



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



DÉBORA ELY MEDEIROS FERREIRA

**SENSOR QUIMIORRESISTOR BASEADO EM NANOTUBOS DE CARBONO PARA
DETECÇÃO DE ÉTER-AMINA**

ANANINDEUA
2025

DÉBORA ELY MEDEIROS FERREIRA

**SENSOR QUIMIORRESISTOR BASEADO EM NANOTUBOS DE CARBONO PARA
DETECÇÃO DE ÉTER-AMINA**

Dissertação de Mestrado submetida ao Programa de Pós-graduação em Ciência e Engenharia de Materiais (PPGCEM), do *Campus* Universitário de Ananindeua (CANAN), 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): Profa. Dra. Rosa Elvira Correa Pabón
Coorientador(a): Prof. Dr. Marcos Allan Leite dos Reis

Área de concentração: Caracterização, Desenvolvimento e aplicação

Linha de pesquisa: Materiais Nanoestruturados

ANANINDEUA

2025

**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)**

F383s Ferreira, Débora Ely Medeiros.
Sensor quimiorresistor baseado em nanotubos de carbono para
detecção de éter-amina / Débora Ely Medeiros Ferreira, . — 2025.
xvi,68 f. : il. color.

Orientador(a): Prof^a. Dra. Rosa Elvira Correa Pabón
Coorientador(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, 2025.

I. flotação, buckypaper, sensibilidade. I. Título.

CDD 620.11

SENSOR QUIMIORRESISTOR BASEADO EM NANOTUBOS DE CARBONO PARA DETECÇÃO DE ÉTER-AMINA.

DÉBORA ELY MEDEIROS FERREIRA

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

Área de concentração: Caracterização, desenvolvimento e aplicação
Linha de pesquisa: Materiais Nanoestruturados

Data de aprovação: 25/06/2025.

Banca examinadora

Documento assinado digitalmente
 ROSA ELVIRA CORREA PABON
Data: 02/07/2025 16:13:35-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof.(a) Dr.(a) Rosa Elvira Correa Pabón
(PPGCEM/UFPA – Orientadora)

Documento assinado digitalmente
 MARCELE FONSECA PASSOS
Data: 03/07/2025 11:34:30-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof.(a) Dr.(a) Marcele Fonseca Passos
Examinador(a) interno(a) – (PPGCEM/UFPA)

Documento assinado digitalmente
 IRANILDES DANIEL DOS SANTOS
Data: 07/07/2025 10:21:29-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof.(a) Dr.(a) Iranildes Daniel Santos
Examinador(a) externo(a) – (PROFICAM-ITV/UFOP)

Dedico este trabalho à minha família (mãe, pai, irmãos, pets, namorada e cunhadas) que são meu alicerce.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, agradeço a Deus, pela dádiva da vida, pela saúde e discernimento concedidos em cada etapa desta jornada. Sua presença constante foi meu amparo nos momentos de incerteza e meu guia nas decisões importantes. Sem sua graça, nada disso seria possível.

Aos meus pais Paula Ely e Divaldo Santos, por todo amor incondicional, apoio e por me ensinarem os valores que carrego até hoje. Aos meus irmãos Douglas Ferreira e Vinícius Ferreira, por cada gesto de incentivo, pela paciência e pelas conversas que aliviaram os dias difíceis. Aos meus queridos pets, companheiros silenciosos e fiéis, que me acolheram com carinho nos momentos de cansaço e solidão.

À minha namorada Alessandra Santos, minha parceira de vida, que esteve ao meu lado com amor, paciência e compreensão. Seu apoio constante, mesmo nos dias mais difíceis, foi essencial para que eu mantivesse a motivação e a esperança.

À minha orientadora Rosa Elvira e meu coorientador prof. Dr. Marcos Allan, pela confiança, orientação dedicada e pelo conhecimento compartilhado ao longo de toda a pesquisa. Suas exigências acadêmicas e incentivos constante foram fundamentais para meu crescimento profissional e pessoal.

Às minhas amigas de pesquisa Paula Fabíola e Luiza Ferreira, pelo companheirismo, troca de experiências e apoio em cada desafio enfrentado no laboratório e fora dele. Nossos momentos tornaram esta caminhada mais leve e significativa.

Aos amigos de pesquisa do LabNano 3D, pela colaboração, ajuda técnica, discussões valiosas e espírito de equipe durante o desenvolvimento deste trabalho.

Aos colegas e amigos do PPGCEM, pela convivência, colaborações e aprendizados.

Ao LEVAP do PPGF da UFPA – Campus Guamá, pelo suporte nas análises de espectroscopia Raman, que contribuíram significativamente para a compreensão dos resultados obtidos neste estudo.

Ao Laboratório de Química da UFPA – Campus Abaetetuba, em especial à técnica Beatriz por todo auxílio no manuseio do phmetro.

Ao MPEG-LME - Campus de Pesquisa, pela realização das análises de MEV, contribuindo de forma significativa para os resultados deste estudo.

Ao ITV, pelo suporte financeiro que possibilitou a execução desta pesquisa. O apoio institucional foi essencial para o desenvolvimento deste projeto.

Por fim, agradeço ao corpo docente do PPGCEM, pelas aulas enriquecedoras e pela dedicação na formação de pesquisadores comprometidos com a ciência e a inovação.

“Aprendi que o caminho para o progresso não é rápido nem fácil”.

(Marie Curie)

RESUMO

O desenvolvimento de sensores nanoestruturados tornou-se muito relevante para detecção de substâncias químicas e biológicas, pois utilizam pequenas quantidades de concentrações além de apresentarem fácil manuseio. Assim, no âmbito de detecção e reuso de flocculantes em flotação de minério de ferro, foram adquiridos *Buckypapers* (BPs) baseados em Nanotubos de Carbono de Paredes Múltiplas (NTCPMs) funcionalizados para desempenhar a função sensorial na investigação de amostras contendo água deionizada (AD), éter-amina (EA) e sais (AlCl_3 , $\text{FeO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) em diferentes pHs. A caracterização morfológica dos BPs por Microscopia Eletrônica de Varredura demonstrou a organização agregada de nanotubos de carbono (NTCs) que se apresentam aleatoriamente na superfície de fenolite. Pelo teste quimiorresistivo, foi possível obter as medidas de resistência elétrica em função do tempo ($R \times t$). Os resultados observados por meio da resposta (em aumento percentual) em função do tempo (segundos) para 3 ciclos contendo cada um 0,1 μL das soluções produzidas a partir de AD, EA, Hidróxido de Sódio (NaOH) e sais, demonstraram que o sensor consegue distinguir as soluções, como também sua diferença de pH, exibindo resposta (%), tempo de resposta (s) e recuperação (s) para cada solução produzida e testada, visto que à medida que o pH aumentou, observou-se um aumento significativo na resposta do sensor, pois a solução contendo 30 ppm EA + sais (pH 9,63) atingiu uma resposta média de 20,14%, tempo médio de resposta de apenas 188,60 s e tempo médio de recuperação de 154,91 s, indicando que o sensor é mais sensível em meios alcalinos. A análise vibracional por Espectroscopia Raman indicou sub-bandas em torno da banda D que resultam do processo de funcionalização química e solubilização dos NTCPMs, assim como também sub-bandas em torno da banda G que estão relacionadas com a vibração dos tubos mais internos e externos. Já com relação às amostras contendo EA e sais, os resultados indicaram transferências de carga entre éter-amina e as camadas mais externas dos NTCs presentes no BP e a presença de sais metálicos influenciou o perfil da banda G, alterando a densidade eletrônica e promovendo distorções locais. O PCA (Análise de componentes principais) indicou que a disposição dos *scores* consegue distinguir as amostras de 30 ppm EA de maior pH (9,76 e 10,70) e 30 ppm EA + sais (pH 9,63), das amostras de NaOH (pH 9,80 e pH 10,74) e sais (pH 4,73 e pH 9,77), demonstrando indicativo da capacidade de detecção e diferenciação do sistema à Éter-Amina, NaOH e sais. Logo, o sensor nanoestruturado apresentou resultados relevantes para a detecção de EA e aplicação na indústria com o intuito de reaproveitar a EA que não é toda aproveitada.

Palavras-chave: flotação, buckypaper, sensibilidade.

ABSTRACT

The development of nanostructured sensors has become highly relevant for the detection of chemical and biological substances, as they require small concentrations and offer easy handling. In the context of detecting and reusing flocculants in iron ore flotation, Buckypapers (BPs) based on functionalized Multi-Walled Carbon Nanotubes (MWCNTs) were employed to serve as sensing elements in the investigation of samples containing deionized water (DW), ether-amine (EA), and salts (AlCl_3 , $\text{FeO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) at different pH levels. Morphological characterization of the BPs using Scanning Electron Microscopy revealed an aggregated organization of carbon nanotubes (CNTs), which appeared randomly distributed on the phenolic surface. Through chemoresistive testing, electrical resistance measurements over time ($R \times t$) were obtained. The results, based on the sensor response (as a percentage increase) over time (seconds) for three cycles—each with 0.1 μL of the solutions prepared from DW, EA, sodium hydroxide (NaOH), and salts—showed that the sensor was able to distinguish between the solutions and their pH differences. It exhibited specific response (%), response time (s), and recovery time (s) for each solution tested. A notable increase in sensor response was observed with rising pH, with the solution containing 30 ppm EA + salts (pH 9.63) reaching an average response of 20.14%, an average response time of 188.60 s, and an average recovery time of 154.91 s, indicating that the sensor is more sensitive in alkaline environments. Vibrational analysis by Raman spectroscopy revealed sub-bands around the D band resulting from the chemical functionalization and solubilization processes of the MWCNTs, as well as sub-bands near the G band associated with vibrations of the inner and outer nanotube walls. For samples containing EA and salts, the results indicated charge transfer between the ether-amine and the outer layers of the CNTs in the BP. The presence of metallic salts influenced the G band profile, altering electron density and causing local distortions. Principal Component Analysis (PCA) showed that the distribution of scores could distinguish the 30 ppm EA samples with higher pH (9.76 and 10.70) and 30 ppm EA + salts (pH 9.63) from the NaOH samples (pH 9.80 and 10.74) and salt-only samples (pH 4.73 and 9.77), indicating the system's detection and differentiation capability toward ether-amine, NaOH, and salts. Thus, the nanostructured sensor demonstrated relevant results for EA detection and potential application in the industry to recover unutilized EA.

Keywords: flotation, buckypaper, sensitivity.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1	Representação esquemática das estruturas cristalinas dos principais alótropos do C.....	23
Figura 2	Ilustração de Nanotubos de Carbono de (a) parede simples, (b) parede dupla e (c) paredes múltiplas.....	24
Figura 3	Imagem ilustrativa dos vetores que descrevem a rede gráfica dos NTCPS.....	25
Figura 4	Imagem ilustrativa das estruturas dos NTCPS do tipo (a) <i>chiral</i> , (b) <i>armchair</i> e (c) <i>zigzag</i>	26
Figura 5	Diagrama esquemático de um reator empregado na técnica CVD.....	27
Figura 6	Esquema dos mecanismos de crescimento (a) "via raiz" e (b) "via ponta".....	28
Figura 7	Funcionalização não-covalente e covalente dos NTCs.....	30
Figura 8	Ilustração do sensor de CO ₂	34
Figura 9	Esquema do sensor H ₂ baseado em um filme de NTCPS.....	35
Figura 10	(A) Estrutura molecular do poli [1-fenil-2- (p-trimetilsilil) fenilacetileno] (PTP) que compõe com filme de nanotubo de carbono alinhado (CNT). (B) Esquema mostrando o mecanismo de funcionamento do sensor sendo enrolado e recuperado após evaporação e absorção de etanol.....	36
Figura 11	Ilustração do método de filtração a vácuo de NTCs.....	37
Figura 12	Estrutura química da éter-amina onde C está representado pela cor ciano, H por branco, N azul e O vermelho.....	39
Figura 13	Conformações estruturais da (a) éter-diamina e da (b) éter-monoamina geralmente usadas na flotação de minério de ferro.....	39
Figura 14	Imagens dos BPs (a) <i>Buckypaper</i> como adquiridos e (b) confecção do elemento sensor.....	42
Figura 15	Demonstração da preparação das soluções.....	45
Figura 16	Demonstração da caracterização quimiorresistiva do elemento sensor.....	45
Figura 17	Visualização da interface do software gratuito PAST® v. 4.09, utilizado para análise estatística multivariada por PCA	48

Figura 18	Micrografia MEV do BP em vista (a) transversal (campo de visão de 800 μm e ampliação de 346 \times) e (b) superior (campo de visão de 10.0 μm e ampliação de 27.700 \times).....	49
Figura 19	Resposta (%) em função do tempo comparativa para 0,1 μL de soluções contendo éter-amina com diferentes pHs.....	50
Figura 20	Resposta (%) em função do tempo comparativa para 0,1 μL de soluções de água deionizada com diferentes pHs.....	52
Figura 21	Resposta (%) em função do tempo comparativa para 0,1 μL de soluções contendo EA, AD e sais com diferentes pHs	54
Figura 22	Ciclo 1 dos soluções com pHs próximos.....	55
Figura 23	Espectro Raman mostrando as bandas e sub-bandas obtidas por deconvoluções lorentzianas das principais soluções.....	56
Figura 24	Razões de intensidades das sub-bandas relativas a defeitos e grafitação dos tubos mais externos (círculos em azul), grau de carbono amorfo (quadrados em vermelho) e áreas relativas normalizadas correspondentes ao amorfo e à cristalinidade das amostras.....	61
Figura 25	Gráfico de PCA <i>Bi-plot</i> gerado com duas PCs (PC1: 43,01% e PC2: 34,35%) utilizando como dados de entrada: resposta, tempos de resposta e recuperação.....	63

LISTA DE TABELAS

Tabela 1	Descrição das soluções preparadas.....	44
Tabela 2	Rotulação das amostras analisadas via Espectroscopia Raman.....	46
Tabela 3	Deslocamento nas posições das sub-bandas G_{outer} , G_{inner} e G'_{inner} , G'_{outer} para o BP sem solução como referência e BPs com soluções.....	59
Tabela 4	Dados extraídos via matriz de covariância mostrando os autovalores e a variância aplicada por cada PC.....	63

LISTA DE SÍMBOLOS

Al	Alumínio
Au	Ouro
Fe	Ferro
Ni	Níquel
\vec{C}_h	Vetor <i>chiral</i>
\vec{a}_1 e \vec{a}_2	Vetores da célula unitária do grafeno
n,m	Índices de Hamada
Θ	Ângulo <i>chiral</i>
C	Carbono
H	Hidrogênio
Ti	Titânio
$^{\circ}\text{C}$	Graus Celsius
GPa	Gigapascal
TPa	Terapascal
Cm	Centímetro
M	Metro
S	Segundo
Hr	Hora
Nm	Nanômetro
μm	Micrômetro
MΩ	Megaohm

KΩ	KiloOhm
°	Graus
Mg/L	Miligramas por litro
Mol/L	Molaridade por litro
μmol/L	Micromol por litro
KHz	Hertz
g/m²	Gramas por metro quadrado
Mm	Milímetro
kV	Quilovolt
μL	Microlitro
BP	Buckypaper
FET	Field efect transistor
LABNANO-AMAZON	Laboratório de Nanociência e Nanotecnologia da Amazônia
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
N&N	Nanociência e nanotecnologia
NPs	Nanopartículas
NTCs	Nanotubos de carbono
NTCPMs	Nanotubos de carbono de paredes múltiplas
NTCPD	Nanotubos de carbono de parede dupla
NTCPS	Nanotubo de carbono de parede simples
PCA	Análise de componentes principais
SE	Elétrons secundários

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO.....	18
1.1 Objetivos.....	20
1.1.1 Objetivo geral.....	20
1.1.2 Objetivos específicos.....	21
1.2 Organização do trabalho.....	21
CAPÍTULO 2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	22
2.1 Nanotubos de Carbono.....	22
2.1.1 Estrutura geométrica e classificação.....	24
2.1.2 Síntese por Deposição Química de Vapor.....	26
2.1.3 Funcionalização.....	28
2.1.4 Propriedades e aplicações.....	30
2.1.4.1 Propriedades eletrônicas.....	31
2.1.4.2 Sensores quimiorresistivos baseados em Nanotubos de Carbono.....	32
2.1.5 <i>Buckypaper</i>	36
2.2 Éter-amina.....	38
CAPÍTULO 3 – MATERIAIS E MÉTODOS.....	42
3.1. Confeção do elemento sensor.....	42
3.2 Caracterização morfológica.....	43
3.3 Preparação das soluções.....	43
3.4 Teste quimiorresistivo para variação do pH e adição de sais.....	45
3.5 Caracterização vibracional dos <i>buckypapers</i> com soluções.....	46
3.6 Análise Estatística Multivariada.....	47
CAPÍTULO 4 – RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	49
4.1 Morfologia do <i>buckypaper</i>.....	49
4.2 Respostas elétricas do <i>buckypaper</i> à variação no pH de éter-amina.....	50
4.3 Respostas elétricas do <i>buckypaper</i> à éter-amina e sais.....	53
4.4 Efeitos vibracionais das interações entre os nanotubos de carbono e as soluções.....	56
4.5 Análise de Componentes Principais.....	62
CAPÍTULO 5 – CONCLUSÃO.....	65
REFERÊNCIAS.....	67
APÊNDICE A – DADOS DETALHADOS OBTIDOS A PARTIR DA ANÁLISE DE ESPECTROSCOPIA RAMAN.....	78

APÊNDICE B – DADOS DETALHADOS OBTIDOS A PARTIR DA ANÁLISE DE ESPECTROSCOPIA RAMAN.....	79
APÊNDICE B – DADOS DETALHADOS OBTIDOS A PARTIR DA ANÁLISE DE ESPECTROSCOPIA RAMAN.....	80
APÊNDICE B – DADOS DETALHADOS OBTIDOS A PARTIR DA ANÁLISE DE ESPECTROSCOPIA RAMAN.....	81
APÊNDICE B – DADOS DETALHADOS OBTIDOS A PARTIR DA ANÁLISE DE ESPECTROSCOPIA RAMAN.....	82
APÊNDICE C – RAZÃO ENTRE AS INTENSIDADES RELATIVAS DAS BANDAS D, G_{outer} E G_{inner}.....	83
APÊNDICE D - DADOS PRÉ-PROCESSADOS UTILIZADOS NA ANÁLISE DE PCA.....	84

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

A mineração é uma das atividades primordiais na sociedade, visto que, fazendo uso dela são proporcionadas as matérias-primas fundamentais aos vários âmbitos que integram o modelo de vida atual, desde o ramo alimentício até o tecnológico. O desenvolvimento econômico e procuras progressivas, desencadearam o crescimento do consumo do minério de ferro, porém, as reservas mundiais de elevado teor cessaram. Como solução, a lavra de minérios tem sido praticada em estruturas que possuem teores cada vez menores, fazendo o tratamento de minérios pobres por meio de processos que atingem os critérios do mercado. Esse tipo de aplicação, contudo, demanda tratamentos mais complexos e custos operacionais elevados (FERNANDES *et al.*, 2019).

Os métodos mais consideráveis de concentração operados industrialmente para o tratamento do minério de ferro são os métodos magnéticos, gravíticos e a flotação catiônica reversa. Este último é o mais utilizado mundialmente e ocorre em meio aquoso. Nesse processo, por meio do uso de componentes químicos, o quartzo é flotado e separado na parte superior da coluna, no aspecto de polpa, já o elemento de interesse que é o minério de ferro, mantém-se na parte inferior da coluna. Alguns reagentes químicos são utilizados nessa técnica, como o amido (que opera como depressor do minério de ferro) e as aminas (mais especificamente a éter-amina, que atua como coletora dos minerais de quartzo e fixadora da espuma). Neste último caso, grande parte das éter-aminas ficam no material flotado e acabam sendo despejadas nas barragens de rejeito (MATOS *et al.*, 2021).

A maioria das aminas apresentam impactos nocivos à saúde, podendo provocar irritações na pele, nos olhos, nas membranas mucosas e vias respiratórias. Ademais, podem reduzir a habilidade de autodepuração dos rios ao diminuir a quantidade de absorção de oxigênio (FAN *et al.*, 2020; NOGUEIRA, 2022). Pesquisas realizadas por Silva (2009) revelaram que o flotado líquido dispõe de 45% da éter-amina aplicada, a qual apresenta alteração da concentração de 5 e 45 mg.L⁻¹. Deste modo, devido à quantidade significativa desse reagente no flotado líquido que é desprezado nas barragens de rejeito, há relevância em pesquisar soluções para reaproveitamento das éter-aminas com o intuito de amenizar as

despesas do seu consumo e as consequências ambientais.

Por possuírem elevado valor de mercado e elevado consumo, à medida que o minério se torna mais escasso, a éter-amina torna-se motivo de preocupação contínua, já que evidencia altos valores nos custos operacionais e é elemento essencial no processo de favorecimento. Presume-se que a aplicação de aminas cresça nos próximos anos principalmente em razão do acréscimo das intenções de produção e decréscimo nos níveis de ferro no minério (PORFIRO, 2019). Diante disso, faz-se necessário não só o combate e prevenção da contaminação com materiais acessíveis e adequados para circular, mas também um método que disponha de fácil manuseio de detecção de éter-amina para sua reutilização, com o intuito de diminuir os grandes gastos empresariais.

Estudos de métodos de baixo custo e de acessível operação para contribuir no processo de detecção e reutilização da éter-amina são de grande relevância no campo industrial de mineração, pois esses métodos podem ajudar no que tange aos custos industriais e à poluição ambiental. Assim, devido à ocorrência cada vez maior da escassez de minério de alto teor, as indústrias estão mais rigorosas no que se refere à economia de éter-amina na técnica de flotação. Por isso, para atender às exigências do mercado, há a necessidade de implementação de pesquisas para o desenvolvimento de sistemas analíticos automáticos que permitam a busca acelerada e apurada das concentrações de éter-amina nos rejeitos (NOGUEIRA *et al.*, 2023).

Dessa forma, a produção de sensores nanoestruturados pode ser uma alternativa vantajosa, pois o funcionamento desses sensores pode ser maximizado pela integração de eletrodos com faces alteradas quimicamente a partir da introdução de catalisadores fortemente sensíveis como nanotubos de carbono (NTCs) (GUPTA *et al.*, 2019). Os NTCs são pertinentes para uma grande área de aplicações em razão de sua estrutura unidimensional (1D), que lhe confere boas características mecânicas, térmicas e elétricas, assim como baixa densidade e grande relação de aspecto comprimento/diâmetro que determinam sua ampla superfície unitária. O arranjo desses atributos preestabelecem as qualidades eletroquímicas e de adsorção dos NTCs, sendo encarregados pela sua alta sensibilidade, tornando-os materiais propícios para o avanço de novos dispositivos mais sensíveis, portáteis e que atuam com pouco consumo de energia (GIORDANO *et al.*, 2018).

Inserido nesse contexto, pretende-se com este trabalho desenvolver um *design* de

sensor químico-resistor nanoestruturado para a detecção de éter-amina, em razão de que uma parte significativa da éter-amina utilizada no processo de flotação catiônica reversa é perdida em rejeitos líquidos, resultando tanto em desperdício de insumos quanto em riscos ambientais. A ausência de métodos rápidos e eficientes para monitoramento em tempo real dificulta a recuperação e reutilização desse composto, o que representa uma oportunidade estratégica para otimização de processos.

Nesse contexto, o desenvolvimento de sensores baseados em nanotecnologia, constituídos por nanotubos de carbono funcionalizados, surge como uma alternativa promissora. Tais sensores oferecem alta sensibilidade, seletividade, resposta rápida, baixo custo e possibilidade de miniaturização, sendo ideais para aplicações em ambientes industriais. A capacidade de detectar éter-amina de forma eficiente permite a implementação de estratégias de reaproveitamento desse reagente, reduzindo o consumo de matéria-prima, os custos operacionais e os impactos ambientais associados ao descarte inadequado. Além disso, por serem dispositivos portáteis e de fácil operação, esses sensores podem ser integrados a sistemas automatizados de controle de processo, promovendo maior sustentabilidade, economia circular e eficiência nas operações. Dessa forma, o desenvolvimento de um sensor específico para detecção e quantificação de éter-amina alinha-se às demandas industriais por soluções tecnológicas mais limpas, inteligentes e sustentáveis.

Além dos avanços científicos no desenvolvimento de sensores baseados em nanotubos de carbono, esta pesquisa também se alinha com os Objetivos de Desenvolvimento Sustentável (ODS) propostos pela Organização das Nações Unidas (ONU), em especial o ODS 9 (Indústria, Inovação e Infraestrutura) e o ODS 12 (Consumo e Produção Responsáveis). O uso de sensores sensíveis e seletivos para a detecção e possível reuso de floclantes em processos de flotação de minério de ferro contribui diretamente para a melhoria da eficiência industrial e a minimização do desperdício de reagentes químicos, promovendo maior sustentabilidade no setor mineral. Adicionalmente, ao propor métodos analíticos mais precisos e de baixo impacto, a pesquisa fomenta práticas tecnológicas inovadoras que se alinham à meta de desenvolver tecnologias limpas e ambientalmente corretas para uso em larga escala (ONU, 2015).

1.1 Objetivos

1.1.1 Objetivo Geral

Analisar as respostas elétricas e vibracionais do sensor nanoestruturado para detecção de éter-amina.

1.1.2 Objetivos específicos

- Avaliar a morfologia do BP por meio de Microscopia Eletrônica de Varredura;
- Analisar a resposta do elemento sensor na presença de diferentes soluções por meio de medidas de resistência versus tempo ($R \times t$);
- Analisar a resposta do elemento sensor diante da variação de pH das soluções por meio de medidas de resistência versus tempo ($R \times t$);
- Analisar os efeitos da interação vibracional entre as soluções e os NTCs via Espectroscopia Raman;
- Analisar os resultados obtidos por PCA para avaliar a função de seleção do sensor as soluções.

1.2 Organização do trabalho

O capítulo 1 apresenta os conceitos introdutórios que norteiam o presente trabalho referente às problemáticas do processo de flotação catiônico reverso de minério de ferro e o desenvolvimento de sensor como método alternativo para a detecção da éter-amina, seguindo com a justificativa e os objetivos geral e específicos do estudo.

O capítulo 2 aborda uma breve revisão bibliográfica sobre os NTCs quanto à sua estrutura e classificação, rota de síntese por Deposição Química de Vapor, funcionalização, principais propriedades e aplicações dos NTCs, com ênfase nas propriedades eletrônicas e aplicações em sensores quimiorresistivos e BP.

O capítulo 3 expõe os materiais e métodos empregados na confecção do elemento sensor, medidas de pH das soluções, caracterizações morfológica e elétrica, e os parâmetros de análise multivariada.

O capítulo 4 apresenta os resultados e conclusões deste trabalho.

O capítulo 5 sumariza as considerações finais sobre os principais resultados alcançados neste trabalho.

CAPÍTULO 2

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

O presente capítulo abordará os principais fundamentos que norteiam o desenvolvimento deste trabalho, mostrando na seção 2.1 uma breve revisão sobre os NTCs, estrutura geométrica e classificação, síntese por Deposição Química de Vapor, processos de funcionalização, principais propriedades e aplicações com ênfase em sensores quimiorresistivos e a produção de filmes BPs. Na seção 2.2 serão abordados tópicos referentes à éter-amina.

2.1 Nanotubos de carbono

Nos últimos 20 anos, materiais e dispositivos em nanoescala vêm sendo estudados vigorosamente. Esses aparatos com dimensões de até 100 nanômetros de acordo com a ISO/TS 80004-1, 2015 sobre vocabulário de nanotecnologia, conhecidos como nanomateriais, possibilitam alta área superficial, mais reatividade e qualidades eletrônicas incomparáveis, o que proporcionou desenvolvimentos consideráveis em áreas como alimentos, cosméticos, energia, eletrônica e medicina. As recentes características dos nanomateriais, como difusividade, solubilidade, resistência mecânica e outras, despertaram o interesse da comunidade científica que iniciou pesquisas sobre o seu poder tecnológico (MUSTAFA E ANDREESCU, 2020).

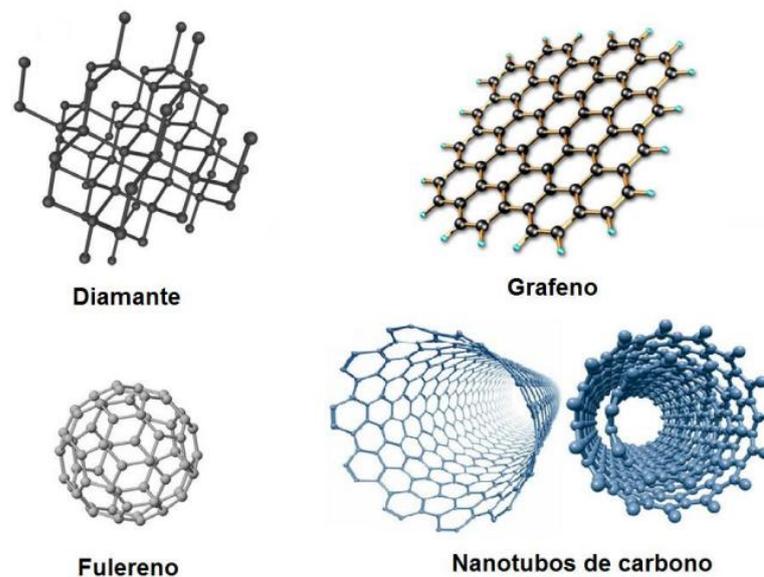
A produção de materiais nanoestruturados cresceu consideravelmente nas últimas décadas para fins de detecção, ganhando atenção em diversas áreas da ciência. Nessa perspectiva, os sinais de identificação baseados em NTCs são de importância máxima em razão de suas propriedades estruturais, funcionais, eletrônicas e ópticas. De acordo com Reis *et al.* (2018), os NTCs são considerados nanomateriais que apresentam em sua configuração atributos como elétricos, mecânicos e ópticos, podendo ser eficiente em diversos setores. Esses NTCs exibem o formato de tubo composto por carbono cujo diâmetro é medido em proporção nanométrica.

As propriedades físicas e químicas do carbono decorrem do arranjo estrutural e dos elétrons na sua nuvem eletrônica e sua distribuição eletrônica é determinada por $1s^2 2s^2 2p^2$,

obtendo 2 elétrons desatrelados e atingindo até 4 ligações. Em razão de uma hibridização dos orbitais de subnível s e p existente na sua nuvem eletrônica, é possível conseguir as ligações covalentes como resultado. Os nanomateriais de C expõem uma extensa gama de morfologias, a partir de 0D (nanodiamantes) até 1D (NTCs) e 2D (nanofolhas) (GUPTA *et al.*, 2019; VASCONCELOS, 2020).

De acordo com Terra e Magalhães (2023), devido possuir várias formas de hibridização (sp , sp^2 , sp^3), o C apresenta diversas configurações estruturais, como por exemplo: diamante, fulereno, grafeno e NTCs, como demonstrado na Figura 1.

Figura 1 – Representação esquemática das estruturas cristalinas dos principais alótropos do C.



Fonte: Adaptado de ZARBIN E OLIVEIRA (2013).

Os NTCs foram elucidados inicialmente pelo microscopista Sumio Iijima em 1991 (IIJIMA, 1991) e, desde então, vêm apresentando grande relevância em decorrência das suas capacidades eletrônicas diversas. Uma das particularidades dos NTCs é a existência de um tubo central vago no qual é provável abrigar diversas naturezas químicas, podendo assim produzir incontáveis conjuntos introduzidos ou alternados. Ademais, são identificados com diâmetros frequentemente na faixa de 0,7 a 100 nanômetros e comprimento de até dezenas de microns

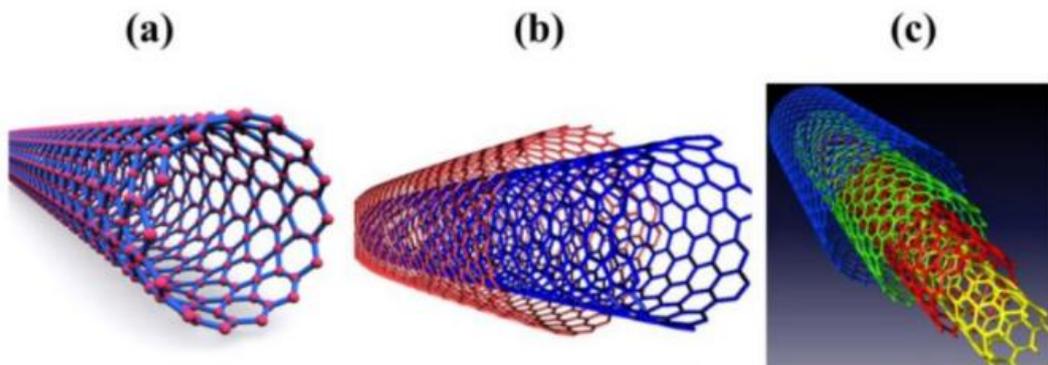
(LIMA *et al.*, 2019; YANG *et al.*, 2023).

2.1.1 Estrutura geométrica e classificação

De modo geométrico, uma equiparação que pode ser feita a um NTC é uma folha de grafeno extrudada para construir um cilindro muito perto de unidimensional, que apresenta extremidades abertas ou fechadas (LÉONARD, 2009; ANZAR *et al.* 2020).

Assim, quando organizados somente por uma folha de grafeno extrudada originando cilindros ocos, classificam-se como nanotubos de carbono de parede simples (NTCPS); se organizados por dois cilindros concêntricos, classificam-se como nanotubos de carbono de parede dupla (NTCPD); já quando constituídos por diversos cilindros concêntricos são identificados como nanotubos de carbono de paredes múltiplas (NTCPMs)(RAFIQUE *et al.*, 2016; YANG *et al.*), como mostrados na Figura 2.

Figura 2 – Ilustração de Nanotubos de Carbono de (a) parede simples, (b) parede dupla e (c) paredes múltiplas.



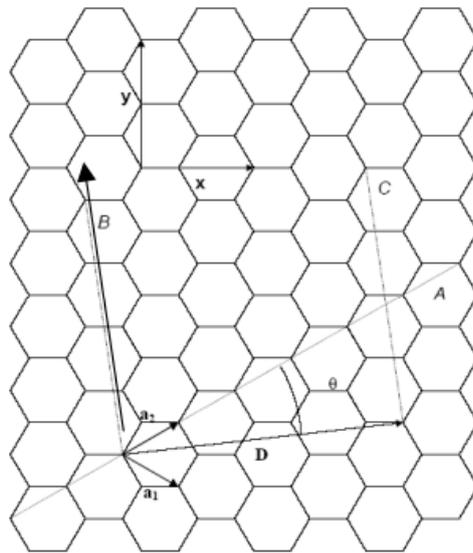
Fonte: Adaptado de RAFIQUE *et al.* 2016; YANG *et al.* 2023).

Grande parte das particularidades dos NTCPS advém do seu diâmetro e ângulo quiral, denominado como helicidade. O diâmetro e a helicidade são fatores cristalograficamente determinados por duas indicações (n, m) , conceituados como índices de Hamada. De acordo com a Figura 3, um NTCPS assemelha-se a uma folha de grafeno enrolada de tal modo, que correspondam dois sítios cristalograficamente análogos de sua rede hexagonal (YENGEJEH *et*

al., 2015; VASCONCELOS, 2020). O vetor \vec{C}_h conceituado como *chiral*, determina o posicionamento relativo dos dois sítios sendo estabelecido por intermédio de dois números inteiros (n, m) e também pelos vetores unitários da rede hexagonal \vec{a}_1 e \vec{a}_2 , como mostrado na Eq. 1:

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

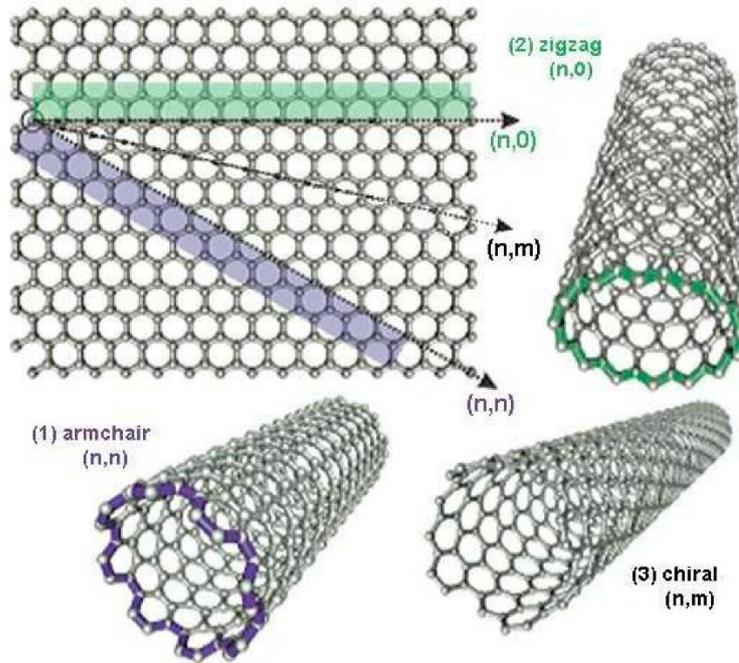
Figura 3 – Imagem ilustrativa dos vetores que descrevem a rede gráfica dos NTCPS.



Fonte: Adaptado de SILVA (2007).

Os nanotubos quanto à quiralidade são classificados em: *Armchair* quando apresentam $m = n$; *zigzag* quando $m = 0$ e *chiral* nas demais situações ($n \neq m \neq 0$) indicados pelo ângulo de helicidade θ . Dessa forma, caso o ângulo θ altere de 0° a 30° , é possível originar tubos iniciando do modo *armchair* até o *zigzag* como demarcações, percorrendo os tubos *chiral* (BOUMIA *et al.*, 2014; MONEA *et al.*, 2019). Esses tipos de nanotubos são ilustrados esquematicamente na Figura 4.

Figura 4 – Imagem ilustrativa das estruturas dos NTCPS do tipo (1) *armchair*, (2) *zigzag* e (3) *chiral*.



Fonte: Adaptado de AKASAKA, *et al.*, 2010; MONEA, *et al.*, 2019).

2.1.2 Síntese por Deposição Química de Vapor

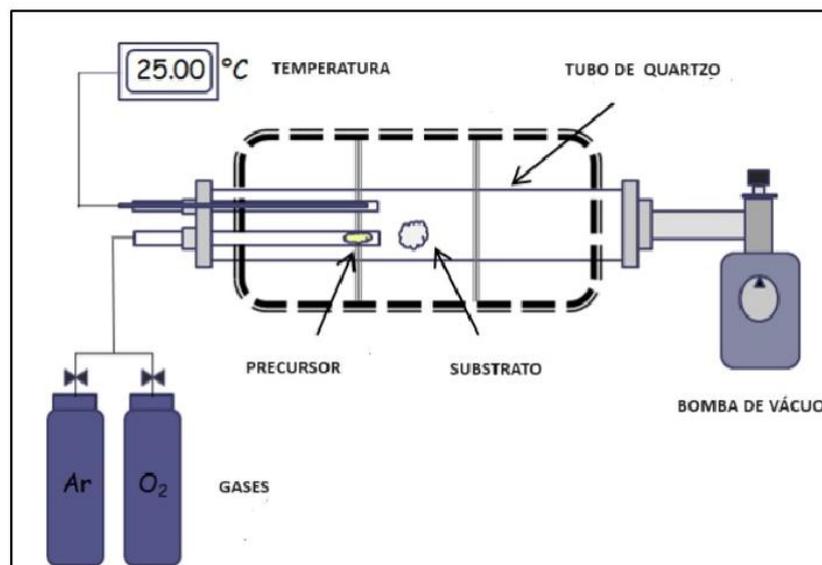
Por serem alótropos do C que não possuem ocorrência natural, os NTCs são obtidos de forma sintética por métodos como: Deposição Química de Vapor (CVD – do inglês, *Chemical Vapor Deposition*) que utiliza a produção de NTCs em baixas temperaturas; Descarga por Arco, que são utilizados dois tipos diferentes de eletrodos (ânodo e cátodo); e Ablação a Laser que utiliza a incidência de uma fonte de energia exatamente sobre o material a 1200 °C aproximadamente (AHMAD *et al.*, 2020).

Diante disso, a técnica CVD tem como incubência gerar NTCs de vários diâmetros e comprimentos, em temperaturas inferiores a 1000 °C, a partir da decomposição de compostos hidrocarbônicos (ou seja, vapores ou gases precursores que são precedentes de C) que por meio de um catalisador metálico, originam os filamentos carbônicos pertencentes a estrutura dos nanotubos. Como demonstra a Figura 5, na técnica CVD, a fonte de C invade o reator aquecido (geralmente um tubo de quartzo ou de aço) conduzido por um gás inerte ou mistura de gases (como hidrogênio, nitrogênio e argônio) e, a partir do momento que a fonte de C se decompõe,

o C se acopla nas partículas do catalisador e, em razão da sua solubilidade baixa nestas partículas metálicas nessa faixa de temperatura, o C se precipita e são originados os NTCs (GUPTA *et al.*, 2019).

Nesta perspectiva, as técnicas de descarga por arco e ablação a laser requerem não só energia e temperaturas elevadas para sua operação, mas também adquirem subprodutos não desejáveis, como carbono amorfo, fazendo com que a produção em maior nível seja de maior custo. Logo, o método CVD torna-se o mais favorável para a produção de NTCs em grande escala por apresentar outras vantagens como: alta pureza, controle da estrutura e morfologia dos NTCs e simples ordenamento da produção, seja industrial ou laboratorial (SHAH *et al.*, 2016; LI *et al.*, 2021).

Figura 5 – Diagrama esquemático de um reator empregado na técnica CVD.

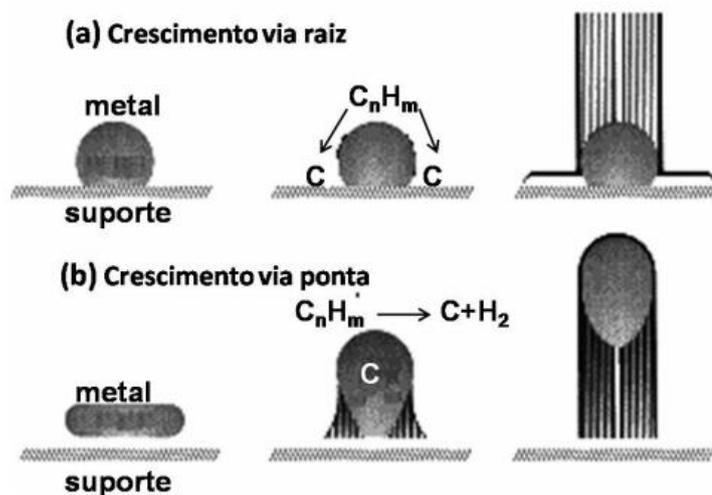


Fonte: Adaptado de PULIDO *et al.* (2015).

O método CVD possibilita o crescimento tanto de NTCPs quanto NTCPMs. Em temperaturas mais baixas (600 a 900 °C) são formados NTCPMs, já em temperaturas mais altas (900 a 1200 °C) obtém-se a fabricação de NTCPs. Isso ocorre devido os NTCPs conterem uma energia de formação alta, além disso outros critérios são responsáveis pelas particularidades dos NTCs e seu rendimento, como a fonte de C, o tempo de reação e até mesmo o catalisador (tamanho das partículas metálicas) (SOUZA *et al.*, 2023).

O catalisador tem função essencial no crescimento dos NTCs, podendo conduzir não só na dissociação da fonte de C para a produção do C elementar, mas também na nucleação dos nanotubos, tendo capacidade de modificar sua estrutura. O crescimento dos NTCs pode acontecer de forma organizada, arrumada e/ou separados exatamente em substratos incluindo partículas de catalisadores, tornando-se interessante para aplicações em dispositivos eletrônicos (ZHANG *et al.*, 2021). Dessa forma, o crescimento dos NTCs pode ocorrer de duas formas: “crescimento via ponta” ou “crescimento via raiz”, como mostra a Figura 6.

Figura 6 – Esquema dos mecanismos de crescimento (a) “via raiz” e (b) “via ponta”.



Fonte: Adaptado de SINNOTT *et al.* (2001).

No caso do “crescimento via ponta”, a relação substrato/catalisador é fraca e, então, a partícula do catalisador é conduzida pelo crescimento dos NTCs e prossegue possibilitando o seu crescimento em sua ponta. Já no caso do “crescimento via raiz”, a relação substrato/catalisador é forte, com isso, os NTCs se desenvolvem com a partícula do catalisador enraizada na sua base (CORAZZA, 2020).

2.1.3 Funcionalização

Os NTCs obtidos depois da síntese e aqueles obtidos após a purificação apresentam interações intermoleculares do tipo *Van der Waals*, o que ocasiona sua insolubilidade aquosa na grande maioria dos solventes orgânicos. Diante disso, ocorre a necessidade de processos

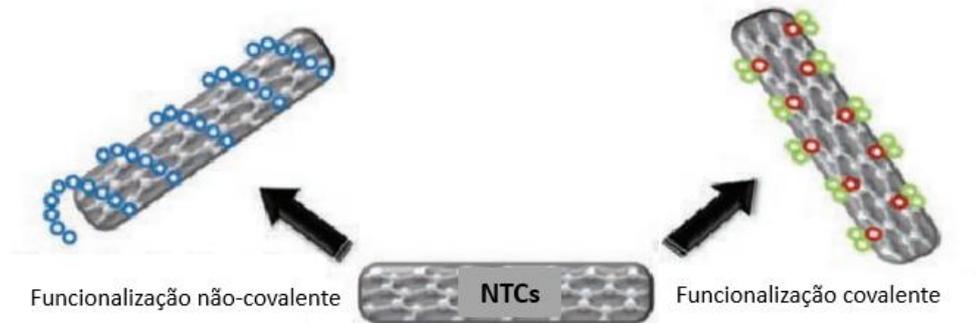
para potencializar suas propriedades e melhorar a dispersabilidade dos NTCs, como a funcionalização, que tem resultado no aumento da estabilidade das dispersões produzidas com NTCs funcionalizados (SEZER E KOÇ, 2019).

O processo de funcionalização não-covalente (física) não altera as propriedades eletrônicas dos nanotubos em razão do prevaecimento da sua estrutura sp^2 e da união dos átomos de C do tubo, logo, não modifica sua estrutura. Este método é definido por forças de *Van der Waals*, interações eletrostáticas, interações $\pi - \pi$ e ligações de hidrogênio (H), as quais são responsáveis por ampliar técnicas eficazes de flexibilizar biomoléculas na superfície dos NTCs, as quais geralmente, são substâncias como polímeros aromáticos e surfactantes. Algumas vantagens estão presentes neste tipo de funcionalização (que incluem fases de ultrassom ou sonicação, filtração e centrifugação) como versatilidade, reprodutibilidade, simplicidade, porém, apresenta a desvantagem que está relacionada à uma força relativamente fraca entre as classes transformadoras e os NTCs (ZHOU E FANG, 2019).

O procedimento de funcionalização covalente (química) de um material, em contrapartida, constitui-se na ligação de elementos de fora dos átomos externos dos materiais, infiltrando grupos funcionais que irão modificar quimicamente a sua superfície. Por via de regra, os NTCs não são morfologicamente perfeitos, pois suas paredes apresentam imperfeições, ademais suas pontas são muito reativas quando associados com os átomos internos (ZHOU *et al.*, 2019).

Na funcionalização covalente, vários tipos de reações são exploradas, como reações de oxidação, hidrogenação, fluorinação e diazotação, permitindo a adsorção de grupos funcionais. Contudo, uma das técnicas mais trabalhadas é a de oxidação, a qual emprega tratamento com ácido forte, exemplificando ácido sulfúrico (H_2SO_4) ou/e nítrico (HNO_3), e banho ultrassônico ou aquecimento. Como demonstra a Figura 7, neste processo são originados grupos funcionais denominados ácidos carboxílicos (COOH), os quais vão se unir covalentemente aos átomos de C da superfície dos nanotubos, ou seja, a funcionalização covalente está caracterizada pela ligação de grupos funcionais ao C dos nanotubos. Dessa forma, pela inclusão de átomo de C sp^3 saturados, a ligação π é quebrada pela funcionalização e ocorre o rompimento da simetria translacional dos NTCs, resultando na melhor dispersão e interação com outros materiais, como polímeros (LEBRÃO *et al.*, 2021).

Figura 7– Funcionalização não-covalente e covalente dos NTCs.



Fonte: Adaptado de HIRSCH (2002).

2.1.4 Propriedades e aplicações

O estudo de materiais em nanoescala tem sido responsável pelo desenvolvimento tecnológico nas mais variadas áreas da ciência. As investigações têm avançado na tentativa de localizar estes atuais materiais e, entre os pretendentes mais auspiciosos estão as nanoestruturas de C. Essas modernas estruturas de C são muito alteráveis para agruparem a diversas áreas do conhecimento e são apropriadas a promover uma inter/multidisciplinaridade bastante forte. Atualmente, as pesquisas em NTCs cruzam as fronteiras da física, da química e das ciências dos materiais (NOORDEN, 2011).

Os NTCs dispõem de excelentes propriedades por serem flexíveis e resistentes ao mesmo tempo, também são ótimos condutores de eletricidade e de calor. Em razão de sua geometria, são bastante promissores na utilização em chips consideravelmente pequenos e com pouco consumo de energia. A variedade de aplicabilidade, reais ou potenciais, dos NTCs, tal como a precisão de manipular a morfologia adequada para sua funcionalidade, fazem dos estudos uma atividade altamente variada, abrangendo causas que determinam o êxito de sua aplicação (GIORDANO *et al.*, 2018).

Nesta perspectiva, com a descoberta de incomparáveis propriedades elétricas, térmicas, ópticas e mecânicas, os NTCs são abundantemente pesquisados em amplas possibilidades de aplicações como biomedicina, farmacologia, armazenamento de energia, engenharia de tecidos e outros, mas essencialmente no desenvolvimento de biossensores e sensores eletroquímicos

(MONEA *et al.*, 2019).

2.1.4.1 Propriedades eletrônicas

Os NTCs apresentam ligações fundamentalmente sp^2 e o fato de apresentarem curvatura em formato de cilindro faz com que suas três ligações σ encontrem-se moderadamente fora do plano e seu orbital π seja mais alterado na superfície do tubo, resultando no confinamento quântico (PRAVEEN *et al.*, 2019).

Em NTCPS, a direção e as bandas de valência são motivadas pela forma como a folha de grafeno é extrudada. Em razão disso, NTCs do modo *armchair* são considerados metálicos, já os NTCs do modo *zigzag* e *chiral* são na maior parte semicondutores, porém também podem ser metálicos quando correspondem a condição dada pela Eq. (2) (EARP *et al.*, 2020).

$$n - m = 3q \quad (2)$$

Sendo:

q = número inteiro.

As propriedades eletrônicas dos NTCs são influenciadas pela redução do seu diâmetro, o que acarreta no crescimento da sua curvatura. Apesar de seus diâmetros, os nanotubos do modo *armchair* continuam metálicos, visto que o vetor de onda Fermi continua em uma linha concedida internamente da zona de Brillouin mesmo encontrando-se moderadamente mudado do ponto K ideal. Já o distanciamento do ponto Fermi de uma das linhas concedidas devido a curvatura intervém em um pequeno *band gap* que altera inversamente com o quadrado do diâmetro dos nanotubos do modo *chiral* e *zigzag* que satisfazem a Eq. (2) (CÓSIĆ *et al.*, 2018).

O transporte eletrônico em NTCs metálicos puros exhibe transporte balístico e acontece mediante estados eletrônicos bem distantes, pois seus elétrons deslocam-se elasticamente pela nanoestrutura sem chocarem-se uns com os outros, e discretos, correlativo ao comportamento de um fio quântico. Dessa forma, o deslocamento dos elétrons dá-se de forma aproximada fundamentalmente ao longo do tubo com exceção de dissipação de calor, possibilitando que o material transporte alta corrente sem aquecer (SILVA, 2019).

Estudos realizados por Masheter *et al.* (2007) comprovaram que o transporte eletrônico nos NTCs pode acontecer de modo balístico no plano basal. Contudo, o acréscimo da velocidade no transporte eletrônico é em razão da existência de grupos funcionais arranjados nos NTCs. Esses grupos estão situados especialmente nos planos de borda, que se manifestam nos NTCs via método em meio oxidante. Esses planos de borda localizam-se, sobretudo, em imperfeições existentes na estrutura do nanotubo e suas extremidades. Assim, não só a condução balística como também a existência de planos de borda promove a esses materiais a habilidade de determinar a condução de elétrons em reações com amostras em solução.

2.1.4.2 Sensores quimiorresistivos baseados em nanotubos de carbono

Os NTCs satisfazem as características imprescindíveis de um elemento no desenvolvimento de sensores quimiorresistivos que podem ser relatadas como: alta velocidade no deslocamento de elétrons, elevada área superficial e a existência de grupos funcionais que fazem com que os dispositivos embasados em NTCs sejam cativantes para serem alterados com variadas espécies (SCHROEDER *et al.* 2018).

Sensores são dispositivos que produzem uma resposta proporcional à quantidade de uma espécie química. Esses materiais apresentam três referências essenciais: um receptor, um transdutor e um sistema de elaboração de sinal. Uma vez que o receptor (que detecta o analito particular) está anexado na superfície do eletrodo, o transdutor é o encarregado por transformar o sinal da reação em um sinal elétrico que pode ser corrente, voltagem ou resistência elétrica. De acordo com o sinal, os sensores podem ser categorizados como: eletroquímicos, ópticos, termométricos e piezoelétricos (KAUR *et al.*, 2020).

Segundo Mattioni *et al.* (2020), a definição de sensor químico pode ser entendida como um dispositivo apto a fornecer um sinal analítico sobre a modificação na composição química no meio que o rodeia. Os sensores químicos são de baixo custo, seletivos, portáteis e reproduzem repentinamente para um elemento único presente seja qual for o lugar, originando um sinal de saída apreciável para qualquer que seja a quantidade do elemento alvo. A molécula de interesse da detecção, é nomeada analito. Antes de tudo, o analito entra em contato com o elemento sensível exposto no detector, o qual detém alguma compatibilidade eletrônica com o mesmo. O elemento sensível (ou camada ativa) do dispositivo pode ser constituído por

materiais poliméricos, nanopartículas ou elementos moleculares denominados de receptores. Depois da adsorção do analito na camada ativa, algumas particularidades do sensor podem modificar, as quais serão reconhecidas e transformadas em um sinal compassível pela atribuição de transdução. Os sensores químicos podem ser categorizados como sensores eletroquímicos, de massa, ópticos ou resistivos (MATTIONI *et al.*, 2020).

Geralmente, a maioria das técnicas de detecção de elementos químicos necessitam de processos complexos e de alto custo. Diante disso, faz-se indispensável o desenvolvimento de novas tecnologias capazes de simplificar e amenizar o gasto operacional, além de, se possível, serem portáteis. Nesta classe de sensores é possível citar os quimiorresistivos, que são resistores elétricos descomplicados carregados com substâncias condutoras, que englobam também NTCs preparados para alterar sua resistência após contato com compostos químicos (FENNELL *et al.*, 2016).

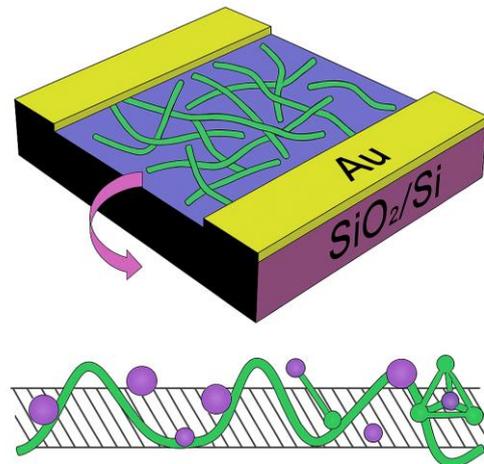
Os sensores desenvolvidos, geralmente, passam por uma verificação de parâmetros para que seja comprovado adequadamente seus resultados e processos. Entre as vantagens destacam-se a sensibilidade, seletividade, limite de detecção, repetibilidade e reprodutibilidade. A resposta do sensor pode ser associada com a concentração de analito na amostra, ou seja, a resposta será definida como a alteração relativa de alguma especificidade física do sensor. A sensibilidade está relacionada com a menor concentração ou alteração da concentração que pode ser definida com sucesso e de forma reprodutiva pelo sensor, já a seletividade é determinada como a capacidade de um sensor em retribuir a apenas um só analito no contato com uma amostra que contenha vários compostos (CAMPOS *et al.*, 2022).

O tempo de resposta de um sensor é definido como tempo transcorrido a partir do instante em que o analito entra em contato com o sensor até o instante em que o sensor atinge 90% do sinal até chegar na saturação (onde ocorre o equilíbrio dinâmico e o resultado fica basicamente constante). O sensor encontra-se em regime transitório no decorrer desse intervalo de tempo. Assim, o tempo de resposta está interligado com diversos motivos, como o intervalo de difusão do adsorvato e a taxa de interação do analito com os sítios adsorvedores. De maneira semelhante, o tempo de recuperação é estabelecido pelo tempo essencial para, após removido o analito, o sinal de resposta do sensor retomar 90% da variação do sinal inicial. Outra condição frequentemente analisada é o limite de detecção, o qual é representado pelo nível de concentração mais baixo em que o dispositivo continua transferindo resultados verdadeiros

(KAUR *et al.*, 2020; HÜBERT *et al.*, 2013).

Li *et al.* (2012) fabricaram um sensor para o dióxido de carbono (mostrado na Figura 8) baseado em uma película uniforme de NTCPS funcionalizados para detecção desse gás que é um dos mais responsáveis pelo aquecimento global, e como resposta ao estímulo obtiveram a diminuição da resistência elétrica do sensor de 120,5 k Ω para aproximadamente 117 k Ω . O dispositivo demonstrou várias vantagens como: limite de detecção de 500 ppt, alta sensibilidade e seletividade, reprodutibilidade e resistência à umidade relativa.

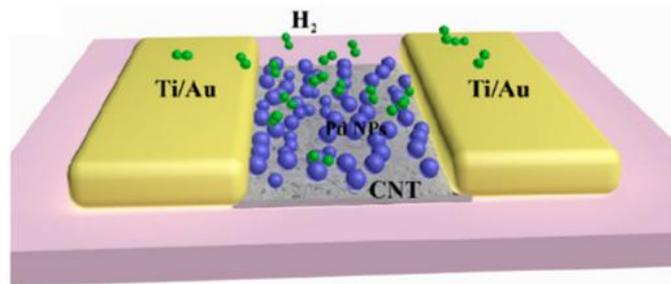
Figura 8 – Ilustração do sensor de CO₂.



Fonte: Adaptado de LI *et al.* (2012).

Xiao *et al.* (2018) desenvolveram um sensor transistor de efeito de campo (*Field Effect Transistors*-FET) tipo H₂ (mostrado na Figura 9) ultrasensível baseado em NTCPS separado por solução e decorado com nanopartículas. Contatos de titânio (Ti) foram utilizados para formar uma barreira *Schottky*. O sensor fabricado apresentou um tempo de resposta muito rápido de 7 s para 311 ppm e um limite de detecção de 890 ppb, sendo essa detecção realizada em temperatura ambiente.

Figura 9 – Esquema do sensor H₂ baseado em um filme de NTCPS.

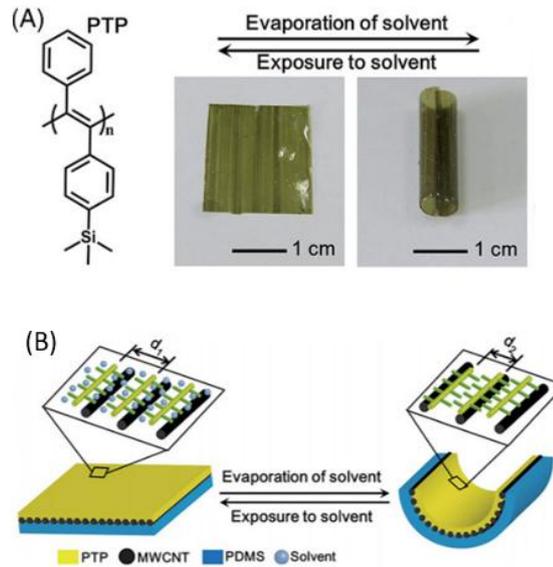


Fonte: Adaptado de XIAO *et al.* (2018).

Sousa (2019) desenvolveu um sensor eletroquímico para a determinação voltamétrica do anti-inflamatório diclofenaco (DCF) em soluções aquosas utilizando um eletrodo de carbono vítreo alterado com NTCs e ftalocianina de níquel (CV/NTC-NiPc). Realizou-se uma investigação da dependência da corrente de pico com a quantidade de DFC, o qual obteve um resultado linear no intervalo de $7,9 \times 10^{-6}$ a $1,6 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹, e limites de detecção de 2,4 μ mol L⁻¹. Também, foram efetuados testes de recuperação que apresentaram respostas de 99% a 102%, quando acrescentado uma concentração em uma amostra no DCF modelo.

Ele *et al.* (2021) demonstraram um sensor flexível para detectar etanol. O sensor foi feito em uma estrutura de bicamada com uma camada composta de NTCs anisotrópica sendo depositada em substrato anisotrópico. A camada compósita foi preparada por revestimento giratório, como demonstra a Figura 10, de poli [1-fenil-2- (p-trimetilsilil) fenilacetileno] em NTCs alinhados, induzindo a orientação de cadeias poliméricas conjugadas pelos NTCs alinhados. Neste caso, o sensor exibiu deformações anisotrópicas de flexão e não flexão com a direção controlada ao longo da direção perpendicular em relação à direção do comprimento dos NTCs. Com modificações adicionais nas superfícies dos NTCs, a fibra do NTC poderia responder a vários solventes e vapores, incluindo água. Resposta rápida e grande curso de atuação (2.050 rotações por metro) com alta taxa de deformação (por exemplo, 340% por segundo) e alta reversibilidade foram alcançados.

Figura 10 – (A) Estrutura molecular do poli [1-fenil-2- (p-trimetilsilil) fenilacetileno] (PTP) que compõe com filme de nanotubo de carbono alinhado (NTC). (B) Esquema mostrando o mecanismo de funcionamento do sensor sendo enrolado e recuperado após evaporação e absorção de etanol.



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

2.1.5 Bucky paper

Em razão das qualidades superiores dos NTCs para muitas aplicações, originou-se grande procura e pesquisas nos últimos anos no desenvolvimento de membranas de filtração que incorporam NTCs. Contudo, a aplicação prática dos NTCs expressam desafios no ramo da nanotecnologia em virtude da sua reduzida escala de tamanho. Uma concepção atual para resolver este impasse, visando à caracterização de suas particularidades, abrange o desenvolvimento de uma folha macroscópica porosa constituída por uma rede de NTCs, denominada *Bucky paper* (ALSHAHIRANI *et al.*, 2021).

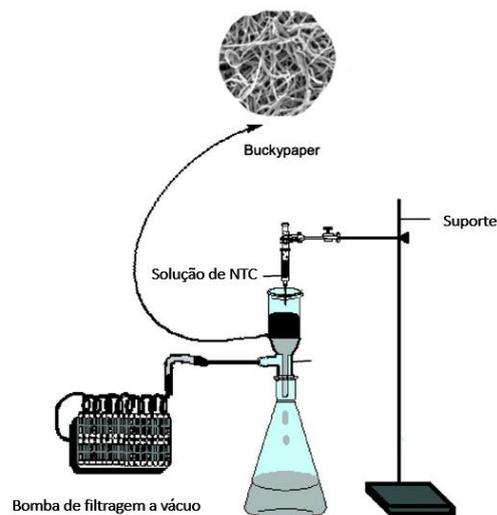
Os BPs são filmes formados por um arranjo macroscópico de emaranhados de NTCs ou nanocompósitos dispersos aleatoriamente, estruturados como um filme planar sobre uma membrana de filtração (por exemplo, papel). Essa membrana também pode ser retirada após a produção do filme, resultando em um filme autossustentado, ademais podem ser flexíveis, leves, porosos e de fácil manuseio. Os NTCs emaranhados são mantidos unidos por interações

de *Van der Waals* nas junções tubo-tubo podendo apresentar alta resistência mecânica e também excelente condutividade elétrica (FAM *et al.*, 2022).

O BP pode ser produzido por duas abordagens: seca e úmida, sendo a técnica seca a produção de filmes finos com NTCs orientados sobre o substrato por meio dos métodos de CVD ou *domino pushing*, já a úmida consiste na principal técnica de produção de BP com NTCs dispostos aleatoriamente, sendo representada pelos métodos de *drop casting* e filtração a vácuo (KHAN, 2017).

Para a produção de um BP por meio do método de filtração a vácuo, uma solução de NTCs é filtrada através de uma membrana de filtração sob ação da pressão a vácuo como mostra a Figura 11. Para isso, é importante que a solução dos NTCs seja antecipadamente bem dispersa por meio de um sonicador (de ponta ou de banho) para evitar a aglomeração de NTCs devido às interações de *Van der Waals* (MAYILVAHANAN, 2014). Além disso, é necessário que não haja desproporções para que seja possível obter um filme regular. Vale ressaltar que, os filtros utilizados devem conter porosidade menor que os NTCs e precisam ser produzidos de instrumentos que não danifiquem a estrutura dos NTCs. Comparado aos outros métodos, o método de filtração a vácuo permite regular a homogeneidade do filme por intermédio de modificações no próprio procedimento, permitindo monitorar diretamente a espessura do filme pelo tempo de filtração e pela quantidade de NTCs na solução (DALINA *et al.*, 2015).

Figura 11 – Ilustração do método de filtração a vácuo de NTCs.



Fonte: Adaptado de KHAN *et al.* (2015).

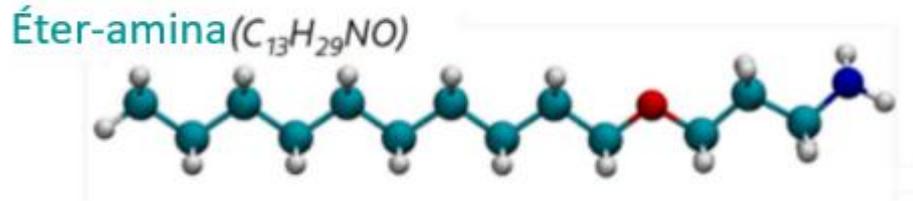
Ferreira *et al.* (2022) produziram filme BP, pelo método de filtração a vácuo, utilizando NTCs funcionalizados, os quais foram dispersos em álcool isopropílico utilizando uma lavadora ultrassônica por 60 minutos em temperatura ambiente e, posteriormente, foram filtrados através de um papel filtro qualitativo (tamanho de poro: 14 μm). Como resultado eles obtiveram um BP baseado em NTCs/Celulose aplicável como um sensor para análise de adulteração de vinho do Porto.

2.2 Éter-amina

No processo de flotação catiônica reversa do minério de ferro é necessário ocorrer a separação entre sílica e óxido de ferro, o qual é o material de maior relevância econômica. A escolha do processo de flotação consiste nas variadas propriedades superficiais dos minerais que podem exibir diferentes graus de hidrofobicidade. As partículas que concedem sua adesão na superfície das bolhas de ar, por serem menos ávidas por água, são caracterizadas como hidrofóbicas. De maneira semelhante, aquelas partículas que possuem afinidade por água (denominadas hidrofílicas) continuam na solução aquosa e são precipitadas. No início do processo de flotação catiônica reversa eram utilizadas aminas graxas e, posteriormente, foram trocadas pelas éter-aminas. As éter-aminas são coletores catiônicos que possibilitam flotar o quartzo e isolá-lo do óxido de ferro (CORREIA *et al.*, 2019).

Os coletores dispõem de uma estrutura molecular formada por uma parte de natureza covalente e outra de natureza iônica, ou seja, detém de natureza anfipática. A parte de natureza iônica (que apresenta um período dipolo permanente) de uma éter-amina é o grupo amino, provindo de uma amônia. A parte covalente é permanentemente uma cadeia orgânica, de comprimento diversificado, podendo ser linear ou ramificada. A fórmula estrutural da amina primária tem a parte de natureza iônica (polar) que está associada ao nitrogênio e possui especificidades hidrofílicas, e a outra parte covalente (apolar) que é a cadeia carbônica, associada ao grupo R, adquirindo especificidades hidrofóbicas por não exibir período dipolo permanente, normalmente formada por hidrocarbonetos que alteram de 10 a 12 átomos de C como demonstra a Figura 12 (NAKHAEI *et al.*, 2017).

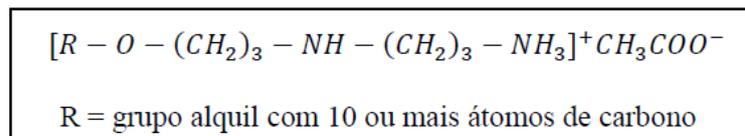
Figura 12 – Estrutura química da éter-amina onde C está representado pela cor ciano, H por branco, N azul e O vermelho.



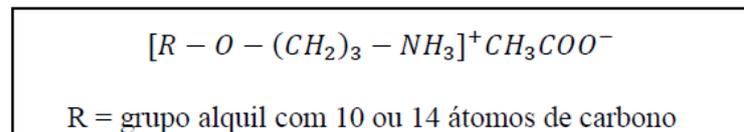
Fonte: Adaptado de Marques *et al.* (2025).

As aminas primárias (RNH_2) são fortemente insolúveis. A transição da amina primária em éter-amina primária $R-O-(CH_2)_3-NH_2$ confere maior solubilidade ao reagente. A existência da ligação covalente C-O eleva a solubilidade do reagente, possibilitando a sua chegada às interfaces sólido-líquido e líquido-gás. Também, por meio da neutralização moderada da éter-amina, frequentemente feita com ácido acético, acontece o beneficiamento da sua solubilização. Então, as éter-aminas acabam sendo as mais aplicadas na flotação de minério de ferro em razão da participação do grupo hidrofílico adicional que proporciona mais solubilidade do reagente (ROCHA *et al.*, 2021).

Figura 13 – Conformações estruturais da (a) Éter-diamina e (b) Éter-monoamina, geralmente usadas na flotação de minério de ferro.



(a)



(b)

Fonte: Adaptado de ARAUJO (2007).

Em líquido, os coletores possuem a sua parte polar ionizada. Na fração de pH 9,5 a

10,5 as éter-aminas estão em equilíbrio na sua natureza iônica e molecular, o que melhora a adsorção pelo quartzo e nas formas moleculares melhora a adsorção pelo ar. Para ser classificado como coletor, a solução tem que se relacionar com a superfície do mineral, que é o caso das éter-aminas. Elas também são usadas como espumantes (pois estas exibem estrutura igual à dos coletores - natureza anfipática) já que eles precisam se relacionar com a superfície gás-líquido com o intuito de: amenizar a tensão superficial; possibilitar um tempo mais elevado de existência da bolha e equilibrar a espuma no sistema de flotação (FAN *et al.*, 2020). De acordo com Silva (2009), aproximadamente 45% da éter-amina calculada situa-se na porção líquida do flotado, o que abre portas para estudos voltados a reutilização deste reagente.

Segundo Tang e Wen (2019), as águas utilizadas no processo de flotação catiônica reversa, especialmente no beneficiamento de minério de ferro, possuem uma composição química complexa. Essa água é frequentemente reciclada dentro das usinas, visando reduzir o consumo de água potável e minimizar os impactos ambientais. No entanto, esse reuso contínuo altera significativamente suas características físico-químicas, o que pode interferir no desempenho da flotação. Essas águas contêm uma mistura de íons dissolvidos, resíduos de reagentes (como aminas e espumantes), partículas finas em suspensão e subprodutos da lixiviação de minerais. Entre os íons mais comuns estão cálcio (Ca^{2+}), magnésio (Mg^{2+}), ferro (Fe^{3+}), alumínio (Al^{3+}), sódio (Na^+), potássio (K^+), além de ânions como cloreto (Cl^-), sulfato (SO_4^{2-}), bicarbonato (HCO_3^-) e carbonato (CO_3^{2-}). Além dos sais, a presença de reagentes residuais — em especial as aminas — pode alterar o comportamento das partículas durante a flotação. A amina residual, se não for adequadamente controlada, pode atuar como um coletor secundário, promovendo a flotação indesejada de minerais que deveriam ser rejeitados. Isso compromete a seletividade do processo e pode aumentar os teores de contaminantes, como a sílica, no concentrado final.

A utilização industrial de éter-amina, em especial na mineração (como coletor em flotação) ou no tratamento de efluentes, pode resultar em perdas significativas do reagente em rejeitos líquidos e dispersão no meio ambiente. Estima-se que compostos amínicos similares, como a monoetanolamina (MEA), apresentem taxas de emissão de até 1,5 kg de solvente por tonelada de CO_2 capturado em plantas com sistemas de recuperação ineficientes (GOUDET *et al.*, 2011). Esses compostos, embora biodegradáveis, dão origem a degradação térmica e oxidativa, liberando derivados tóxicos como nitrosaminas e nitraminas, conhecidos por sua

carcinogenicidade mesmo em concentrações reduzidas da ordem de ng/m^3 (KOSUGI *et al.*, 2017).

Impactos ecológicos também são relevantes: em avaliações de emissões de aminas, observa-se aumento de dez vezes na toxicidade a ecossistemas de água doce, comparado a condições sem exposição. Em um caso emblemático no Brasil, análises pós-ruptura de barragem indicaram presença de éter-aminas em sedimentos de rios em concentrações entre 0 e 57,8 mg/kg, correlacionadas com elevada mortalidade vegetal e de micro-organismos (HANSCH *et al.*, 1995).

Em relação à saúde ocupacional, a exposição ao vapor de etilamina (similar à éter-amina) deve ser limitada a 10 ppm ($\sim 18 \text{ mg/m}^3$) em média ponderada diária (TWA), com nível de exposição de curto prazo (STEL) próximo a 18 ppm (UNITED *et al.*, 2005). Exposições acima de 600 ppm são consideradas imediatamente perigosas à vida ou à saúde (IDLH) (JARDIM *et al.*, 1999). Portanto, perdas não monitoradas de éter-amina acarretam consequências ambientais e sanitárias relevantes: contaminação de corpos d'água, potencial formação de compostos cancerígenos e riscos ocupacionais.

CAPÍTULO 3

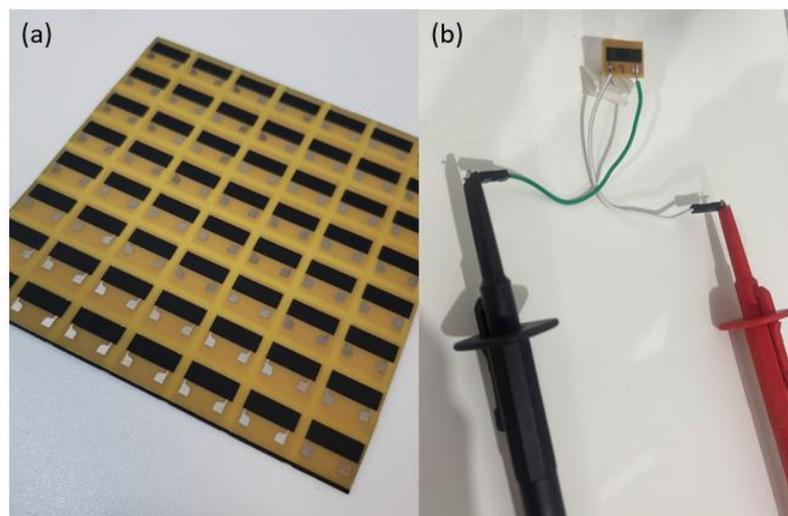
MATERIAIS E MÉTODOS

Este capítulo aborda na seção 3.1 os procedimentos na confecção do elemento sensor. A seção 3.2 apresenta as técnicas aplicadas na caracterização morfológica dos BPs e na seção 3.3 são apresentadas as formas de preparação dos diferentes soluções bem como a preparação das amostras de éter-amina com variação de pH e na produção das amostras com sais. A seção 3.4 demonstra o teste quimiorresistivo do BP para cada solução. Na seção 3.5 são exibidos os parâmetros da caracterização vibracional e a seção 3.6 apresenta os parâmetros de análise multivariada.

3.1 Confecção do elemento sensor

Para a confecção do elemento sensor foram adquiridas 50 unidades de BPs da Nanoview nanotecnologia® produzidos com NTCPMs funcionalizados, com dimensões de 1,0 cm × 0,5 cm, conectados a dois eletrodos de prata (como demonstrado na Figura 14 (a), com resistência elétrica de aproximadamente 2 k Ω . Para facilitar as medições elétricas com o Picoamperímetro, foi necessário raspar os eletrodos e soldá-los aos cabos jumpers, observado na Figura 14 (b).

Figura 14 – imagem dos BPs (a) *Buckypapers* como adquiridos e (b) confecção do elementos sensor.



Fonte: Autoria própria.

3.2 Caracterização morfológica

A caracterização morfológica do BP foi realizada por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) no Laboratório de Microscopia Eletrônica do Museu Paraense Emílio Goeldi Campus de Pesquisa (MPEG-LME) na Universidade Federal do Pará, utilizando um Microscópio Tescan® modelo MIRA3 com canhão de elétrons de emissão de campo (FEG – do inglês *Field Emission Gun*). As micrografias foram obtidas com o MEV operando no modo de detecção de elétrons secundários (SE - do inglês *Second Electrons*), empregando voltagem de 15 kV e distâncias de trabalho de 23,50 mm e 15,00 mm para nas seções transversal e superior, respectivamente. Para análise da região de interface entre os NTCs e o substrato, foi realizada a investigação da seção transversal do BP utilizando a técnica de preparo de "fratura criogênica" onde a amostra foi imersa em Nitrogênio líquido por 10 s e, posteriormente, seccionadas ao meio manualmente com o auxílio de pinças.

3.3 Preparação das soluções

A preparação das soluções foi realizada no Laboratório de Nanoestruturação 3D na Universidade Federal do Pará, a Tabela 1 apresenta as soluções, seus componentes e o pH de cada uma, para isso foram utilizados: água deionizada (AD), com pH 5,90; éter-amina (EA) com densidade de 0,75 g/mL e pH de 8,91 (fornecida pelo Instituto Tecnológico Vale, nome comercial Flotigam 7100, denominada etermonoamina, neutralizada com ácido acético); Hidróxido de sódio (NaOH) em pérolas PA ACS (adquirido da Exôdo Científica); $AlCl_3$, $FeO_4 \cdot 7H_2O$, $CaCl_2 \cdot 2H_2O$ e $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ (fornecidos pelo Instituto Tecnológico Vale).

Tabela 1 – Descrição das soluções preparadas.

Rotulação das soluções	Componentes	pH
AD (pH 5,90)	AD	5,90
AD (pH 9,80)	NaOH + AD	9,80
AD (pH 10,74)	NaOH + AD	10,74
EA como recebida (pH 8,91)	EA	8,91
30 ppm EA (pH 6,78)	EA + AD	6,78
30 ppm EA (pH 9,76)	EA + AD + NaOH	9,76
30 ppm EA (pH 10,70)	EA + AD + NaOH	10,70
30 ppm EA pH (11,60)	EA + AD + NaOH	11,60
Sais (pH 4,73)	Sais + AD	4,73
Sais (pH 9,77)	Sais + AD + NaOH	9,77
30 ppm EA + Sais (pH 9,63)	EA + Sais + AD + NaOH	9,63

Fonte: Autoria própria.

A concentração de 30 ppm EA foi obtida adicionando 4 μL de éter-amina (com auxílio de uma micropipeta monocanal HTL AS graduada em microlitros, volume variável: 0,1-10 μL) para cada 100 mL de água. Para mimetizar as águas residuais do processo de flotação, os sais de AlCl_3 , $\text{FeO}_4 \cdot 5 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ e $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ foram adicionados em concentrações de 0,5 ppm, 2,5 ppm, 5 ppm e 0,5 ppm, respectivamente. Os pHs das soluções na faixa de 9,6-11,6 foram corrigidos com a adição de NaOH e, assim como os das outras soluções, foram medidos com um medidor de pH, modelo YY-1030, na temperatura de 28 °C.

As misturas foram realizadas no Labnano 3D por meio de agitação magnética sem aquecimento, utilizando um agitador magnético da marca Quimis, como mostra a Figura 15.

Figura 15 – Demonstração da preparação das soluções.



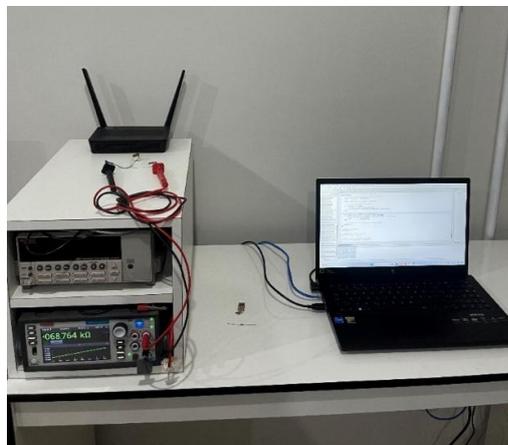
Fonte: Autoria própria.

3.4 Teste quimiorresistivo

O teste quimiorresistivo do elemento sensor sucedeu-se com o monitoramento da resistência elétrica em função do tempo ($R \times t$), via medição de duas pontas, utilizando um picoamperímetro da marca KEITHLEY conectado ao notebook via USB, como mostrado na Figura 16.

Para avaliar a reprodutibilidade e distinguibilidade de resposta do BP foram realizados 3 ciclos de medição para cada BP com sua respectiva solução. Deste modo, a cada ciclo foram gotejados $0,1 \mu\text{L}$ da solução por meio de uma micropipeta monocanal HTL AS graduada em microlitros (volume variável: $0,1-10 \mu\text{L}$), em temperatura ambiente.

Figura 16 – Demonstração da caracterização quimiorresistiva do elemento sensor.



Fonte: Autoria própria.

A resposta do elemento sensor ao estímulo químico foi calculada pela Eq. (3) baseada na mudança de resistência elétrica relativa normalizada. Onde R_f é a resistência elétrica final do elemento sensor após a aplicação da solução e R_0 é a resistência inicial sem solução, ambas medidas em temperatura ambiente.

$$\text{Resposta (\%)} = \left(\frac{R_f - R_0}{R_0} \right) \times 100 \quad (3)$$

3.5 Caracterização vibracional dos *buckypapers* com soluções

A caracterização vibracional do BP como recebido (ou seja, sem solução), bem como dos BPs com as soluções: 30 ppm EA (pH 6,78), Sais (pH 4,73), AD (pH 9,80), 30 ppm EA (pH 9,76), Sais (pH 9,77), 30 ppm EA + Sais (pH 9,63), 30 ppm EA + Sais (pH 9,63), 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.

As medidas foram realizadas em temperatura ambiente (26 °C) empregando linha de laser de comprimento de onda de 633 nm, lente objetiva de 20×, 2 acumulações com tempo de aquisição de 30s e filtro de potência calibrado em 100%. As análises das amostras de BP com soluções foram performadas nas mesmas amostras de elemento sensor (BP) aplicadas na caracterização quimiorresistiva, conforme descrito na Tabela 2.

Tabela 2 – Rotulação das amostras analisadas via Espectroscopia Raman.

Rotulação da amostra	Espectro Vibracional da solução
BP sem solução	NTCs
BP + 30 ppm EA (pH 6,78)	NTCs/EA + AD
BP + Sais (pH 4,73)	NTCs/Sais + AD
BP + AD (pH 9,80)	NTCs/AD + NaOH
BP + 30 ppm EA (pH 9,76)	NTCs/EA + AD + NaOH
BP + Sais (pH 9,77)	NTCs/Sais + AD + NaOH
BP + 30 ppm EA + Sais (pH 9,63)	NTCs/EA + Sais + AD + NaOH
30 ppm EA + Sais (pH 9,63)	NTCs/AD + EA + NaOH + Sais

Fonte: Autoria própria.

3.6 Análise Estatística Multivariada

Para a aplicação da análise estatística multivariada, utilizou-se a técnica de Análise de Componentes Principais (PCA), com o auxílio do software livre PAST® versão 4.09 (HAMMER; HARPER; RYAN, 2001). As variáveis consideradas para essa etapa foram os valores médios de resposta, tempo de resposta e tempo de recuperação dos sensores frente as soluções testadas. Esses dados foram organizados em uma matriz do tipo $n \times p$, onde n representa o número total de amostras e p corresponde às variáveis mensuradas, conforme abordagem metodológica descrita por Jolliffe e Cadima (2016).

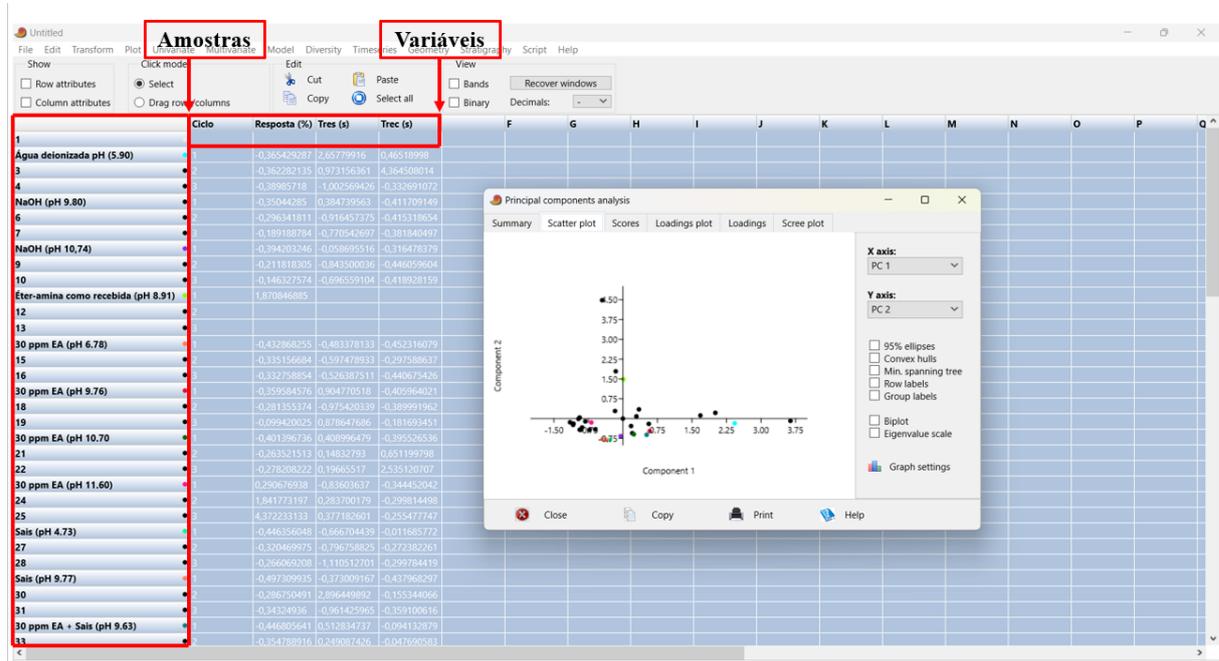
Considerando que as variáveis analisadas apresentam unidades físicas distintas, realizou-se um pré-processamento dos dados por meio da padronização estatística, com o intuito de uniformizar a escala de todas as variáveis e evitar a dominância de atributos com maior magnitude na geração das componentes principais. Essa transformação foi feita utilizando a equação:

$$Z = \frac{X - X'}{s} \quad (4)$$

Em que Z representa o valor padronizado, X é o valor observado, X' é a média amostral da variável, e s o respectivo desvio padrão (HAIR *et al.*, 2009).

A análise das componentes principais foi realizada com base na matriz de covariância, conforme configurado no software antes da execução do processamento. A estrutura da matriz de dados, necessária para a PCA, foi montada com as amostras nas linhas e as variáveis nas colunas, como ilustrado na Figura 17.

Figura 17 - Visualização da interface do software gratuito PAST® v. 4.09, utilizado para a análise estatística multivariada por PCA.



Fonte: Autoria própria.

CAPÍTULO 4

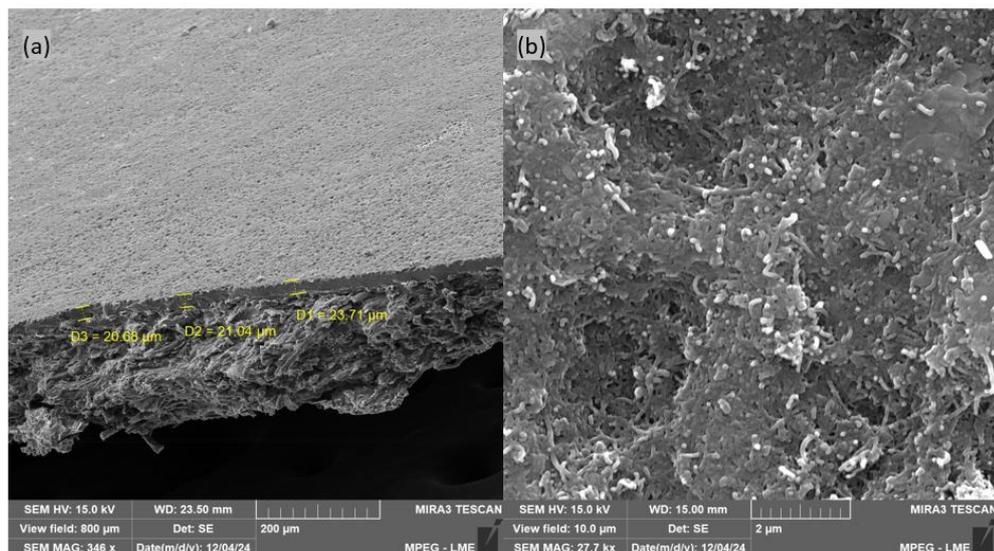
RESULTADOS E DISCUSSÃO

Este capítulo aborda os resultados referentes à caracterização morfológica do BP na seção 4.1. Na seção 4.2 são explanadas as respostas elétricas do BP para variação no pH da éter-amina e na seção 4.3 são tratadas as respostas elétricas do BP para éter-amina e sais. A seção 4.4 demonstra a discussão a respeito dos efeitos vibracionais da interação do BP com as soluções. E por fim, na seção 4.5 são tratados os resultados da análise estatística multivariada.

4.1 Morfologia do *Buckypaper*

A caracterização morfológica do BP por Microscopia Eletrônica de Varredura mostrou o filme composto por uma camada de NTCs (espessura em torno de $21,81 \pm 1,66 \mu\text{m}$) dispersos sobre a superfície do substrato de fenolite, conforme mostrado na micrografia da Figura 18 (a). A Figura 18 (b) mostra que essa camada é composta por NTCs aglomerados apresentando a vantagem de aumento da área ativa do elemento sensor. Resultados similares foram demonstrados por Ferreira *et al.* (2022), na produção de um filme *Buckypaper* baseado em NTCPMs funcionalizados, apresentando-os de forma aglomerada na superfície de celulose no desenvolvimento de um sensor nanoestruturado para detecção de adulteração em bebidas etílicas.

Figura 18 – Micrografia MEV do BP em vista (a) transversal (campo de visão de $800 \mu\text{m}$ e ampliação de $346\times$) e (b) superior (campo de visão de $10.0 \mu\text{m}$ e ampliação de $27.700\times$).

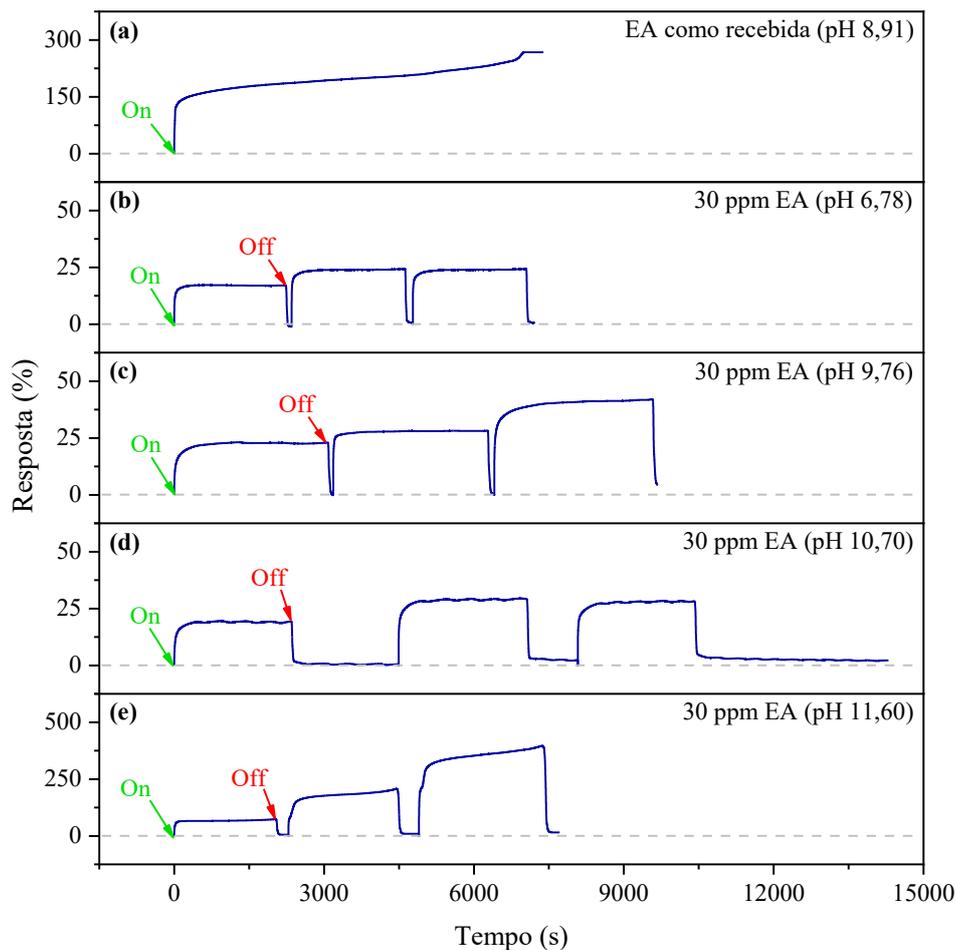


Fonte: Autoria própria.

4.2 Respostas elétricas do BP à variação no pH de éter-amina

A Figura 19 mostra as curvas de resposta percentual do sensor exposto a EA como recebida (ou seja, 100% vol.), bem como, compara os resultados para 30 ppm EA em diferentes condições de pH, destacando a influência da alcalinidade (proveniente da adição de NaOH) no desempenho sensorial. Cada subgráfico (a–e) representa três ciclos de exposição do BP à solução, com indicação dos momentos de ativação (“On”, quando o analito é gotejado) e recuperação do sensor (“Off”, quando a resistência elétrica do BP tende a retornar à linha de base), permitindo observar o comportamento dinâmico da resposta e sua reprodutibilidade. Os resultados médios e de cada ciclo estão detalhados na Tabela A.1 do Apêndice A.

Figura 19 – Resposta (%) em função do tempo comparativa para 0,1 μ L de soluções contendo éter-amina com diferentes pHs.



Fonte: Autoria própria.

No subgráfico (a), correspondente à exposição do sensor a EA como recebido (pH 8,91), observa-se uma elevação contínua e acentuada da resposta. O sinal sobe gradualmente até atingir uma resposta de 170,73%, o que indica uma forte interação com o analito, mas sem reversibilidade evidente. A ausência de retorno à linha de base sugere um processo de adsorção quase irreversível ou saturação dos sítios ativos do sensor, além de possível interferência do alto teor de éter-amina não diluída.

Quando a éter-amina foi avaliada em concentração conhecida (30 ppm), os dados evidenciaram uma clara dependência da resposta do sensor em relação ao pH. No subgráfico (b), com EA a 30 ppm e pH 6,78 (meio neutro), a resposta do sensor é claramente cíclica, com pulsos reproduzíveis de baixa amplitude (~25%), atingindo resposta média de aproximadamente 21%, com tempos de resposta e recuperação de $77,41 \pm 6,18$ s e $55,47 \pm 55,47$ s, respectivamente. A forma protonada da amina em pH ácido limita sua interação com a superfície do sensor, o que justifica a baixa sensibilidade observada. A resposta e a recuperação são rápidas, evidenciando boa reversibilidade, porém, limitada capacidade de detecção em tais condições.

O subgráfico (c), com EA a 30 ppm em pH 9,76 (meio alcalino com NaOH), apresenta aumento na intensidade dos pulsos, atingindo respostas em torno de $29,43 \pm 8,91\%$. O tempo de resposta foi em torno de $163,70 \pm 115,55$ s, e a recuperação parcial entre os ciclos (no tempo de $79,06 \pm 41,60$ s) indica maior retenção do analito na superfície do sensor, o que é esperado em ambientes mais alcalinos, onde as moléculas de éter-amina estão menos protonadas e interagem mais fortemente com o material sensível.

Em (d), com pH 10,70, há uma leve queda na resposta máxima (que assume o valor de $24,92 \pm 5,05\%$) e no tempo de resposta para $161,77 \pm 14,86$ s. Porém, nota-se maior estabilidade dos sinais entre os ciclos e aumento no tempo de recuperação para $496,68 \pm 493,74$ s.

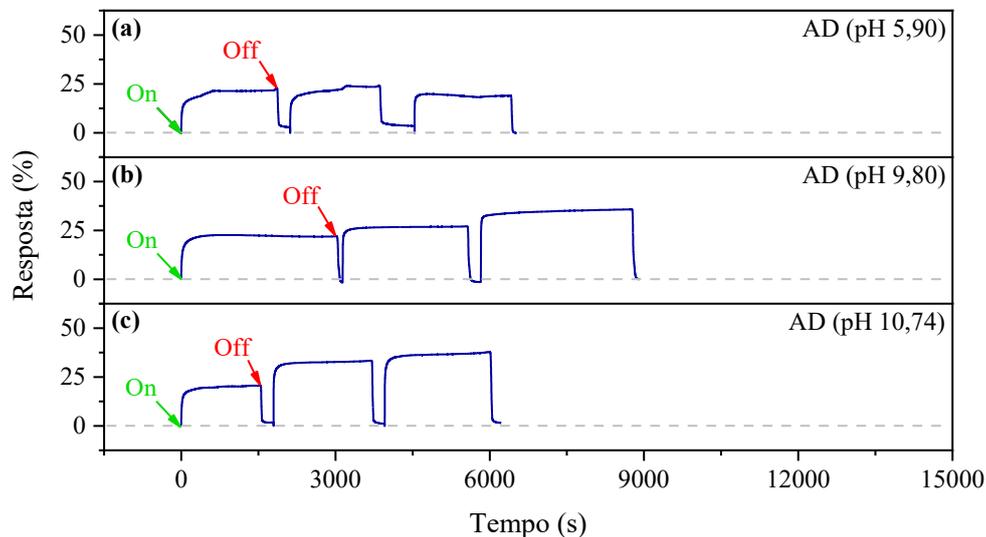
No último subgráfico (e), referente ao pH 11,60, a resposta do sensor se destaca, atingindo valores de $190,57 \pm 137,48\%$, com tempo de resposta de $128,57 \pm 72,36$ s e tempo de recuperação de $87,70 \pm 14,79$ s. Esse resultado indica uma alta sensibilidade nesta faixa de pH, associada tanto à elevada basicidade quanto à presença de NaOH, que favorece a forma não protonada da éter-amina. A resposta mostra pulsos altos e definidos, porém, com menor tempo de recuperação. Esses resultados indicam que o sensor é mais sensível em meios alcalinos, o

que pode estar relacionado ao maior grau de ionização da éter-amina em pH elevado, favorecendo sua interação com os sítios ativos dos nanotubos de carbono.

Essas observações estão em consonância com estudos anteriores que demonstram a influência do pH na sensibilidade de sensores baseados em nanotubos de carbono. Por exemplo, em um estudo sobre sensores de campo de efeito de nanotubos de carbono para diagnóstico de vaginose bacteriana, observou-se uma boa linearidade na resposta do sensor às mudanças de pH, com um coeficiente de correlação linear de 0,99. Além disso, o desempenho de detecção de pH permaneceu estável após mais de um mês de armazenamento do sensor (LIU *et al.*, 2022).

A Figura 20 apresenta a resposta percentual do sensor quando exposto à água deionizada (AD) sob diferentes condições de pH: 5,90; 9,80 e 10,74. Esta análise tem como objetivo avaliar o comportamento do sensor na ausência do analito alvo (éter-amina), identificando possíveis interferências causadas apenas pela exposição ao NaOH, o qual foi adicionado à água nas soluções com pH 9,80 e 10,74.

Figura 20 – Resposta (%) em função do tempo comparativa para 0,1 μ L de soluções de água deionizada com diferentes pHs.



Fonte: Autoria própria.

No subgráfico (a), referente ao pH 5,90, observa-se uma resposta moderada do sensor, com pulsos bem definidos, atingindo resposta de $21,04 \pm 1,01\%$, com tempos de resposta e

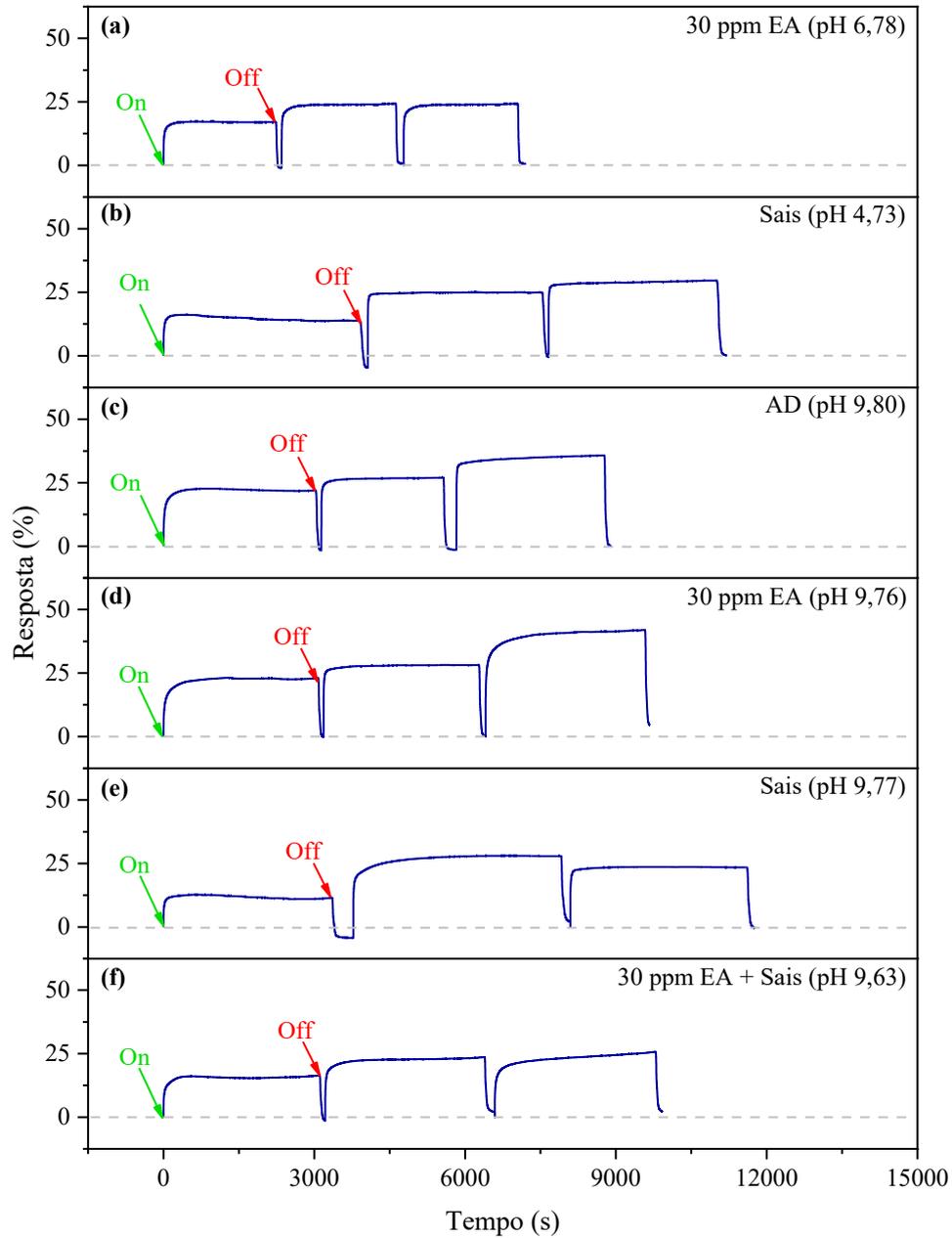
recuperação de $228,74 \pm 196,38$ s e $685,76 \pm 835,61$ s, respectivamente. Já no subgráfico (b), em pH 9,80 (com NaOH), verifica-se um aumento na resposta sensorial, com resposta em torno de $27,30 \pm 5,48\%$. Esse aumento pode ser atribuído à maior condutividade da solução em meio alcalino, promovida pelos íons OH^- do NaOH, os quais podem interagir com a superfície do sensor. Além disso, os tempos de resposta e recuperação reduzem para $88,30 \pm 76,41$ s e $53,44 \pm 6,11$ s, respectivamente.

No subgráfico (c), em pH 10,74, também com NaOH, a resposta do sensor mantém o padrão, com pulsos bem definidos e a resposta aumenta para $29,14 \pm 8,57\%$ e tempos de resposta e recuperação de $77,71 \pm 44,72$ s e $56,48 \pm 22,72$ s, respectivamente. Deste modo, os resultados indicam que o sensor apresenta uma leve sensibilidade à água deionizada em pH neutro, e uma resposta aumentada em meios alcalinos com NaOH, mesmo na ausência do analito de interesse.

4.3 Respostas elétricas do BP à éter-amina e sais

No subgráfico (a) da Figura 21, para 30 ppm EA (pH 6,78), observa-se uma resposta de baixa intensidade quando comparada aos outros subgráficos, o que está de acordo com a expectativa de que, em meio neutro, há menor disponibilidade de espécies aminas não protonadas, reduzindo a interação com o sensor. Já no subgráfico (b) Sais (pH 4,73), com presença de sais como AlCl_3 , $\text{FeO}_4^{5-} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ e $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, a resposta é ainda mais atenuada ($22,92 \pm 6,17\%$), o que pode estar relacionado ao pH mais ácido, onde as aminas encontram-se predominantemente protonadas, além de possíveis efeitos de supressão da adsorção devido à competição iônica dos sais. Notavelmente, os subgráficos (e) e (f), cujas amostras também contêm sais, apresentam respostas menos intensas ($20,82 \pm 7,27\%$ e $20,14 \pm 3,51\%$, respectivamente) que o subgráfico (d), mesmo em pH semelhante, cuja resposta foi $29,43 \pm 8,91\%$.

Figura 21 – Resposta (%) em função do tempo comparativa para 0,1 μ L de soluções contendo EA, AD e sais com diferentes pHs.



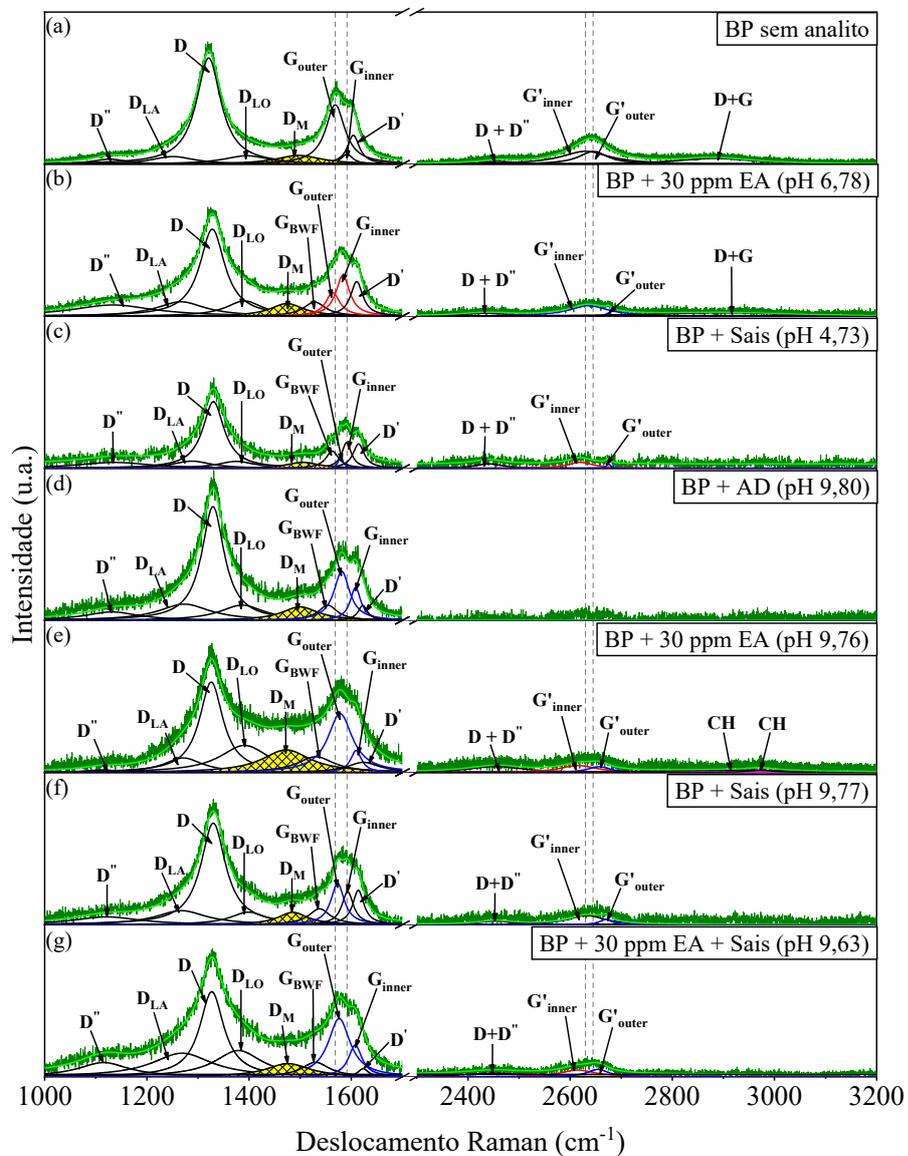
Fonte: Autoria própria.

Para comparação, na Figura 22 é possível observar o ciclo 1 das soluções com pHs próximos, variando somente os componentes. De modo geral, observa-se que a presença dos sais leva a uma redução na intensidade da resposta elétrica em comparação com as soluções de

4.4 Efeitos vibracionais das interações entre NTCs e solução

Os espectros Raman ajustados com deconvoluções lorentzianas, conforme relatado nos trabalhos de Rebelo *et al.* (2016) e Reis *et al.* (2018), para as amostras BP (como produzido) e BPs após o gotejamento das soluções são comparados na Figura 23 (a-g). Em todos os espectros, nota-se a assinatura vibracional característica de NTCs, designada pela presença das bandas D e G associadas aos defeitos e à grafitação, respectivamente (BOTTI *et al.*, 2018).

Figura 23 – Espectroscopia Raman mostrando as bandas e sub-bandas obtidas por deconvoluções Lorentzianas das principais soluções.



Fonte: Autoria própria.

Em torno da banda D são mostradas sub-bandas ou “bandas satélites” que ocorrem devido às mudanças estruturais geradas na superfície dos NTCPMs em decorrência de funcionalização química e processos de solubilização, rotuladas como: D” (associada à dupla ressonância de fônons acústicos longitudinais com defeitos), D_{LA} e D_{LO} (referentes às componentes de fônons acústicos e ópticos longitudinais, respectivamente) e D_M (cujo subscrito “M” é referente à Middle – “Meio”, pois localiza-se entre as bandas D e G, em torno de 1460 - 1510 cm^{-1} e, corresponde à assinatura vibracional do carbono amorfo) (REIS *et al.*, 2018; BRITO *et al.*, 2021).

Nii *et al.* (2008) demonstraram que a frequência da banda G para NTCPMs é dependente do diâmetro dos tubos, aumentando com a diminuição do diâmetro e reduzindo com o seu aumento. Desta forma, a sub-banda G_{inner} é localizada à direita, pois como está associada às vibrações dos tubos mais internos (diâmetro menor), a sua frequência aumenta em comparação às da sub-banda G_{outer} , relacionada às vibrações dos tubos mais externos (diâmetro maior), o que resulta em redução de sua frequência, por isso sua localização à esquerda. A presença da sub-banda D’ (como um ombro na banda G) é associada à desordem no nanomaterial. A identificação de deslocamentos nas sub-bandas G_{inner} e G_{outer} pode ser um indicativo da ocorrência de processos sofridos pelo material como compressões, estiramentos, deformações plásticas, etc. que, geram alterações nas distâncias interatômicas C-C (devido à sensibilidade da banda G a essas modificações) ou relacionadas à transferência eletrônica (*doping*) (REIS *et al.*, 2018; ARAÚJO *et al.*, 2017).

Os espectros mostram ainda, na região de 2615-2676 cm^{-1} , a banda G’ (derivada de um mecanismo duplo de ressonância elétron-fônon) composta pelas sub-bandas G'_{inner} e G'_{outer} , também relacionadas às distribuições de diâmetros mais internos e mais externos dos NTCPMs, respectivamente. Todavia, neste caso, a G'_{inner} sendo localizada à esquerda e a G'_{outer} à direita. A análise da posição dessas sub-bandas também viabiliza a avaliação de interações eletrônicas ou stress sofrido pelo material (neste último caso, a banda recebe a denominação “2D”). Ademais, são observadas ainda a banda D+D” derivada da combinação/*overtone*s dos fônons das bandas D e D” e a banda D+G originada pela combinação dos modos vibracionais das bandas D e G mediante processos de dupla ressonância em alta frequência (BOTTEI *et al.*, 2028; REIS *et al.*, 2018; BEYSSAC e LAZZERI, 2012).

Na amostra BP sem analito, a banda G exibe perfil simétrico com predominância de

G_{outer} (em 1569 cm^{-1}) e G_{inner} em 1592 cm^{-1} . Na amostra BP + 30 ppm EA (pH 6,78), nota-se a presença de G_{BWF} em 1528 cm^{-1} (relacionada ao acoplamento elétron-fônon – do inglês *Breit-Wigner-Fano* – e indica a presença de dopagem eletrônica ou distorções induzidas por interação com espécies químicas) (Araújo *et al.*, 2017; Marques *et al.*, 2020) e o deslocamento de G_{inner} para 1584 cm^{-1} . Esse comportamento é ainda mais evidente em BP + 30 ppm EA (pH 9,76), onde G_{inner} desloca para 1609 cm^{-1} , indicando possível dopagem do tipo-*p*, promovida pela forma livre da amina em meio básico. Já na amostra com água deionizada (AD) em pH 9,80, subbandas G_{outer} e G_{inner} situam-se em torno de 1581 cm^{-1} e 1608 cm^{-1} , respectivamente, demonstrando que o aumento do pH induz dopagem tipo-*p* nas paredes mais internas e externas dos NTCs.

A presença de sais metálicos (AlCl_3 , $\text{FeO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), nas amostras BP + sais (pH 4,73) e BP + sais (pH 9,77), também influencia o perfil da banda G. Nessas amostras, G_{BWF} aparece em 1563 cm^{-1} e 1538 cm^{-1} , respectivamente), sugerindo que os íons metálicos interagem com a superfície dos NTCPMs, alterando a densidade eletrônica e promovendo distorções locais. Em BP + 30 ppm EA + sais (pH 9,63), observa-se G_{outer} e G_{inner} deslocadas para 1576 cm^{-1} e 1608 cm^{-1} , respectivamente, o que demonstra sinergia entre a éter-amina e os íons metálicos na modulação da estrutura eletrônica dos nanotubos, evidenciando em ambos, dopagem do tipo-*p*.

Os espectros revelam a banda D' ($1604\text{--}1624\text{ cm}^{-1}$), associada à desordem estrutural e considerada um “ombro” da banda G. A presença constante dessa banda nas amostras tratadas reforça a hipótese de funcionalização ou adsorção superficial. Além disso, bandas atribuídas a estiramentos C–H foram observadas em 2914 e 2972 cm^{-1} para amostra BP + 30 ppm EA (pH 9,76), confirmando a presença de grupos orgânicos adsorvidos (HATA, 1972; PEZZOTTI, 2021).

Esses dados, obtidos por espectroscopia Raman, comprovam que o BP sofre alterações estruturais significativas após exposição à EA, principalmente em meio alcalino e na presença de sais metálicos. Os deslocamentos de G_{inner} quando comparado à amostra BP sem analito refletem processos de dopagem e distorção da rede dos nanotubos, que estão diretamente relacionados ao aumento da resposta elétrica observada nos testes sensoriais com EA.

A posição, a intensidade, a largura à meia altura (FWHM – do inglês, *Full Width at*

Half Maximum) e a área integral das bandas e sub-bandas Raman obtidos a partir das deconvoluções lorentzianas para o BP como recebido e BP com soluções são mostrados detalhadamente na Tabela B.1, B.2, B.3 e B.4 do APÊNDICE B, respectivamente. A variação nas posições das sub-bandas G_{outer} , G_{inner} , G'_{inner} e G'_{outer} para o BP (sem e com soluções) é apresentada na Tabela 3.

Tabela 3 – Deslocamento na posição das sub-bandas G_{outer} , G_{inner} , G'_{inner} e G'_{outer} . Para o BP sem solução como referência e BPs com soluções.

Amostras	Deslocamento das sub-bandas (cm ⁻¹)			
	G_{outer}	G_{inner}	G'_{inner}	G'_{outer}
BP (Referência)	1569	1592	2630	2645
BP + 30 ppm EA (pH 6,78)	-5	-8	6	29
BP + Sais (pH 4,73)	11	-1	-10	30
BP + AD (pH 9,80)	13	17	-	-
BP + 30 ppm EA (pH 9,76)	9	18	-14	12
BP + Sais (pH 9,77)	5	1	2	25
BP + 30 ppm EA + Sais (pH 9,63)	8	16	-15	9

Fonte: Autoria própria.

Os *blueshifts* (deslocamento para o azul, ou seja, para frequências maiores) nas bandas G_{outer} e G_{inner} observados para as amostras BP + AD (pH 9,80), BP + 30 ppm EA (pH 9,76) e BP + 30 ppm EA + Sais (pH 9,63), indicam uma compressão local ou possível *doping* dos nanotubos, levando ao enrijecimento das ligações C–C, o que desloca as frequências vibracionais para valores mais altos (ARAÚJO *et al.*, 2017; MARQUES *et al.*, 2020), confirmando que o meio alcalino promove significativa modificação vibracional do BP.

Os maiores deslocamentos para a banda G'_{outer} foram observados em BP + Sais (pH 4,73) e BP + 30 ppm EA (pH 6,78), com valores de +30 cm⁻¹ e +29 cm⁻¹, respectivamente. Esses valores indicam alterações substanciais no segundo processo de ressonância Raman, possivelmente causadas por mudanças na estrutura eletrônica (como acoplamento π - π) ou por efeito de dispersão devido à funcionalização superficial (REIS *et al.*, 2018).

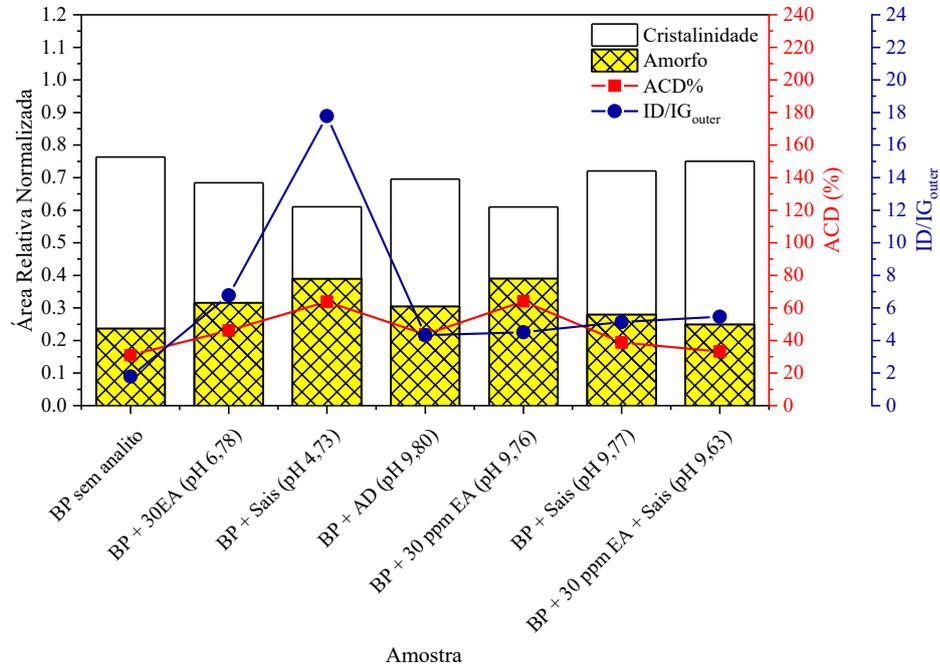
Interessantemente, a amostra BP + 30 ppm EA (pH 6,78) apresenta deslocamento negativo em G_{outer} (-5 cm^{-1}) e positivo em G'_{inner} ($+6 \text{ cm}^{-1}$), sugerindo que mesmo em pH neutro, há certo grau de adsorção da solução, mas com impacto limitado à estrutura eletrônica dos nanotubos.

Os deslocamentos das sub-bandas G'_{inner} e G'_{outer} reforçam as observações. Os valores negativos, como os de -15 cm^{-1} (BP + 30 ppm EA + sais, com pH 9,63) e -14 cm^{-1} (BP + 30 ppm EA, com pH 9,76) para G'_{inner} , indicam perturbações na dispersão eletrônica e acoplamento vibracional, sinais típicos de *doping* eletrônico tipo-*n*. Já os deslocamentos de $+9 \text{ cm}^{-1}$ (BP + 30 ppm EA + sais, com pH 9,63) e $+12 \text{ cm}^{-1}$ (BP + 30 ppm EA, com pH 9,76) para G'_{outer} refletem a sensibilidade desta banda a interações externas, principalmente em meios ricos em íons ou moléculas com grupos doadores/aceitadores de elétrons.

Portanto, a análise espectral evidencia que os maiores efeitos estruturais e eletrônicos ocorrem em condições sinérgicas de alta alcalinidade (pH > 9) e presença de éter-amina, sendo amplificados pela presença de sais metálicos. Tais alterações justificam os altos sinais elétricos registrados nos ensaios de resposta do sensor e demonstram a sensibilidade do material à funcionalização e *doping* superficial.

A Figura 24 apresenta a correlação entre a razão ID/IG_{outer} (círculos em azul), utilizada para avaliação do grau de desordem estrutural e de funcionalização superficial em nanotubos de carbono de paredes múltiplas (NTCPMs) (DRESSELHAUS *et al.*, 2010; MARQUES *et al.*, 2020), bem como, o percentual do grau de carbono amorfo (ACD %) (quadrados em vermelho) estimado como a razão entre a área da subbanda D_M e o somatório das áreas de G_{outer} e G_{inner} , para diferentes amostras de BP, submetidas à exposição a EA, AD e sais, em distintas faixas de pH.

Figura 24 - Razões de intensidades das sub-bandas relativas a defeitos e grafitação dos tubos mais externos (círculos em azul), grau de carbono amorfo (quadrados em vermelho) e áreas relativas normalizadas correspondentes ao amorfo e à cristalinidade das amostras.



Fonte: Autoria própria.

A razão ID/IG_{outer} representa a intensidade relativa entre a banda D (associada a defeitos estruturais) e a sub-banda G_{outer} (relacionada à vibração tangencial dos átomos de carbono nos tubos mais externos). Quanto maior essa razão, maior é o número de defeitos ou o grau de funcionalização na estrutura do material. Os resultados desse parâmetro estão detalhados na Tabela C.1 do Apêndice C.

Observa-se que a amostra BP + 30 ppm EA (pH 6,78) apresenta ID/IG_{outer} de 6,77, indicando um aumento expressivo no número de defeitos em comparação ao BP sem analito (1,79), confirmando que há amplificação da intensidade da banda D (REIS *et al.*, 2018), possivelmente devido à adsorção e interação química do éter-amina com os nanotubos mesmo em pH neutro. Essa amostra também apresenta um aumento de 31,01% para 46,14% no ACD quando comparado ao BP sem analito.

As amostras BP + 30 ppm EA + sais (pH 9,63), BP + sais (pH 9,77) e BP + 30 ppm EA (pH 9,76) apresentam ID/IG_{outer} de 5,46, 5,13 e 4,50, respectivamente e, seus valores de

ACD foram de 33,23%, 38,75% e 64%, respectivamente. Isso indica que, a intensidade da banda D_M cresce consideravelmente na presença conjunta de EA e sais, enquanto, a área de carbono amorfo é influenciada principalmente pelas moléculas de éter-amina.

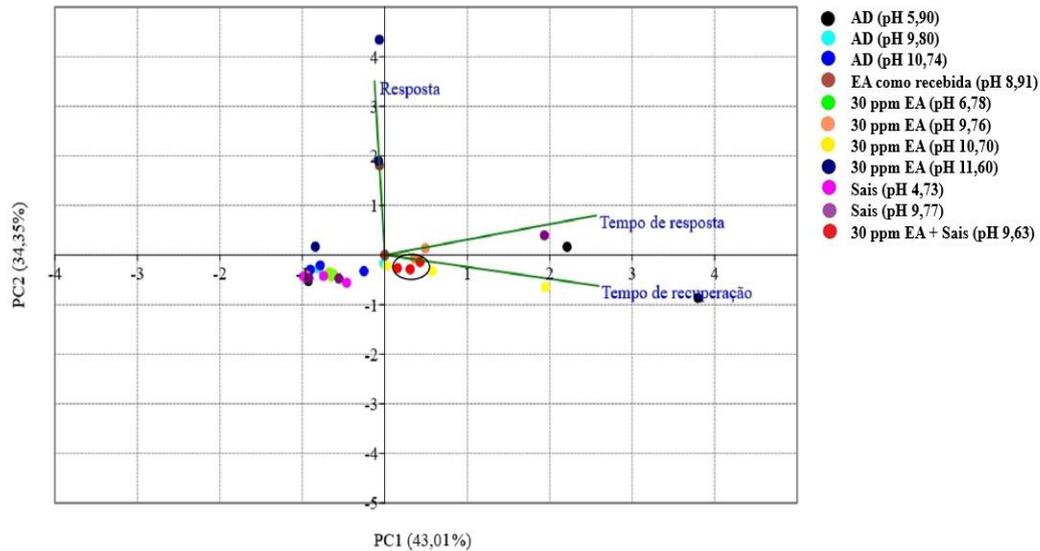
Adicionalmente, nota-se um ACD de 43,79% para a amostra BP + AD (pH 9,80) e ID/IG_{outer} de 4,32. Isso sugere que, em pHs muito alcalinos ou em meio exclusivamente aquoso, a capacidade do sistema em induzir defeitos adicionais é reduzida, provavelmente por saturação de sítios ativos ou estabilização superficial.

De modo geral, o gráfico evidencia que o ACD e a razão ID/IG_{outer} são parâmetros espectrais complementares, e sua análise conjunta permite diferenciar entre teor de carbono amorfo e mudanças estruturais induzidas por defeitos.

4.5 Análise de Componentes Principais

O resultado do processamento dos dados (resposta, tempos de resposta e recuperação) por PCA é mostrado no gráfico de PCA *Biplot* da Figura 25. No processamento pelo *software* foram extraídas 3 Componentes Principais (PCs – do inglês – *Principal Components*: PC1, PC2 e PC3), contudo o gráfico de PCA foi gerado via matriz de covariância, utilizando as duas primeiras PCs: PC1 que explica 43,01% variância dos dados (situada no primeiro eixo principal – horizontal) e PC2 explicando 34,35% da variância (situada no segundo eixo principal – vertical), ambas correspondendo a 77,36% da variância total dos dados. Os dados de autovalores e a variância explicada por cada PC listados na Tabela 4.

Figura 25 – Gráfico de PCA *Bi-plot* gerado com duas PCs (PC1: 43,01% e PC2: 34,35%) utilizando como dados de entrada: resposta, tempos de resposta e recuperação.



Fonte: Autoria própria.

O PCA *Biplot* apresenta *scores* que correspondem às amostras de cada solução investigada e vetores de carregamento (*loadings*) que representam as variáveis de entrada analisadas (resposta, tempo de resposta e tempo de recuperação). No quadrante superior direito são observados *scores* dispersos referentes à AD (pH 5,90), sais (pH 9,77) e 30 ppm EA (pH 9,76), enquanto no quadrante inferior concentram-se *clusters* (agrupamentos) relacionados às amostras de 30 ppm EA + Sais (pH 9,63) e 30 ppm EA (pH 10,70) e *score* referente à 30 ppm EA (pH 9,76).

Tabela 4 - Dados extraídos via matriz de covariância mostrando os autovalores e a variância aplicada por cada PC.

Componente Principal	Autovalor	Variância (%)
1	1,17172	43,008
2	0,935831	34,35
3	0,616864	22,642

Fonte: Autoria Própria.

A região superior do quadrante esquerdo apresenta *cluster* disperso de *scores* relativos

à 30 ppm EA (pH 11,60) e *score* correspondente à EA como recebida (pH 8,91). Na região inferior do referido quadrante são observados *clusters* relativos às amostras de AD de pH 9,80 e pH 10,74, 30 ppm EA (pH 6,78) e sais (pH 4,73), como ainda *score* disperso referente à sais (pH 9,77). Logo, a disposição dos *scores* indica que o sistema consegue distinguir as amostras de 30 ppm EA de maior pH (9,76 e 10,70) e 30 ppm EA + sais (pH 9,63), das amostras de NaOH (pH 9,80 e pH 10,74) e sais (pH 4,73 e pH 9,77), demonstrando indicativo da capacidade de detecção e diferenciação do sistema à Éter-Amina, NaOH e sais. Os dados pré-processados utilizados na análise de PCA são mostrados na Tabela D.1 do Apêndice D.

CAPÍTULO 5

CONCLUSÃO

O desenvolvimento de um sensor quimiorresistivo baseado em *buckypaper* (BP) funcionalizado com nanotubos de carbono de paredes múltiplas (NTCPMs) demonstrou resultados promissores para a detecção seletiva de éter-amina (EA), incluindo variações em sua concentração, pH e presença de sais metálicos. Os testes elétricos revelaram que o aumento do pH, especialmente com a adição de NaOH, potencializa significativamente a resposta do sensor. Entre as soluções testadas, o composto EA + NaOH com pH 11,60 apresentou a maior resposta percentual média (190,57%), com tempo de resposta médio de 128,57 s e tempo de recuperação médio de 87,70 s, evidenciando que o sensor apresenta elevada sensibilidade em ambientes alcalinos. A variação do tempo de resposta e recuperação também foi um indicativo de que a reatividade das soluções é impactada diretamente pela composição química e pela condutividade iônica das soluções, especialmente com a presença de EA e sais.

Os resultados de espectroscopia Raman forneceram evidências complementares da interação entre as soluções e os nanotubos funcionais. A análise das bandas e subbandas D ($1100\text{--}1510\text{ cm}^{-1}$), G ($1515\text{--}1615\text{ cm}^{-1}$) e G' ($2615\text{--}2676\text{ cm}^{-1}$) indicou modificações estruturais importantes nos NTCPMs após a exposição as soluções. Além disso, os *blueshifts* observados nas sub-bandas G_{outer} e G_{inner} das amostras BP + AD (pH 9,80), BP + 30 ppm EA (pH 9,76) e BP + 30 ppm EA + Sais (pH 9,63) são atribuídos a compressões estruturais nos tubos, resultantes da interação com as soluções, especialmente EA e sais. Tais deslocamentos são indicativos de estresse mecânico local e/ou *doping* eletrônico no material, conforme também relatado por Oliveira *et al.* (2020) e Brito *et al.* (2021).

Por fim, a análise de componentes principais (PCA), utilizando como variáveis os parâmetros de resposta, tempo de resposta e tempo de recuperação, permitiu observar uma clara separação entre os diferentes grupos de soluções. A projeção no plano PC1 \times PC2, que explicou cerca de 77,36% da variância total dos dados, demonstrou agrupamentos bem definidos para as soluções contendo EA (principalmente nas amostras com Ph 9,63, 9,76 e 10,70), separando-os das amostras contendo apenas sais ou NaOH. Isso confirma que o sensor desenvolvido possui capacidade não apenas de detectar, mas de diferenciar soluções com éter-amina mesmo em

concentrações reduzidas e em meio complexo contendo sais metálicos, o que reforça seu potencial como ferramenta prática e de baixo custo para monitoramento ambiental ou em processos industriais de flotação.

Esses resultados indicam que o sensor baseado em *buckypaper* funcionalizado é uma plataforma sensível, seletiva e versátil para a detecção de éter-aminas, e pode ser ainda mais otimizado e expandido para sistemas analíticos automatizados e aplicação em campo.

REFERÊNCIAS

AHMAD, M.; SILVA, S. R. P. Low temperature growth of carbon nanotubes-A review. **Carbon**, v. 158, p. 24-44, 2020.

AKASAKA, T. *et al.* Chemistry of Nanocarbons. **Jhon Wiley and Sons, Ltd.** v. 1, p. 526, 2010.

ALSHAHRANI, *et al.* Enhanced heavy metals removal by a novel carbon nanotubes buckypaper membrane containing a mixture of two biopolymers: Chitosan and *i*-carrageenan. **Science Direct**, v. 276, 2021.

ANZAR, N. *et al.* Carbon nanotube - A review on Synthesis, Properties and plethora of applications in the field of biomedical science. **Sensors International**, v. 1, p. 100003, 2020.

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.

BATISTELI, G. M. B. **Amina residual na flotação catiônica reversa de minério de ferro.** 2007. 118 f. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Mineral) – Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2007.

BEYSSAC, O.; LAZZERI, M. Application of Raman spectroscopy to the study of graphitic carbons in the Earth Sciences. **European Mineralogical Union Notes in Mineralogy**, v. 12, n. 12, p. 415-454, 2012.

BRITO, P. R. O. *et al.* Cast Aluminum Surface Reinforced with Carbon Nanotube via Solubilization Treatment. **Metals and Materials International**, p. 1-9, 2021.

BOTTI, S. *et al.* Surface-enhanced raman spectroscopy characterization of pristine and functionalized carbon nanotubes and graphene. **Raman Spectroscopy; IntechOpen: London, UK**, p. 203-219, 2018.

BOUMIA, L. *et al.* A Timoshenko beam model for vibration analysis of chiral single-walled carbon nanotubes. **Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures**, v. 59, p. 186–191, 2014.

BUDEMBEG, G. **Síntese de coletores para flotação de minério de ferro**. 2016. 129 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade de São Paulo, Lorena, 2016.

CAMPOS, D. A. R. *et al.* Biossensores eletroquímicos baseados em peroxidase: Revisão. **Revista virtual de química**, p. 1-20, 2022.

CORAZZA, M. Z. *et al.* Avaliação de nanotubos de carbono funcionalizados visando o desenvolvimento de métodos de pré-concentração de íons metálicos e determinação por técnicas espectrométricas e eletroanalíticas. **Química nova**, v. 43, n. 8, p. 1-18, 2020.

CORREIA, J. C. G. *et al.* Estudo por modelagem molecular da interação de aminas graxas e eteraminas na flotação do quartzo. **XXVIII Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Metalurgia Extrativa**, p. 1-8, 2019.

CÓSIĆ, M., PETROVIĆ, S., NEŠKOVIĆ, N. Quantum Rainbows in Positron Transmission through Carbon Nanotubes. **Atoms**, v. 7, n. 1, Article Number 16, p. 1- 23, 2018.

DALINA, W. W.; MARIATTI, M.; TAN, S. H. Electrical conductivity properties of MWCNT buckypaper and MWCNT buckypaper/epoxy composites: Effect of loading and pressure. **AIP Conference Proceedings**, p. 1-7, 2015.

DRESSELHAUS, M. S. *et al.* Perspectives on carbon nanotubes and graphene Raman spectroscopy. **Nano Letters**, v. 10, n. 3, p. 751–758, 2010.

EARP, B. *et al.* Enhancement of electrical conductivity of carbon nanotube sheets through copper addition using reduction expansion synthesis. **Materials Research Bulletin**, v. 131, p. 110969, 2020.

ELE, *et al.* Flexible sensors based on assembled carbon nanotubes. **Aggregate**, v. 1, issue 6, 2021.

FAM, M. *et al.* Natural rubber toughened carbon nanotube buckypaper and its multifunctionality in electromagnetic interference shielding, thermal conductivity, Joule heating and triboelectric nanogenerators. **Chemical Engineering Journal**, v. 433, 2022.

FAN, G. *et al.* Collecting Agent–Mineral Interactions in the Reverse Flotation of Iron Ore: A Brief Review. **Minerals**, p. 1-22, 2020.

FENNELL, J. F. *et al.* Nanowire Chemical/Biological Sensors: Status and a Roadmap for the Future. **Angewandte Chemie - International Edition**, v. 55, n. 4, p. 1266–1281, 2016.

FERNANDES, H. D. *et al.* Reciclagem de éter-aminas, utilizadas na flotação de minério de ferro, por meio da adsorção. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 24, n. 2, p. 251-260, 2019.

FERNANDES, H. D. **Reciclagem de éter-aminas, utilizadas na flotação de minério de ferro, através da adsorção**. 2016. 90 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental), Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, 2016.

FERNÁNDEZ-GALIANA, A. *et al.* Fundamentals and Applications of Raman-Based Techniques for the Design and Development of Active Biomedical Materials. **Advanced Materials**, pp. 2210807, 2023.

FERREIRA, L. *et al.* Buckypaper-Based Nanostructured Sensor for Port Wine Analysis. **Sensors**, p. 1-13, 2022.

GIORDANO, C. *et al.* Multi-walled carbon nanotube films for the measurement of the alcoholic concentration. **Micro & Nano Letters**, v. 14, n. 3, pp. 304-308, 2019.

GOUDET, M.; MOUTON, A.; LE THIEC, F. Worst-case scenario study to assess the

environmental impact of amine emissions from a CO₂ capture plant. **International Journal of Greenhouse Gas Control**, v. 5, n. 4, p. 694–701, 2011.

GOUVÊA, J. J. T. *et al.* Biodegradable ether amines for reverse cationic flotation separation of ultrafine quartz from magnetite. **Scientific reports**, 2023.

GUO, S-Y. *et al.* Gas Sensors Based on Single-Wall Carbon Nanotubes. **Molecules**, v. 27, n. 17, p. 5381, 2022.

GUPTA, N. *et al.* Carbon nanotubes: Synthesis, properties and engineering applications. **Carbon Letters**, v. 29, n. 5, pp. 419-447, 2019.

HAIR, J.F. *et al.* Análise multivariada de dados. **6ª ed. Porto Alegre**: Bookman, 2009.

HAMMER, Ø.; HARPER, D. A. T.; RYAN, P. D. PAST: Paleontological Statistics Software Package for Education and Data Analysis. **Palaeontologia Electronica**, v. 4, n. 1, p. 9, 2001.

HANSCH, C.; LEO, A.; HOEKMAN, D. Exploring QSAR: Hydrophobic, electronic, and steric constants. **Washington: American Chemical Society**, 1995.

HATA, T. **Infrared and Raman Spectra of Amine-SO₂ Molecular Complexes and the Force Constants for the Characteristic Vibrations**. 1972. Tese de Doutorado. Tohoku University.

HIRSCH, A. Functionalization of Single-Walled Carbon Nanotubes. **Angewandte Chemie International Edition**, 2002.

HÜBERT, T. *et al.* Response time of hydrogen sensors. **Proceedings of the Fifth International Conference on Hydrogen Safety**, p. 9-11, 2013.

INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION. ISO/TS 80004-1:2015 – **Nanotechnologies – Vocabulary – Part 1: Core terms**. Geneva: ISO, 2015.

JARDIM, W. F.; PERALTA-ZAMORA, P.; DURÁN, N. Biodegradability and ecotoxicity of amine oxide-based surfactants. **Chemosphere**, v. 38, n. 2, p. 401–414, 1999.

JOLLIFFE, I. T.; CADIMA, J. Principal component analysis: a review and recent developments. **Philosophical Transactions of the Royal Society A**, v. 379, 2021.

KAUR, N.; SINGH, M.; COMINI, E. One-dimensional nanostructured oxide chemoresistive sensors. **Langmuir**, v. 36, n. 23, p. 6326-6344, 2020.

KHAN, F. *et al.* Polyvinylchloride intercalated poly(ethylene glycol)-modified-multi-walled carbon nanotube buckypaper composites via resin-infiltration technique. **Sage Journals**, 2015.

KHAN, Z. U. Fabrication of buckypaper via a resin infiltration technique. **Plastics Research**, p.1-3, 2017.

KOSUGI, A.; SHIMADA, Y.; TAKEDA, K. Handling of amine-based wastewater produced during carbon capture. **Energy Procedia**, v. 114, p. 1914–1922, 2017.

LAZERRI, M. Application of Raman spectroscopy to the study of graphitic carbons in the Earth Sciences. **EMU Notes Mineralogy**, v. 12, p. 415 – 454, 2012.

LEBRÃO, G. W. *et al.* Compósito reforçado com fibra de carbono e nanotubos funcionalizados com auxílio de microondas. **Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares**, p. 107-112, 2021.

LÉONARD, F. The physics of carbon nanotube devices. **Norwich: William Andrew**, p. 1-310, 2009.

Li, D.; Tong, L. Direct growth of carbon nanotubes on aluminum foil by atmospheric pressure microwave plasma chemical vapor deposition. **Processes**, v. 9, p. 36, 2021.

LI, L.; Liu, D.; Wang, K.; Mao, H.; You, T. Quantitative detection of nitrite with N-doped graphene quantum dots decorated N-doped carbon nanofibers composite-based electrochemical sensor. **Sensors Actuators B Chemical**, v. 252, p. 17-23, 2017.

LI, Y. *et al.* Poly (ionic liquid)- wrapped single-walled carbon nanotubes for sub-ppb detection of CO₂. **Chemical Communications**, v. 48, issue 66, p. 8222-8224, 2012.

LIMA, A. P.; CATTO, A. C.; LONGO, E.; NOSSOL, E.; RICHTER, E. M.; MUNOZ, R. A. A. Investigation on acid functionalization of double-walled carbon nanotubes of different lengths on the development of amperometry sensors. **Electrochemical Acta**, v. 299, p. 762–771, 2019.

LIMA, R. M. F.; BRANDÃO, P. R. G.; PERES, A. E. C. The infrared spectra of amine collectors used in the flotation of iron ores. **Minerals Engineering**, v. 18, n. 2, p. 267-273, 2005.

LIU, W. *et al.* Design and flotation performance of a novel hydroxy polyamine surfactant based on hematite reverse flotation desilication system. **Journal of Molecular Liquids**, v. 301, p. 112428, 2020.

LIU, Z. *et al.* Carbon nanotube Field-Effect Transistor (CNT-FET)-Based biosensor for rapid detection of vaginal pH and diagnosis of bacterial vaginosis. **Biosensors and Bioelectronics**, v. 198, p. 113836, 2022.

MALFAIT, B. *et al.* Structure of water at hydrophilic and hydrophobic interfaces: Raman spectroscopy of water confined in periodic mesoporous (organo) silicas. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 126, n. 7, p. 3520-3531, 2022.

MARQUES, L. S. M. *et al.* Reverse flotation of iron ore by a new ternary collector-frother reagent: Applications through flotation experiments. **Minerals Engineering**, v. 223, p. 1-12, 2025.

MARQUES, P. A. A. P. *et al.* Advanced Raman spectroscopic analysis of carbon nanomaterials: challenges and developments. **Carbon**, v. 170, p. 1–25, 2020.

MASHETER, A. T. *et al.* Investigating the reactive sites and the anomalously large changes in surface pKa values of chemically modified carbon nanotubes of different morphologies. **J. Mater. Chem.** v. 17, 2007.

MATTIONI, A. C. *et al.* Sensores químicos e físicos: uma revisão voltada à engenharia biomédica e suas aplicações. **Disciplinarum Scientia**, v. 21, n. 2, 2020.

MATOS V. E.; NOGUEIRA S. C. S.; SILVA G. R.; PERES A. E. C. Effects of surfactants combination on iron ore flotation. **Minerals Engineering**, p. 1-9, 2022.

MAYILVAHANAN, K. Carbon nanotubes in Buckypaper: Synthesis, Structure and applications in Artificial Muscles and Fire Retardance. **Diamond and Related Materials**, v. 68, p. 109-117, 2014.

MONEA, B. F. *et al.*, Carbon Nanotubes and Carbon Nanotube Structures Used for Temperature Measurement. **Sensors**, v. 19, n. 11, Article Number 2464, p. 1-25, 2019.

MUSTAFA, F.; ANDREESCU, S. Nanotechnology-based approaches for food sensing and packaging applications. **Royal Society of Chemistry**, v. 10, p. 19309–19336, 2020.

NAKHAEI, F.; IRANNAJAD, M. Reagents types in flotation of iron oxide minerals: a review. **Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review**, v. 39, n. 2, p. 89-124, 2017.

NII, H. *et al.* Influence of diameter on the Raman spectra of multi-walled carbon nanotubes. **Applied physics express**, v. 1, n. 6, p. 064005, 2008.

NOGUEIRA, S. C. S. *et al.* Avaliação de coletores alternativos: um desafio constante na flotação de minério de ferro. **Abm week**, p. 1-9, 2023.

NOGUEIRA S. C. S. *et al.* Collector mixtures and their synergistic effect on quartz floatability. **REM, International Engineering Journal**, v. 75, p. 371-378, 2022.

NOORDEN, V. R. The trials of new carbon. **Nature**, v. 469, 2011.

ORGANIZAÇÃO DAS NAÇÕES UNIDAS (ONU). *Transformando nosso mundo: a Agenda 2030 para o Desenvolvimento Sustentável.* Brasília: ONU Brasil, 2015. Disponível em: <https://brasil.un.org/pt-br/sdgs>. Acesso em: 28 maio 2025.

PEZZOTTI, G. Raman spectroscopy in cell biology and microbiology. **Journal of Raman Spectroscopy**, v. 52, n. 12, p. 2348-2443, 2021.

PRAVEEN, A. P., RAJAMOHAN, V., MATHEW, A.T. Material and Mechanical Characterization of Multi-Functional Carbon Nanotube Reinforced Hybrid Composite Materials. **Experimental Techniques**, v. 43, pp. 301-314, 2019.

PULIDO, E. *et al.* Síntesis de nanopartículas de Pt soportadas sobre BN. **ResearchGate**, 2015.

PURANIK, P. G.; RAMIAH, K. Venkata. Raman and infra-red spectra of amines: Toluidines and para-amino-acetophenone. In: **Proceedings of the Indian Academy of Sciences-Section A.** Springer India, 1961. p. 146-154.

RAFIQUE, I. *et al.* Exploration of epoxy resins, hardening systems, and epoxy/carbon nanotube composite designed for high performance materials: A review. **Polymer-Plastics Technology and Engineering**, v. 55, n. 3, p. 312-333, 2016.

REBELO, S. LH. *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, n. 18, p. 12784-12796, 2016.

REIS, M. A. L. *et al.* Raman spectroscopy fingerprint of stainless steel-MWCNTs

nanocomposite processed by ball-milling. **AIP Advances**, v. 8, n. 1, p. 015323, 2018.

REIS, S. P. *et al.* Nanotubos de carbono: conceitos gerais e aplicação em biossensores. **Scientia Amazonia**, v. 7, n. 1, p. 53-59, 2018.

ROCHA, G. M. *et al.* Flotação de rejeito de minério de ferro. **Brazilian Journal of Development**, v. 7, n. 2, p. 14455-14464, 2021.

SEZER, N.; KOÇ, M. Oxidative acid treatment of carbon nanotubes. **Surfaces and Interfaces**, v. 14, p. 1–8, 2019.

SCHROEDER, V. *et al.* Carbon nanotube chemical sensors. **Chemical reviews**, v. 119, n. 1, p. 599-663, 2018.

SHAH, K. A.; TALI, B. A. Synthesis of carbon nanotubes by catalytic chemical vapor deposition: A review. **Int J Chem React Eng**. 2005.

SILVA, E. **Síntese e Aplicação de Nanotubos de Carbono em Biotecnologia**. 2007. 198 f. Tese (Doutorado em Física) – Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2007.

SILVA, F. M. F. **Quantificação de éter-aminas em rejeitos da flotação de minério de ferro em função da granulometria**. 90 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) – Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, 2009.

SILVA, P. V. *et al.* Structural and electronic properties of nanotubes constructed from fragmented fullerenes. **Carbon**, v. 147, p. 616-627, 2019.

SINNOTT, S. B.; ANDREWS, R.; Carbon nanotubes: synthesis, properties, and applications. **Crit Rev Solid State Mater Sci**. v. 26, n.3, p. 145–249, 2001.

SOUSA, N. K. F. **Desenvolvimento de um sensor eletroquímico a base de nanotubo de carbono modificados com ftalocianina de níquel para a determinação do anti-inflamatório**

diclofenaco. 2019. 45 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal do Maranhão, São Luís, 2019.

SOUZA, A. P. F. *et al.* Graphene: a review of extraction methods. **Contribuciones a las ciencias sociales**, v. 16, n. 10, p. 21266-21280, 2023.

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

TANG, M.; WEN, S. Effects of cations/anions in recycled tailing water on cationic reverse flotation of iron oxides. **Minerals**, v. 9, p. 161, 2019.

TERRA, A.; Magalhães, A. Alótropos do carbono. **Rev. Ciência Elem.**, v. 11, n. 3, 2023.

UNITED, S. Centers for Disease Control and Prevention. NIOSH Pocket Guide to Chemical Hazards – Ethylamine. Cincinnati, OH: U.S. **Department of Health and Human Services, CDC**, 2005.

VASCONCELOS, F. M. **Propriedades físicas de sistemas carbonosos com hibridização mista sp^2 - sp^3** . 2020. 1-129 f. Dissertação (Mestrado em Física) – Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2020.

WAN, F. *et al.* A novel method to directly analyze dissolved acetic acid in transformer oil without extraction using Raman spectroscopy. **Energies**, v. 10, n. 7, p. 967, 2017.

XIAO, M. *et al.* Batch fabrication of ultrasensitive carbon nanotube hydrogen sensors with sub-ppm detection limit. **ACS Sensors**, p. 22, 2018.

YANG, B. *et al.* Bandage-like wearable flexible microfluidic recombinase polymerase

amplification sensor for the rapid visual detection of nucleic acids. **Talanta**, v. 204, p. 685-692, 2019.

YANG, B. H. *et al.* Role and impact of surfactants in carbon nanotube dispersions and sorting. **Journal of surfactants and detergents**, v. 25, p. 605-743, 2023.

YENGEJEH, S. I; KAZEMI, S. A.; ÖCHSNER, A. Geometric Definitions. In: A Primer on the Geometry of Carbon Nanotubes and Their Modifications. **SpringerBriefs in Applied Sciences and Technology**, p. 17 – 24, 2015.

ZHANG, Y. *et al.* Thermo-chemical conversion of carbonaceous waste for CNT and hydrogen productions: A review. **Sustainable Energy & Fuels**, p. 4173-4208, 2021.

ZARBIN, A. G. J.; OLIVEIRA, M. M. Nanoestrutura de carbono (nanotubos, Grafeno): quo vadis? **Química Nova**, v. 36, p. 1533-1539, 2013.

ZHOU, Y.; F- ANG, Y.; RAMASAMY, R. P. Non-covalent functionalization of carbon nanotubes for electrochemical biosensor development. **Sensors**, v. 19, n. 2, p. 392, 2019.

APÊNDICE A
DADOS DETALHADOS SOBRE AS CURVAS DE RESPOSTAS

Tabela A.1 – Dados sobre a resposta máxima e os tempos de resposta e de recuperação do BP para cada solução.

Solução	Ciclo	Resposta (%)	Tempo de resposta (s)	Tempo de recuperação (s)
AD (pH 5,90)	1	21.51	419.71	342.06
	2	21.72	239.14	1638.41
	3	19.88	27.37	76.80
	Média	21.04	228.74	685.76
	Desvio padrão	1.01	196.38	835.61
AD (pH 9,80)	1	22.51	176.07	50.53
	2	26.12	36.6	49.33
	3	33.27	52.24	60.46
	Média	27.30	88.30	53.44
	Desvio padrão	5.48	76.41	6.11
AD (pH 10,74)	1	19.59	128.54	82.19
	2	31.76	44.42	39.11
	3	36.13	60.17	48.13
	Média	29.16	77.71	56.48
	Desvio padrão	8.57	44.72	22.72
EA como recebida (pH 8,91)	1	170.73	-	-
	2	-	-	-
	3	-	-	-
30 ppm EA (pH 6,78)	1	17.01	83.02	37.03
	2	23.53	70.79	88.47
	3	23.69	78.41	40.9
	Média	23.61	77.41	55.47
	Desvio padrão	0.11	6.18	28.65
30 ppm EA (pH 9,76)	1	21.9	231.81	52.44
	2	27.12	30.28	57.75
	3	39.26	229.01	127
	Média	29.43	163.70	79.06
	Desvio padrão	8.91	115.55	41.60
30 ppm EA (pH 10,70)	1	19.11	178.67	55.91
	2	28.31	150.73	403.9
	3	27.33	155.91	1030.22
	Média	24.92	161.77	496.68
	Desvio padrão	5.05	14.86	493.74
30 ppm EA (pH 11,60)	1	65.29	45.22	72.89
	2	168.79	165.24	87.73
	3	337.64	175.26	102.47
	Média	190.57	128.57	87.70
	Desvio padrão	137.48	72.36	14.79
Sais (pH 4,73)	1	16.11	63.37	183.52
	2	24.51	49.43	96.85
	3	28.14	15.8	87.74
	Média	22.92	42.87	122.70
	Desvio padrão	6.17	24.45	52.87
Sais (pH 9,77)	1	12.71	94.85	41.8
	2	26.76	445.29	135.76
	3	22.99	31.78	68.02
	Média	20.82	190.64	81.86
	Desvio padrão	7.27	222.78	48.48
30 ppm EA + Sais (pH 9,63)	1	16.08	189.8	156.11
	2	22.22	161.53	171.55
	3	22.11	214.48	137.07
	Média	20.14	188.60	154.91
	Desvio padrão	3.51	26.50	17.27

APÊNDICE B

DADOS DETALHADOS OBTIDOS A PARTIR DA ANÁLISE DE

ESPECTROSCOPIA RAMAN

Tabela B.1 – Dados de posição para os picos Raman obtidas a partir de deconvoluções Lorentzianas.

	BP sem analito	30 ppm EA + Sais (pH 9,63)	30 ppm EA (pH 9,76)	Sais (pH 9,77)	AD (pH 9,80)	30 ppm EA (pH 6,78)	Sais (pH 4,73)
D''	1127	1115	1112	1122	1132	1133	1136
D _{LA}	1251	1269	1271	1267	1273	1267	1288
D	1321	1327	1326	1330	1329	1328	1330
D _{LO}	1396	1379	1391	1399	1386	1391	1375
D _M	1497	1476	1473	1486	1500	1474	1505
G _{BWF}	-	1530	1531	1538	1554	1528	1563
G _{outer}	1569	1576	1578	1573	1581	1564	1579
G _{inner}	1592	1608	1609	1593	1608	1584	1591
D'	1604	1623	1624	1614	1623	1611	1614
D+D''	2459	2451	2455	2454	-	2436	2441
G' _{inner}	2630	2615	2616	2632	-	2636	2620
G' _{outer}	2645	2654	2657	2670	-	2675	2675
D+G	2883	-	-	-	-	2895	-
C-H stretching	-	-	2914	-	-	-	-
C-H stretching	-	-	2972	-	-	-	-

APÊNDICE B

DADOS DETALHADOS OBTIDOS A PARTIR DA ANÁLISE DE

ESPECTROSCOPIA RAMAN

Tabela B.2 – Dados de intensidade para os picos Raman obtidas a partir de deconvoluções Lorentzianas.

	BP sem analito	30 ppm EA + Sais (pH 9,63)	30 ppm EA (pH 9,76)	Sais (pH 9,77)	AD (pH 9,80)	30 ppm EA (pH 6,78)	Sais (pH 4,73)
D''	0,98	0,94	0,21	0,76	0,83	1,48	0,58
D _{LA}	1,50	1,56	1,15	1,38	1,61	1,90	0,71
D	20,95	5,60	7,13	10,01	11,21	11,45	6,57
D _{LO}	1,65	1,73	2,14	1,23	1,50	2,01	0,69
D _M	1,72	0,87	1,79	1,21	1,34	1,67	0,59
G _{BWF}	-	0,96	1,25	1,56	1,51	1,87	1,70
G _{outer}	11,70	3,84	4,65	4,08	4,84	3,09	1,18
G _{inner}	1,95	2,09	1,74	3,26	3,24	5,35	2,53
D'	5,69	0,53	0,80	3,39	1,47	4,56	2,41
D+D''	0,55	0,24	0,48	0,36	-	0,38	0,45
G' _{inner}	2,53	0,44	0,55	0,90	-	1,39	0,59
G' _{outer}	2,50	0,49	0,46	0,52	-	0,40	0,42
D+G	1,13	-	-	-	-	0,46	-
C-H stretching	-	-	0,19	-	-	-	-
C-H stretching	-	-	0,18	-	-	-	-

APÊNDICE B

DADOS DETALHADOS OBTIDOS A PARTIR DA ANÁLISE DE

ESPECTROSCOPIA RAMAN

Tabela B.3 – Dados de FWHM para os picos Raman obtidas a partir de deconvoluções Lorentzianas.

	BP sem analito	30 ppm EA + Sais (pH 9,63)	30 ppm EA (pH 9,76)	Sais (pH 9,77)	AD (pH 9,80)	30 ppm EA (pH 6,78)	Sais (pH 4,73)
D''	82,76	120,15	79,18	157,04	128,07	195,00	173,67
D _{LA}	102,35	142,40	91,09	119,50	122,82	115,14	91,67
D	54,62	57,25	56,06	58,88	53,62	59,27	50,73
D _{LO}	112,09	112,51	116,61	85,84	105,80	86,78	88,89
D _M	106,98	102,53	114,67	70,05	86,66	78,75	77,30
G _{BWF}	-	65,61	88,24	50,55	44,92	52,02	30,36
G _{outer}	45,72	51,87	58,36	31,61	37,14	34,08	11,19
G _{inner}	27,40	32,25	26,26	27,18	25,45	32,99	22,94
D'	28,67	24,61	77,37	26,70	22,23	29,38	27,00
D+D''	84,76	135,77	130,58	85,59	-	113,54	65,21
G' _{inner}	114,51	82,95	87,29	84,73	-	93,73	60,03
G' _{outer}	68,15	49,89	53,34	28,07	-	12,54	10,36
D+G	185,89	-	-	-	-	339,65	-
C-H stretching	-	-	396,90	-	-	-	-
C-H stretching	-	-	64,99	-	-	-	-

APÊNDICE B

DADOS DETALHADOS OBTIDOS A PARTIR DA ANÁLISE DE

ESPECTROSCOPIA RAMAN

Tabela B.4 – Dados de área integral para os picos Raman obtidas a partir de deconvoluções Lorentzianas.

	BP sem analito	30 ppm EA + Sais (pH 9,63)	30 ppm EA (pH 9,76)	Sais (pH 9,77)	AD (pH 9,80)	30 ppm EA (pH 6,78)	Sais (pH 4,73)
D''	0,1248	0,1728	0,0255	0,1821	0,1636	0,4350	0,1535
D _{LA}	0,2358	0,3386	0,1619	0,2528	0,3028	0,3358	0,1005
D	1,7790	0,4983	0,6215	0,9159	0,9354	1,0542	0,5187
D _{LO}	0,2841	0,2996	0,3837	0,1633	0,2453	0,2700	0,0942
D _M	0,2844	0,1379	0,3159	0,1318	0,1795	0,2032	0,0712
G _{BWF}	-	0,0977	0,1700	0,1230	0,1055	0,1514	0,0807
G _{outer}	0,8336	0,3100	0,4222	0,2015	0,2809	0,1647	0,0207
G _{inner}	0,0835	0,1051	0,0713	0,1385	0,1289	0,2757	0,0909
D'	0,2552	0,0206	0,0964	0,1415	0,0513	0,2094	0,1016
D+D''	0,0717	0,0510	0,0959	0,0477	-	0,0670	0,0452
G' _{inner}	0,4450	0,0568	0,0746	0,1186	-	0,2011	0,0554
G' _{outer}	0,2642	0,0380	0,0382	0,0227	-	0,0078	0,0068
D+G	0,3173	-	-	-	-	0,2265	-
C-H stretching	-	-	0,1077	-	-	-	-
C-H stretching	-	-	0,0184	-	-	-	-

APÊNDICE C

RAZÃO ENTRE AS INTENSIDADES RELATIVAS DAS BANDAS D, G_{outer} e G_{inner}

Tabela C.1 – Razão entre as intensidades relativas das bandas D, G_{outer} e G_{inner} obtidas para o BP sem e com analitos.

	BP sem analito	30 ppm EA + Sais (pH 9.63)	30 ppm EA (pH 9.76)	Sais (pH 9.77)	AD (pH 9.80)	30 ppm EA (pH 6.78)	Sais (pH 4.73)
ID/ G_{outer}	1,79	5,46	4,50	5,13	4,32	6,77	17,78
ID/ G_{inner}	10,75	10,04	12,06	6,43	6,47	3,92	8,27

APÊNDICE D

DADOS PRÉ-PROCESSADOS UTILIZADOS NA ANÁLISE DE PCA

Tabela D.1 – Dados de resposta, tempos de resposta e tempo de recuperação pré-processados utilizados na análise de PCA.

Soluções	Ciclo	Resposta	Tempo de resposta	Tempo de recuperação
Água deionizada pH (5,90)	1	-0,365429287	2,65779916	0,46518998
	2	-0,362282135	0,973156361	4,364508014
	3	-0,38985718	-1,002569426	-0,332691072
NaOH (pH 9,80)	1	-0,35044285	0,384739563	-0,411709149
	2	-0,296341811	-0,916457375	-0,415318654
	3	-0,189188784	-0,770542697	-0,381840497
NaOH (pH 10,74)	1	-0,394203246	-0,058695516	-0,316478379
	2	-0,211818305	-0,843500036	-0,446059604
	3	-0,146327574	-0,696559104	-0,418928159
Éter-Amina como recebida (pH 8,91)	1	1,870846885	-	-
	2	-	-	-
	3	-	-	-
30 ppm EA (pH 6,78)	1	-0,432868255	-0,483378133	-0,452316079
	2	-0,335156684	-0,597478933	-0,297588637
	3	-0,332758854	-0,526387511	-0,440675426
30 ppm EA (pH 9,76)	1	-0,359584576	0,904770518	-0,405964021
	2	-0,281355374	-0,975420339	-0,389991962
	3	-0,099420025	0,878647686	-0,181693451
30 ppm EA (pH 10,70)	1	-0,401396736	0,408996479	-0,395526536
	2	-0,263521513	0,14832793	0,651199798
	3	-0,278208222	0,19665517	2,535120707
30 ppm EA (pH 11,60)	1	0,290676938	-0,83603637	-0,344452042
	2	1,841773197	0,283700179	-0,299814498
	3	4,372233133	0,377182601	-0,255477747
Sais (pH 4,73)	1	-0,446356048	-0,666704439	-0,011685772
	2	-0,320469975	-0,796758825	-0,272382261
	3	-0,266069208	-1,110512701	-0,299784419
Sais (pH 9,77)	1	-0,497309935	-0,373009167	-0,437968297
	2	-0,286750491	2,896449892	-0,155344066
	3	-0,34324936	-0,961425965	-0,359100616
30 ppm EA + Sais (pH 9,63)	1	-0,446805641	0,512834737	-0,094132879
	2	-0,354788916	0,249087426	-0,047690583
	3	-0,356437424	0,743088845	-0,15140369