,32	0,87	1,79	1,21	1,34
GBWF		1,70	1,38	0,96	1,25	1,56	1,51
G_{outer}	11,70	7,12	6,20	3,84	4,65	4,08	4,84
G_{inner}	1,95	1,50	1,96	2,09	1,74	3,26	3,24
D'	5,69	3,35	3,53	0,53	0,80	3,39	1,47
D+D''	0,55	0,34		0,24	0,48	0,36	
G'_{inner}	2,53	1,14	0,85	0,44	0,55	0,90	
G'_{outer}	2,50	1,02	2,50	0,49	0,46	0,52	
D+G	1,13	0,46	0,58				
C–H stretching					0,19		
C–H stretching					0,18		

APÊNDICE A
DETALHAMENTO DE DADOS SUPLEMENTARES OBTIDOS VIA RAMAN

Quadro A.3 – FWHM para os picos Raman a partir de deconvoluções Lorentzianas.

	FWHM (cm ⁻¹)						
	BP sem analito	30 ppm AA + Sais (pH 9.8)	30 ppm AA (pH 9.6)	30 ppm EA + Sais (pH 9.63)	30 ppm EA (pH 9.76)	Sais (pH 9.77)	AD (pH 9.80)
D''	82,76	97,50	79,80	120,15	79,18	157,04	128,07
DLA	102,35	52,78	147,02	142,40	91,09	119,50	122,82
D	54,62	53,25	56,09	57,25	56,06	58,88	53,62
D_{lo}	112,09	88,41	77,39	112,51	116,61	85,84	105,80
DM	106,98	91,60	75,60	102,53	114,67	70,05	86,66
GBWF		86,24	64,60	65,61	88,24	50,55	44,92
G_{outer}	45,72	44,46	38,12	51,87	58,36	31,61	37,14
G_{inner}	27,40	17,74	24,51	32,25	26,26	27,18	25,45
D'	28,67	24,67	26,89	24,61	77,37	26,70	22,23
D+D''	84,76	96,30		135,77	130,58	85,59	
G'_{inner}	114,51	60,09	31,60	82,95	87,29	84,73	
G'_{outer}	68,15	89,04	82,67	49,89	53,34	28,07	
D+G	185,89	86,52	125,36				
C–H stretching					396,90		
C–H stretching					64,99		

APÊNDICE A

DETALHAMENTO DE DADOS SUPLEMENTARES OBTIDOS VIA RAMAN

QuadroA.4 – Área integral dos picos Raman a partir de deconvoluções Lorentzianas.

ÁREA INTEGRAL

	BP sem analito	30 ppm AA + Sais (pH 9.8)	30 ppm AA (pH 9.6)	30 ppm EA + Sais (pH 9.63)	30 ppm EA (pH 9.76)	Sais (pH 9.77)	AD (pH 9.80)
D''	0,1248	0,0870	0,1314	0,1728	0,0255	0,1821	0,1636
DLA	0,2358	0,1016	0,2917	0,3386	0,1619	0,2528	0,3028
D	1,7790	0,8572	0,9976	0,4983	0,6215	0,9159	0,9354
D_{lo}	0,2841	0,2832	0,1697	0,2996	0,3837	0,1633	0,2453
DM	0,2844	0,0965	0,1540	0,1379	0,3159	0,1318	0,1795
GBWF		0,2263	0,1380	0,0977	0,1700	0,1230	0,1055
G_{outer}	0,8336	0,4935	0,3688	0,3100	0,4222	0,2015	0,2809
G_{inner}	0,0835	0,0417	0,0751	0,1051	0,0713	0,1385	0,1289
D'	0,2552	0,1293	0,1486	0,0206	0,0964	0,1415	0,0513
D+D''	0,0717	0,0505		0,0510	0,0959	0,0477	
G'_{inner}	0,4450	0,1066	0,0419	0,0568	0,0746	0,1186	
G'_{outer}	0,2642	0,1398	0,3196	0,0380	0,0382	0,0227	
D+G	0,3173	0,0618	0,1105				
C–H stretching					0,1077		
C–H stretching					0,0184		

APÊNDICE B
DETALHAMENTO DE DADOS SUPLEMENTARES OBTIDOS VIA RAMAN DA
CRISTILINIDADE, AMORFIZAÇÃO E ACD

Quadro B.1 – Dados de cristalinidade, carbono amorfo e ACD.

	Amostra (pH~ 9,76)						
	BP sem analito	30 ppm AA + Sais	30 ppm AA	30 ppm EA + Sais	30 ppm EA	Sais	AD
Amorfo	0,24	0,15	0,26	0,25	0,39	0,28	0,30
Cristalinidade	0,76	0,85	0,74	0,75	0,61	0,72	0,70
ACD (%)	31,01	18,03	34,69	33,22	64,01	38,75	43,79

APÊNDICE C
DETALHAMENTO DE DADOS SUPLEMENTARES OBTIDOS VIA RAMAN DAS
DIFERENÇAS ENTRE FWHM

Quadro C.1 – Dados de diferença FWHM.

	Diferença entre FWHM (cm⁻¹) para amostras em pH~ 9,76					
	30 ppm AA + Sais	30 ppm AA	30 ppm EA + Sais	30 ppm EA	Sais	AD
G _{outer}	-1,26	-7,60	6,15	12,64	-14,11	-8,58
G _{inner}	-9,66	-2,89	4,85	-1,14	-0,22	-1,95
G' _{inner}	-54,42	-82,91	-31,56	-27,22	-29,78	- 114,51
G' _{outer}	20,89	14,52	-18,26	-14,81	-40,08	-68,15

APÊNDICE D
DETALHAMENTO DE DADOS SUPLEMENTARES OBTIDOS VIA RAMAN DA
RAZÃO ENTRE AS INTESIDADES ID/IG_{outer} e ID/IG_{inner}

Quadro D.1 – Razão entre as intensidades.

Razão entre as intensidades (pH~ 9,76)							
	BP sem analito	30 ppm AA + Sais	30 ppm AA	30 ppm EA + Sais	30 ppm EA	Sais	AD
ID/IG_{outer}	1,79	1,45	1,85	1,46	1,53	2,45	2,31
ID/IG_{inner}	10,75	6,90	5,84	2,68	4,10	3,07	3,46

APÊNDICE E
DETALHAMENTO DE DADOS SUPLEMENTARES OBTIDOS VIA RAMAN DO
DESLOCAMENTO NA POSIÇÃO cm^{-1} DE G_{outer} , G_{inner} , G'_{inner} e G'_{outer}

Quadro E.1 – Deslocamentos de G_{outer} , G_{inner} , G'_{inner} e G'_{outer} a cm^{-1} .

Deslocamento (cm^{-1}) para amostras em pH ~9,76						
	30 ppm AA + Sais	30 ppm AA	30 ppm EA + Sais	30 ppm EA	Sais	AD
G_{outer}	7	3	7	9	5	13
G_{inner}	7	2	16	17	1	17
G'_{inner}	-3	-31	-15	-14	2	
G'_{outer}	16	0	9	12	25	