



Universidade de Brasília

Faculdade UnB Planaltina – FUP

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

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DO ÓXIDO DE GRAFENO FUNCIONALIZADO
COM AMINOÁCIDOS DIVERSOS E TESTADOS EM SENSORES
IMPEDIMÉTRICOS OLFATIVOS**

Mateus Faustino Salazar da Rocha

Brasília
2025



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

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DO ÓXIDO DE GRAFENO FUNCIONALIZADO
COM AMINOÁCIDOS DIVERSOS E TESTADOS EM SENSORES
IMPEDIMÉTRICOS OLFATIVOS**

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

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

Autor: Mateus Faustino Salazar da Rocha
Orientador: Prof^o Dr. Mauro Francisco Pinheiro da Silva
Co-orientadora: Prof^a Dra. Otilie Eichler Vercillo

Banca Examinadora:

Prof Dr. Mauro Francisco Pinheiro da Silva
Prof^a Dr^a Otilie Eichler Vercillo
Prof^a Dr^a Renata Aquino da Silva
Prof Dr Eduardo Rezende Triboni
Prof^a Dr^a Priscilla Copolla de Souza Rodrigues

FUP-UnB (Presidente)
FUP-UnB (Coorientador)
FUP-UnB (Convidado 1)
USP (Convidado 2)
FUP-UnB (Suplente)

Brasília
2025

AGRADECIMENTOS

Aos meus familiares, pelo apoio inabalável nestes dois anos de jornada acadêmica. Em especial, agradeço aos meus pais, meus irmãos, meus tios, primos e ao meu avô, que foram o alicerce necessário para que eu pudesse enfrentar os desafios deste mestrado. A compreensão e o incentivo de vocês transformaram o cansaço da pesquisa em motivação para seguir adiante, pois, como escreveu Carlos Drummond de Andrade: "*Família é um conjunto de pessoas que se amam e se protegem, e onde o coração sempre encontra o seu lugar de repouso.*"

Ao meu orientador, Mauro Francisco Pinheiro da Silva, e à minha coorientadora, Otilie Eichler Vercillo, pela presença constante e pelas orientações pontuais que balizaram o rigor científico desta pesquisa. Agradeço, imensamente, não apenas pelo suporte acadêmico, mas pelos valiosos momentos de lazer compartilhados ao longo destes dois anos, que tornaram a jornada da pós-graduação muito mais leve e humana. Afinal, como bem pontuou Cora Coralina: "*Feliz aquele que transfere o que sabe e aprende o que ensina.*"

Aos professores e professoras Paulo Eduardo de Brito, Jeane Cristina Gomes Rotta, Cynthia Bisinoto Evangelista de Oliveira e Mariana Malard Sales Andrade, pela confiança depositada e por todo o trabalho que desenvolvemos em conjunto. A interlocução com vocês foi fundamental para o meu crescimento intelectual e para a consolidação dos resultados aqui apresentados, reafirmando o pensamento de Isaac Newton: "*Se enxerguei mais longe, foi porque me apoiei nos ombros de gigantes.*"

Aos meus amigos do peito, Thales Henrique Silva Vaz, João Roberto Gomes Jardim, Beatriz Meneses da Silva, Gabriel Teles Aquino Santos, Andriele Pereira Rosa, Luis Fernando Silva, Fillipe Costa Araujo e Vitória Cristhina da Silva Santos. Obrigado pela companhia fiel, pelas risadas descontraídas e por cada momento vivido neste percurso finito, mas intensamente gratificante. Vocês foram o suporte emocional necessário para que os dias de cansaço se transformassem em boas memórias, lembrando-me sempre do que disse Guimarães Rosa: "*Qualquer amor é um pouquinho de saúde, um descanso na loucura.*"

Por fim, expresso meu reconhecimento às instituições de fomento que tornaram a viabilidade técnica e financeira deste projeto possível. Agradeço à Fundação de Apoio à Pesquisa do Distrito Federal (FAPDF) pelo financiamento concedido através do processo 00193-00001602/2021-49. Estendo meus agradecimentos à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), pelo apoio fundamental por meio da concessão da bolsa de mestrado (88887.990593/2024-00). O investimento público na ciência é o que permite que novas fronteiras do conhecimento, como a nanotecnologia e a ciência de materiais, continuem a ser exploradas em benefício da sociedade.

RESUMO

O desenvolvimento de sensores impedimétricos confiáveis para a detecção de compostos orgânicos voláteis (VOCs) permanece um desafio significativo, particularmente em aplicações que exigem monitoramento preciso sob condições controladas. Nesse contexto, este trabalho relata a síntese, caracterização e aplicação de óxido de grafeno funcionalizado covalentemente com aminoácidos — ácido glutâmico, arginina, fenilalanina, lisina e serina — para uso em olfato eletrônico. Os materiais obtidos foram amplamente caracterizados por análise elementar (CHN), análise termogravimétrica (TGA), espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS), microscopia eletrônica de varredura (MEV), microscopia eletrônica de transmissão (MET), espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) e espectroscopia Raman, Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE) e Difração de Raios X (DRX). Uma matriz de sensores impedimétricos foi desenvolvida a partir desses materiais e integrada a um sistema de nariz eletrônico (*e-nose*) para a detecção de VOCs. O desempenho dos sensores foi avaliado frente a compostos-chave — acetona, metanol e etanol — em amostras simuladas de hálito humano. O sistema demonstrou alta sensibilidade, detectando concentrações de VOCs a partir de 1 ppm. Além disso, a matriz exibiu excelente capacidade discriminativa em concentrações de até 20 ppm, resultado validado por análises estatísticas multivariadas, incluindo Análise de Componentes Principais (PCA) e Análise Discriminante Linear (LDA).

Palavras-chave: Óxido de Grafeno. Sensores Impedimétricos. Nariz Eletrônico. Aminoácidos. Compostos Orgânicos Voláteis.

ABSTRACT

The development of reliable impedimetric sensors for the detection of volatile organic compounds (VOCs) remains a significant challenge, particularly in applications requiring precise monitoring under controlled conditions. In this context, this work reports the synthesis, characterization, and application of graphene oxide covalently functionalized with amino acids—glutamic acid, arginine, phenylalanine, lysine, and serine—for use in electronic olfaction. The obtained materials were extensively characterized by elemental analysis (CHN), thermogravimetric analysis (TGA), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), scanning electron microscopy (SEM), transmission electron microscopy (TEM), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), Raman spectroscopy, Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS), and X-ray Diffraction (XRD). An impedimetric sensor array was developed from these materials and integrated into an electronic nose (e-nose) system for VOC detection. Sensor performance was evaluated against key compounds—acetone, methanol, and ethanol—in simulated human breath samples. The system demonstrated high sensitivity, detecting VOC concentrations as low as 1 ppm. Furthermore, the array exhibited excellent discriminative capability at concentrations up to 20 ppm, a result validated by multivariate statistical analyses, including Principal Component Analysis (PCA) and Linear Discriminant Analysis (LDA).

Keywords: Graphene Oxide. Impedimetric Sensors. Electronic Nose. Amino acids. Volatile Organic Compounds.

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 – REAÇÕES DO CICLO DO ÁCIDO CÍTRICO (OU CICLO DE KREBS).....	12
FIGURA 2 – VISÃO GERAL DAS VIAS ENZIMÁTICAS DE PRODUÇÃO (CETOGÊNESE) E OXIDAÇÃO (CETÓLISE) DE CORPOS CETÔNICOS.	13
FIGURA 3 – COMPARAÇÃO ENTRE A OLFAÇÃO HUMANA E ELETRÔNICA.....	14
FIGURA 4 – ESTRUTURAS ESQUEMÁTICAS DE SENSORES FBAR. A IMAGEM ILUSTRA TRÊS CONFIGURAÇÕES TÍPICAS DE RESSONADORES ACÚSTICOS DE FILME FINO (FBAR): (A) RESSONADOR SOLIDAMENTE MONTADO (SMR) UTILIZANDO ESPELHO DE BRAGG; (B) FBAR COM LACUNA DE AR (AIR GAP); E (C) FBAR	18
FIGURA 5 – DIAGRAMA DE BLOCOS FUNCIONAL DO SENSOR ÓPTICO ADPD144RI.....	19
FIGURA 6 – CIRCUITO ESQUEMÁTICO DE UM SENSOR FET. O DIAGRAMA ILUSTRA OS TERMINAIS DE CONEXÃO DO TRANSISTOR: FONTE (S), DRENO (D) E PORTA (G). NO CONTEXTO DE SENSORES DE GÁS, A TENSÃO NA PORTA É MODULADA PELA INTERAÇÃO QUÍMICA COM COMPOSTOS VOLÁTEIS, ALTERANDO A CORRENTE NA CARGA.	20
FIGURA 7 – REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DA ESTRUTURA DO ÓXIDO DE GRAFENO E SEUS GRUPOS FUNCIONAIS.....	25
FIGURA 8 – FÓRMULA ESTRUTURAL PLANA DOS 20 AMINOÁCIDOS.....	26
FIGURA 9 – FÓRMULA ESTRUTURAL PLANA L-ÁCIDO GLUTÂMICO	28
FIGURA 10 – FÓRMULA ESTRUTURAL PLANA L-ARGININA	29
FIGURA 11 – FÓRMULA ESTRUTURAL PLANA L-FENILALANINA.....	30
FIGURA 12 – FÓRMULA ESTRUTURAL PLANA L-LISINA	31
FIGURA 13 – FÓRMULA ESTRUTURAL PLANA L-SERINA	33
FIGURA 14 – ILUSTRAÇÃO ESQUEMÁTICA DA REAÇÃO GERAL DE FORMAÇÃO DA LIGAÇÃO PEPTÍDICA	34
FIGURA 15 — MECANISMO DE ABERTURA DO ANEL EPÓXI.....	35
FIGURA 16 — REPRESENTAÇÃO TRIDIMENSIONAL DO ÓXIDO DE GRAFENO FUNCIONALIZADO COM L-ARGININA. A MODELAGEM DESTACA A ANCORAGEM COVALENTE DOS AMINOÁCIDOS NOS SÍTIOS sp^3 DO PLANO BASAL, RESULTANTES DA ABERTURA NUCLEOFÍLICA DE GRUPOS EPÓXIDOS. OBSERVA-SE A PROJEÇÃO ESTEREOQUÍMICA DAS CADEIAS LATERAIS DA ARGININA EM AMBAS AS FACES DA FOLHA, BEM COMO A MANUTENÇÃO DA REDE HEXAGONAL DE CARBONOS sp^2 NAS REGIÕES NÃO FUNCIONALIZADAS.....	37
FIGURA 17 – FUNCIONALIZAÇÃO COVALENTE DA SUPERFÍCIE DO ÓXIDO DE GRAFENO COM AMINOÁCIDO.....	38

FIGURA 18 – ESQUEMA DE FUNCIONAMENTO DO REATOR DE COMBUSTÃO E REDUÇÃO NO MÉTODO DE DUMAS	39
FIGURA 19 - REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DA ESTRUTURA ORDENADA DE UM SÓLIDO CRISTALINO, ONDE D REPRESENTA A DISTÂNCIA INTERATÔMICA BASAL.....	40
FIGURA 20 - ESQUEMA DA REFLEXÃO DE RAIOS X POR PLANOS ATÔMICOS E A CONDIÇÃO GEOMÉTRICA DE BRAGG. O SEGMENTO PERPENDICULAR DESTACA A DIFERENÇA DE CAMINHO ÓTICO.....	41
FIGURA 21 - REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DA INSTRUMENTAÇÃO DE UM DIFRATÔMETRO DE RAIOS X, DESTACANDO A FONTE, A AMOSTRA E O DETECTOR EM GEOMETRIA BRAGG-BRENTANO.....	41
FIGURA 22 – ESPECTRÔMETRO DE ELÉTRONS MODERNO.....	43
FIGURA 23 – DIAGRAMA ESQUEMÁTICO DE UM MONOCROMADOR DE RAIOS X COM FOCO	44
FIGURA 24 – DIAGRAMA ESQUEMÁTICO DE UM ANALISADOR DE SETOR HEMISFÉRICO (HSA) MODERNO E LENTES DE TRANSFERÊNCIA	44
FIGURA 25 - DIAGRAMA DE BLOCOS DE UM POTENCIOSTATO INTEGRADO AO MÓDULO ANALISADOR DE RESPOSTA EM FREQUÊNCIA.....	46
FIGURA 26 – MODOS VIBRACIONAIS MOLECULARES	48
FIGURA 27 – ILUSTRAÇÃO ESQUEMÁTICA DA INSTRUMENTAÇÃO PARA ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO POR FTIR.....	49
FIGURA 28 – ILUSTRAÇÃO DAS SIMETRIAS DAS OSCILAÇÕES G E D EM FOLHAS DE GRAFENOS .	50
FIGURA 29 - REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DOS COMPONENTES DA COLUNA ELETRÔNICA.	52
FIGURA 30 - ESQUEMA DA SEÇÃO LONGITUDINAL DO FOCO MÉDIO DO FEIXE ELETRÔNICO E EQUAÇÃO DE CONVERGÊNCIA	53
FIGURA 31 - DIAGRAMA DE CORTE TRANSVERSAL DE UM COPO DE FARADAY PARA MONTAGEM EM SUPORTE DE AMOSTRA	53
FIGURA 32 – ILUSTRAÇÃO ESQUEMÁTICA DA INSTRUMENTAÇÃO DA TERMOGRAVIMETRIA	54
FIGURA 33 – ESFOLIAÇÃO DO GRAFITE E FUNCIONALIZAÇÃO DO GO COM AMINOÁCIDOS.....	57
FIGURA 34 – A) IMAGEM DO SENSOR; B) SENSOR COM CONECTOR; C) SENSOR COM MATERIAL DEPOSITADO.....	58
FIGURA 35 – FUNCIONAMENTO DO E-NOSE	66
FIGURA 36 – ETAPAS DO PROCESSAMENTO DO SINAL PARA A DETECÇÃO DE ARGININA EM ACETONA. (A) SINAL DINÂMICO BRUTO OBTIDO EXPERIMENTALMENTE (INTENSIDADE VS. TEMPO); (B) SOBREPOSIÇÃO DO AJUSTE DA LINHA DE BASE (CURVA VERMELHA) AO SINAL BRUTO; (C) PERFIL ISOLADO DA DERIVA DA LINHA DE BASE; (D) SINAL FINAL CORRIGIDO APÓS	

A SUBTRAÇÃO DA LINHA DE BASE; (E) DETALHAMENTO DO SINAL CORRIGIDO, EVIDENCIANDO OS PICOS DE RESPOSTA CORRESPONDENTES ÀS DIFERENTES CONCENTRAÇÕES DE ARGININA ADICIONADAS (EM PPM).....	67
FIGURA 37 – RELAÇÃO ENTRE OS TEORES DE NITROGÊNIO E CARBONO (N/C) PARA CADA COMPÓSITO GO-AMINOÁCIDO.....	71
FIGURA 38 – CURVAS DE TGA (LINHA VERMELHA) E DTA (LINHA PRETA) DA AMOSTRA GO PURO EM DIFERENTES ATMOSFERAS: (A) ATMOSFERA INERTE (N ₂) E (B) ATMOSFERA OXIDANTE (AR SINTÉTICO).....	73
FIGURA 39 – CURVAS DE TGA (LINHA VERMELHA) E DTA (LINHA PRETA) DA AMOSTRA GO + ÁCIDO GLUTÂMICO EM DIFERENTES ATMOSFERAS: (A) ATMOSFERA INERTE (N ₂) E (B) ATMOSFERA OXIDANTE (AR SINTÉTICO).	76
FIGURA 40 – CURVAS DE TGA (LINHA VERMELHA) E DTA (LINHA PRETA) DA AMOSTRA GO + ARGININA EM DIFERENTES ATMOSFERAS: (A) ATMOSFERA INERTE (N ₂) E (B) ATMOSFERA OXIDANTE (AR SINTÉTICO).....	79
FIGURA 41 – CURVAS DE TGA (LINHA VERMELHA) E DTA (LINHA PRETA) DA AMOSTRA GO + FENILALANINA EM DIFERENTES ATMOSFERAS: (A) ATMOSFERA INERTE (N ₂) E (B) ATMOSFERA OXIDANTE (AR SINTÉTICO).....	81
FIGURA 42 – CURVAS DE TGA (LINHA VERMELHA) E DTA (LINHA PRETA) DA AMOSTRA GO + LISINA EM DIFERENTES ATMOSFERAS: (A) ATMOSFERA INERTE (N ₂) E (B) ATMOSFERA OXIDANTE (AR SINTÉTICO).....	84
FIGURA 43 – CURVAS DE TGA (LINHA VERMELHA) E DTA (LINHA PRETA) DA AMOSTRA GO + SERINA EM DIFERENTES ATMOSFERAS: (A) ATMOSFERA INERTE (N ₂) E (B) ATMOSFERA OXIDANTE (AR SINTÉTICO).....	86
FIGURA 44 - DIFRATOGRAMA DE RAIOS X (DRX) DA AMOSTRA DE ÓXIDO DE GRAFENO (GO) PURO.....	89
FIGURA 45 - DIFRATOGRAMA DE RAIOS X (DRX) DA AMOSTRA DE ÓXIDO DE GRAFENO COM ÁCIDO GLUTÂMICO.	91
FIGURA 46 - DIFRATOGRAMA DE RAIOS X (DRX) DA AMOSTRA DE ÓXIDO DE GRAFENO COM ARGININA.	93
FIGURA 47 - DIFRATOGRAMA DE RAIOS X (DRX) DA AMOSTRA DE ÓXIDO DE GRAFENO COM FENILALANINA	95
FIGURA 48 - DIFRATOGRAMA DE RAIOS X (DRX) DA AMOSTRA DE ÓXIDO DE GRAFENO COM LISINA	97

FIGURA 49 - DIFRATOGRAMA DE RAIOS X (DRX) DA AMOSTRA DE ÓXIDO DE GRAFENO COM SERINA.	99
FIGURA 50 – ESPECTROS DE XPS DO ÓXIDO DE GRAFENO (GO) PURO: A) ESPECTRO DE VARREDURA (SURVEY); B) ESPECTRO DE ALTA RESOLUÇÃO DA REGIÃO C1s; E C) ESPECTRO DE ALTA RESOLUÇÃO DA REGIÃO O1s	102
FIGURA 51 – ESPECTROS DE XPS DO ÓXIDO DE GRAFENO FUNCIONALIZADO COM ÁCIDO GLUTÂMICO: A) ESPECTRO DE VARREDURA (SURVEY); B) ESPECTRO DE ALTA RESOLUÇÃO C1s; C) ESPECTRO DE ALTA RESOLUÇÃO N1s; E D) ESPECTRO DE ALTA RESOLUÇÃO O1s.	105
FIGURA 52 – ESPECTROS DE XPS DO ÓXIDO DE GRAFENO FUNCIONALIZADO COM L-ARGININA: A) ESPECTRO DE VARREDURA (SURVEY); B) ESPECTRO DE ALTA RESOLUÇÃO C1s; C) ESPECTRO DE ALTA RESOLUÇÃO N1s; E D) ESPECTRO DE ALTA RESOLUÇÃO O1s.	108
FIGURA 53 – ESPECTROS DE XPS DO ÓXIDO DE GRAFENO FUNCIONALIZADO COM L-FENILALANINA: A) ESPECTRO DE VARREDURA (SURVEY); B) ESPECTRO DE ALTA RESOLUÇÃO C1s; C) ESPECTRO DE ALTA RESOLUÇÃO N1s; E D) ESPECTRO DE ALTA RESOLUÇÃO O1s.	111
FIGURA 54 – ESPECTROS DE XPS DO ÓXIDO DE GRAFENO FUNCIONALIZADO COM L-LISINA: A) ESPECTRO DE VARREDURA (SURVEY); B) ESPECTRO DE ALTA RESOLUÇÃO C1s; C) ESPECTRO DE ALTA RESOLUÇÃO N1s; E D) ESPECTRO DE ALTA RESOLUÇÃO O1s.	114
FIGURA 55 – ESPECTROS DE XPS DO ÓXIDO DE GRAFENO FUNCIONALIZADO COM L-SERINA: A) ESPECTRO DE VARREDURA (SURVEY); B) ESPECTRO DE ALTA RESOLUÇÃO C1s; C) ESPECTRO DE ALTA RESOLUÇÃO N1s; E D) ESPECTRO DE ALTA RESOLUÇÃO O1s.	117
FIGURA 56 - DIAGRAMA DE NYQUIST PARA O ÓXIDO DE GRAFENO (GO) PURO EM MEIO ELETROLÍTICO, APRESENTANDO A RELAÇÃO ENTRE A IMPEDÂNCIA REAL (Z') E IMAGINÁRIA ($-Z''$).	121
FIGURA 57 - CIRCUITO ELÉTRICO EQUIVALENTE DE Randles MODIFICADO UTILIZADO PARA O AJUSTE (<i>FITTING</i>) DOS DADOS DE IMPEDÂNCIA DO GO PURO, DESTACANDO OS COMPONENTES RESISTIVOS (R_s, R_p), CAPACITIVOS (CPE) E DIFUSIVOS (Warburg).	121
FIGURA 58 - DIAGRAMA DE NYQUIST PARA O ÓXIDO DE GRAFENO FUNCIONALIZADO COM FENILALANINA (GO-PHE) EM MEIO AQUOSO, EVIDENCIANDO O AUMENTO DA RESISTÊNCIA INTERFACIAL.	122
FIGURA 59 - CIRCUITO ELÉTRICO EQUIVALENTE DE Randles MODIFICADO UTILIZADO PARA O AJUSTE DOS DADOS DO GO-PHE, INCLUINDO ELEMENTO DE FASE CONSTANTE (CPE) E IMPEDÂNCIA DE Warburg (W).	123
FIGURA 60 – ESPECTRO DE INFRAVERMELHO DO ÓXIDO DE GRAFENO	125
FIGURA 61 – ESPECTRO DO GO COM ÁCIDO GLUTÂMICO	127

FIGURA 62 – ESPECTRO DO GO COM ARGININA.....	130
FIGURA 63 – ESPECTRO DO GO COM FENILALANINA	132
FIGURA 64 – ESPECTRO DO GO COM LISINA	134
FIGURA 65 – ESPECTRO DO GO COM SERINA	137
FIGURA 66 – ESPECTRO RAMAN DO ÓXIDO DE GRAFENO (GO) COM A IDENTIFICAÇÃO DAS BANDAS CARACTERÍSTICAS D E G E DA REGIÃO 2D.	141
FIGURA 67 – ESPECTRO RAMAN DO ÓXIDO DE GRAFENO (GO) FUNCIONALIZADO COM ÁCIDO GLUTÂMICO COM A IDENTIFICAÇÃO DAS BANDAS CARACTERÍSTICAS D E G, SINAIS DA PRESENÇA DO AMINOÁCIDO E DA REGIÃO 2D.	143
FIGURA 68 – ESPECTRO RAMAN DO ÓXIDO DE GRAFENO (GO) FUNCIONALIZADO COM ARGININA COM A IDENTIFICAÇÃO DAS BANDAS CARACTERÍSTICAS D E G, SINAIS DA PRESENÇA DO AMINOÁCIDO E DA REGIÃO 2D.	145
FIGURA 69 – ESPECTRO RAMAN DO ÓXIDO DE GRAFENO (GO) FUNCIONALIZADO COM FENILALANINA COM A IDENTIFICAÇÃO DAS BANDAS CARACTERÍSTICAS D E G, SINAIS DA PRESENÇA DO AMINOÁCIDO E DA REGIÃO 2D.	148
FIGURA 70 – ESPECTRO RAMAN DO ÓXIDO DE GRAFENO (GO) FUNCIONALIZADO COM LISINA COM A IDENTIFICAÇÃO DAS BANDAS CARACTERÍSTICAS D E G, SINAIS DA PRESENÇA DO AMINOÁCIDO E DA REGIÃO 2D.	149
FIGURA 71 – ESPECTRO RAMAN DO ÓXIDO DE GRAFENO (GO) FUNCIONALIZADO COM SERINA COM A IDENTIFICAÇÃO DAS BANDAS CARACTERÍSTICAS D E G, SINAIS DA PRESENÇA DO AMINOÁCIDO E DA REGIÃO 2D.	151
FIGURA 72 – (A) MICROGRAFIA OBTIDA POR MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO (MET) DA AMOSTRA DE ÓXIDO DE GRAFENO PURO (GO PURO), INDICANDO A MORFOLOGIA LAMELAR CARACTERÍSTICA. (B) HISTOGRAMA DE DISTRIBUIÇÃO DE TAMANHO LATERAL DAS FOLHAS DE GO, COM CURVA DE AJUSTE GAUSSIANO (N = 30 MEDIÇÕES).	153
FIGURA 73 – ESPECTRO DE EDS DA AMOSTRA DE GO PURO. O PICO DE S É ATRIBUÍDO A RESÍDUOS DA SÍNTESE, ENQUANTO OS SINAIS INTENSOS DE CU PROVÊM DA GRADE DE SUPORTE DA AMOSTRA.	154
FIGURA 74 – (A) MICROGRAFIA OBTIDA POR MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO (MET) DA AMOSTRA DE ÓXIDO DE GRAFENO FUNCIONALIZADO COM ÁCIDO GLUTÂMICO (GO + ÁCIDO GLUTÂMICO), INDICANDO A MORFOLOGIA LAMELAR CARACTERÍSTICA. (B) HISTOGRAMA DE DISTRIBUIÇÃO DE TAMANHO LATERAL DAS FOLHAS DE GO, COM CURVA DE AJUSTE GAUSSIANO (N = 30 MEDIÇÕES).	156

FIGURA 75 – ESPECTRO EDS DA AMOSTRA GO-AC. GLUT. NOTA-SE A PERMANÊNCIA DO PICO DE ENXOFRE (S), INDICANDO QUE A INTERAÇÃO REPULSIVA NÃO REMOVEU COMPLETAMENTE OS RESÍDUOS DA SÍNTESE, EM CONTRASTE COM OS DEMAIS AMINOÁCIDOS ESTUDADOS.....	157
FIGURA 76 – (A) MICROGRAFIA OBTIDA POR MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO (MET) DA AMOSTRA DE ÓXIDO DE GRAFENO PURO FUNCIONALIZADO COM ARGININA (GO + ARGININA), INDICANDO A MORFOLOGIA LAMELAR CARACTERÍSTICA. (B) HISTOGRAMA DE DISTRIBUIÇÃO DE TAMANHO LATERAL DAS FOLHAS DE GO + ARGININA, COM CURVA DE AJUSTE GAUSSIANO (N = 30 MEDIÇÕES).....	158
FIGURA 77 – ESPECTRO EDS DA AMOSTRA DE GO COM ARGININA. OBSERVA-SE O DESAPARECIMENTO DO PICO DE ENXOFRE (PRESENTE NO GO PURO), INDICANDO A REMOÇÃO DE IMPUREZAS DA SÍNTESE. OS PICOS INTENSOS DE CU SÃO ARTEFATOS PROVENIENTES DA GRADE DE SUPORTE.....	159
FIGURA 78 – (A) MICROGRAFIA OBTIDA POR MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO (MET) DA AMOSTRA DE ÓXIDO DE GRAFENO PURO FUNCIONALIZADO COM FENILALANINA (GO + FENILALANINA), INDICANDO A MORFOLOGIA LAMELAR CARACTERÍSTICA. (B) HISTOGRAMA DE DISTRIBUIÇÃO DE TAMANHO LATERAL DAS FOLHAS DE GO + FENILALANINA, COM CURVA DE AJUSTE GAUSSIANO (N = 30 MEDIÇÕES).....	160
FIGURA 79 – ESPECTRO EDS DA AMOSTRA DE GO COM FENILALANINA. DESTACA-SE O DESAPARECIMENTO DO PICO DE ENXOFRE (PRESENTE NO GO PURO), A REMOÇÃO DE IMPUREZAS. OS PICOS DE CU REFEREM-SE À GRADE DE SUPORTE.	161
FIGURA 80 – (A) MICROGRAFIA OBTIDA POR MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO (MET) DA AMOSTRA DE ÓXIDO DE GRAFENO PURO FUNCIONALIZADO COM LISINA (GO + LISINA), INDICANDO A MORFOLOGIA LAMELAR CARACTERÍSTICA. (B) HISTOGRAMA DE DISTRIBUIÇÃO DE TAMANHO LATERAL DAS FOLHAS DE GO + LISINA, COM CURVA DE AJUSTE GAUSSIANO (N = 30 MEDIÇÕES).....	162
FIGURA 81 – ESPECTRO EDS DA AMOSTRA DE GO COM LISINA. DESTACA-SE O DESAPARECIMENTO DO PICO DE ENXOFRE (PRESENTE NO GO PURO), INDICANDO A REMOÇÃO DE IMPUREZAS DA SÍNTESE APÓS A FUNCIONALIZAÇÃO. OS PICOS DE CU REFEREM-SE À GRADE DE SUPORTE.....	163
FIGURA 82 – (A) MICROGRAFIA OBTIDA POR MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO (MET) DA AMOSTRA DE ÓXIDO DE GRAFENO PURO FUNCIONALIZADO COM SERINA (GO + SERINA), INDICANDO A MORFOLOGIA LAMELAR CARACTERÍSTICA. (B) HISTOGRAMA DE DISTRIBUIÇÃO DE TAMANHO LATERAL DAS FOLHAS DE GO + SERINA, COM CURVA DE AJUSTE GAUSSIANO (N = 30 MEDIÇÕES).....	164

FIGURA 83 – ESPECTRO EDS DA AMOSTRA DE GO COM SERINA. DESTACA-SE O DESAPARECIMENTO DO PICO DE ENXOFRE (PRESENTE NO GO PURO), EVIDENCIANDO A REMOÇÃO DE IMPUREZAS DA SÍNTESE APÓS A FUNCIONALIZAÇÃO. OS PICOS DE CU REFEREM-SE À GRADE DE SUPORTE.	165
FIGURA 84 – CURVA DE CALIBRAÇÃO DO SENSOR DE GO PURO EM A) ACETONA; B) ETANOL; C) METANOL	170
FIGURA 85 – CURVA DE CALIBRAÇÃO DO SENSOR DE GO FUNCIONALIZADO COM ÁCIDO GLUTÂMICO A) ACETONA; B) ETANOL; C) METANOL.....	171
FIGURA 86 – CURVA DE CALIBRAÇÃO DO SENSOR DE GO FUNCIONALIZADO COM ARGININA EM A) ACETONA; B) ETANOL; C) METANOL	173
FIGURA 87 – CURVA DE CALIBRAÇÃO DO SENSOR DE GO FUNCIONALIZADO COM FENILALANINA EM A) ACETONA; B) ETANOL; C) METANOL.....	175
FIGURA 88 – CURVA DE CALIBRAÇÃO DO SENSOR DE GO FUNCIONALIZADO COM LISINA EM A) ACETONA; B) ETANOL; C) METANOL	177
FIGURA 89 – CURVA DE CALIBRAÇÃO DO SENSOR DE GO FUNCIONALIZADO COM SERINA EM A) ACETONA; B) ETANOL; C) METANOL	178
FIGURA 90 – GRÁFICO DE SEDIMENTAÇÃO (SCREE PLOT) EVIDENCIANDO A VARIÂNCIA EXPLICADA POR COMPONENTE PRINCIPAL E O CRITÉRIO BROKEN STICK.....	184
FIGURA 91 – PROJEÇÃO BIDIMENSIONAL (BILOT) DAS AMOSTRAS DE ACETONA E ÁLCOOIS EM FUNÇÃO DA CONCENTRAÇÃO.	185
FIGURA 92 – GRÁFICOS DE CARGAS (LOADINGS) PARA OS COMPONENTES PRINCIPAIS: A) CORRELAÇÕES COM O PC1 E B) CORRELAÇÕES COM O PC2.	186
FIGURA 93 – MAPA DE DISCRIMINAÇÃO OBTIDO VIA ANÁLISE LINEAR DISCRIMINANTE (LDA) PARA A CLASSIFICAÇÃO DE ACETONA (ACE), METANOL (MET) E ETANOL (ETA). O EIXO 1 REPRESENTA A PRIMEIRA FUNÇÃO DISCRIMINANTE (LD1), ENQUANTO O EIXO 2 REPRESENTA A SEGUNDA FUNÇÃO DISCRIMINANTE (LD2).....	188
FIGURA 94 – GRÁFICO DE SEDIMENTAÇÃO (SCREE PLOT) APRESENTANDO A VARIÂNCIA DOS COMPONENTES PRINCIPAIS E A VALIDAÇÃO ESTATÍSTICA PELO CRITÉRIO BROKEN STICK..	192
FIGURA 95 – PROJEÇÃO BILOT DA ANÁLISE DE COMPONENTES PRINCIPAIS (PCA) CORRELACIONANDO OS ESCORES DAS AMOSTRAS DE ETANOL (ETA) E METANOL (MET) AOS VETORES DE CARGA (LOADINGS) DOS SENSORES DE ÓXIDO DE GRAFENO FUNCIONALIZADOS.	193
FIGURA 96 – GRÁFICOS DE CARGAS (LOADINGS) PARA OS COMPONENTES PRINCIPAIS: A) CORRELAÇÕES COM O PC1 E B) CORRELAÇÕES COM O PC2.	194

FIGURA 97 – HISTOGRAMA DE FREQUÊNCIAS DA ANÁLISE LINEAR DISCRIMINANTE (LDA) PARA A CLASSIFICAÇÃO SUPERVISIONADA DOS GRUPOS DE ETANOL E METANOL SOB DIFERENTES VOLUMES DE EXPOSIÇÃO.	195
FIGURA 98 - COMPARATIVO DOS TEMPOS DE RESPOSTA E RECUPERAÇÃO DOS SENSORES BASEADOS EM GO E GO FUNCIONALIZADO SOB EXPOSIÇÃO À ACETONA.	198
FIGURA 99 - COMPARATIVO DOS TEMPOS DE RESPOSTA E RECUPERAÇÃO DOS SENSORES BASEADOS EM GO E GO FUNCIONALIZADO SOB EXPOSIÇÃO AO ETANOL.....	200
FIGURA 100 - COMPARATIVO DOS TEMPOS DE RESPOSTA E RECUPERAÇÃO DOS SENSORES BASEADOS EM GO E GO FUNCIONALIZADO SOB EXPOSIÇÃO AO METANOL.	201

LISTA DE QUADROS

QUADRO 1 – SÍNTESE DAS ANÁLISES TÉRMICAS DO GO E DOS ADUTOS DE AMINOÁCIDOS AO GO POR FAIXA DE TEMPERATURA E AMOSTRA.....	88
QUADRO 2 – ATRIBUIÇÃO DAS PRINCIPAIS BANDAS DE ABSORÇÃO NO ESPECTRO DE FTIR DO ÓXIDO DE GRAFENO (GO) PURO.....	126
QUADRO 3 – ATRIBUIÇÃO DAS PRINCIPAIS BANDAS DE ABSORÇÃO NO ESPECTRO DE FTIR DO ÓXIDO DE GRAFENO FUNCIONALIZADO COM ÁCIDO GLUTÂMICO	128
QUADRO 4 – ATRIBUIÇÃO DAS PRINCIPAIS BANDAS DE ABSORÇÃO NO ESPECTRO DE FTIR DO ÓXIDO DE GRAFENO FUNCIONALIZADO COM ARGININA	131
QUADRO 5 – ATRIBUIÇÃO DAS PRINCIPAIS BANDAS DE ABSORÇÃO NO ESPECTRO DE FTIR DO ÓXIDO DE GRAFENO FUNCIONALIZADO COM FENILALANINA	133
QUADRO 6 – ATRIBUIÇÃO DAS PRINCIPAIS BANDAS DE ABSORÇÃO NO ESPECTRO DE FTIR DO ÓXIDO DE GRAFENO FUNCIONALIZADO COM LISINA	135
QUADRO 7 – ATRIBUIÇÃO DAS PRINCIPAIS BANDAS DE ABSORÇÃO NO ESPECTRO DE FTIR DO ÓXIDO DE GRAFENO FUNCIONALIZADO COM SERINA	137
QUADRO 8 – FREQUÊNCIAS VIBRACIONAIS CARACTERÍSTICA DOS DERIVADOS DE GO E ATRIBUIÇÕES DOS GRUPAMENTOS FUNCIONAIS QUE COMPROVAM A LIGAÇÃO COVALENTE POR AMINA.....	139
QUADRO 9 – RESUMO COMPARATIVO DAS PROPRIEDADES MORFOLÓGICAS E MECANISMOS DE INTERAÇÃO DO GO FUNCIONALIZADO.....	166
QUADRO 10 – RESUMO COMPARATIVO DOS PARÂMETROS ESTRUTURAIS, QUÍMICOS, MORFOLÓGICOS E ELETROQUÍMICOS DAS AMOSTRAS DE ÓXIDO DE GRAFENO E SEUS DERIVADOS FUNCIONALIZADOS.....	167

LISTA DE TABELAS

TABELA 1 – PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DO ÁCIDO GLUTÂMICO.....	28
TABELA 2 – PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DA ARGININA	30
TABELA 3 – PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DA FENILALANINA	31
TABELA 4 – PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DA LISINA	32
TABELA 5 – PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DA SERINA	33
TABELA 6 – RAZÃO N/C (%) DE COMPÓSITOS DE GO-AMINOÁCIDOS	72
TABELA 7 - PARÂMETROS DE DRX PARA O GO PURO E FUNCIONALIZADO.....	102
TABELA 8 – ATRIBUIÇÃO, POSIÇÃO (eV) E ÁREA RELATIVA (%) DOS COMPONENTES DO ESPECTRO C1s DA AMOSTRA GO PURO.	103
TABELA 9 – ATRIBUIÇÃO, POSIÇÃO (eV) E ÁREA RELATIVA (%) DOS COMPONENTES DO ESPECTRO O1s DA AMOSTRA GO PURO.	104
TABELA 10 – ATRIBUIÇÃO, POSIÇÃO (eV) E ÁREA RELATIVA (%) DOS COMPONENTES DO ESPECTRO N1s DA AMOSTRA GO+ÁCIDO GLUTÂMICO.....	106
TABELA 11 – ATRIBUIÇÃO, POSIÇÃO (eV) E ÁREA RELATIVA (%) DOS COMPONENTES DO ESPECTRO C1s DA AMOSTRA GO+ÁCIDO GLUTÂMICO	106
TABELA 12 – ATRIBUIÇÃO, POSIÇÃO (eV) E ÁREA RELATIVA (%) DOS COMPONENTES DO ESPECTRO O1s DA AMOSTRA GO+ÁCIDO GLUTÂMICO.....	107
TABELA 13 – ATRIBUIÇÃO, POSIÇÃO (eV) E ÁREA RELATIVA (%) DOS COMPONENTES DO ESPECTRO N1s DA AMOSTRA GO+ARGININA	109
TABELA 14 – ATRIBUIÇÃO, POSIÇÃO (eV) E ÁREA RELATIVA (%) DOS COMPONENTES DO ESPECTRO C1s DA AMOSTRA GO+ARGININA.....	109
TABELA 15 – ATRIBUIÇÃO, POSIÇÃO (eV) E ÁREA RELATIVA (%) DOS COMPONENTES DO ESPECTRO O1s DA AMOSTRA GO+ARGININA	110
TABELA 16 – ATRIBUIÇÃO, POSIÇÃO (eV) E ÁREA RELATIVA (%) DOS COMPONENTES DO ESPECTRO N1s DA AMOSTRA GO+FENILALANINA.....	111
TABELA 17 – ATRIBUIÇÃO, POSIÇÃO (eV) E ÁREA RELATIVA (%) DOS COMPONENTES DO ESPECTRO C1s DA AMOSTRA GO+FENILALANINA	112
TABELA 18 – ATRIBUIÇÃO, POSIÇÃO (eV) E ÁREA RELATIVA (%) DOS COMPONENTES DO ESPECTRO O1s DA AMOSTRA GO+FENILALANINA.....	113
TABELA 19 – ATRIBUIÇÃO, POSIÇÃO (eV) E ÁREA RELATIVA (%) DOS COMPONENTES DO ESPECTRO N1s DA AMOSTRA GO+LISINA.....	114

TABELA 20 – ATRIBUIÇÃO, POSIÇÃO (eV) E ÁREA RELATIVA (%) DOS COMPONENTES DO ESPECTRO C1s DA AMOSTRA GO+LISINA.....	115
TABELA 21 – ATRIBUIÇÃO, POSIÇÃO (eV) E ÁREA RELATIVA (%) DOS COMPONENTES DO ESPECTRO O1s DA AMOSTRA GO+LISINA.....	116
TABELA 22 – ATRIBUIÇÃO, POSIÇÃO (eV) E ÁREA RELATIVA (%) DOS COMPONENTES DO ESPECTRO N1s DA AMOSTRA GO+SERINA.....	117
TABELA 23 – ATRIBUIÇÃO, POSIÇÃO (eV) E ÁREA RELATIVA (%) DOS COMPONENTES DO ESPECTRO C1s DA AMOSTRA GO+SERINA.....	118
TABELA 24 – ATRIBUIÇÃO, POSIÇÃO (eV) E ÁREA RELATIVA (%) DOS COMPONENTES DO ESPECTRO O1s DA AMOSTRA GO+SERINA.....	119
TABELA 25 – ENERGIAS DE LIGAÇÃO (eV) DOS PICOS ELEMENTARES (C1s, O1s E N1s) OBSERVADOS NAS AMOSTRAS ANALISADAS POR XPS.....	120
TABELA 26 – COMPOSIÇÃO ATÔMICA RELATIVA (%) E RAZÕES ATÔMICAS (O/C E N/C) PARA O GO PURO E AS AMOSTRAS FUNCIONALIZADAS.	120
TABELA 27 - PARÂMETROS DO CIRCUITO EQUIVALENTE PARA O GO PURO.....	121
TABELA 28 - PARÂMETROS DO CIRCUITO EQUIVALENTE PARA O GO-PHE	123
TABELA 29 – PARÂMETROS ESTRUTURAIS E DE DESORDEM OBTIDOS VIA ESPECTROSCOPIA RAMAN PARA O GO PURO E OS COMPÓSITOS FUNCIONALIZADOS.	152
TABELA 30 – VARIAÇÃO DIMENSIONAL RELATIVA ($\Delta\%$) DAS AMOSTRAS FUNCIONALIZADAS COMPARADAS AO MATERIAL DE PARTIDA.....	167
TABELA 31 – PARÂMETROS DE MÉRITO CONSOLIDADOS (GO PURO).....	170
TABELA 32 – PARÂMETROS DE MÉRITO CONSOLIDADOS (GO + ÁCIDO GLUTÂMICO).....	172
TABELA 33 – PARÂMETROS DE MÉRITO CONSOLIDADOS (GO + ARGININA).....	174
TABELA 34 – PARÂMETROS DE MÉRITO CONSOLIDADOS (GO + FENILALANINA).....	176
TABELA 35 – PARÂMETROS DE MÉRITO CONSOLIDADOS (GO + LISINA).....	177
TABELA 36 – PARÂMETROS DE MÉRITO CONSOLIDADOS (GO + SERINA).....	179
TABELA 37 – COMPARATIVO DE DESEMPENHO PARA ACETONA ($f = 10,50$)	180
TABELA 38 – COMPARATIVO DE DESEMPENHO PARA ETANOL ($f = 2,55$).....	181
TABELA 39 – COMPARATIVO DE DESEMPENHO PARA METANOL ($f = 4,60$).....	183
TABELA 40 – MATRIZ DE CORRELAÇÃO DOS LOADINGS PARA OS EIXOS PC1 (75,4% DA VARIÂNCIA) E PC2 (22,8% DA VARIÂNCIA).	186
TABELA 41 – MATRIZ DE CONFUSÃO PARA A CLASSIFICAÇÃO DE ACETONA, ETANOL E METANOL VIA LDA.....	189

TABELA 42 – MATRIZ DE CORRELAÇÃO DOS LOADINGS PARA OS EIXOS PC1 (87% DA VARIÂNCIA) E PC2 (7% DA VARIÂNCIA).....	194
TABELA 43 – MATRIZ DE CONFUSÃO PARA A CLASSIFICAÇÃO DE ACETONA, ETANOL E METANOL VIA LDA.....	196
TABELA 44 - PARÂMETROS CINÉTICOS DE DETECÇÃO (T_{RES} E T_{REC}) PARA OS SENSORES EM AMBIENTE DE ACETONA.	198
TABELA 45 - PARÂMETROS CINÉTICOS DE DETECÇÃO (T_{RES} E T_{REC}) PARA OS SENSORES EM AMBIENTE DE ETANOL.....	199
TABELA 46 - PARÂMETROS CINÉTICOS DE DETECÇÃO (T_{RES} E T_{REC}) PARA OS SENSORES EM AMBIENTE DE METANOL.....	201

LISTA DE EQUAÇÕES

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

LISTA DE ABREVIACÕES E SIGLAS

GO	Óxido de grafeno
AA	Aminoácidos
Arg	Arginina
Ác. Glu	Ácido Glutâmico
Glu	Ácido Glutâmico
Lis	Lisina
Lys	Lisina
Fenil	Fenilalanina
Fen	Fenilalanina
Phe	Fenilalanina
Ser	Serina
Form	Formaldeído
CHN	Análise Elementar de Carbono, Hidrogênio e Nitrogênio
FTIR	Espectroscopia do Infravermelho
XPS	Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raio X
RAMAN	Espectroscopia RAMAN
DRX	Difração de Raio-X
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
MET	Microscopia Eletrônica de Transmissão
TGA	Análise Termogravimétrica
DTG	Termogravimetria Derivada

LISTA DE SÍMBOLOS

Hz	heartz
m	metro
mm	milímetro
ms	milissegundo
%	porcentagem
°	grau
σ	desvio padrão
α	carbono alfa
X	Y
X	Y
X	Y

SÚMARIO

1	INTRODUÇÃO	12
1.1	COMPOSTOS ORGÂNICOS VOLATÉIS DE CARBONO (VOCs)	12
1.2	NARIZES ELETRÔNICOS (<i>e-noses</i>)	14
1.3	SENSORES	16
1.3.1	Sensores de Óxidos Metálicos (MOS)	16
1.3.2	Sensores de Polímeros Condutores e Semicondutores	17
1.3.3	Sensores Piezoelétricos	17
1.3.4	Sensores Ópticos	19
1.3.5	Sensores de Efeito de Campo (FET)	20
1.3.6	Sensores Impedimétricos.....	21
1.3.7	Sensores condutores de prótons	22
1.4	Condução de Prótons.....	22
1.5	GRAFENO	24
1.5.1	Óxido de Grafeno.....	24
1.6	AMINOÁCIDOS.....	25
1.6.1	L-Ácido Glutâmico	27
1.6.2	L-Arginina.....	29
1.6.3	L-Fenilalanina.....	30
1.6.4	L-Lisina.....	31
1.6.5	L-Serina	32
1.7	LIGAÇÃO PEPTÍDICA.....	34
1.8	AMINAÇÃO	35
1.9	FUNCIONALIZAÇÃO DO GRAFENO COM AMINOÁCIDOS	37
1.10	TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO USADAS	38
1.10.1	Análise Elementar CHNS	38
1.10.2	Difração de Raios X (DRX).....	40
1.10.3	Espectroscopia Fotoeletrônica de Raios X (XPS)	42
1.10.4	Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE)	45
1.10.5	Espectroscopia na região do Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)	
	48	
1.10.6	Espectroscopia Raman	50
1.10.7	Microscopia Eletrônica (VEM, TEM)	52

1.10.8 Termogravimetria (TG)	54
2 MATERIAIS E MÉTODOS	56
2.1 MATERIAIS UTILIZADOS	56
2.2 ESFOLIAÇÃO E OXIDAÇÃO DO GRAFITE (GO)	56
2.3 FUNCIONALIZAÇÃO DO ÓXIDO DE GRAFENO COM AMINOÁCIDOS	57
2.4 FABRICAÇÃO DOS SENSORES	57
2.5 DESCRIÇÃO DOS E-NOSES DO EQUIPAMENTO	58
2.6 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO DE MATERIAIS	59
2.6.1 Análise Elementar CHN	59
2.6.2 Análise Térmica Simultânea (TGA/DTA)	60
2.6.3 Difração de Raios-X (DRX)	60
2.6.4 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE)	61
2.6.5 Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)	62
2.6.6 Espectroscopia Fotoeletrônica de Raios X (XPS)	62
2.6.7 Espectroscopia Raman	63
2.6.8 Microscopia Eletrônica (VEM, TEM)	64
2.7 CONFIGURAÇÃO EXPERIMENTAL PARA A CARACTERIZAÇÃO SENSORIAL DOS MATERIAIS	65
2.8 ANÁLISE DE DADOS E QUIMIOMETRIA	66
2.8.1 Análise Sensorial Individual	68
2.8.2 Análise Sensorial Coletiva	70
3 RESULTADOS E DISCUSSÕES	71
3.1 CARACTERIZAÇÃO	71
3.1.1 Análise Elementar CHNS	71
3.1.2 Análise Térmica Simultânea (TGA/DTA)	73
3.1.2.1 Óxido de Grafeno	73
3.1.2.2 Óxido de Grafeno funcionalizado com Ácido Glutâmico	76
3.1.2.3 Óxido de Grafeno funcionalizado com Arginina	79
3.1.2.4 Óxido de Grafeno funcionalizado com Fenilalanina	81
3.1.2.5 Óxido de Grafeno funcionalizado com Lisina	84
3.1.2.6 Óxido de Grafeno funcionalizado com Serina	86
3.1.3 Difração de Raio-X (DRX)	89
3.1.3.1 GO Puro	89
3.1.3.2 GO + Acido Glutâmico	91

3.1.3.3	GO + Arginina	93
3.1.3.4	GO + Fenilalanina	95
3.1.3.5	GO + Lisina	97
3.1.3.6	GO + Serina	99
3.1.4	Espectroscopia Fotoeletrônica de Raios X (XPS)	102
3.1.4.1	GO Puro	102
3.1.4.2	GO + Ácido Glutâmico.....	105
3.1.4.3	GO + Arginina	108
3.1.4.4	GO + Fenilalanina	111
3.1.4.5	GO + Lisina	114
3.1.4.6	GO + Serina	117
3.1.5	Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE)	120
3.1.5.1	GO Puro	120
3.1.5.2	Análise do Sistema Modelo: GO + Fenilalanina (GO + Phe)	122
3.1.5.3	Discussão Unificada da Funcionalização com Aminoácidos	124
3.1.6	Espectroscopia na Região do Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)	
	125	
3.1.6.1	Óxido de Grafeno	125
3.1.6.2	Óxido de Grafeno com Ácido Glutâmico.....	127
3.1.6.3	Óxido de Grafeno com Arginina.....	130
3.1.6.4	Óxido de Grafeno com Fenilalanina.....	132
3.1.6.5	Óxido de Grafeno com Lisina	134
3.1.6.6	Óxido de Grafeno com Serina	137
3.1.7	Espectroscopia RAMAN	141
3.1.7.1	GO Puro	141
3.1.7.2	GO funcionalizado com Ácido Glutâmico (GO-Glu)	143
3.1.7.3	GO funcionalizado com Arginina (GO-Arg)	145
3.1.7.4	GO funcionalizado com Fenilalanina (GO-Fenil).....	148
3.1.7.5	GO funcionalizado com Lisina (GO-Lis).....	149
3.1.7.6	GO funcionalizado com Serina (GO-Ser)	151
3.1.8	Microscopia Eletrônica (SEM, TEM) e análise morfológica	153
3.1.8.1	GO Puro	153
3.1.8.2	GO com Ácido Glutâmico	155
3.1.8.3	GO com Arginina.....	157

3.1.8.4	GO com Fenilalanina.....	159
3.1.8.5	GO com Lisina.....	161
3.1.8.6	GO com Serina	163
3.1.9	Síntese e Correlação das Caracterizações	167
3.2	RESPOSTA DOS SENSORES.....	169
3.2.1	Análise Sensorial Individual.....	169
3.2.1.1	GO Puro.....	169
3.2.1.2	GO + Ácido Glutâmico.....	171
3.2.1.3	GO + Arginina	172
3.2.1.4	GO + Fenilalanina	174
3.2.1.5	GO + Lisina	176
3.2.1.6	GO + Serina.....	177
3.2.1.7	Comparativo por Analito	179
3.2.1.7.1	Performance do Array frente à Acetona ($f = 10,50$).....	180
3.2.1.7.2	Performance do Array frente à Etanol ($f = 2,55$)	181
3.2.1.7.3	Performance do Array frente à Metanol ($f = 4,60$)	182
3.2.2	Análise Sensorial Coletiva.....	183
3.2.2.1	Estudo Multivariado Global: Discriminação de VOCs	184
3.2.2.1.1	Análise de Componentes Principais (PCA) Global.....	184
3.2.2.1.2	Análise Linear Discriminante (LDA) Global	187
3.2.2.1.3	Influência da Concentração da Dispersão dos Dados.....	190
3.2.2.2	Estudo de seletividade fina: discriminação entre álcoois	191
3.2.2.2.1	Justificativa Química para o Estudo Segregado	191
3.2.2.2.2	PCA de Alta Resolução (Etanol vs. Metanol).....	191
3.2.2.2.3	LDA (Etanol vs. Metanol)	195
3.2.2.2.4	Tempo de Resposta e Recuperação dos Sensores aos Ambientes Químicos.....	197
3.2.2.2.4.1	Desempenho Cinético a Acetona.....	198
3.2.2.2.4.2	Desempenho Cinético para Etanol	199
3.2.2.2.4.3	Desempenho Cinético para Metanol.....	201
4	CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	202
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	205
	APÊNDICE A – CURVAS DE ANÁLISE TÉRMICA (TG/DTA)	217
	APÊNDICE B – ESPECTROS DE ESPECTROSCOPIA DE FOTOELÉTRONS EXCITADOS POR RAIOS X (XPS)	222

APÊNDICE C – ANÁLISE SENSORIAL COLETIVA	236
--	------------

1 INTRODUÇÃO

1.1 COMPOSTOS ORGÂNICOS VOLATÉIS DE CARBONO (VOCs)

A União Europeia entende por compostos orgânicos voláteis, conforme estabelecido em sua Diretiva 2004/42/CE: “Composto orgânico volátil (COV), um composto orgânico cujo ponto de ebulição inicial, à pressão normal de 101,3 kPa, seja inferior ou igual a 250 °C” (União Europeia, 2004).

Compostos Orgânicos Voláteis (COVs) têm adquirido importância crescente dentro do campo médico nas últimas décadas. Fisiologicamente, estes compostos são produzidos por processos biológicos do corpo humano e podem ser liberados para o exterior a partir de diversas Vias de Eliminação Corporal, tais como: ar exalado (Zhou, 2017), a transpiração (Gallagher, 2008), urina (Bax, 2019), fezes (Pérez-Calvo, 2019), e até mesmo o fluido lacrimal (Vassilenko, 2013). Tais compostos são emitidos em situações diversas do corpo humano, estando presentes nos processos biológicos do corpo em situações típicas e atípicas.

Uma vez que estes compostos são formados e exalados como um resultado direto de processos biológicos, sua detecção, identificação e quantificação podem representar uma maneira de monitorar como está a saúde interna do organismo. Os COVs possuem um potencial de, quando considerados como biomarcadores, serem uma fonte valiosa de informação sobre condições de saúde ou patológicas em desenvolvimento e até mesmo sobre consequências de tratamentos médicos (Xu, 2023; Ge, 2022).

A detecção de Compostos Orgânicos Voláteis tem sido objeto de estudo de crescente interesse dentro do campo medicinal, enfaticamente na detecção de doenças como cânceres (Hakim, *et al.*, 2011; Moura, Raposo e Vassilenko, 2023), diabetes (Grabowska-Polanowska *et al.*, 2017), doença renal (Seong, *et al.*, 2023), dentre outros possíveis biomarcadores.

Dentre estes, o estudo de acetona e álcoois (notadamente etanol e metanol) como biomarcadores exalados tem recebido atenção particular, dadas as suas distintas origens metabólicas e implicações diagnósticas diretas.

A acetona é talvez o biomarcador de vapor de respiração mais estudado no contexto de distúrbios metabólicos (Kumagai *et al.*, 1995), (Haick *et al.*, 2014). Sua origem é endógena, sendo um subproduto direto da cetogênese, o processo de queima de gordura para obtenção de energia.

Figura 1 – Reações do ciclo do ácido cítrico (ou ciclo de Krebs)

Embora o etanol seja mais conhecido por sua ingestão exógena (consumo de álcool), sua medição no hálito (o princípio do "bafômetro") é uma aplicação clássica da detecção de COVs para fins médicos e legais, indicando intoxicação aguda. Além disso, pequenas quantidades de etanol endógeno podem ser produzidas pela fermentação microbiana no trato gastrointestinal, um fenômeno de interesse crescente. (Painter; Cordell; Sticco, 2024)

O metanol, por sua vez, é um biomarcador primário de toxicidade aguda. Sua presença na respiração geralmente indica exposição accidental ou ocupacional, ou a ingestão de álcool adulterado. A detecção de metanol é vital, pois seu metabolismo hepático gera formaldeído e ácido fórmico, compostos extremamente tóxicos que podem levar à cegueira, acidose metabólica severa, lesões cerebrais e óbito. (Ashurst; Schaffer; Nappe, 2025)

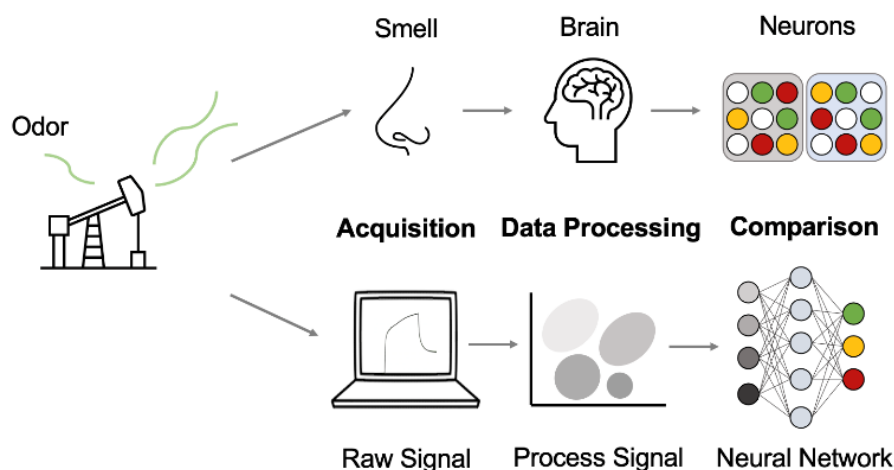
Apesar do potencial inegável dos COVs, sua detecção rápida e não invasiva em concentrações de traço (ppm/ppb) exige tecnologias avançadas e precisas de sensoriamento. Neste contexto, para esta pesquisa, utilizou-se de um arranjo sensores na forma de um nariz eletrônico (*e-nose*) para detecção e identificação dos COVs.

1.2 NARIZES ELETRÔNICOS (*e-noses*)

Narizes eletrônicos (*e-noses*) são dispositivos multissensoriais cujo propósito reside na análise de aromas e gases visando obter discriminação dos diversos vapores. O princípio de funcionamento desses sistemas é baseado na mimetização do sistema olfativo de mamíferos, utilizando um conjunto de sensores de gás com seletividade cruzada (não-específicos). Esta abordagem permite a obtenção de respostas em uma ampla variedade de ambientes químicos, viabilizando a aplicação em inúmeras tarefas de detecção (Persaud; Dodd, 1982).

A composição estrutural de um *e-nose* geralmente compreende um arranjo de sensores, circuitos de aquisição de sinal e um sistema de reconhecimento de padrões. Esta modelagem, frequentemente implementada através de métodos multivariados como a Análise de Componentes Principais (PCA), tem se mostrado uma abordagem eficaz, em especial para a discriminação de Compostos Orgânicos Voláteis (Yang, 2024). A detecção é realizada por sensores inespecíficos, o que permite a obtenção de respostas em uma ampla gama de ambientes químicos e viabiliza a aplicação dos dispositivos em inúmeras tarefas de análise. (Albuquerque *et al.* 2025).

Figura 3 – Comparação entre a olfação humana e eletrônica



Fonte: Chemical Sensor Array, disponível em: <https://academic-accelerator.com/encyclopedia/chemical-sensor-array>

As aplicações desta tecnologia são extensas, com destaque para a área de diagnóstico clínico, como a detecção de câncer através da análise do hálito. Neste contexto, um desafio crucial é garantir a confiabilidade dos resultados. Por exemplo, Martin, Falzone e Romain (2024) abordam a avaliação de desempenho (performance assessment) desses e-noses, investigando o uso de hálito artificial como método para validar a capacidade de detecção dos sensores.

Destaca-se o dispositivo SpiroNose (Breathomix), desenvolvido para análise em tempo real do hálito exalado. A arquitetura deste equipamento diferencia-se pela integração de sensores de gás com espirometria, permitindo a correlação direta entre dados químicos e volumes pulmonares. O núcleo do sistema é composto por uma matriz de sete sensores de óxido metálico (MOS) instalados em duplicata: um conjunto monitora os Compostos Orgânicos Voláteis (VOCs) do ar alveolar — coletado especificamente no final da expiração — enquanto o outro monitora o ar ambiente. Essa redundância instrumental é fundamental para a subtração de ruídos de fundo e poluição atmosférica, isolando o perfil químico metabólico do paciente. Adicionalmente, o dispositivo incorpora sensores de fluxo, umidade e temperatura para compensar variações térmicas e o alto teor de vapor d'água do hálito.

A evolução desta arquitetura, voltada para triagem rápida em larga escala, é exemplificada pelo dispositivo IDentifeye™, também da Breathomix. Otimizado para funcionar como um sistema de resposta binária, este equipamento mantém o uso de uma matriz de sensores MOS (tipicamente entre 4 a 8 unidades) com camadas sensíveis distintas (SnO_2 , WO_3 , etc.), mas aprimora a robustez através de um sistema de duplo fluxo. Sensores dedicados

monitoram continuamente o ar ambiente para realizar a subtração de interferentes externos em tempo real, enquanto sensores de pressão diferencial asseguram que apenas o ar alveolar seja analisado pela inteligência artificial na nuvem.

Em uma abordagem distinta de operação, o dispositivo Aeonose™ (The eNose Company) prescinde de grandes matrizes de sensores em favor da técnica de ciclagem térmica (*thermal cycling*). Baseado em apenas três sensores MOS montados sobre micro-placas de aquecimento (*micro-hotplates*), o sistema realiza varreduras rápidas de temperatura (260°C a 320°C) durante a exalação. Como a sensibilidade dos semicondutores a gases específicos varia com a temperatura, essa oscilação gera uma assinatura dinâmica rica em dados temporais, permitindo a distinção de patologias através de algoritmos de redes neurais, compensando a menor quantidade física de sensores.

Embora dispositivos como o SpiroNose, IDentifeye e Aeonose comprovem a viabilidade clínica dos narizes eletrônicos, todos compartilham uma característica central: a dependência de sensores de óxidos metálicos (MOS) operando em altas temperaturas. Essa arquitetura impõe desafios relacionados ao consumo energético e à integração em sistemas portáteis mais compactos. Para contextualizar a proposta deste trabalho, que visa a utilização de nanomateriais de carbono operando em temperatura ambiente, faz-se necessário detalhar os princípios de funcionamento e as limitações dos transdutores atuais, conforme discutido na seção a seguir.

1.3 SENSORES

Inspirados nos receptores olfativos biológicos, os sensores para narizes eletrônicos são projetados para identificar compostos químicos voláteis. O sistema baseia-se em uma matriz de sensores inespecíficos que, ao interagirem com diferentes substâncias, sofrem alterações em seus sinais elétricos. A capacidade desses dispositivos de gerar padrões de resposta distintos para cada composto, mesmo sem especificidade individual, é definida como ortogonalidade.

1.3.1 Sensores de Óxidos Metálicos (MOS)

Sensores baseados em semicondutores cerâmicos, como SnO₂, ZnO e WO₃, são amplamente explorados para a detecção de Compostos Orgânicos Voláteis (COVs) devido à sua robustez e sensibilidade. O mecanismo de detecção fundamenta-se na alteração da condutividade elétrica do filme durante a exposição aos gases; tradicionalmente, esse fenômeno é explicado pela combustão completa dos analitos na superfície, gerando CO₂ e H₂O com

consequente liberação de elétrons para a banda de condução. No entanto, Schmitt *et al.* (2024) contestam a universalidade desse modelo para sensores de WO₃ operando a 150° C, demonstrando que sinais significativos são obtidos através de produtos intermediários de oxidação, sem a geração de CO₂. Esses resultados sugerem que, embora a operação desses sensores ocorra frequentemente em temperaturas elevadas (entre 200° e 300° C) para favorecer a catálise, mecanismos alternativos de superfície permitem uma detecção eficiente em temperaturas inferiores, mitigando limitações térmicas clássicas.

1.3.2 Sensores de Polímeros Condutores e Semicondutores

Polímeros condutores e semicondutores, caracterizados por suas cadeias conjugadas que permitem a deslocalização eletrônica, são materiais sensoriais muito conveniente para utilização em narizes eletrônicos.

Conforme detalha Gonçalves (2010), materiais como polipirrol, polianilina e, especificamente, os derivados de politiofeno, destacam-se pela capacidade de alterar suas propriedades elétricas na presença de compostos voláteis. O mecanismo de transdução baseia-se na interação físico-química entre o analito e a matriz polimérica; este processo pode envolver desde o entumescimento do material — que afasta as cadeias condutoras e reduz a mobilidade dos portadores de carga — até perturbações diretas na estrutura de bandas ou reações químicas específicas (Gonçalves, 2010). A versatilidade de síntese desses polímeros, aliada à possibilidade de operação em temperatura ambiente e processamento em substratos flexíveis, torna-os ideais para aplicações de baixo custo em monitoramento ambiental, controle de qualidade alimentar e diagnósticos.

1.3.3 Sensores Piezoelétricos

Os sensores baseados em sistemas micro eletromecânicos piezoelétricos (Piezo-MEMS) constituem uma classe essencial de transdutores gravimétricos para a detecção de gases. O funcionamento desses dispositivos fundamenta-se no efeito piezoelétrico, onde materiais específicos — como quartzo, óxido de zinco (ZnO), nitreto de alumínio (AlN) ou titanato zirconato de chumbo (PZT) — convertem energia elétrica em deformação mecânica e vice-versa. Essa propriedade permite que o sensor oscile em uma frequência de ressonância específica quando estimulado eletricamente.

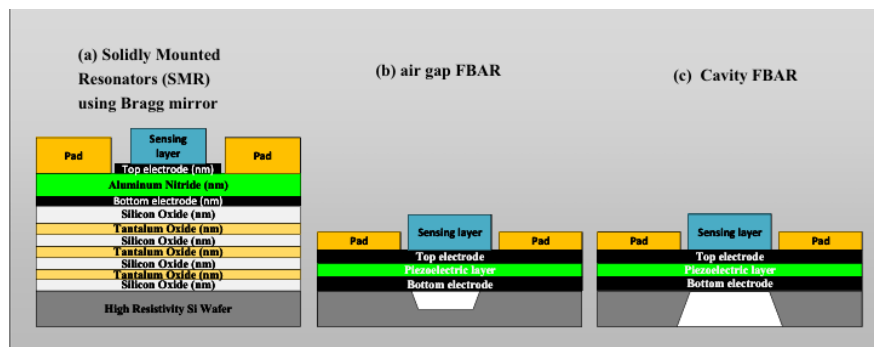
A detecção de compostos voláteis ocorre através do monitoramento da variação na frequência de ressonância do dispositivo. Para conferir seletividade, a superfície do sensor é

funcionalizada com camadas de materiais sensíveis, como polímeros, nanomateriais de carbono ou estruturas metal-orgânicas (MOFs). Quando moléculas de gás são adsorvidas por esse revestimento, ocorre um aumento de massa na superfície do sensor (*mass loading*). Conforme descrito pela teoria clássica de Sauerbrey, essa alteração de massa provoca um deslocamento linear (diminuição) na frequência de oscilação, permitindo quantificar a concentração do analito com alta precisão, atingindo limites de detecção na ordem de partes por bilhão (ppb).

Os sensores baseados em sistemas microeletromecânicos piezoelétricos (Piezo-MEMS) são categorizados fundamentalmente pelo modo de propagação da onda acústica no material, dividindo-se em dispositivos de Onda Acústica de Superfície (SAW) e Onda Acústica de Volume (BAW). Nos dispositivos SAW, a energia acústica propaga-se paralelamente à superfície do substrato piezoelétrico, permitindo operações em frequências que variam de alguns MHz até a faixa de GHz, o que confere a esses sensores uma sensibilidade superior quando comparados aos dispositivos gravimétricos mais tradicionais.

Por outro lado, os sensores do tipo BAW caracterizam-se pela propagação da onda através da espessura do corpo do material piezoelétrico, categoria que engloba a Microbalança de Cristal de Quartzo (QCM) e os Ressonadores Acústicos de Filme Fino (FBAR). Enquanto os sensores QCM operam em frequências mais baixas e apresentam limitações quanto à integração em microchips, a tecnologia FBAR utiliza filmes finos de materiais como óxido de zinco (ZnO) ou nitreto de alumínio (AlN) para operar em frequências ultra-altas, na ordem de gigahertz. Segundo Ba Hashwan *et al.* (2023), essa arquitetura proporciona ao FBAR uma sensibilidade extremamente elevada e viabiliza a miniaturização com compatibilidade para fabricação em processos CMOS, superando barreiras de custo e tamanho. Independentemente da tipologia, o mecanismo de transdução baseia-se na relação descrita pela equação de Sauerbrey, onde a adsorção de moléculas de gás na camada sensível gera um aumento de massa que resulta na diminuição linear da frequência de ressonância do dispositivo.

Figura 4 – Estruturas esquemáticas de sensores FBAR. A imagem ilustra três configurações típicas de Ressonadores Acústicos de Filme Fino (FBAR): (a) Ressonador Solidamente Montado (SMR) utilizando espelho de Bragg; (b) FBAR com lacuna de ar (air gap); e (c) FBAR



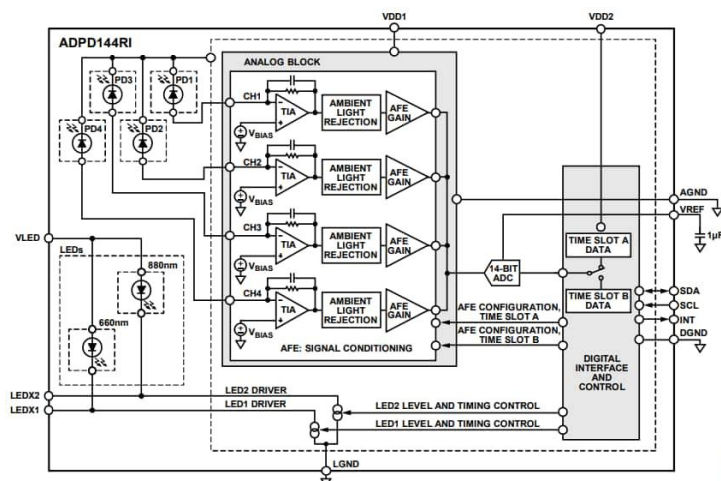
Fonte: Ba Hashwan *et al.* (2023, p. 23).

1.3.4 Sensores Ópticos

Os sensores ópticos destinados a narizes eletrônicos operam detectando alterações nas propriedades da luz, como absorção ou índice de refração, para identificar compostos voláteis. Nesse contexto, Lopez-Torres, Elosua e Arregui (2020) destacam que o desenvolvimento de Sensores de Fibra Óptica (OFS) evoluiu significativamente com o uso de Fibras Ópticas Microestruturadas (MOFs). Essas fibras possuem uma distribuição única de orifícios de ar que permite uma interação direta e aprimorada entre a luz guiada e os analitos (gases ou líquidos) que penetram nessas cavidades, ou ainda a interação com filmes sensíveis depositados na estrutura da fibra (Lopez-Torres; Elosua; Arregui, 2020).

O mecanismo de detecção baseia-se, frequentemente, em dois princípios de transdução principais: a absorção espectral e a variação do índice de refração efetivo do meio circundante. Segundo Lopez-Torres, Elosua e Arregui (2020), no método de absorção, a fibra atua como uma célula de gás, onde a presença de moléculas específicas atenua o sinal óptico em comprimentos de onda característicos. Alternativamente, a detecção pode ocorrer por meio de interferometria (como Fabry-Pérot ou Mach-Zehnder), onde a adsorção de analitos em materiais sensíveis — como polímeros ou óxidos metálicos depositados na fibra — altera o índice de refração ou a espessura da camada, modificando o espectro de transmissão ou reflexão da luz (Lopez-Torres; Elosua; Arregui, 2020).

Figura 5 – Diagrama de blocos funcional do sensor óptico ADPD144RI



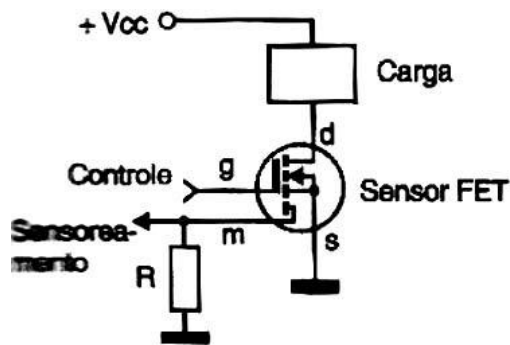
Fonte: Braga (2025).

A utilização de sensores ópticos baseados em fibras microestruturadas oferece vantagens operacionais distintas em comparação aos sensores eletrônicos convencionais. De acordo com Lopez-Torres, Elosua e Arregui (2020), esses dispositivos apresentam imunidade a interferências eletromagnéticas, são leves e possuem baixas perdas de transmissão, o que permite o monitoramento remoto em longas distâncias. Além disso, a capacidade de confinar gases em volumes reduzidos dentro dos orifícios da fibra e o aumento da interação do campo evanescente com o analito resultam em sensores compactos, com alta sensibilidade e rápida resposta cinética para aplicações em campo (Lopez-Torres; Elosua; Arregui, 2020).

1.3.5 Sensores de Efeito de Campo (FET)

Devido à sua elevada sensibilidade na identificação de traços de compostos voláteis, os sensores baseados em Transistores de Efeito de Campo (FET) são componentes essenciais em narizes eletrônicos. A arquitetura desses dispositivos utiliza semicondutores tradicionais (como silício e óxidos metálicos) ou nanomateriais avançados, incluindo grafeno e dissulfeto de molibdênio (MoS₂). O princípio de funcionamento baseia-se na adsorção de moléculas gasosas na superfície do canal condutor; essa interação modifica a condutividade elétrica e altera os parâmetros de campo necessários para a corrente fluir entre a fonte e o dreno.

Figura 6 – Circuito esquemático de um Sensor FET. O diagrama ilustra os terminais de conexão do transistor: Fonte (s), Dreno (d) e Porta (g). No contexto de sensores de gás, a tensão na porta é modulada pela interação química com compostos voláteis, alterando a corrente na carga.



Fonte: Braga (2025), disponível em: <https://www.newtonbraga.com.br/como-funciona/7244-como-funciona-o-sensor-fet-art1039.html>.

A sensibilidade pode ser aprimorada funcionalizando a superfície do FET com materiais específicos, como polímeros ou nanopartículas, que aumentam a seletividade para compostos-alvo. A principal vantagem dos FETs é sua capacidade de operar em tempo real, com baixo consumo de energia e alta precisão, mesmo em ambientes complexos.

1.3.6 Sensores Impedímétricos

Sensores impedimétricos representam uma classe avançada de dispositivos para narizes eletrônicos, operando através da medição da impedância elétrica complexa (resistência e reatância) de materiais funcionais. Tradicionalmente, esses sensores utilizam semicondutores de óxidos metálicos que, conforme revisado por Balasubramani *et al.* (2020), alteram suas propriedades dielétricas e resistivas ao interagir com analitos gasosos. No entanto, avanços recentes destacam a incorporação de nanomateriais de carbono, especificamente o óxido de grafeno (GO) e o grafeno reduzido (rGO), que oferecem elevada área superficial e a possibilidade de operação em temperatura ambiente para a detecção de compostos como NO₂ e etanol (Madagalam; Bartoli; Tagliaferro, 2024).

A superioridade da abordagem impedimétrica sobre a condutimétrica simples reside na riqueza de informações obtidas pela Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIS). Enquanto métodos de corrente contínua (DC) fornecem apenas a magnitude da resistência, a EIS permite a análise simultânea dos componentes reais e imaginários da impedância em diferentes frequências. Segundo Balasubramani *et al.* (2020), isso possibilita distinguir fenômenos complexos, como efeitos de contorno de grão e reações de interface, criando "impressões digitais" elétricas únicas para cada gás. Essa capacidade analítica, combinada à sensibilidade aprimorada dos derivados de grafeno descrita por Madagalam, Bartoli e

Tagliaferro (2024), resulta em sensores com maior seletividade, estabilidade e precisão na discriminação de misturas complexas de gases.

1.3.7 Sensores condutores de prótons

Materiais condutores de prótons têm sido amplamente explorados como sensores de gases devido à sua capacidade de detectar alterações no ambiente químico através de mudanças na condutividade iônica. Segundo a revisão de Wang et al. (2021), esses dispositivos destacam-se pela alta sensibilidade e capacidade de operar em condições ambientes, sendo aplicáveis desde o monitoramento ambiental até diagnósticos médicos não invasivos. O princípio de funcionamento baseia-se na interação direta entre gases (como COVs) e a rede de condução do material.

A física por trás dessa detecção é elucidada por Semino (2014), que descreve como a mobilidade dos prótons depende intrinsecamente da estrutura de solvatação e das redes de ligação de hidrogênio. Quando um analito interage com o sensor, ele perturba essa dinâmica estabelecida.

No contexto específico de sensores baseados em arginina, essa perturbação ocorre em níveis moleculares e estruturais, conforme o diálogo entre os autores:

1. **Bloqueio de Sítios Ativos (Nível Molecular):** Chen *et al.* (2016) demonstram que o grupo guanidínio da arginina atua como um excelente centro doador/aceitador de prótons. A presença de um gás contaminante pode bloquear esses sítios de coordenação, interrompendo o mecanismo de salto (Grotthuss) fundamental descrito tanto por Chen quanto na tese de Semino (2014).
2. **Modulação Estrutural (Nível Macroscópico):** A interação com o analito pode causar inchamento (*swelling*) na matriz polimérica ou alterar a região amorfa do material. Bhuvaneswari *et al.* (2019) comprovam experimentalmente que a condutividade em compósitos de arginina depende dessa estrutura amorfa; portanto, qualquer alteração física causada pela adsorção do gás resulta em uma variação mensurável na impedância, validando o mecanismo de detecção macroscópica citado por Wang *et al.* (2021).

1.4 Condução de Prótons

A condução de prótons em sistemas sólidos e biológicos é um processo governado pela organização de redes de ligações de hidrogênio, frequentemente denominadas "fios de prótons" (*proton wires*) (Pomès; Roux, 1996). Esse transporte ocorre majoritariamente através de dois

mecanismos complementares: o mecanismo de Grotthuss, que consiste no salto estrutural de íons H^+ entre sítios ativos através da formação e ruptura sequencial de ligações covalentes (Wraight, 2006), e a difusão veicular, na qual o próton se desloca acoplado a uma molécula suporte ou solvente através do volume livre do material (Semino, 2014). A eficiência dessa condução em nanomateriais, como o óxido de grafeno, depende intrinsecamente da natureza química dos grupos funcionais aderidos à superfície, permitindo mimetizar a alta seletividade encontrada em canais iônicos naturais (Decoursey, 2003).

O ácido glutâmico destaca-se como um dos principais centros ativos de transferência devido à presença do grupo carboxila em sua cadeia lateral. Por possuir um pKa ácido ($\approx 4,2$), este aminoácido transita facilmente entre os estados protonado ($-COOH$) e desprotonado ($-COO^-$), funcionando como um doador e aceitador de prótons (Decoursey, 2003). Em uma rede de condução, o ácido glutâmico fornece pontos de "parada e salto", reduzindo a barreira energética necessária para que o próton se desloque via mecanismo de Grotthuss (Wraight, 2006). Essa característica é fundamental para elevar a densidade de portadores de carga na interface do material, otimizando a resposta de sensores impedimétricos.

A arginina desempenha uma função dual e estratégica na arquitetura de condutores sólidos, conforme corroborado pelos achados de Chen e Bhuvaneswari. Do ponto de vista químico, a geometria do seu grupo guanidínio permite a formação de extensas redes de ligações de hidrogênio que servem como pontes energéticas, facilitando saltos rápidos de prótons e reduzindo a energia de ativação do sistema (Chen et al., 2016). Simultaneamente, sua incorporação promove uma alteração estrutural na matriz hospedeira (como no PVA ou GO), aumentando a amorficidade e o volume livre do material (Bhuvaneswari *et al.*, 2019). Esse aumento na flexibilidade da matriz favorece a mobilidade segmentar, potencializando a difusão veicular (Semino, 2014).

Embora possua uma cadeia lateral com pKa elevado ($\approx 10,5$), a lisina contribui para a condutividade através do seu grupo amino ($-NH_2$). Em canais de prótons, ela atua frequentemente como um modulador eletrostático: suas fortes cargas positivas podem orientar a trajetória dos prótons por repulsão ou alterar o pKa de resíduos adjacentes, forçando a liberação de prótons em sítios vizinhos (Decoursey, 2003; Wraight, 2006). Além disso, a presença de grupos amino terminais facilita a funcionalização química em nanomateriais de carbono, garantindo a integridade e a continuidade da rede condutora necessária para a translocação de carga.

Diferente dos aminoácidos que participam ativamente da troca iônica, a serina exerce o papel de facilitadora estrutural. Seu grupo hidroxila (-OH) funciona como um "degrau" essencial na escada de prótons (Wraight, 2006). Por ser uma cadeia curta e polar, ela ajuda a alinhar a rede de ligações de hidrogênio entre os centros mais volumosos (como a Arg ou Glu), garantindo que o "fio de prótons" não seja interrompido ao longo da estrutura tridimensional da proteína ou da matriz artificial (Decoursey, 2003).

É importante ressaltar que a eficiência desses grupos aminoácidos é frequentemente mediada pela presença de moléculas de água estruturais. Em muitas configurações, os resíduos de aminoácidos não estão em contato físico direto; nesses hiatos, a água fica "aprisionada" em cavidades e atua como uma ponte móvel que completa o circuito de Grotthuss (Pomès; Roux, 1996). Estudos teóricos indicam que a dinâmica dessas cadeias de água de fila única (*single-file water chain*) é essencial para a velocidade da translocação iônica (Pomès; Roux, 1996), permitindo que dispositivos bioinspirados operem com alta precisão na detecção de analitos voláteis.

1.5 GRAFENO

1.5.1 Óxido de Grafeno

O Óxido de Grafeno (GO) é um nanomaterial bidimensional obtido, majoritariamente, via métodos de síntese top-down a partir do grafite. Nesse processo, o precursor é submetido a agentes oxidantes fortes que promovem a inserção de grupos funcionais oxigenados, como carboxilatos, hidroxilas, epóxidos e carbonilas (Marcano *et al.*, 2010). A presença desses grupos polares confere ao material um caráter hidrofílico, facilitando sua esfoliação e dispersão em meio aquoso (Dreyer *et al.*, 2010).

Caracterizado como um composto não estequiométrico, o GO não possui uma fórmula química definida, apresentando variadas possibilidades de oxidação em sua rede carbônica. Em decorrência dessa natureza, suas propriedades físico-químicas são dependentes do método de síntese e do lote de produção (Dreyer *et al.*, 2010). Por essa razão, o material utilizado neste estudo foi amplamente caracterizado, estabelecendo uma linha de base para as análises subsequentes.

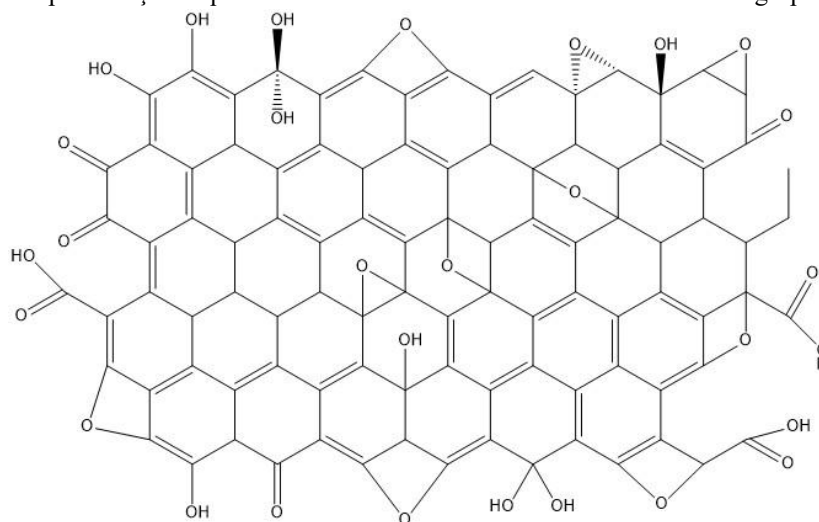
Embora essa funcionalização melhore a processabilidade e a hidrofilicidade, ela altera a hibridização dos carbonos de sp^2 para sp^3 . Essa mudança estrutural provoca a abertura de uma lacuna de energia, ou *bandgap*, que tipicamente varia entre 2,2 eV e 3,5 eV (Dreyer *et al.*, 2010).

Consequentemente, as propriedades elétricas de condução são prejudicadas, tornando o GO original um isolante ou semicondutor de banda larga.

No entanto, o GO apresenta uma elevada área superficial (Zhu *et al.*, 2010) e pode ser reduzido via métodos químicos ou térmicos, recuperando em parte suas propriedades elétricas ao restaurar a rede de conjugação sp^2 (Dreyer *et al.*, 2010). Além disso, as funcionalidades de oxigênio resultam em interações muito expressivas com moléculas gasosas, o que efetivamente melhora a resposta do sensor. As funcionalidades contendo oxigênio representam uma oportunidade para a modificação química do óxido de grafeno para realização tarefas sensoriais específicas (Dreyer *et al.*, 2010). Os grupamentos carboxílicos e os álcoois, por exemplo, podem servir de pontos ativos para a funcionalização em meios aquosos ácidos e básicos.

A modificação do GO com a ancoragem de aminoácidos nos grupos carboxilatos, através de ligações peptídicas, abre uma vasta gama de possibilidades. Dada a diversidade de aminoácidos disponíveis, é possível ancorar grupos com diferentes afinidades químicas (hidrofílicos ou hidrofóbicos). Acredita-se que essa customização molecular promova comportamentos diferenciados na superfície do GO, os quais podem ser explorados e detectados com precisão em sensores impedimétricos.

Figura 7 – Representação esquemática da estrutura do Óxido de Grafeno e seus grupos funcionais



1.6 AMINOÁCIDOS

Os aminoácidos constituem uma classe fundamental de compostos orgânicos bifuncionais ou multifuncionais que desempenham papel central não apenas em sistemas biológicos, mas também como blocos de construção (building blocks) em nanotecnologia e ciência dos materiais. Segundo a definição clássica de Nelson, Cox e Hoskins (2022), trata-se

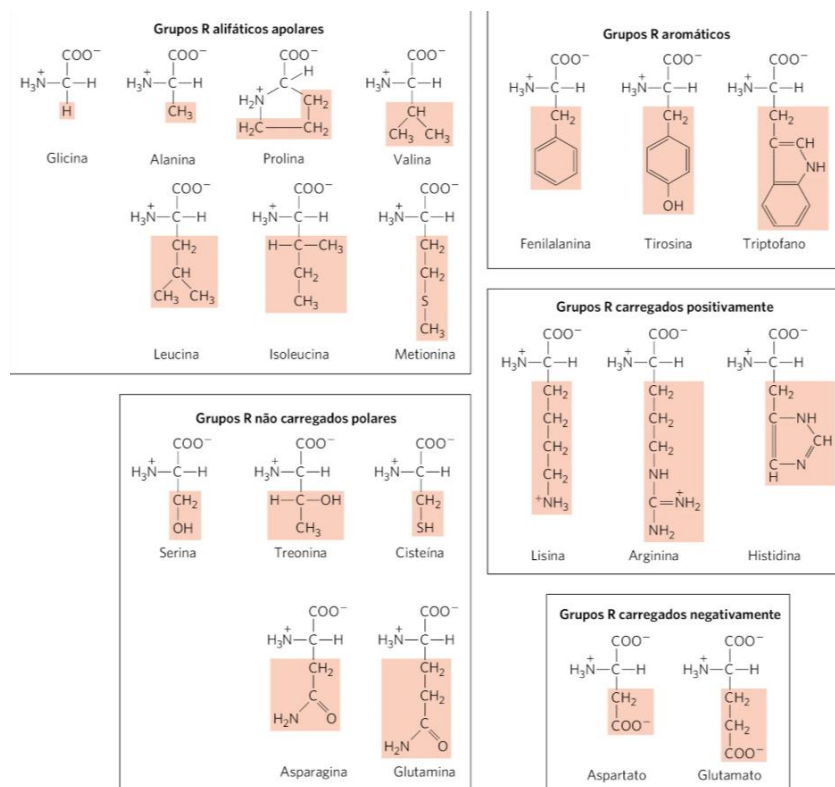
de moléculas que possuem um grupo carboxila ($-\text{COOH}$) e um grupo amino ($-\text{NH}_2$) ligados ao mesmo centro quiral, denominado carbono α (o qual atua como centro quiral em todos os aminoácidos padrão, exceto na glicina).

Biologicamente, essas moléculas atuam como as unidades monoméricas fundamentais das proteínas. Embora existam centenas de aminoácidos na natureza, apenas 20 compõem o repertório padrão codificado geneticamente. A polimerização dessas unidades, através de ligações peptídicas, dá origem a macromoléculas com funções vitais, desde a catálise enzimática até a estruturação de tecidos.

No entanto, para a compreensão de sua reatividade em meios aquosos e superfícies materiais, é crucial considerar sua natureza anfótera. Conforme elucidado por Solomons e Fryhle (2012), no estado cristalino e em soluções de pH fisiológico, os aminoácidos existem predominantemente como *zwitterions* (íons dipolares), onde o grupo carboxila encontra-se desprotonado ($-\text{COO}^-$) e o grupo amino protonado (NH_3^+). Essa característica confere a eles momentos de dipolo elevados e a capacidade de interagir fortemente através de forças eletrostáticas, o que é determinante para a estabilidade de funcionalizações em matrizes de carbono.

A distinção entre os diversos aminoácidos reside na estrutura de sua cadeia lateral (grupo R). É a natureza química deste substituinte — variando de cadeias alifáticas hidrofóbicas a grupos aromáticos ou ionizáveis — que dita as propriedades de superfície, solubilidade e reatividade supramolecular da molécula (Voet; Voet, 2013).

Figura 8 – Fórmula estrutural plana dos 20 aminoácidos



Fonte: Nelson, Cox e Hoskins (2022, p. 74).

Visando a construção de uma matriz de sensores com diversidade química para a detecção de voláteis, este trabalho fundamentou-se na classificação funcional dos aminoácidos e em suas respectivas capacidades de transporte de carga. De maneira geral, os aminoácidos que transportam carga dividem-se em dois grupos funcionais principais: os ionizáveis, como a Lisina, Arginina, Histidina (básicos/positivos) e os ácidos Aspártico e Glutâmico (ácidos/negativos), que medeiam a condução iônica e o transporte de prótons; e os aromáticos, como Triptofano, Tirosina e Fenilalanina, que facilitam o transporte eletrônico via *hopping* de elétrons através de seus sistemas π conjugados.

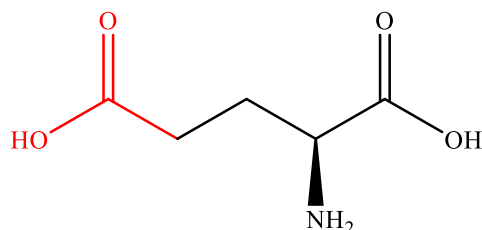
Com base nessa fundamentação, foram selecionados estrategicamente para este estudo cinco compostos com cadeias laterais quimicamente distintas: L-Ácido Glutâmico, L-Arginina, L-Fenilalanina, L-Lisina e L-Serina. A seleção destes compostos buscou explorar diferentes mecanismos de interação adsorvato-adsorvente e de transdução de sinal, alternando entre condução iônica e eletrônica, conforme detalhado nas seções subsequentes.

1.6.1 L-Ácido Glutâmico

O L-ácido glutâmico (ácido 2-aminopentanodioico) é classificado como um α -aminoácido polar e carregado negativamente (em pH neutro), apresentando uma massa

molecular relativa (M_r) de 147. Estruturalmente, pertence à classe dos aminoácidos dicarboxílicos, possuindo um grupo α -amino e dois grupos carboxila: um ligado ao carbono α e outro na extremidade da cadeia lateral (Nelson; Cox; Hoskins, 2022).

Figura 9 – Fórmula estrutural plana L-Ácido Glutâmico



A região destacada em vermelho na Figura 9 corresponde ao grupo γ -carboxila de sua cadeia lateral. Assim como os aminoácidos básicos, este grupo confere à molécula um caráter fortemente hidrofílico; tal afinidade pela água é corroborada pelo seu índice de hidropatia negativo de -3,5 (Nelson; Cox; Hoskins, 2022). Contudo, distingue-se pela sua natureza ácida e carga negativa. O ácido glutâmico apresenta um ponto isoelétrico (pI) significativamente baixo, em torno de 3,22, o que indica que em meio neutro a molécula tende a migrar para o anodo em campos elétricos (Voet; Voet, 2013).

As propriedades físico-químicas do ácido glutâmico são regidas por suas três constantes de dissociação: o grupo α -carboxila ($pK_1 \approx 2,19$), o grupo α -amino ($pK_2 \approx 9,67$) e, crucialmente, o grupo carboxila da cadeia lateral ($pK_R \approx 4,25$). Devido a esses valores, em pH fisiológico (7,4), os grupos carboxila encontram-se desprotonados (COO^-), fazendo com que o aminoácido predomine na forma de sua base conjugada, o glutamato, apresentando uma carga líquida negativa (Solomons; Fryhle, 2012). Essa densidade eletrônica negativa torna o ácido glutâmico um excelente sítio para interações eletrostáticas com espécies catiônicas e formação de pontes de hidrogênio.

Dessa maneira, devido ao seu caráter ácido e à presença de cargas negativas em sua base conjugada sob condições fisiológicas, o L-ácido glutâmico compõe o grupo dos aminoácidos ionizáveis que medeiam a condução iônica e o transporte de prótons no sistema sensor. Esta propriedade é estratégica para a detecção de voláteis, uma vez que a modulação do fluxo de prótons na interface com o óxido de grafeno altera diretamente a impedância do dispositivo.

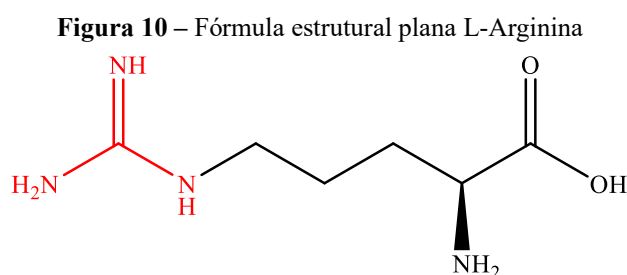
Tabela 1 – Propriedades físico-químicas do ácido glutâmico

Aminoácido	Valores de pK _a			pI	Índice de hidropatia	M _r
	pK ₁ (-COOH)	pK ₂ (-NH ₃ ⁺)	pK _R (Grupo R)			
Ácido Glutâmico	2,19	9,67	4,25	3,22	-3,5	147

Fonte: Elaborado pelo autor com base em Nelson, Cox e Hoskins (2022).

1.6.2 L-Arginina

A L-arginina (ácido 2-amino-5-guanidino-pentanóico) é classificada como um α -aminoácido básico e polar, apresentando uma massa molecular relativa (M_r) de 174. Estruturalmente, caracteriza-se pela presença de um grupo amino (α -NH₂) e um grupo carboxila (α -COOH) ligados ao carbono quiral, além de uma cadeia lateral propil que termina em um grupo guanidínio complexo (Nelson; Cox; Hoskins, 2022).



O grupo lateral, destacado na Figura 10, é denominado guanidínio ($-\text{NH}-\text{C}(\text{NH}_2)_2^+$) e é o principal responsável pelas propriedades físico-químicas distintas deste aminoácido. A arginina é notável por sua alta basicidade, apresentando um ponto isoelétrico (pI) de 10,76. Este caráter básico decorre da capacidade do grupo guanidínio de acomodar uma carga positiva que é excepcionalmente estável. Segundo Solomons e Fryhle (2012), essa estabilidade é atribuída à ressonância eficiente entre os três átomos de nitrogênio, o que permite uma deslocalização simétrica da carga positiva (cátion guanidínio). Essa forte polaridade e capacidade de interação com a água são corroboradas pelo seu índice de hidropatia de -4,5, o mais baixo (mais hidrofílico) entre todos os aminoácidos padrão.

Em termos de comportamento em solução, a arginina apresenta três constantes de dissociação ácida (pK_a): o grupo α -carboxila (pK₁ $\approx$ 2,17), o grupo α -amino (pK₂ $\approx$ 9,04) e o grupo guanidínio lateral (pK_R $\approx$ 12,48) (Voet; Voet, 2013). Isso implica que, em pH fisiológico e neutro, a arginina existe predominantemente como um *zwitterion* com carga líquida positiva, o que a torna altamente solúvel em água e propensa a interações eletrostáticas fortes, além de atuar como doadora de ligações de hidrogênio (Mallakpour; Dinari, 2013).

Devido ao seu caráter básico e à presença de cargas positivas estáveis no grupo guanidínio, a Arginina contribui para a matriz de sensores majoritariamente através de mecanismos de condução iônica, atuando no transporte de prótons na interface com o óxido de grafeno.

Tabela 2 – Propriedades físico-químicas da arginina

Aminoácido	Valores de pK _a			pI	Índice de hidropatia	M _r
	pK ₁ (-COOH)	pK ₂ (-NH ₃ ⁺)	pK _R (Grupo R)			
Arginina	2,17	9,04	12,48	10,76	-4,5	174

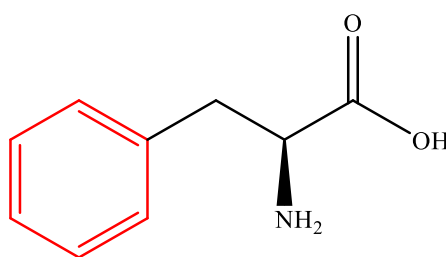
Fonte: Elaborado pelo autor com base em Nelson, Cox e Hoskins (2022).

Nota: M_r: Massa molecular relativa; pI: Ponto isoelétrico.

1.6.3 L-Fenilalanina

A L-fenilalanina (ácido 2-amino-3-fenil-propanoico) é um α -aminoácido essencial, classificado como apolar e aromático, apresentando uma massa molecular relativa (M_r) de 165. Sua estrutura molecular pode ser descrita como um grupo alanina que possui um substituinte fenil na extremidade de sua cadeia lateral. Por não possuir grupos ionizáveis em sua cadeia lateral (R), sua carga líquida em solução é determinada exclusivamente pelos grupos α -amino e α -carboxila (Nelson; Cox; Hoskins 2022).

Figura 11 – Fórmula estrutural plana L-Fenilalanina



A região destacada em vermelho na Figura 11 refere-se ao grupo fenil (anel benzênico), que confere características singulares à molécula. Devido à natureza hidrofóbica e volumosa deste anel aromático, a fenilalanina apresenta um alto índice de hidropatia (sendo positivo de 2,8), tendendo a se agrupar em regiões internas de proteínas ou interagir com superfícies hidrofóbicas para minimizar o contato com a água (Voet; Voet, 2013).

Além da hidrofobicidade, a presença do sistema de elétrons deslocalizados no anel aromático permite que a fenilalanina participe de interações intermoleculares do tipo π - π (*pi-stacking*). Segundo Solomons e Fryhle (2012), estas interações são fundamentais na

estabilização de estruturas supramoleculares e na adsorção de moléculas orgânicas sobre superfícies de carbono grafítico. Em termos de propriedades elétricas, como a cadeia lateral não contribui com cargas, o ponto isoelétrico (pI) é de 5,48, calculado como a média aritmética simples entre o pK_1 (1,83) e o pK_2 (9,13) (Nelson; Cox; Hoskins, 2022). Adicionalmente, o grupo fenil é responsável pela capacidade da fenilalanina de absorver luz na região do ultravioleta, apresentando um pico característico de absorção ($\lambda_{\text{máx}}$) próximo a 257 nm (Nelson; Cox; Hoskins, 2022).

Diferente dos grupos anteriores, a L-fenilalanina contribui para a matriz através do seu sistema π conjugado presente no anel aromático (grupo fenil). Essa característica permite que o aminoácido facilite o transporte eletrônico via *hopping* de elétrons, promovendo uma via de condução eletrônica que complementa os mecanismos iônicos das demais biomoléculas e potencializa a adsorção sobre superfícies de carbono grafítico através de interações do tipo π - π .

Tabela 3 – Propriedades físico-químicas da fenilalanina

Aminoácido	Valores de pK_a			pI	Índice de hidropatia	M_r
	pK_1 (-COOH)	pK_2 (-NH ₃ ⁺)	pK_R (Grupo R)			
Fenilalanina	1,83	9,13	(–)	5,48	2,8	165

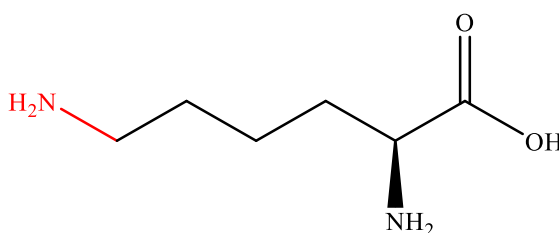
Fonte: Elaborado pelo autor com base em Nelson, Cox e Hoskins (2022).

Nota: M_r : Massa molecular relativa; pI: Ponto isoelétrico; (–): Não aplicável na faixa fisiológica.

1.6.4 L-Lisina

A L-lisina (ácido 2,6-diamino-hexanoico) é um α -aminoácido classificado como básico, polar e carregado positivamente em pH fisiológico, apresentando uma massa molecular relativa (M_r) de 146. Estruturalmente, distingue-se pela presença de um segundo grupo amino primário em sua cadeia lateral, separado do esqueleto principal por uma cadeia alifática de quatro carbonos (cadeia butil) (Nelson; Cox; Hoskins, 2022).

Figura 12 – Fórmula estrutural plana L-Lisina



A região destacada em vermelho na Figura 12 corresponde ao grupo ϵ -amino (ϵ -amino). Este grupo funcional é quimicamente distinto do grupo α -amino; ele possui um pK_a de aproximadamente 10,53, significativamente mais alto que o do grupo α -amino ($pK_a \approx 8,95$) (Voet; Voet, 2013). Essa estrutura altamente polar resulta em um índice de hidropatia de -3,9, indicando forte afinidade pela água. Isso implica que, em pH neutro, a lisina retém um próton em sua cadeia lateral, existindo predominantemente como um cátion com o grupo lateral na forma de amônio (NH_3^+).

O caráter básico da lisina resulta em um ponto isoelétrico (pI) elevado, de 9,74. Além das propriedades eletrostáticas, a presença deste grupo amino primário na extremidade de uma cadeia alquílica flexível confere à lisina uma alta nucleofilicidade. Segundo Solomons e Fryhle (2012), aminas primárias são bases de Lewis moderadas e nucleófilos eficazes, tornando a cadeia lateral da lisina um sítio altamente reativo para a abertura de anéis epóxi. Este mecanismo promove a formação de ligações amina estáveis, facilitando a conjugação covalente do aminoácido com a superfície do óxido de grafeno.

Dessa forma, em função de seu elevado caráter básico e da presença do grupo ϵ -amino que retém um próton em pH neutro, a L-lisina é classificada como um aminoácido ionizável que favorece a condução iônica e o transporte de prótons no sistema. A formação de ligações amina estáveis com a superfície do óxido de grafeno, somada à natureza catiônica da sua cadeia lateral, estabelece uma interface quimicamente ativa para a modulação da impedância elétrica frente à adsorção de voláteis.

Tabela 4 – Propriedades físico-químicas da lisina

Aminoácido	Valores de pK_a			pI	Índice de hidropatia	M_r
	pK_1 (-COOH)	pK_2 ($-NH_3^+$)	pK_R (Grupo R)			
Lisina	2,18	8,95	10,53	9,74	-3,9	146

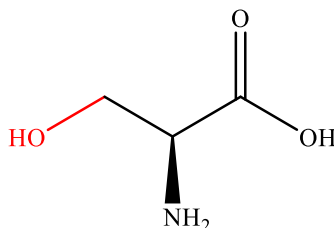
Fonte: Elaborado pelo autor com base em Nelson, Cox e Hoskins (2022).

Nota: M_r : Massa molecular relativa; pI: Ponto isoelétrico.

1.6.5 L-Serina

A L-serina (ácido 2-amino-3-hidroxiopropanoico) classifica-se como um α -aminoácido polar e não carregado (neutro), apresentando uma massa molecular relativa (M_r) de 105. Estruturalmente, é análoga à alanina, diferindo apenas pela substituição de um hidrogênio no grupo metil por um grupo hidroxila, o que altera drasticamente suas propriedades de solubilidade e reatividade (Nelson; Cox; Hoskins, 2022).

Figura 13 – Fórmula estrutural plana L-Serina



A região destacada em vermelho na Figura 13 refere-se ao grupo hidroxila (-OH) ligado ao carbono β . Este grupo funcional caracteriza a cadeia lateral da serina como um álcool primário. Diferente dos aminoácidos ácidos ou básicos, o grupo hidroxila da serina não sofre ionização significativa em pH fisiológico ($pK_a \approx 13$), mantendo a molécula eletricamente neutra. Sua polaridade, contudo, é confirmada pelo índice de hidropatia de -0,8, indicando afinidade pela água. O ponto isoelétrico (pI) de 5,68, governado apenas pelas dissociações do grupo amino e carboxila terminais (Voet; Voet, 2013).

Apesar da neutralidade elétrica, o grupo hidroxila confere à serina uma polaridade acentuada. O átomo de oxigênio eletronegativo permite que a molécula participe ativamente de ligações de hidrogênio, atuando simultaneamente como doadora (pelo hidrogênio do -OH) e aceitadora (pelos pares de elétrons livres do oxigênio). Segundo Solomons e Fryhle (2012), essa capacidade de formar redes de interações dipolo-dipolo torna a serina altamente hidrofílica e capaz de interagir com o solvente aquoso ou com analitos polares através de forças intermoleculares curtas e direcionais. Além disso, o oxigênio da cadeia lateral possui caráter nucleofílico, podendo participar de reações catalíticas ou de funcionalização.

Dessa forma, a L-serina integra a matriz de sensores como um componente polar não carregado, cujos mecanismos de interação transcendem a simples condução de carga. Sua funcionalidade reside na elevada capacidade do grupo hidroxila em estabelecer interações dipolo-dipolo e pontes de hidrogênio, atuando como um sítio de reconhecimento específico para voláteis polares. Essa neutralidade elétrica permite uma resposta seletiva diferenciada, complementando a matriz ao fornecer um perfil de sensibilidade que não depende de cargas fixas, mas sim da modulação das propriedades interfaciais do óxido de grafeno através de forças intermoleculares de curto alcance.

Tabela 5 – Propriedades físico-químicas da serina

Aminoácido	Valores de pK_a	pI	Índice de hidropatia	M_r
------------	-------------------	----	----------------------	-------

	pK ₁ (-COOH)	pK ₂ (-NH ₃ ⁺)	pK _R (Grupo R)		
Serina	2,21	9,15	(-)	5,68	-0,8

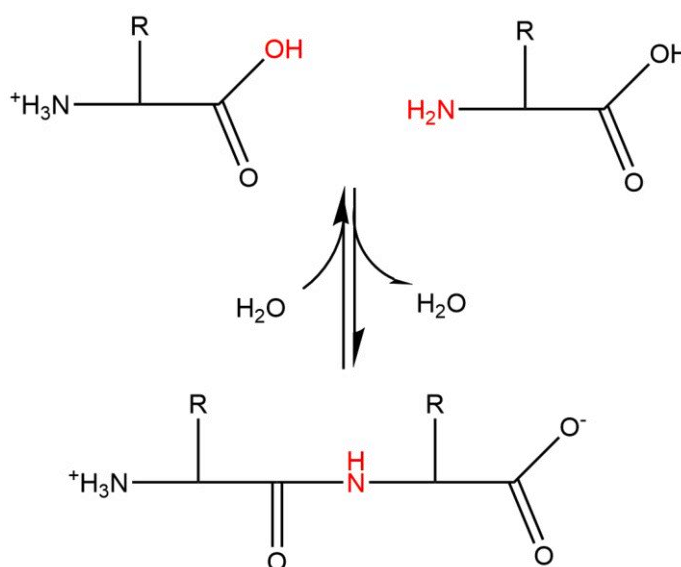
Fonte: Elaborado pelo autor com base em Nelson, Cox e Hoskins (2022).

Nota: M_r: Massa molecular relativa; pI: Ponto isoelétrico; (-): Não aplicável na faixa fisiológica.

1.7 LIGAÇÃO PEPTÍDICA

Uma vez compreendidas as propriedades físico-químicas individuais dos aminoácidos, é fundamental entender o mecanismo pelo qual estas unidades monoméricas se unem covalentemente. Dois aminoácidos podem ser unidos covalentemente por meio de uma ligação amida substituída, denominada ligação peptídica, para formar um dipeptídeo e uma molécula de água. Conforme ilustrado na Figura 14, este processo constitui uma reação de condensação (ou desidratação), na qual ocorre a remoção dos elementos da água: um grupo hidroxila (-OH) do grupo α -carboxila de um aminoácido e um átomo de hidrogênio (-H) do grupo α -amino do outro (Nelson; Cox; Hoskins, 2022).

Figura 14 – Ilustração esquemática da reação geral de formação da ligação peptídica



Fonte: Elaborado pelo autor com base em Nelson, Cox e Hoskins (2022).

Quimicamente, a formação dessa ligação ocorre através do ataque nucleofílico do nitrogênio do grupo amino de um aminoácido ao carbono da carbonila do grupo carboxila do outro. O equilíbrio da reação, representado pelas setas na Figura 14, favorece termodinamicamente a hidrólise (a quebra da ligação com consumo de água). No entanto, a ligação peptídica é cineticamente estável; sua hidrólise na ausência de catalisadores é

extremamente lenta devido à alta energia de ativação necessária para romper a ressonância estável da estrutura amídica (Nelson; Cox; Hoskins, 2022).

Essa estabilidade é reforçada pelo fenômeno da ressonância eletrônica, que promove a deslocalização de elétrons entre o oxigênio da carbonila e o nitrogênio amídico. Esse arranjo confere rigidez e planaridade à estrutura, impedindo a livre rotação em torno da ligação peptídica e impondo restrições conformacionais essenciais para a integridade estrutural de peptídeos e proteínas (Nelson; Cox; Hoskins, 2022).

Embora o termo ligação peptídica seja amplamente consagrado na bioquímica para descrever a união entre aminoácidos, do ponto de vista da funcionalização de nanomateriais, tal processo é classificado como uma amidação. Esta reação envolve o acoplamento covalente entre os grupos carboxílicos (-COOH) da superfície do óxido de grafeno e os grupos amina (-NH₂) da arginina. Contudo, como será discutido a seguir, as barreiras energéticas inerentes a essa via em condições brandas tornam a aminação por abertura de anel epóxi o mecanismo predominante no sistema em estudo.

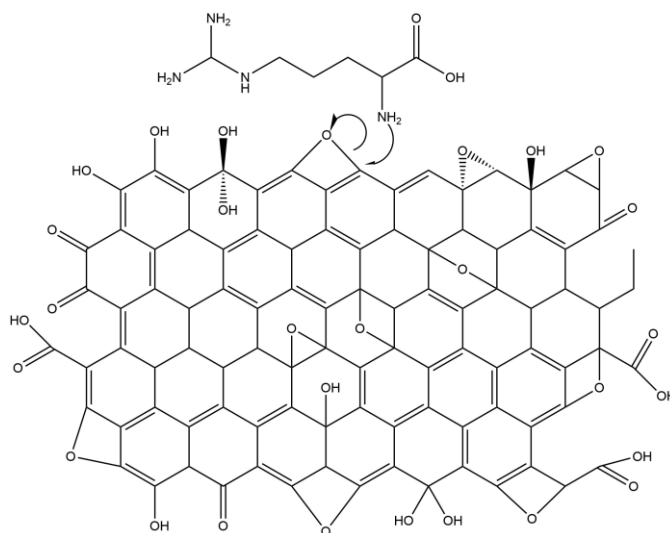
1.8 AMINAÇÃO

A aminação por abertura de anel epóxi é uma reação de adição nucleofílica amplamente utilizada para funcionalizar materiais. O processo ocorre quando um grupo amina (-NH₂), que possui um par de elétrons desemparelhados no nitrogênio, atua como um nucleófilo e ataca um dos carbonos eletrofílicos de um anel epóxi. (Solomons; Fryhle; Snyder, 2024)

Devido à alta tensão angular do anel de três membros, a ligação C-O é facilmente rompida após o ataque. O nitrogênio se liga ao carbono, enquanto o oxigênio do epóxi permanece ligado ao carbono adjacente, convertendo-se em um grupo hidroxila (-OH) após a protonação ou permanecendo como um íon alcóxido (-O⁻) dependendo das condições de pH.

A aminação do óxido de grafeno (GO) ocorre através de uma abertura de anel nucleofílica. O grupo amina (-NH₂) da cadeia lateral do aminoácido atua como um nucleófilo, atacando um dos carbonos do grupo epóxi presente no plano basal do grafeno. Esse ataque rompe a ligação carbono-oxigênio, "abrindo" o anel e permitindo que o aminoácido se ligue covalentemente à estrutura.

Figura 15 — Mecanismo de abertura do anel Epóxi



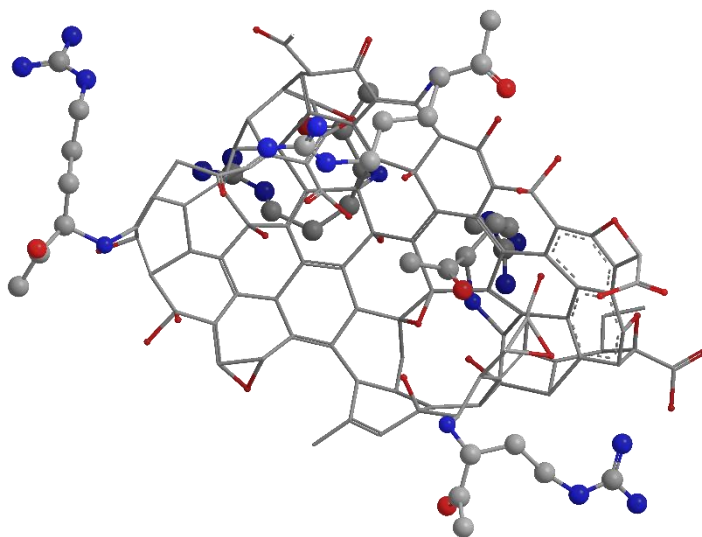
Diferente dos processos de amidação, que comumente requerem a ativação prévia dos grupos carboxílicos via agentes de acoplamento (como o sistema EDC/NHS) ou fornecimento térmico considerável para a eliminação de água, a ancoragem dos aminoácidos no óxido de grafeno (GO) ocorre preferencialmente pela via da aminação nucleofílica. Esta seletividade justifica-se pela elevada energia potencial acumulada nos grupos epóxidos; a tensão angular característica do anel de três membros atua como a principal força motriz, reduzindo a energia de ativação necessária para a formação da ligação covalente C-N em condições brandas de síntese. (Solomons; Fryhle; Snyder, 2024)

A ancoragem da arginina no óxido de grafeno (GO) ocorre preferencialmente pela via da aminação nucleofílica, uma vez que a barreira energética para a formação de uma ligação amida sem ativação prévia é significativamente superior à da abertura de epóxidos (Stankovich *et al.*, 2007). Esta seletividade justifica-se pela elevada energia potencial acumulada nos grupos epóxidos, cuja tensão angular atua como a principal força motriz para a funcionalização covalente sob condições brandas de síntese (Dreyer *et al.*, 2010). A facilidade do rompimento da ligação C-O em anéis de três membros, impulsionada justamente pelo alívio dessa tensão angular, fundamenta a reatividade observada sem a necessidade de métodos de ativação agressivos (Solomons; Fryhle; Snyder, 2024).

Nesse sentido, a condução da reação em temperaturas moderadas e a ausência de catalisadores específicos reforçam a ocorrência da aminação em detrimento da amidação. Sob as condições experimentais empregadas, os grupos carboxílicos localizados prioritariamente nas bordas do GO permanecem majoritariamente inativos para o acoplamento direto com as aminas do aminoácido. Assim, a funcionalização observada é resultado direto da reatividade

intrínseca dos sítios sp^3 do plano basal, garantindo a ancoragem da arginina de forma eficiente e quimicamente simplificada.

Figura 16 — Representação tridimensional do óxido de grafeno funcionalizado com L-arginina. A modelagem destaca a ancoragem covalente dos aminoácidos nos sítios sp^3 do plano basal, resultantes da abertura nucleofílica de grupos epóxidos. Observa-se a projeção estereoquímica das cadeias laterais da arginina em ambas as faces da folha, bem como a manutenção da rede hexagonal de carbonos sp^2 nas regiões não funcionalizadas.



A organização espacial revelada pela modelagem tridimensional evidência que a funcionalização não ocorre de forma aleatória, mas segue uma conformação ditada pela distribuição dos sítios reativos no plano basal. A visualização da folha funcionalizada com os resíduos de arginina permite compreender como a estrutura química se reorganiza para acomodar o aminoácido, minimizando impedimentos estéricos. Esta configuração morfológica é o ponto de partida para entender a dinâmica de fixação dessas moléculas, cujos detalhes sobre a energética e os sítios específicos de ancoragem na superfície do GO serão aprofundados no tópico a seguir.

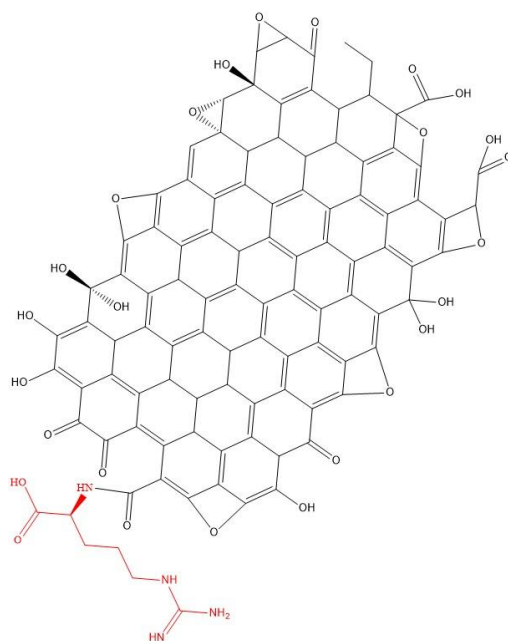
1.9 FUNCIONALIZAÇÃO DO GRAFENO COM AMINOÁCIDOS

As reações entre óxido de grafeno (GO) e aminoácidos são amplamente exploradas em diversos ramos científicos, devido à elevada afinidade química e versatilidade de interação entre essas espécies (Sawosz *et al.*, 2015). Um fator determinante para esta sinergia é a singularidade dos mecanismos de ancoragem; a composição atômica e a posição estratégica dos heteroátomos nas cadeias laterais dos aminoácidos definem conformações distintas de ligação na superfície basal do grafeno, influenciando diretamente as propriedades finais do nanomaterial.

Uma vez que o GO apresenta propriedades semicondutoras sintonizáveis, diversos dispositivos são desenvolvidos utilizando este composto como componente principal. Na literatura, estudos voltados à eletrônica, como os de Kumar *et al.* (2019), indicam que as funcionalizações com aminoácidos podem conf maior estabilidade à estrutura química do grafeno. Esse processo ocorre, em parte, pela redução da densidade de ligações π no sistema, decorrente da conversão de sítios sp^2 em sp^3 durante a ancoragem covalente.

Adicionalmente, conforme Prasert e Sutthibutpong (2020), a reação com aminoácidos específicos possibilita o deslocamento de grupos hidroxila e a consequente redistribuição de cargas na superfície. Nesse contexto, Albuquerque *et al.* (2025) avançam na aplicação dessas propriedades ao demonstrar que a condutividade protônica do óxido de grafeno, modulada por tais interações superficiais, pode ser explorada no desenvolvimento de sensores impedimétricos de alta sensibilidade para a detecção de compostos orgânicos.

Figura 17 – Funcionalização covalente da superfície do Óxido de Grafeno com Aminoácido



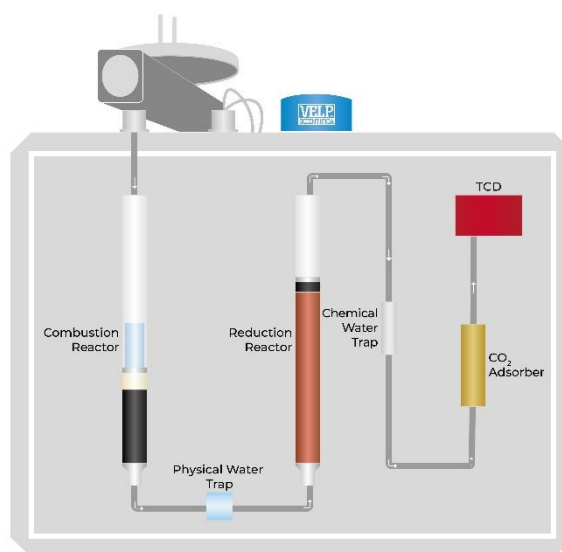
1.10 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO USADAS

1.10.1 Análise Elementar CHNS

A caracterização utilizando a técnica de Análise Elementar de Carbono, Hidrogênio, Nitrogênio e Enxofre (CHNS) é uma técnica clássica de caracterização de materiais orgânicos, formação de complexos, síntese de polímeros, amostras geológicas, ambientais e derivados de petróleo, entre outras (Universidade de São Paulo, [s.d.]). O princípio de funcionamento da

técnica é baseado no método de Pregl-Dumas, onde as amostras são propensas a combustão em uma atmosfera de oxigênio puro (oxidante) está ilustrado na figura 18.

Figura 18 – Esquema de funcionamento do reator de combustão e redução no método de Dumas



Fonte: VELP Scientifica ([s.d.])

O processo analítico ocorre em três etapas fundamentais: combustão, redução e separação/detecção. Inicialmente, a amostra encapsulada (geralmente em estanho) é introduzida no Reator de Combustão, mantido a altas temperaturas (superior a 900 °C). Neste estágio, ocorre a injeção precisa de oxigênio puro, promovendo uma oxidação violenta e instantânea (combustão *flash*). O material orgânico, incluindo a rede carbônica do óxido de grafeno e os grupos funcionais dos aminoácidos, é convertido em seus respectivos gases de combustão (CO₂, H₂O, SO₂ e óxidos de nitrogênio N_xO_y).

A mistura gasosa resultante é transportada por um gás de arraste inerte (Hélio) através do sistema. Após a combustão, os gases atravessam o Reator de Redução, que contém cobre metálico aquecido. Esta etapa desempenha dupla função: a remoção do excesso de oxigênio injetado na etapa anterior e a conversão catalítica dos óxidos de nitrogênio (N_xO_y) em nitrogênio elementar (N₂).

Para a quantificação individual, o fluxo gasoso passa por um sistema de separação (como colunas cromatográficas ou armadilhas de adsorção seletiva) onde os gases (N₂, CO₂, H₂O e SO₂) são isolados e encaminhados sequencialmente ao Detector de Condutividade Térmica (TCD). O detector gera um sinal elétrico proporcional à concentração de cada componente na mistura, permitindo o cálculo da composição percentual em massa da amostra.

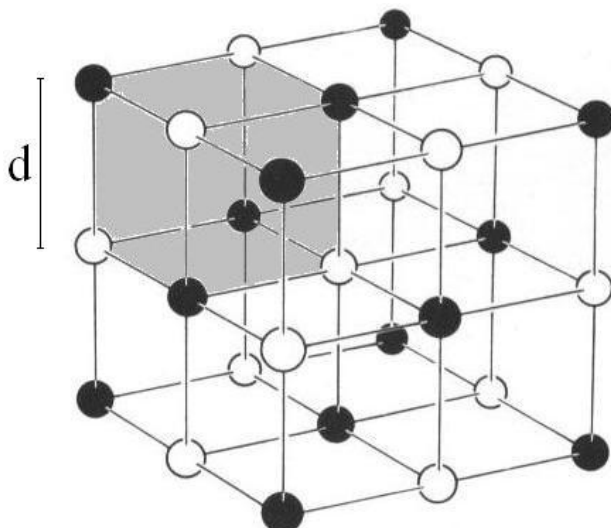
Para a validação da síntese de compósitos de grafeno com biomoléculas, a análise CHNS oferece a confirmação composicional definitiva. Visto que o óxido de grafeno precursor é virtualmente isento de nitrogênio, a detecção e quantificação deste elemento nas amostras modificadas constituem a prova direta da presença dos aminoácidos, permitindo ainda o cálculo da razão C/N para avaliar a estequiometria do material final.

1.10.2 Difração de Raios X (DRX)

A caracterização estrutural por meio da Difração de Raios X (DRX) consolidou-se como uma técnica analítica central na ciência dos materiais, sendo fundamental para a identificação de fases cristalinas, determinação de parâmetros de rede e análise de ordenamento em nanomateriais e polímeros (Cullity; Stock, 2014). A relevância desta metodologia reside na capacidade de sondar a matéria na escala atômica, visto que os comprimentos de onda típicos dos raios X (da ordem de angstroms, Å) possuem dimensões comparáveis às distâncias interatômicas em sólidos organizados.

Para compreender o fenômeno, é necessário assumir que os átomos em um cristal não estão dispostos aleatoriamente, mas sim organizados periodicamente no espaço. A Figura 19 ilustra este conceito utilizando uma estrutura cristalina modelo, onde a densidade de massa e o volume ocupado pelos átomos permitem definir uma distância média (d) entre os planos atômicos. É esta periodicidade estrutural que viabiliza o espalhamento coerente da radiação.

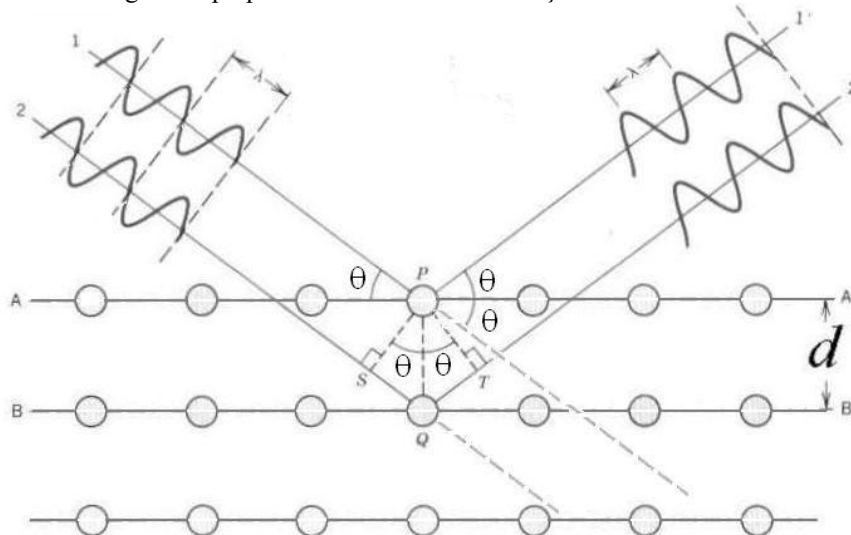
Figura 19 - Representação esquemática da estrutura ordenada de um sólido cristalino, onde d representa a distância interatômica basal.



Fonte: Universidade de São Paulo ([s.d.]).

O princípio físico da técnica baseia-se no espalhamento elástico da radiação eletromagnética pela nuvem eletrônica dos átomos. Conforme ilustrado na Figura 20, o modelo clássico interpreta a difração como a reflexão especular de feixes de Raios X por planos cristalinos paralelos e equidistantes.

Figura 20 - Esquema da reflexão de Raios X por planos atômicos e a condição geométrica de Bragg. O segmento perpendicular destaca a diferença de caminho óptico.

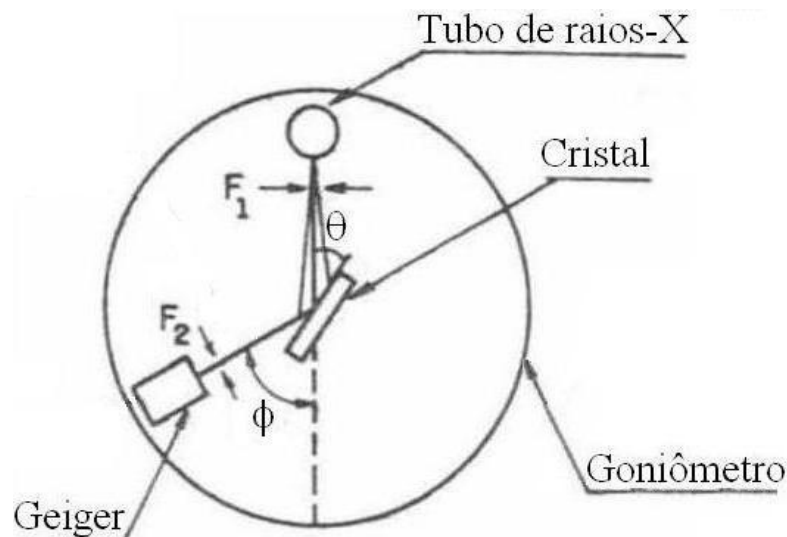


Fonte: Universidade de São Paulo ([s.d.]).

Conforme observado na figura, quando um feixe monocromático incide sobre o cristal, parte da radiação é refletida pelo primeiro plano, enquanto outra parte penetra e é refletida pelo segundo plano. A geometria demonstra que o raio que penetra mais profundamente percorre uma distância adicional (diferença de caminho óptico). A condição de Bragg estabelece que a difração (um pico de intensidade) só será observada quando essa diferença de caminho for exatamente igual a um número inteiro de comprimentos de onda da radiação incidente. Dessa forma, a técnica permite correlacionar diretamente os ângulos de difração observados com o espaçamento real entre as folhas do material.

A verificação experimental deste princípio é realizada através de um difratômetro de raios X, cuja configuração típica opera na geometria Bragg-Brentano, conforme ilustrado esquematicamente na Figura 21.

Figura 21 - Representação esquemática da instrumentação de um difratômetro de Raios X, destacando a fonte, a amostra e o detector em geometria Bragg-Brentano.



Fonte: Universidade de São Paulo ([s.d.])

Este sistema é constituído fundamentalmente por três componentes alinhados no círculo goniométrico: uma fonte de raios X (tubo catódico) que gera o feixe divergente; um porta-amostras centralizado; e um detector móvel. Durante a análise, o goniômetro realiza uma varredura mecânica sincronizada, garantindo que, para cada ângulo de difração, os raios refletidos pela amostra converjam para o detector, maximizando a resolução do sinal.

Para materiais baseados em carbono, especificamente o óxido de grafeno (GO), esta técnica é particularmente valiosa para monitorar o empilhamento das lamelas. Enquanto o grafite precursor apresenta uma estrutura compacta, a oxidação e a subsequente funcionalização com aminoácidos tendem a alterar significativamente as galerias entre as camadas. No presente trabalho, a análise do deslocamento da posição angular dos picos permite inferir qualitativamente se houve a expansão da estrutura (intercalação das biomoléculas) ou a perda de ordenamento periódico (esfoliação) decorrente do processo de modificação química.

1.10.3 Espectroscopia Fotoeletrônica de Raios X (XPS)

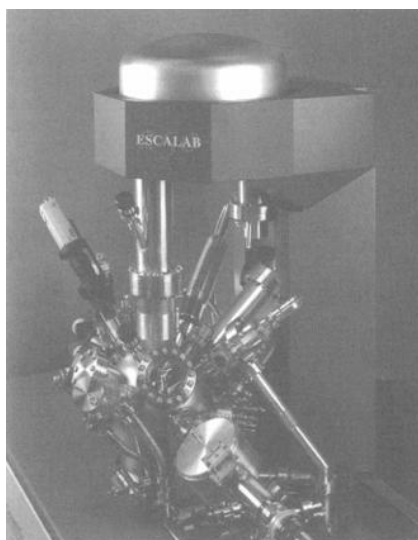
A Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios X (XPS), também conhecida como ESCA (*Electron Spectroscopy for Chemical Analysis*), consolidou-se como uma técnica analítica central na ciência dos materiais. A relevância desta metodologia reside no fato de que a composição física e química das superfícies governa a natureza das interações de um sólido com o meio externo, influenciando diretamente propriedades críticas como taxas de corrosão, atividade catalítica e adesão (Watts; Wolstenholme, 2019). O diferencial do XPS é a sua especificidade química, permitindo não apenas identificar os elementos presentes (análise

elementar), mas também determinar o seu estado de oxidação e ambiente químico. Segundo Watts e Wolstenholme (2019), essa capacidade possibilita distinguir, por exemplo, diferentes estados de oxidação de um metal ou identificar grupos funcionais em superfícies orgânicas, tornando a técnica indispensável para a caracterização qualitativa e quantitativa.

O princípio físico da técnica baseia-se no efeito fotoelétrico, onde a irradiação da amostra com fótons de Raios X provoca a ejeção de elétrons dos níveis internos (*core-levels*) dos átomos. Embora os raios X penetrem profundamente no material, o XPS é estritamente uma técnica de superfície, pois apenas os elétrons gerados nas camadas atômicas mais externas (tipicamente entre 1 a 10 nm) conseguem escapar sem perda de energia inelástica. O parâmetro medido é a energia cinética (E_K) do elétron, mas a identificação química é feita através da Energia de Ligação (E_B), calculada pela relação fundamental: $E_B = h\nu - E_K - W$, onde $h\nu$ é a energia do fóton e W a função trabalho do espectrômetro (Watts; Wolstenholme, 2019).

A instrumentação necessária para realizar tais medidas é complexa, exigindo um sistema de Ultra-Alto Vácuo (UHV) na faixa de 10^{-8} a 10^{-10} mbar para evitar o espalhamento de elétrons e a contaminação da amostra. Uma visão geral da complexidade e disposição dos componentes em um espectrômetro comercial moderno pode ser observada na Figura 22.

Figura 22 – Espectrômetro de elétrons moderno

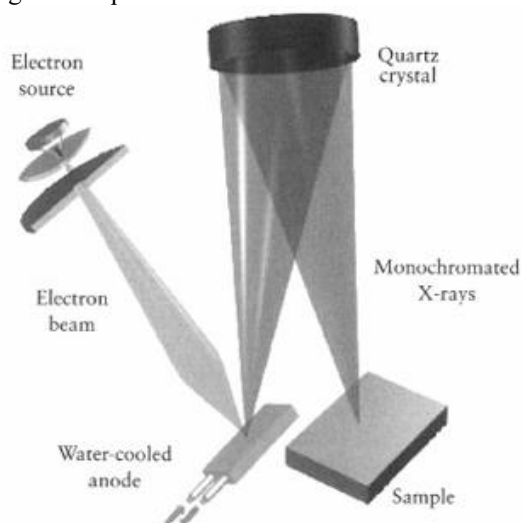


Fonte: Watts e Wolstenholme (2019, p. 21).

O sistema de excitação utiliza fontes de Raios X, tipicamente de ânodos de Alumínio ou Magnésio. Em equipamentos de alta performance, é comum o uso de um monocromador de cristal de quartzo. Como ilustrado na Figura 23, este dispositivo foca o feixe de raios X e elimina

a radiação de fundo (*bremsstrahlung*) e satélites, resultando em picos espectrais mais estreitos e uma melhor resolução dos estados químicos.

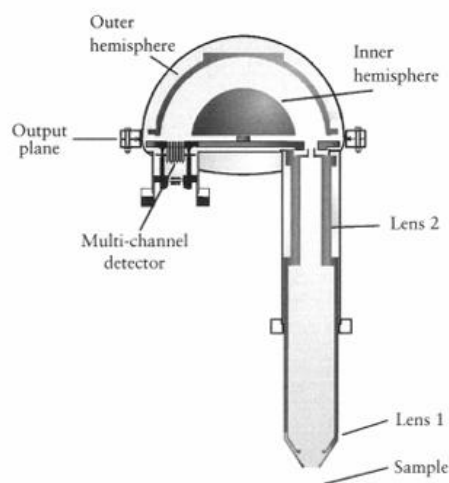
Figura 23 – Diagrama esquemático de um monocromador de Raios X com foco



Fonte: Watts e Wolstenholme (2019, p. 27).

Após a emissão, os fotoelétrons devem ser coletados e filtrados de acordo com sua energia. O componente responsável por esta função é o analisador de elétrons, sendo o Analisador de Setor Hemisférico (HSA) o padrão atual. A Figura 24 detalha esquematicamente este componente, mostrando os hemisférios concêntricos que filtram os elétrons e as lentes de transferência que retardam as partículas antes da análise, permitindo operar em modos de alta resolução (Energia de Analisador Constante - CAE).

Figura 24 – Diagrama esquemático de um analisador de setor hemisférico (HSA) moderno e lentes de transferência



Fonte: Watts e Wolstenholme (2019, p.38)

Para materiais baseados em carbono, como o óxido de grafeno, o XPS é particularmente valioso, pois a alta resolução espectral permite a deconvolução do pico C1s, possibilitando diferenciar ligações C-C de grupos oxigenados (C-O, C=O) ou ligações C-N provenientes de funcionalizações.

Para materiais baseados em óxidos de grafeno essa técnica apesar da grande utilidade na determinação dos elementos presentes na superfície do óxido de grafeno, muitas vezes não proporciona uma caracterização precisa. As funcionalidades dos compósitos entre óxidos de grafeno e nanopartículas, normalmente advém do empactamento dos plateletes. Esse empacotamento retém as nanopartículas no material, porém, na superfície, isso pode não acontecer. No presente trabalho, os aminoácidos estão ligados covalentemente aos plateletes por ligações peptídicas, evitando a lixiviação superficial durante a fase de purificação.

1.10.4 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE)

Sob uma perspectiva matemática, a impedância (Z) é definida como uma grandeza complexa dependente da frequência angular (ω), obedecendo à Lei de Ohm generalizada para corrente alternada, expressa pela relação $Z(\omega)=E(t)/I(t)$. A aplicação da fórmula de Euler permite descrever a impedância através da equação:

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

Nesta expressão, Z' corresponde ao componente real (resistivo) e Z'' ao componente imaginário (capacitivo ou indutivo), sendo j a unidade imaginária ($\sqrt{-1}$) e ϕ o ângulo de fase, o qual indica a defasagem existente entre a tensão e a corrente (Lazanas; Prodromidis, 2023).

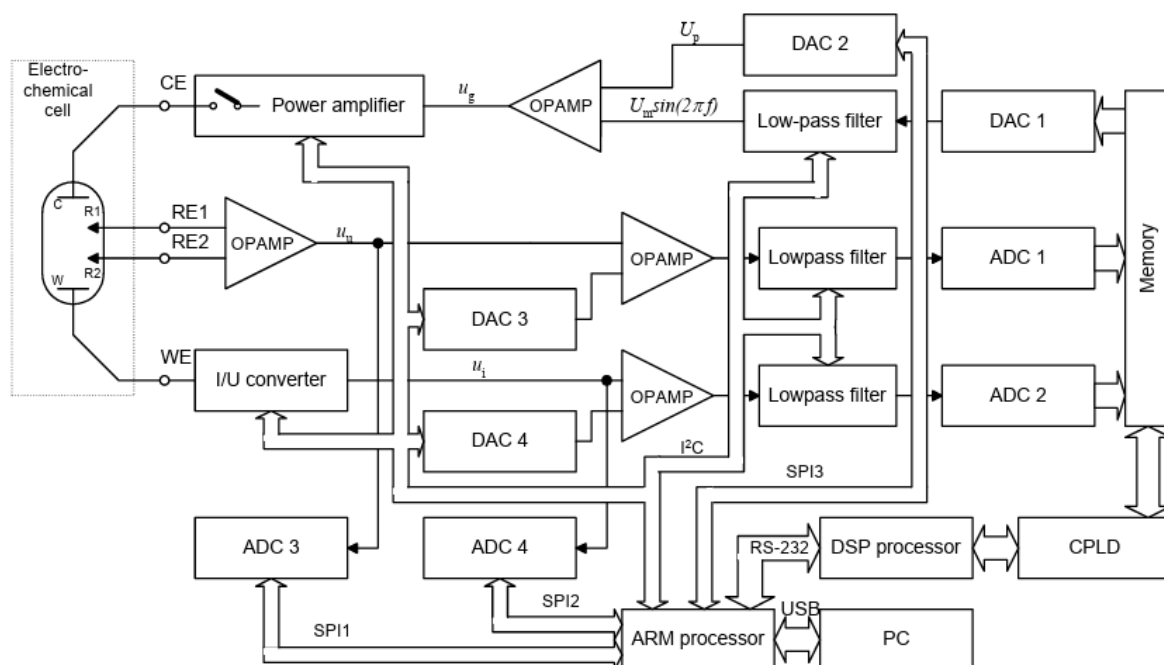
Para a interpretação física dos processos interfaciais, os dados experimentais são usualmente representados por meio de diagramas de Nyquist (plota-se $-Z''$ em função de Z') ou diagramas de Bode. A análise quantitativa subsequente é realizada mediante o ajuste dos espectros obtidos a circuitos elétricos equivalentes, os quais são constituídos por componentes como resistores, capacitores e elementos de fase constante (CPE).

No âmbito dos nanomateriais de carbono, destaca-se como parâmetro de análise fundamental a Resistência de Transferência de Carga (R_{ct}). Esta grandeza quantifica a mobilidade eletrônica na interface entre o nanotubo funcionalizado e o meio reacional, atuando como um indicador direto da eficácia da modificação superficial promovida pelos aminoácidos (Randviir; Banks, 2013).

A investigação das propriedades interfaciais e da cinética de transferência de carga nos compósitos de Óxidos de Grafeno funcionalizados foi conduzida por meio da Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE). Este método analítico não destrutivo fundamenta-se na aplicação de um sinal de potencial senoidal de baixa amplitude (V) ao sistema eletroquímico, varrendo uma extensa faixa de frequências (ω), enquanto se monitora a resposta da corrente resultante (I). Devido à pequena magnitude da perturbação aplicada, o comportamento do sistema é considerado pseudo-linear. Tal característica viabiliza a distinção e a análise minuciosa de processos que ocorrem em variadas escalas temporais, tais como a difusão de espécies e a transferência eletrônica na superfície do eletrodo (Magar; Hassan; Mulchandani, 2021).

Em termos de instrumentação, a técnica exige a integração de um potenciostato a um Analisador de Resposta em Frequência (FRA). O potenciostato opera por meio de uma malha de controle constituída fundamentalmente por três componentes: um amplificador de controle para ajustar a tensão aplicada, um eletrômetro para aferir o potencial do eletrodo de referência sem drenar corrente, e um conversor corrente-tensão para captar a resposta proveniente do eletrodo de trabalho (Hoja; Lentka, 2008).

Figura 25 - Diagrama de blocos de um potenciostato integrado ao módulo analisador de resposta em frequência.



Fonte: Adaptado de Hoja e Lentka (2008).

Conforme ilustrado na Figura 25, o potenciostato opera por meio de uma malha de controle constituída por um amplificador de controle para ajustar a tensão aplicada, um eletrômetro para aferir o potencial do eletrodo de referência sem drenar corrente, e um conversor corrente-tensão para captar a resposta proveniente do eletrodo de trabalho. O módulo FRA atua gerando a perturbação senoidal que é sobreposta à polarização contínua. A resposta de corrente obtida passa por uma correlação digital, sendo multiplicada por ondas de seno e cosseno pelo analisador. Esse processamento extrai de forma direta os componentes real e imaginário da impedância, atuando como um filtro rigoroso contra ruídos operacionais e assegurando elevada precisão na avaliação quantitativa dos fenômenos interfaciais em todo o espectro analisado (Hoja; Lentka, 2008).

Este rigor analítico é determinante para captar as sutis variações elétricas decorrentes da modificação da superfície do eletrodo. No contexto deste estudo, a funcionalização do óxido de grafeno com aminoácidos visa estabelecer sítios específicos de interação físico-química. A adsorção dos VOCs promove perturbações diretas no ambiente dielétrico local e na estrutura da dupla camada elétrica, modificando intensamente a resistência de transferência de carga (R_{ct}) e a capacitância interfacial. Assim, a EIE traduz esses eventos químicos em sinais elétricos quantificáveis, viabilizando a detecção em alta sensibilidade (Magar; Hassan; Mulchandani, 2021).

1.10.5 Espectroscopia na região do Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

A Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) está consolidada como uma metodologia analítica central nos domínios da química e da ciência dos materiais (Griffiths; De Haseth, 2007). Este método destaca-se por seu caráter não destrutivo, sendo amplamente utilizado para a identificação qualitativa e a determinação quantitativa de compostos químicos numa vasta gama de amostras.

A principal contribuição da análise FTIR é o fornecimento de informações detalhadas sobre a estrutura molecular. Ao investigar as vibrações das ligações e os grupos funcionais presentes, a técnica torna-se uma ferramenta indispensável para a caracterização de materiais.

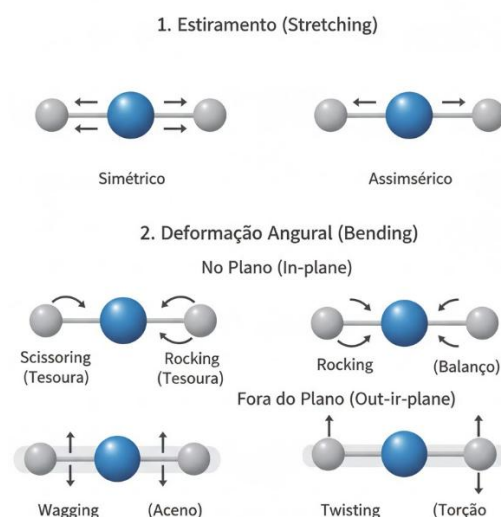
O espectro de aplicações do FTIR é extenso, englobando áreas críticas como o desenvolvimento farmacêutico (Workman Jr., 2024), a indústria de polímeros (Riaz; Ashraf, 2015), o controle de qualidade de alimentos (Rodriguez-Saona; Allendorf, 2011), (Teixeira; Sousa, 2019) e o monitoramento ambiental na avaliação do ar, em especial, na medição de emissões de gases (Giechaskiel; Clairotte; Czardini, 2021) e detecção de microplásticos na água (Veerasingam *et al.*, 2021).

Em suma, o valor da técnica reside na sua capacidade de gerar dados precisos sobre a composição, a partir de uma estrutura esperada, e as propriedades intrínsecas de uma amostra. Isso permite que pesquisadores e analistas tomem decisões informadas e alcancem uma compreensão aprofundada dos materiais sob investigação.

Esses modos vibracionais fundamentais são classificados em duas categorias principais:

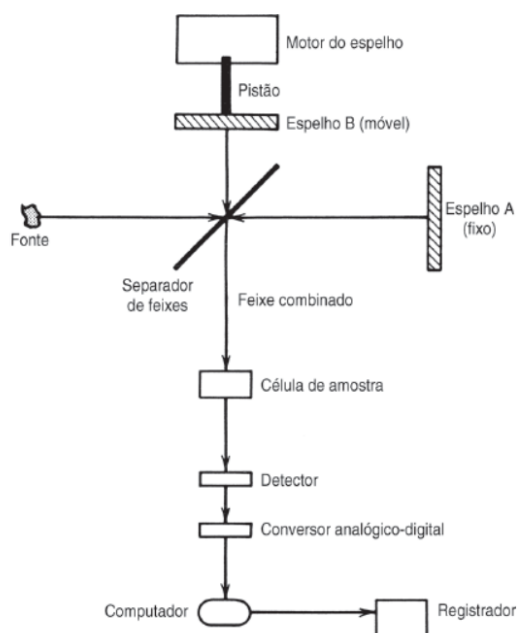
- Estiramento (Stretching): Caracteriza-se pela variação rítmica da distância interatômica ao longo do eixo da ligação. Estes modos são classificados como simétricos (átomos movem-se em fase) ou assimétricos (átomos movem-se fora de fase).
- Deformação Angular (Bending): Refere-se à variação do ângulo formado entre duas ou mais ligações covalentes que partem de um átomo central. Estes modos são geometricamente subdivididos em vibrações no plano (como *scissoring* ou tesoura, e *rocking* ou balanço) e fora do plano (como *wagging* ou aceno, e *twisting* ou torção).

Figura 26 – Modos vibracionais moleculares



Quando a onda do infravermelho atinge a molécula, a radiação é absorvida apenas se a frequência da luz for idêntica à frequência natural de vibração da ligação e se essa vibração causar uma mudança no momento dipolar da molécula. Essa energia absorvida é convertida em energia vibracional, aumentando a amplitude da vibração.

Figura 27 – Ilustração esquemática da Instrumentação para espectroscopia na região do infravermelho por FTIR



Fonte: Silverstein e Webster (2000, p. 60).

No âmbito da funcionalização do óxido de grafeno, o FTIR é uma ferramenta indispensável para o monitoramento qualitativo das modificações de superfície. A técnica permite rastrear o surgimento de bandas vibracionais específicas, como as bandas de

estiramento N–H e as vibrações características de ligações amina (primárias, secundárias e terciárias), confirmando a efetiva imobilização dos aminoácidos e a alteração no ambiente químico dos grupos oxigenados preexistentes na matriz de carbono.

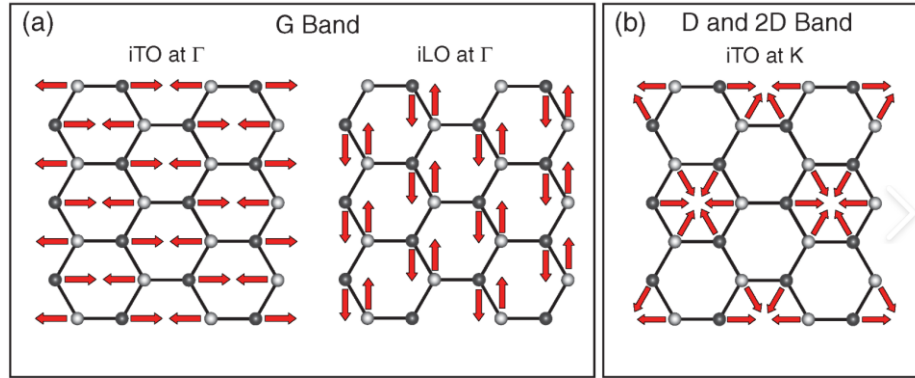
1.10.6 Espectroscopia Raman

Para a caracterização estrutural de materiais à base de carbono, a espectroscopia Raman é uma técnica indispensável, pois fornece uma 'impressão digital' vibracional da rede cristalina. No caso do óxido de grafeno, o espectro é dominado pelas bandas G (grafítica) e D (defeitos). A banda G é dita banda de grafitização e é ativa no Raman. A banda D, só é ativa na presença de defeitos. Em grafenos livres de defeitos ela não está presente. Porém no caso do óxido de grafeno, onde a inserção de grupos oxigenados promove a formação de hibridação sp^3 , onde havia um carbono sp^2 ele se torna ativo. Desse modo, a razão entre as intensidades dessas bandas (I_D/I_G) é amplamente utilizada na literatura como um índice de desordem estrutural. Modelos físicos estabelecidos, como os aplicados por Albuquerque *et al.* (2025), permitem correlacionar essa razão espectroscópica com parâmetros físicos reais, quantificando o tamanho médio dos domínios cristalinos (L_a), a distância média entre defeitos (L_D) e a densidade de defeitos pontuais (n_D) na superfície do nanomaterial.

Para nanomateriais de carbono, esta técnica é crucial para avaliar a integridade da rede cristalina e a densidade de defeitos. A variação na razão de intensidades entre as bandas D e G (I_D/I_G) serve como um indicador direto do grau de desordem estrutural, permitindo monitorar a alteração na hibridização dos carbonos de sp^2 para sp^3 causada pela inserção covalente das moléculas de aminoácidos na superfície do grafeno.

No entanto, deve-se observar que a relação entre I_D/I_G e a densidade de defeitos não é linear em todos os regimes. Conforme elucidado por Malard *et al.* (2009) e quantificado por Cançado *et al.* (2011), o aumento da desordem eleva a razão I_D/I_G apenas até um ponto crítico (Estágio 1). Ultrapassado esse limite, o material sofre uma degradação severa da rede hexagonal (amorfização), o que paradoxalmente reduz a intensidade da banda D e a razão I_D/I_G (Estágio 2). Portanto, em amostras altamente funcionalizadas, uma diminuição neste parâmetro pode sinalizar uma transição para um regime amorfo, e não necessariamente uma recuperação da cristalinidade.

Figura 28 – Ilustração das simetrias das oscilações G e D em folhas de grafenos



Fonte: LAN et al. (2018, p. 4).

Uma vez compreendida a origem física das bandas, a espectroscopia Raman permite quantificar o grau de cristalinidade dos materiais de carbono. A relação pioneira para essa finalidade foi estabelecida por Tuinstra e Koenig (1970) (Kudin *et al.*, 2008). Eles demonstraram que a razão entre as intensidades das bandas D e G (I_D/I_G) é inversamente proporcional ao tamanho médio do cristalito no plano (L_a), ou seja, ao tamanho dos domínios livres de defeitos.

A relação clássica de Tuinstra-Koenig é expressa como:

$$\frac{I_D}{I_G} = \frac{C(\lambda)}{L_a}$$

Onde $C(\lambda)$ é um coeficiente que depende do comprimento de onda do laser utilizado. Originalmente, essa relação foi calibrada para lasers na região do visível, mas apresentava limitações ao comparar resultados obtidos com diferentes energias de excitação, uma vez que a banda D é um processo dispersivo (sua intensidade e posição variam com a energia do laser).

Para corrigir a dependência energética e tornar a quantificação universal para qualquer comprimento de onda na região visível, Cançado, Pimenta *et al.* (2006) desenvolveram uma equação geral. Este ajuste leva em consideração que a intensidade da banda D é fortemente dependente da quarta potência do comprimento de onda do laser (λ^4).

A equação generalizada, amplamente utilizada para determinar o tamanho do cristalito (L_a) em nanografites e grafenos desordenados, é dada por:

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

É importante ressaltar, contudo, que para materiais com altíssima densidade de defeitos, como o Óxido de Grafeno (GO), a relação linear descrita acima pode atingir um limite de saturação. Conforme discutido por Cançado *et al.* (2011), quando a distância média entre defeitos (L_D) torna-se muito pequena (abaixo de ~ 10 nm), o modelo de Tuinstra-Koenig perde

a validade direta e a razão I_D/I_G começa a decrescer com o aumento da desordem (início da amorfização). Nesses casos, o cálculo de L_D torna-se uma métrica mais precisa para avaliar a integridade estrutural do que o L_a .

1.10.7 Microscopia Eletrônica (VEM, TEM)

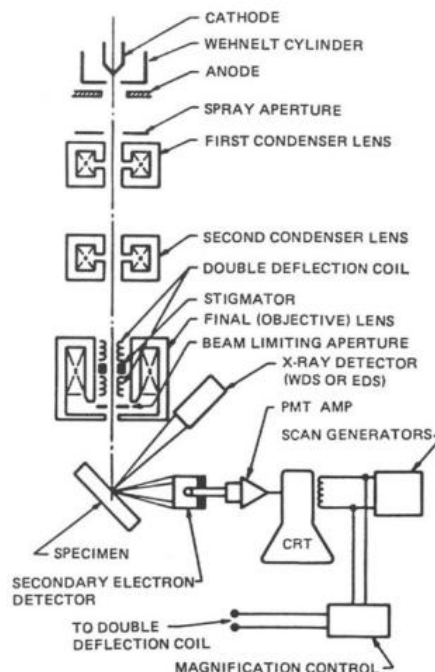
A microscopia eletrônica consolidou-se como uma ferramenta indispensável na nanotecnologia, permitindo a observação de morfologias em escalas que transcendem o limite de difração da luz visível. Enquanto a microscopia óptica é limitada pelo comprimento de onda dos fótons, a ME utiliza feixes de elétrons acelerados, cujos comprimentos de onda associados (λ) são subatômicos, conforme a relação de De Broglie:

$$\lambda = \frac{h}{p}$$

Onde h é a constante de Planck e p é o momento linear do elétron. Essa característica viabiliza a obtenção de resoluções espaciais superiores, fundamentais para a análise de nanomateriais bidimensionais.

A geração e o controle do feixe de elétrons ocorrem no interior de uma coluna mantida sob vácuo, composta por uma série de componentes eletromagnéticos sincronizados. O processo inicia-se no cátodo, onde os elétrons são emitidos e acelerados em direção ao ânodo, passando por lentes condensadoras que colimam o feixe.

Figura 29 - Representação esquemática dos componentes da coluna eletrônica.

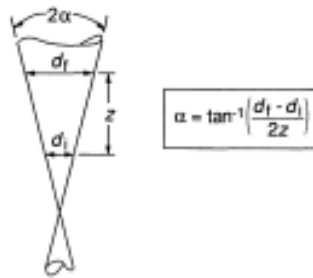


Fonte: Adaptado de Lyman *et al.* (1990)

Conforme ilustrado na Figura 29, a coluna dispõe de bobinas de varredura (*scanning coils*) e lentes objetivas que determinam a precisão do foco e a ampliação da imagem final. A estabilidade desses componentes é crucial para garantir a integridade da análise morfológica.

A qualidade da imagem na microscopia eletrônica é diretamente influenciada pela geometria do feixe no ponto de interação com a amostra. A convergência do feixe, definida pelo ângulo de abertura, determina a profundidade de campo e a resolução lateral da análise.

Figura 30 - Esquema da seção longitudinal do foco médio do feixe eletrônico e equação de convergência

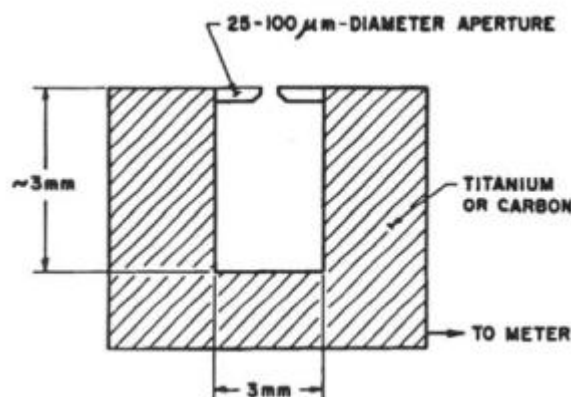


Fonte: Adaptado de Lyman *et al.* (1990)

O ajuste fino da convergência (α) permite otimizar o diâmetro do feixe (*spot size*), minimizando aberrações esféricas que poderiam comprometer a visualização de detalhes nanométricos.

Para uma caracterização quantitativa e reproduzível, é necessário monitorar a intensidade da corrente do feixe que atinge a amostra. Um dos dispositivos utilizados para esta finalidade é o copo de Faraday, que permite capturar e medir a corrente eletrônica total sem perdas por emissão secundária.

Figura 31 - Diagrama de corte transversal de um copo de Faraday para montagem em suporte de amostra



Fonte: Adaptado de Lyman *et al.* (1990)

Este controle instrumental garante que as variações observadas nas micrografias de elétrons secundários (SE) ou retroespalhados (BSE) sejam decorrentes das propriedades do material e não de flutuações na fonte de elétrons.

No âmbito deste trabalho, a microscopia eletrônica (MEV e MET) é empregada como técnica diagnóstica para validar as etapas de síntese do óxido de grafeno. A análise morfológica permite verificar a eficácia da esfoliação química e a integridade das folhas após a funcionalização com aminoácidos, assegurando que a estrutura basal necessária para o suporte do sensor tenha sido preservada.

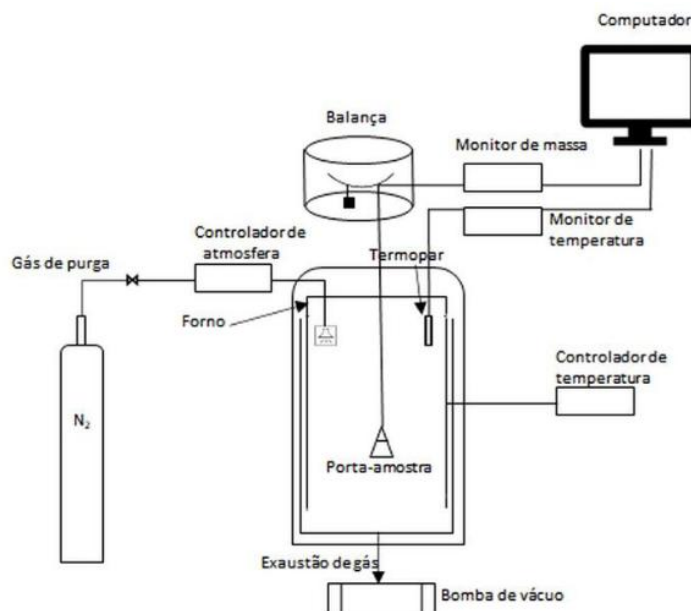
1.10.8 Termogravimetria (TG)

A Análise Termogravimétrica (TGA) e a Análise Térmica Diferencial (DTA) são técnicas de análise térmica frequentemente utilizadas de forma simultânea para investigar as alterações físicas e químicas de um material submetido a um programa de temperatura.

O funcionamento da TGA baseia-se na medição precisa e contínua da variação de massa de uma amostra (tipicamente de 2 a 10 mg) em função de um programa de temperatura ao longo do tempo. A amostra é colocada em uma microbalança de alta sensibilidade dentro de um forno que segue um programa de aquecimento definido.

Paralelamente, a DTA mede a diferença de temperatura (ΔT) entre a amostra e um material de referência termicamente inerte (como a alumina). Ambos são aquecidos ou resfriados sob as mesmas condições.

Figura 32 – Ilustração esquemática da instrumentação da termogravimetria



Fonte: Silverstein e Webster (2000, p. 60).

Esses processos ocorrem em uma atmosfera rigorosamente controlada, que pode ser inerte (como Nitrogênio, N_2) para estudar a decomposição térmica, ou oxidativa (como ar sintético ou O_2) para avaliar a estabilidade à oxidação.

O TGA quantifica a perda de massa (indicando, por exemplo, dessorção de solvente, desidratação ou decomposição) e informa a estabilidade térmica do material. O DTA, por sua vez, identifica a natureza energética desses eventos: picos endotérmicos ($\Delta T < 0$) indicam absorção de calor (como fusão ou certas decomposições), enquanto picos exotérmicos ($\Delta T > 0$) indicam liberação de calor (como oxidação ou cristalização).

No estudo de derivados de grafeno, a TGA desempenha um papel fundamental na quantificação da eficiência da funcionalização. A análise detalhada das curvas de perda de massa permite distinguir a decomposição térmica dos grupos oxigenados lábeis daquele referente às moléculas orgânicas ancoradas, fornecendo uma estimativa quantitativa da carga de aminoácidos efetivamente incorporada à matriz do nanomaterial.

O objetivo central deste trabalho é duplo:

- Síntese e caracterização de adutos de aminoácidos ao óxido de grafeno utilizando a rota de peptização direta em meio básico;
- Avaliação de desempenho desses adutos como materiais sensoriais, na forma de arranjo em um nariz eletrônico impedimétrico para a detecção e discriminação entre VOCs clinicamente relevantes, como acetona, etanol, metanol em ambientes de alta umidade.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 MATERIAIS UTILIZADOS

O grafite espectroscópico SP-1C, adquirido da Union Carbide Corporation, Catálogo Nº L4118, lote A 12. Os aminoácidos L-Ácido Glutâmico (P.A.), L-Lisina HCl (P.A.), L-Serina (P.A.), L-Fenilalanina (P.A) e L-Serina (P.A) foram obtidos da Synth, enquanto a L-Arginina (P.A.) foi adquirida da Sigma-Aldrich. O ácido sulfúrico (H_2SO_4 , 98%) foi obtido da Neon Comercial Ltda. Permanganato de potássio (KMnO_4), nitrato de sódio (NaNO_3), peróxido de hidrogênio (H_2O_2 , 30%) e hidróxido de sódio (NaOH) foram fornecidos pela Dinâmica Química Contemporânea Ltda. Etanol absoluto foi utilizado nas etapas de lavagem. Toda a água utilizada nos experimentos foi previamente destilada e deionizada.

2.2 ESFOLIAÇÃO E OXIDAÇÃO DO GRAFITE (GO)

O óxido de grafeno e seus adutos de aminoácidos foram oxidados utilizando um método de Hummers, adaptado por Mallakpour; Abdolmaleki; Borandeh, 2014, p. 235. Neste procedimento suspendeu-se 0,5g de pó de grafite, em solução de H_2SO_4 (12 mL) e NaNO_3 (0,25 g) sob vigorosa agitação em banho de gelo a 0 °C. Sob agitação constante foram adicionados 1,5g KMnO_4 gradativamente sob banho de gelo. É importante ressaltar que nesta etapa a temperatura não atinja valores maiores que 20 °C, sob risco de explosão. Após a adição, a temperatura foi elevada para 35 °C por 30 minutos sempre sob agitação constante. Durante esse período a mistura mostrou a formação de um material pastoso marrom claro. Em seguida, adiciona-se 25 mL de água destilada H_2O e a temperatura foi elevada a 98 °C por 15 minutos. Após isso, adicionou-se 70 mL de água destilada seguida de tratamento com 30% de Peróxido de Hidrogênio (H_2O_2 , 2 mL). A mistura assumiu uma cor de amarelo brilhante. A mistura foi filtrada e lavada com água destilada e ácido clorídrico a 10% para remoção dos íons metálicos possivelmente presentes na composição. Deve-se submeter a mistura ao meio aquoso e levar a centrífuga e colocar o produto a 3000 rpm por 1 hora para eliminar placas de grafite não esfoliados. Para finalizar o processo, leva-se o GO então sintetizado a estufa a 60 °C para secar. O processo descrito irá gerar, aproximadamente, 1,0 g de GO, devido a incorporação de grupos oxigenados ao material.

A quantia de óxido de grafeno e de aminoácidos variaram conforme a quantia disponível, cada síntese foi realizada com quantias diferentes, mas com as devidas proporções sendo mantidas.

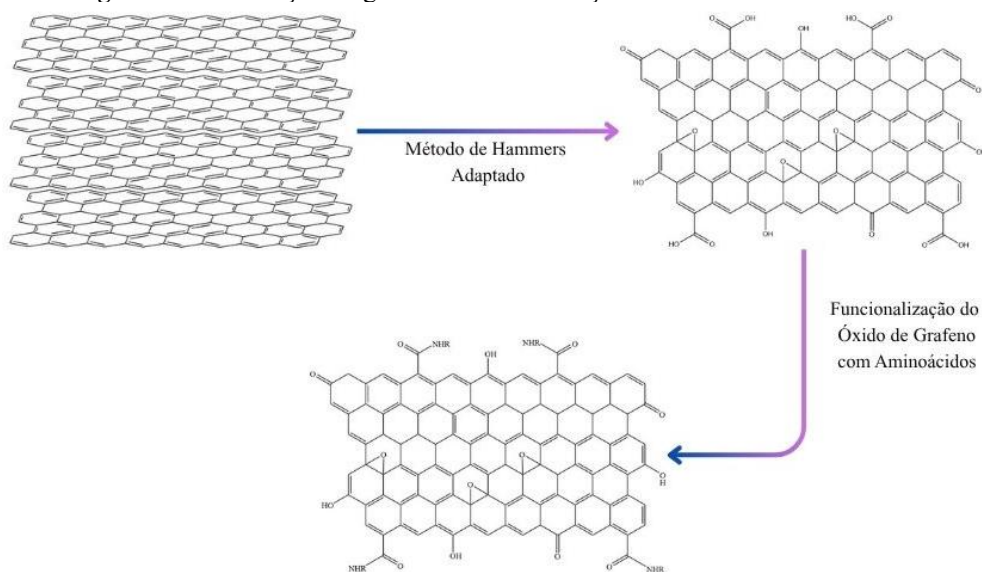
2.3 FUNCIONALIZAÇÃO DO ÓXIDO DE GRAFENO COM AMINOÁCIDOS

Para o processo de funcionalização do grafeno com os aminoácidos, foi utilizada a metodologia descrita pelos mesmos pesquisadores citados acima, Mallakpour, Abdolmaleki e Borandeh (2014, p.536) o qual se pega o GO sintetizado (0,1 g) que é disperso em água destilada (10 mL). Em seguida, adicionou-se o aminoácido escolhido (0,3 g) e uma quantidade equimolar de NaOH em água destilada (10 mL). Foi agitada durante 24h à temperatura ambiente. Ao final deste período, uma dispersão coloidal é feita em tratamento com etanol, o precipitado é separado por centrifugação e levado com mistura de H₂O/EtOH tendo como finalização a secagem em 60 °C.

Foram utilizados os aminoácidos L-Ácido Glutâmico, L-Arginina, L-Fenilalanina, L-Lisina e L-Serina.

Para verificação da oxidação e da funcionalização do material, foi realizado uma série de caracterização, utilizando as técnicas de análise: FTIR, DRX, XPS, RAMAN, dentre outros. O intuito desta caracterização é validar com segurança afirmativa que a reação desejada ocorreu conforme o esperado e descrito pelas referências. Tais caracterizações foram realizadas após o processo de síntese, oxidação e funcionalização do material, a secagem do material foi feita a 60°C e transportado de forma ideal para os laboratórios onde foram realizados os testes.

Figura 33 – Esfoliação do grafite e funcionalização do GO com Aminoácidos.



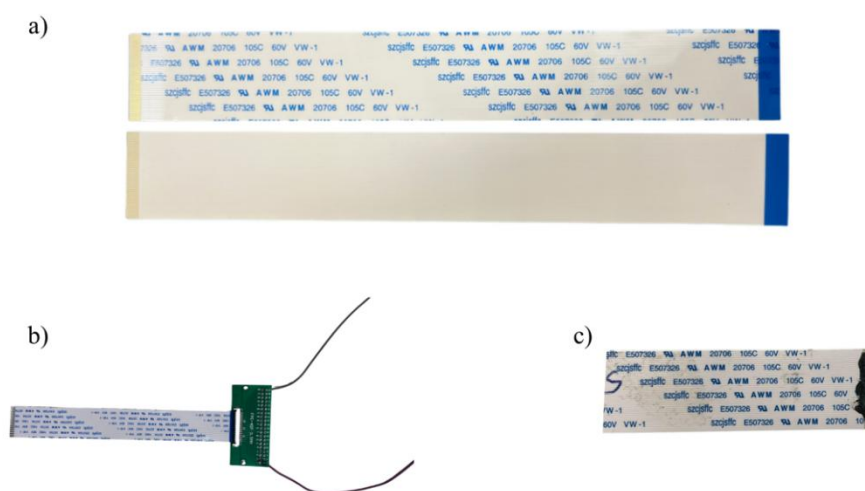
2.4 FABRICAÇÃO DOS SENSORES

Para a fabricação dos sensores, foram utilizados cabos planos flexíveis (FFC Ribbon Flat Flexible Cable, 40 Pinos, Passo de 0,5 mm, 200 mm de Comprimento, Tipo B,

MECCANIXITY) como substratos. Uma suspensão (Slurry) de cada material sensor (GO-Ácido Glutâmico, GO-Arginina, GO-Lisina, GO-Fenilalanina, GO-Serina e GO-Puro) foi preparada dispersando-se 0,5 g do material em 20 mL de água destilada e deionizada.

A deposição dos materiais sensores sobre os substratos de cabo plano foi realizada pela técnica de *spin coating*. Para cada sensor, 0,25 mL da respectiva suspensão foi depositado em três camadas sequenciais. Cada camada foi aplicada a uma velocidade de rotação de 1000 rpm por 5 segundos. Após a deposição das três camadas, os sensores foram secos antes da caracterização e dos testes de detecção de VOCs.

Figura 34 – a) Imagem do Sensor; b) Sensor com Conector; c) Sensor com Material Depositado



2.5 DESCRIÇÃO DOS E-NOSES DO EQUIPAMENTO

Os sensores foram fabricados utilizando cabos planos flexíveis (FFC, 40 Pinos, Passo 0,5 mm, MECCANIXITY) como substratos (Figura 34). Suspensões individuais de cada material (Óxido de Grafeno e os cinco tipos de GO funcionalizados) foram preparadas pela dispersão de 0,5 g do material em 20 mL de água deionizada. A deposição dos filmes sensores sobre os substratos foi realizada pela técnica de *spin coating*. Para cada sensor, 0,25 mL da suspensão foi depositado em três camadas sequenciais, com cada camada sendo aplicada a uma velocidade de rotação de 1000 rpm por 5 segundos. Após a deposição, os sensores foram secos antes de serem submetidos às análises.

2.6 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO DE MATERIAIS

2.6.1 Análise Elementar CHN

Para quantificar a composição centesimal de carbono (C), hidrogênio (H) e nitrogênio (N) e verificar a eficiência dos processos de funcionalização do óxido de grafeno com aminoácidos, utilizou-se a técnica de análise elementar. O princípio do funcionamento baseia-se no método de Pregl-Dumas, no qual uma pequena quantidade de amostra (máximo de 5 mg) é submetida a altas temperaturas, provocando a combustão completa em uma atmosfera de oxigênio puro. A partir da combustão dos elementos, formam-se compostos oxigenados (CO₂, H₂O e NO₂), que são posteriormente quantificados em um detector de condutividade térmica (TCD).

Devido à natureza majoritariamente carbonácea da base dos materiais estudados, os teores de nitrogênio foram normalizados em relação ao carbono para permitir uma estimativa mais precisa da densidade de grupos funcionais por átomo de carbono. Além disso, aplicou-se uma normalização de escala (0 a 1) para fins comparativos, utilizando as seguintes funções matemáticas:

$$Dado_{novo} = \min_{novo} + (\max_{novo} - \min_{novo}) \times \frac{Dado_{original} - \min_{original}}{\max_{original} - \min_{original}} \quad (\text{Equação 1})$$

Considerando que o valor mínimo original é 0 e o máximo identificado para as amostras funcionalizadas é 0,3, a expressão simplificada para a obtenção dos dados normalizados (y_{novo}) é:

$$y_{novo} = \frac{y_{original}}{0,3} \text{ ou } y_{novo} = \frac{10}{3} \times y_{original} \quad (\text{Equação 2})$$

Onde:

- $\min_{original}$ e $\max_{original}$: Representam, respectivamente, o limite inferior (0) e superior (0,3) observados nos dados brutos de nitrogênio.
- $\min_{novo}$ e $\max_{novo}$: Definem a nova escala de interesse, estabelecida entre 0 e 1.
- $y_{original}$ (ou $Dado_{original}$): Valor percentual de nitrogênio obtido experimentalmente após a normalização pelo carbono.
- y_{novo} (ou $Dado_{novo}$): Valor final normalizado utilizado para a construção de gráficos comparativos de funcionalização.

O equipamento utilizado para a realização das análises foi o Analisador Elementar Perkin Elmer, modelo 2400 Series II. As amostras foram pesadas em balança de precisão e

encapsuladas em folhas de estanho para garantir a combustão total e a integridade dos gases resultantes.

2.6.2 Análise Térmica Simultânea (TGA/DTA)

A estabilidade térmica e a quantificação do grau de funcionalização dos materiais foram avaliadas utilizando-se um termoanalisador simultâneo DTG-60H da Shimadzu. As análises foram conduzidas tanto em atmosfera inerte, empregando fluxo de nitrogênio (N₂), quanto em atmosfera oxidante, com uso de ar sintético, visando distinguir processos de degradação térmica de eventos de oxidação completa. Para a interpretação sistemática dos resultados e correlação com a presença dos aminoácidos, as curvas termogravimétricas foram segmentadas em quatro regiões de temperatura: a Região I (0–150 °C), a Região II (150–250 °C), a Região III (250–400 °C) e a Região IV (400–600 °C). Essa metodologia permitiu associar as perdas de massa em cada intervalo à estabilidade térmica dos diferentes grupos funcionais e das moléculas orgânicas ancoradas à superfície do óxido de grafeno.

2.6.3 Difração de Raios-X (DRX)

As análises de estrutura cristalina e de espaçamento interplanar foram realizadas em um difratômetro da marca Bruker, modelo D8 Advance. As medidas foram conduzidas utilizando radiação monocromática de Cobre (Cu K α , $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$).

As amostras foram analisadas na forma de pó, submetidas a uma varredura angular contínua no intervalo de 5° a 90° (2 θ), com uma velocidade de varredura de 1° min⁻¹.

A distância interplanar média (d) entre as folhas de grafeno e os parâmetros de empilhamento foram determinados através da Lei de Bragg (Equação 3), considerando a posição dos centros dos picos de difração (x_c) obtidos via ajuste Lorentziano:

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \sin(\theta) \quad (\text{Equação 3})$$

Onde n é a ordem de difração (assumida como 1), λ é o comprimento de onda da radiação de cobre (1,54 Å), d é o espaçamento basal entre os planos cristalinos e θ é o ângulo de incidência. O processamento dos dados de difração foi realizado no software OriginLab, onde os perfis de difração foram ajustados por meio da função Lorentziana para a determinação precisa da largura à meia altura (FWHM, representada por w). Dado que os valores de w são fornecidos pelo software em graus decimais, realizou-se a conversão para radianos (β), conforme exigido pela Equação de Scherrer, utilizando-se a Equação 4:

$$\beta = w \cdot \frac{\pi}{180} \quad (\text{Equação 4})$$

Posteriormente, o valor de β foi aplicado à Equação de Scherrer (Equação 5) para a estimativa do tamanho médio dos domínios cristalinos (L). Esta padronização matemática, fundamentada nos princípios de Cullity e Stock (2001), assegura a dimensionalidade correta para o cálculo das propriedades nanoestruturais do material

$$L = \frac{K \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos(\theta)} \quad (\text{Equação 5})$$

Onde:

- **L**: é o tamanho médio do cristalito (nm);
- **K**: é a constante de forma (adotou-se $K = 0,89$ para geometria esférica e $K = 1,86$ para estruturas planares, conforme a natureza da amostra);
- λ : é o comprimento de onda da radiação incidente (1,54 Å);
- β : é a largura à meia altura (FWHM) do pico de difração (em radianos);
- θ : é o ângulo de Bragg (em radianos).

O equipamento utilizado para a realização das análises foi o **BUSCAR**.

2.6.4 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE)

Para a aquisição dos dados experimentais, as medições impedimétricas foram executadas em uma estação de trabalho eletroquímica (Potenciostato/Galvanostato) da marca Metrohm, modelo Autolab PGSTAT302N, gerenciada pelo software NOVA 2.1.8. A aquisição dos dados foi realizada em uma faixa de frequências abrangendo de 20 Hz a 1 MHz, utilizando uma perturbação senoidal de 500 mV de amplitude. As medidas foram conduzidas sob potencial de circuito aberto (OCP), garantindo a estabilidade do sistema durante a coleta com densidade de 10 pontos por década.

A escolha de uma amplitude de perturbação elevada (500 mV), em detrimento dos valores padrão (5-10 mV), foi estritamente necessária devido à alta resistividade intrínseca dos filmes em estado seco, visando otimizar a relação sinal-ruído e assegurar a estabilidade da resposta em baixas frequências.

A operação do equipamento consiste na aplicação de um potencial de perturbação e no registro simultâneo da impedância complexa em uma faixa de frequências predefinida, o que

viabiliza a deconvolução dos componentes resistivos e capacitivos inerentes à estrutura *core-shell* formada pelos nanotubos e pelos adutos orgânicos (Abdulrahim *et al.*, 2020). Para a análise quantitativa e ajuste dos dados experimentais (*fitting*), utilizou-se o software NOVA, aplicando-se modelos de circuitos elétricos equivalentes baseados nos diagramas de Nyquist obtidos.

2.6.5 Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

Para a determinação da composição funcional e confirmação da funcionalização covalente dos aminoácidos na superfície do óxido de grafeno, as amostras foram submetidas à análise de Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR). As medições foram realizadas em um Espectrômetro da marca Perkin Elmer, operando na região do infravermelho médio (4500 a 400 cm^{-1}). As amostras foram preparadas por meio da técnica de pastilhagem em brometo de potássio (KBr), na qual o nanomaterial foi disperso no sal em proporção adequada e compactado sob pressão para a obtenção de pastilhas translúcidas para análise por transmissão.

A análise concentrou-se, enfaticamente, na identificação de bandas vibracionais diagnósticas que comprovam a modificação química do nanomaterial. Foram monitorados os estiramentos associados às ligações C=O (carbonila), típicas tanto dos grupos carboxílicos remanescentes do GO quanto das novas ligações amínicas formadas. Adicionalmente, buscou-se a identificação de vibrações características de amins primárias e secundárias, cujos deslocamentos químicos e intensidades de banda são fundamentais para atestar a presença dos aminoácidos ancorados.

A técnica permitiu distinguir as interações puramente físicas de uma efetiva funcionalização covalente, através do monitoramento de bandas em regiões específicas, como a deformação angular de ligações N-H e o estiramento axial de C-N. Os espectros foram adquiridos com resolução nominal de 4 cm^{-1} (utilizando um intervalo de amostragem de aproximadamente 1 cm^{-1}) e plotados em unidades de absorbância. Os dados foram processados para a remoção de ruídos e correção de linha de base, assegurando a precisão na atribuição de cada grupo funcional identificado.

2.6.6 Espectroscopia Fotoeletrônica de Raios X (XPS)

Para determinar a composição elementar e os estados químicos, confirmando a presença de C, O e N, e identificando ligações C-O, C=O, O-C=O da oxidação, e C-N, N-H da

funcionalização com os aminoácidos. O equipamento utilizado foi espectrômetro K- α Surface Analysis System.

A quantificação relativa dos diferentes grupos funcionais de carbono foi determinada a partir dos espectros de C1s de alta resolução. Os espectros experimentais foram submetidos a um processo de deconvolução (*peak fitting*) no software OriginLab.

Para o ajuste, cada pico componente foi modelado utilizando uma função de perfil Gaussiana, após a subtração de uma linha de base.

A partir dos resultados do ajuste, a área absoluta (integral) de cada pico componente individual foi extraída, correspondendo ao valor AreaFitT de cada pico no relatório. A área total foi definida como o somatório das áreas absolutas de todos os componentes identificados ($\sum AreaFitT$).

A abundância relativa de cada componente, expressa em porcentagem de área (%), que corresponde ao valor AreaFitTP no relatório, foi então calculada pela normalização da área de cada pico individual em relação à área total, conforme a equação abaixo:

$$AreaFitTP_i(\%) = \left(\frac{AreaFitT_i}{\sum AreaFitT} \right) \times 100 \quad (\text{Equação 6})$$

Onde:

- **AreaFitTP_i(%)** é a porcentagem de área relativa do componente *i*.
- **AreaFitT_i** é a área absoluta (integral) do componente *i* (o valor individual na coluna AreaFitT).
- **$\sum AreaFitT$** é a soma total das áreas de todos os componentes.

A partir desses percentuais atômicos, as razões Elementares O/C e N/C foram calculadas como uma simples divisão dos respectivos percentuais, conforme as equações:

$$Razão \frac{O}{C} = \frac{\% \text{ Atômico de Oxigênio}}{\% \text{ Atômico de Carbono}} \quad (\text{Equação 7})$$

2.6.7 Espectroscopia Raman

Para identificar a estrutura química/cristalina do material analisado após os processos oxidativos e funcionalizantes atribuídos ao grafeno. A quantificação dos defeitos estruturais gerados pela funcionalização foi realizada através da análise dos espectros Raman. Os parâmetros cristalográficos — tamanho do domínio cristalino (L_a), distância média entre defeitos (L_D) e densidade de defeitos (n_D) — foram calculados a partir da razão de intensidades

I_D/I_G experimental, utilizando as equações da metrologia de defeitos descritas por Cançado *et al.* (2006, 2011, 2017):

$$R = \frac{I_D}{I_G} \quad (\text{Equação 8})$$

$$L_a \text{ (nm)} = (2,4 \times 10^{-10}) \cdot \lambda_l^4 \cdot \left(\frac{I_D}{I_G}\right)^{-1} \quad (\text{Equação 9})$$

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

$$n_D \text{ (cm}^{-2}\text{)} = \frac{(1,8 \pm 0,5) \cdot 10^{22}}{\lambda_l^4} \cdot \left(\frac{I_D}{I_G}\right) \quad (\text{Equação 11})$$

Onde:

- λ_l (Lambda l): o comprimento de onda do laser de excitação utilizado no espectro Raman (medida em nanômetros);
- I_D (Intensidade de D): Intensidade máxima da Banda D no gráfico Raman;
- I_G (Intensidade de G): Intensidade máxima da Banda G no gráfico Raman;
- I_D/I_G (Razão I_D por I_G): Razão entre as intensidades que atua como índice de desordem estrutural;
- L_a (Tamanho do Domínio Cristalino): Diâmetro médio de grafeno perfeito restante em meio aos defeitos (medida em nanômetros);
- L_D (Distância entre Defeitos): Distância média entre os defeitos provocados pela oxidação;
- n_D (Densidade de Defeitos): Número médio de defeitos por centímetro quadrado de superfície (medida em centímetros quadrados).

O equipamento realizador das análises do RAMAN foi um espectrômetro Horiba, modelo LabRAM HR Evolution. Os espectros foram coletados na faixa espectral de 200 cm^{-1} a 4000 cm^{-1} utilizando um laser de excitação 532 nm.

2.6.8 Microscopia Eletrônica (VEM, TEM)

Para análise da morfologia, dispersão dos óxidos de grafeno e para observar quaisquer alterações após a oxidação e funcionalização com os aminoácidos. O equipamento realizador da Análise de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) foi um microscópio JEM-2100 (Jeol, Tokyo, Japão), equipado com um espectrômetro de energia dispersiva de raios-X (EDS) Thermo Scientific NSS Spectral Imaging. O equipamento realizador das análises da

Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) foi um microscópio JEM-2100 (Jeol, Tokyo, Japão), também equipado com EDS (Thermo Scientific).

Para a quantificação da magnitude das alterações morfológicas induzidas pela funcionalização, determinou-se a variação dimensional relativa ($\Delta\%$). Este parâmetro foi calculado tomando-se o diâmetro lateral médio das folhas de GO puro como referência basal (D_{ref}), conforme a Equação 12:

$$\Delta\% = \left(\frac{D_{Amostra} - D_{Ref}}{D_{Ref}} \right) \times 100 \quad (\text{Equação 12})$$

Onde $D_{amostra}$ corresponde ao diâmetro médio obtido para cada compósito funcionalizado. Para a interpretação dos dados, estabeleceu-se o seguinte critério: variações negativas ou próximas à neutralidade foram atribuídas à preservação da esfoliação ou ao empacotamento causado por repulsão eletrostática (efeito *anti-stacking*). Em contrapartida, variações positivas expressivas (superiores a 30%) foram consideradas indicativas da predominância de forças atrativas — tais como ligações de hidrogênio, interações eletrostáticas ou empilhamento π - π — que favorecem a formação de agregados supramoleculares e o aumento da dimensão lateral aparente.

2.7 CONFIGURAÇÃO EXPERIMENTAL PARA A CARACTERIZAÇÃO SENSORIAL DOS MATERIAIS

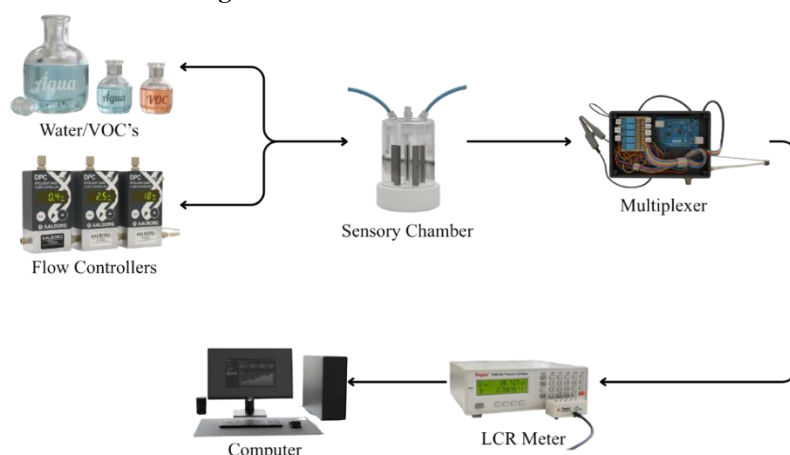
As medições de sensoriamento de gases foram conduzidas em um sistema de nariz eletrônico (*e-nose*) desenvolvido em laboratório. A câmara de sensoriamento consistiu em um recipiente de vidro hermeticamente vedado com volume interno de 500 mL, projetado para alojar até oito sensores simultaneamente. Utilizou-se ar atmosférico como gás de arraste, cuja umidade relativa foi controlada em aproximadamente 83% por meio de um sistema de borbulhamento.

As diferentes concentrações dos Compostos Orgânicos Voláteis (COVs) — metanol, acetona e etanol — foram geradas por um segundo sistema de borbulhamento, no qual o fluxo de gás de arraste perpassou o solvente volátil. O controle preciso das vazões para o gás de arraste, a umidificação e a geração de vapores foi realizado por três controladores de fluxo de massa (Aalborg, modelo DPC) (Ma, *et al.*, 2023). Obtiveram-se 13 concentrações distintas para cada COV ajustando-se o fluxo de arraste no borbulhador entre 0,5 e 50 mL/min, para um fluxo constante de 400 mL.min⁻¹. A determinação exata da concentração dos COVs no fluxo foi

realizada via gravimetria; os cálculos e a conversão da vazão (mL/min) para concentração (ppm) estão detalhados na Seção 3.8.

Para o protocolo de medição, as respostas elétricas dos sensores foram monitoradas utilizando um medidor LCR de precisão (Tonghui, modelo TH2816B), registrando-se as variações do módulo da impedância (Z) e o ângulo de fase, sob estímulo de kHz e 1 V_{pp}. A multiplexação foi realizada por um módulo, de construção própria, com tecnologia de microcontrolador de fonte aberta (Arduino), controlando 16 reles de sinais; 1 para cada fase do sensor, preservando a ortogonalidade de cada sensor (Rigoni *et al.*, 2021). Inicialmente, os sensores foram estabilizados sob fluxo de ar úmido por 2000 s. Subsequentemente, as amostras foram submetidas a ciclos de medição compostos por 500 s de exposição ao analito (COV), seguidos por 500 s de purga com ar limpo, conforme ilustrado na Figura 35. Essa metodologia de análise foi desenvolvida visando evitar a influência de *drift* (flutuação da resposta do sinal elétrico). Dessa forma a linha base foi sempre retomada após cada exposição.

Figura 35 – Funcionamento do e-nose



2.8 ANÁLISE DE DADOS E QUIMIOMETRIA

O processamento das respostas dos sensores iniciou-se com a aquisição dos dados brutos de resistência elétrica (ou impedância, Z), monitorados pelo medidor LCR. Como observado na Figura 36a, o sinal bruto apresentou uma deriva (*drift*) característica da linha de base, comum em medidas dinâmicas de longa duração.

Para corrigir esse efeito e isolar a resposta real do analito, aplicou-se um tratamento de dados no software *Origin Lab*. O procedimento consistiu em: (i) modelagem matemática da linha de base através de um ajuste polinomial não linear (Figura 36b e c); (ii) subtração da linha de base modelada do sinal bruto, resultando no sinal corrigido e normalizado em zero (Figura

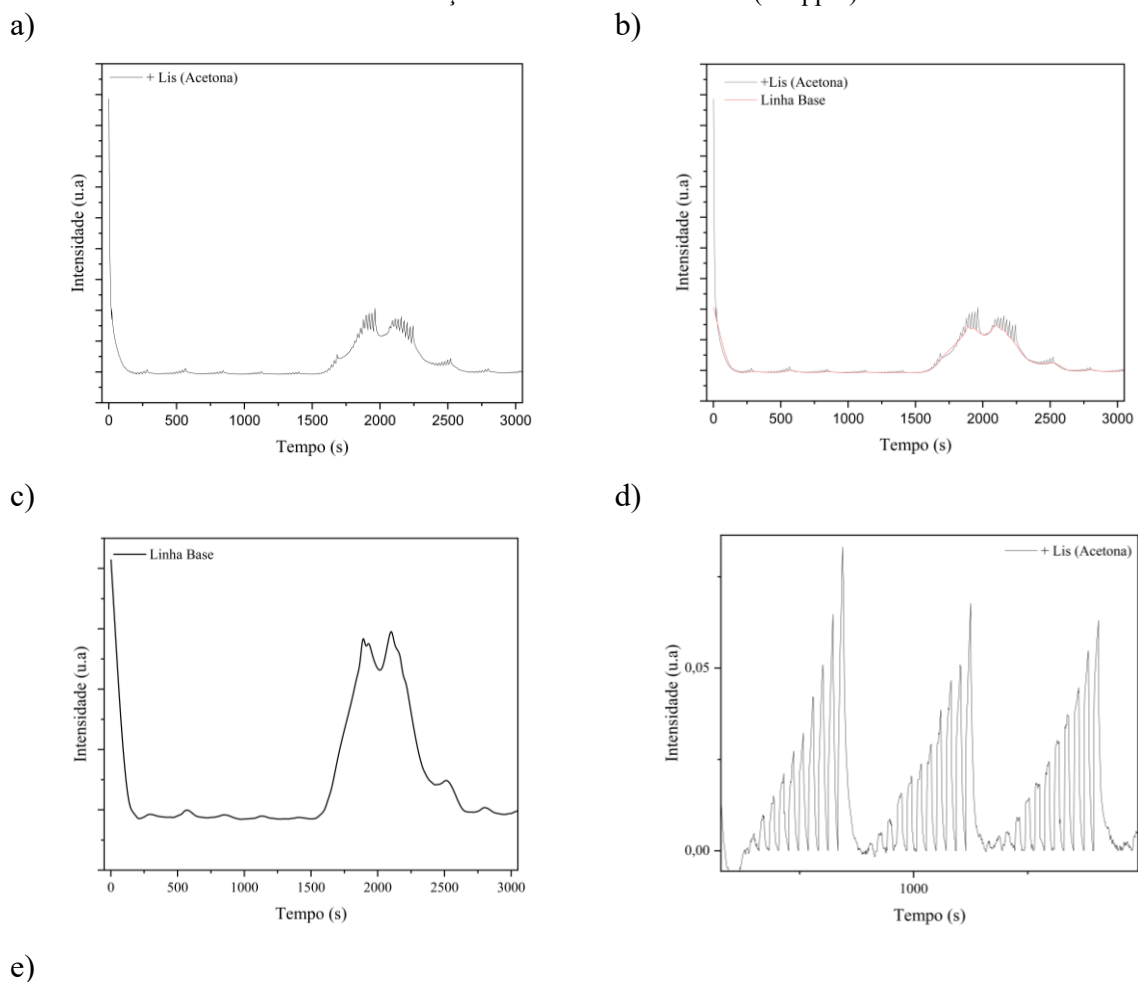
36d); e (iii) extração das amplitudes máximas dos picos (Figura 36e) para cada concentração de arginina.

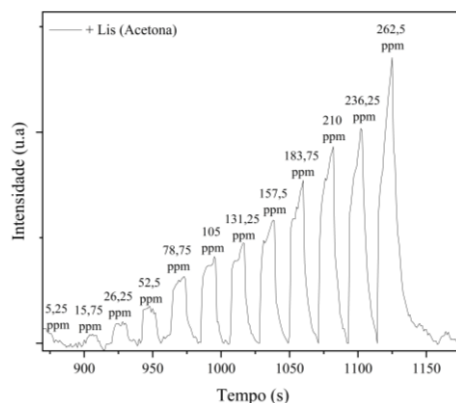
A magnitude da resposta relativa (R ou ΔZ) de cada dispositivo foi então calculada conforme a equação:

$$\Delta R = R_{Gás} - R_{Ar} \quad (\text{Equação 13})$$

Este procedimento é fundamental para isolar a magnitude da resposta do sensor frente aos compostos orgânicos voláteis (VOCs), permitindo a correlação direta entre a interação química na superfície do sensor e a variação da sua condutividade elétrica (Ponzoni, 2017).

Figura 36 – Etapas do processamento do sinal para a detecção de arginina em acetona. (a) Sinal dinâmico bruto obtido experimentalmente (intensidade vs. tempo); (b) sobreposição do ajuste da linha de base (curva vermelha) ao sinal bruto; (c) perfil isolado da deriva da linha de base; (d) sinal final corrigido após a subtração da linha de base; (e) detalhamento do sinal corrigido, evidenciando os picos de resposta correspondentes às diferentes concentrações de acetona adicionadas (em ppm)





2.8.1 Análise Sensorial Individual

Conforme a literatura (Gardner; Bartlett, 1994), o desempenho de sistemas de olfação eletrônica é determinada pela sensibilidade à concentração do analito e pela capacidade seletiva de diferenciação molecular. No presente estudo, a arquitetura da matriz sensora fundamentou-se em óxidos de grafeno (GO) funcionalizados com aminoácidos diversos como: Arginina, Ácido Glutâmico, Fenilalanina e Lisina. O potencial de detecção foi verificado diante de três compostos orgânicos voláteis (VOC's): acetona, etanol e metanol. A investigação compreende a avaliação das respostas isoladas de cada elemento sensor, culminando na análise integrada do arranjo para detecção multivariada dos gases.

A avaliação individual da performance de cada sensor baseado em óxido de grafeno (GO) foi conduzida com o intuito de estabelecer seus parâmetros de mérito, notadamente a sensibilidade e o limite de detecção (LOD), perante os três compostos orgânicos voláteis (VOCs) em estudo. Tal procedimento demandou a estruturação de uma conversão analítica rigorosa entre a vazão volumétrica, regulada pelo sistema em mL/min, e a concentração efetiva do analito expressa em partes por milhão (ppm).

Para este fim, foi desenvolvido em laboratório um método de calibração por gravimetria em fluxo. Utilizando uma balança analítica de precisão, foi medida a massa de cada VOC consumida (Δm) ao se borbulhar um fluxo conhecido de gás de arraste ($V \cdot VOC$) por um intervalo de tempo predeterminado (t), conforme metodologia adaptada da literatura (Ma et al., 2023). A taxa de evaporação molar do analito ($n \cdot VOC$) foi então calculada pela Equação 14:

$$n_{VOC} = \frac{\Delta m}{M \cdot t} \quad \text{(Equação 14)}$$

Nesta etapa, o parâmetro M representa a massa molar associada ao respectivo composto orgânico volátil (VOC). A determinação da concentração final em ppm — a qual

define a fração molar do analito presente no fluxo gasoso total (V_{total}) — é realizada por intermédio da Equação 15. Nesta expressão, n_{ar} denota a taxa molar do gás de arraste, cujo valor é estimado com base no volume molar de um gás ideal (V_m) sob as condições controladas do ambiente laboratorial:

$$C_{ppm} = \left(\frac{n_{voc}}{n_{voc} + n_{ar}} \right) \times 10^6 \approx \left(\frac{n_{voc}}{n_{ar}} \right) \times 10^6 \quad \text{onde} \quad n_{ar} = \frac{V_{total}}{V_m} \quad (\text{Equação 15})$$

Baseando-se no procedimento empírico descrito por Albuquerque *et al.* (2025), obtiveram-se fatores de conversão robustos para as condições experimentais deste trabalho. As relações médias estabelecidas foram:

- 1 mL/min de acetona $\approx$ 5.25 ppm,
- 1 mL/min de metanol $\approx$ 4.6 ppm
- 1 mL/min de etanol $\approx$ 2.55 ppm.

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

O LOD foi calculado para cada par sensor-analito com base na metodologia recomendada pela IUPAC, utilizando os parâmetros da regressão linear da curva de calibração. O cálculo foi realizado conforme a Equação 16, que define o LOD como a concentração que produz um sinal analítico distinguível do ruído da linha de base com um nível de confiança estatístico (Long; Winefordner, 1983) (acima de 95%):

$$LOD = \frac{3.3 \cdot \sigma}{S} \quad (\text{Equação 16})$$

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

2.8.2 Análise Sensorial Coletiva

A análise exploratória dos dados foi conduzida por meio da Análise de Componentes Principais (PCA), executada no software *PAST* (versão 4) (Hammer *et al.*, 2001). Como técnica de aprendizado não supervisionado, a PCA foi empregada para reduzir a dimensionalidade do conjunto de dados multivariados, transformando as variáveis originais em componentes principais (PCs) que maximizam a variância total (Akbar *et al.*, 2016). A observação dos gráficos de *scores* (PC1-PC2) permitiu identificar a formação de agrupamentos naturais e a discriminação entre as 13 concentrações de metanol, acetona e etanol (Ma *et al.*, 2023). Adicionalmente, a análise dos gráficos de *loadings* foi essencial para determinar a contribuição específica de cada sensor no sistema, evidenciando quais dispositivos apresentaram maior relevância na diferenciação das amostras químicas.

A análise da seletividade e da redundância do array de sensores foi quantificada por meio do cálculo dos parâmetros angulares dos vetores de carga (*loadings*). A orientação geométrica de cada variável no espaço multivariado bidimensional foi determinada pela relação entre os coeficientes de correlação obtidos para o segundo (PC₂) e o primeiro componente principal (PC₁). Essa abordagem fundamenta-se na decomposição de matrizes de dados em vetores ortogonais que representam a variância do sistema (Sharaf; Illman; Kowalski, 1986).

Matematicamente, o ângulo (θ) de cada vetor em relação ao eixo das abscissas (horizontal) foi estabelecido através da aplicação da função arco tangente, conforme descrito pela Equação 17:

$$\theta = \arctan\left(\frac{Loading_{PC_2}}{Loading_{PC_1}}\right) \quad (\text{Equação 17})$$

Este tratamento trigonométrico permitiu converter as coordenadas cartesianas dos *loadings* em vetores direcionais. O procedimento facilita a identificação de correlações e a verificação da independência estatística entre os sensores, visto que a relação angular entre vetores em um espaço de componentes principais reflete o grau de similaridade entre as variáveis (Gemperline, 2006).

A obtenção de vetores ortogonais, com separação angular próxima a 90°, foi adotada como critério para validar a introdução de mecanismos de detecção independentes e a eficácia da funcionalização da matriz de óxido de grafeno com os diferentes aminoácidos.

Para a etapa de classificação e predição, implementou-se um modelo de Análise Discriminante Linear (LDA), também através do software *PAST*. Diferente da PCA, o LDA é

um método supervisionado que busca maximizar a distância entre as classes pré-definidas enquanto minimiza a variação interna de cada grupo, otimizando a precisão da categorização (Akbar *et al.*, 2016). O modelo foi construído utilizando um conjunto de 15 repetições por condição experimental, particionado em subconjuntos de 4 repetições para o treino (calibração do algoritmo) e 11 repetições para o teste (validação). A performance final do modelo foi avaliada pela matriz de confusão e pela precisão da validação cruzada (*cross-validation*), garantindo a robustez estatística necessária para a correta identificação dos vapores (Ma *et al.*, 2023).

3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.1 CARACTERIZAÇÃO

3.1.1 Análise Elementar CHNS

A análise elementar de Carbono, Hidrogênio, Nitrogênio e Enxofre é uma técnica de análise utilizada para determinação percentual de carbono, hidrogênio, nitrogênio e enxofre em uma amostra. O seu funcionamento baseia-se no método de Pregl-Dumas, onde uma pequena quantia de amostra (máximo de 5mg) é submetida à altas temperaturas, provocando uma combustão em uma atmosfera onde há a presença de oxigênio puro, a partir da combustão desses elementos, forma-se compostos oxigenados, sendo CO/CO₂, OH, NO₂ e SO₂. Esses compostos são quantificados em um detector TCD (Detector de condutividade térmica).

A principal aplicação desta técnica envolve o estudo de amostras líquidas e/ou sólidas que são resultantes de processos de síntese orgânica, amostras geológicas, ambientais, dentre outras possíveis.

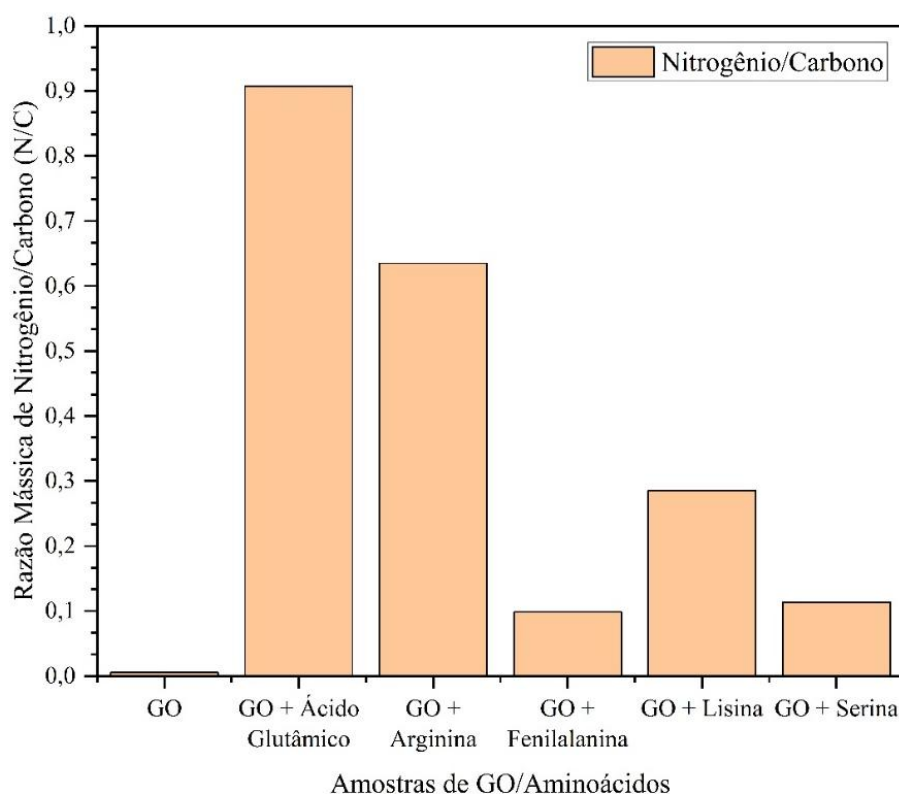
O teste de CHN é um processo excelente para vermos quantitativamente quanto de material foi funcionalizado, uma vez que por se tratar de aminoácidos deve haver uma variação notória de nitrogênio quando estabelecido um comparativo com o óxido de grafeno.

As amostras estudadas não possuem enxofre e, portanto, não foi medido a quantidade deste composto.

Como a base do trabalho são compostos carbônicos, normalizou-se por ele para ter uma estimativa mais próxima da relação de outros compostos por carbono, em especial, nitrogênios por carbono. (Eq. 1, Eq.2)

Seguindo esta função matemática, a figura 37 indica a proporção de nitrogênios por carbono dos materiais.

Figura 37 – Relação entre os teores de Nitrogênio e Carbono (N/C) para cada composto GO-Aminoácido



A amostra de GO pura (controle) exibe uma razão N/C próxima de zero (aproximadamente 0,00), o que é esperado, visto que a estrutura do GO é composta, principalmente, por carbono e oxigênio. A presença de nitrogênio neste composto provavelmente deriva de contaminação atmosférica.

Abaixo segue a tabela que evidência o percentual da concentração de N/C.

Tabela 6 – Razão N/C (%) de Compósitos de GO-Aminoácidos

Composto	Razão N/C (%)
GO	0,527
GO + Ácido Glutâmico	90,74
GO + Arginina	63,477
GO + Fenilalanina	9,83
GO + Lisina	28,55
GO + Serina	11,327

O GO puro apresentou uma Razão N/C de (0,527%), que é significativamente inferior à dos compósitos, este valor baixo confirma a natureza primária da estrutura do material do GO. O maior teor de nitrogênio foi observado no compósito com Ácido Glutâmico (90,74%), seguido pelo compósito com Arginina (63,477%).

Analisando as tendências, nota-se uma variação notável na eficiência de incorporação de nitrogênio entre os diferentes aminoácidos. O maior grau de funcionalização foi alcançado com a reação de adição de Ácido Glutâmico ao material, registrando a razão mássica de aproximadamente 0,9. Em contrapartida, as amostras de GO + Fenilalanina e GO + Serina apresentaram menor eficiência de incorporação na superfície do GO. Em posições intermediárias, os materiais GO + Arginina e GO + Lisina exibiram uma boa funcionalização, embora seja substancialmente inferior ao do ácido glutâmico.

No entanto, a razão N/C sugere que a eficiência de incorporação não é determinada unicamente pelo número de átomos de N presentes na molécula do aminoácido. Por exemplo, o Ácido Glutâmico, que possui apenas um átomo de N, superou aminoácidos com maior teor de N como a L-Arginina. Deve-se levar em conta o teor de nitrogênio no aminoácido original.

A evidência de todas as amostras funcionalizadas apresentarem um aumento significativo na razão N/C é uma evidência primária do sucesso da ancoragem dos aminoácidos na superfície do material.

3.1.2 Análise Térmica Simultânea (TGA/DTA)

A principal aplicação destas técnicas envolve o estudo da estabilidade térmica e da composição de uma vasta gama de materiais, incluindo polímeros, fármacos, amostras geológicas e nanomateriais.

O conjunto TGA/DTA é uma ferramenta excelente para caracterizar materiais funcionalizados, uma vez que a decomposição dos grupos orgânicos (como os aminoácidos) ocorre em faixas de temperatura distintas das do material base (óxido de grafeno), permitindo quantificar o grau de funcionalização através da percentagem de massa perdida.

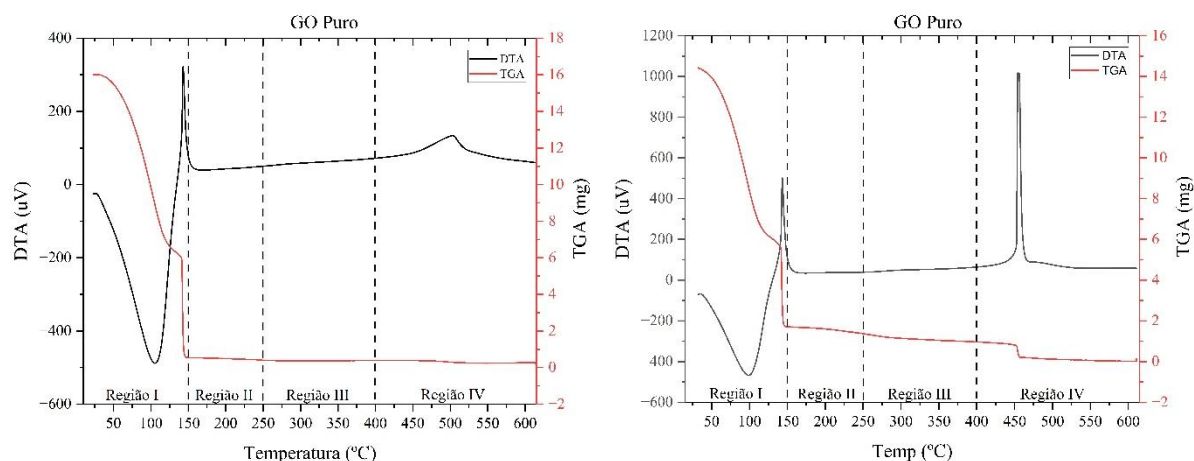
3.1.2.1 Óxido de Grafeno

Neste trabalho, as análises de TGA/DTA foram estrategicamente realizadas em duas atmosferas distintas: uma inerte (Nitrogênio, N₂) e uma oxidativa (ar atmosférico). Essa abordagem dual é fundamental, pois a atmosfera de N₂ permite isolar os eventos de pirólise (decomposição térmica) da estrutura e dos grupos funcionais, enquanto a análise em ar atmosférico avalia a estabilidade termo-oxidativa e os processos de combustão do material.

Figura 38 – Curvas de TGA (linha vermelha) e DTA (linha preta) da amostra GO Puro em diferentes atmosferas: (a) atmosfera inerte (N₂) e (b) atmosfera oxidante (ar sintético).

a)

b)



A Figura 38 (a) apresenta os perfis termogravimétrico (TGA) e de análise térmica diferencial (DTA) para o óxido de grafeno puro (GO Puro), obtidos sob atmosfera inerte de nitrogênio (N₂). A utilização de atmosfera inerte é determinante para distinguir os processos de pirólise e desoxigenação térmica dos fenômenos de combustão oxidativa. Para fins de análise detalhada, o termograma foi segmentado em quatro regiões térmicas distintas.

Na Região I (temperatura ambiente até 150 °C), observa-se a ocorrência de dois eventos térmicos competitivos que resultam na perda de massa inicial. O primeiro evento, evidenciado por um largo pico endotérmico na curva DTA centrado em aproximadamente 105°C, corresponde à dessorção de moléculas de água adsorvidas na superfície e interlamelares (Aliyev *et al.*, 2019). Imediatamente após a desidratação, o material sofre uma perda de massa acentuada em 145 °C. Evidenciada por um decaimento vertical na curva TGA síncrono a um pico exotérmico agudo no DTA. Tal comportamento é atribuído à decomposição térmica rápida de grupos funcionais oxigenados lábeis, sendo estes predominantemente epóxidos e carboxilas, resultando na liberação vigorosa de gases como CO, CO₂ e vapor d'água (Aliyev *et al.*, 2019).

Na Região II (150 °C a 250 °C), nota-se uma mudança na cinética de degradação. Após a perda de massa abrupta observada no estágio anterior, a curva TGA tende à estabilização, exibindo uma perda de massa residual significativamente mais lenta. Este comportamento sugere a eliminação progressiva de grupos oxigenados remanescentes termicamente mais estáveis, como cetonas e quinonas, que requerem maior energia de ativação para sua clivagem (Aliyev *et al.*, 2019).

Subsequentemente, a Região III (250 °C a 400 °C) indica um patamar de estabilidade térmica (platô). A inclinação mínima da curva TGA indica que a maior parte da funcionalização oxigenada foi removida, restando uma estrutura carbonácea parcialmente restaurada, consistindo no óxido de grafeno reduzido termicamente (rGO).

Por fim, na Região IV (acima de 400 °C), retoma-se uma perda de massa discreta, associada a um evento exotérmico largo na curva DTA, com máximo centrado em aproximadamente 505 °C. Em atmosfera inerte, este fenômeno não decorre da combustão, mas sim de processos de rearranjo estrutural do esqueleto carbônico (grafitização) e pirólise da estrutura amorfa remanescente, processos estes que liberam energia à medida que o material busca uma configuração termodinamicamente mais estável.

Em síntese, o perfil térmico do GO Puro em N₂ é marcado pela transição de uma estrutura altamente oxigenada e instável para uma matriz carbonácea reorganizada, servindo de parâmetro comparativo fundamental para avaliar as modificações introduzidas pela funcionalização com aminoácidos.

A Figura 38 (b) ilustra o comportamento térmico do óxido de grafeno puro (GO Puro) submetido a uma atmosfera oxidante (ar sintético). Diferentemente da análise em atmosfera inerte, este ensaio permite avaliar a estabilidade termo-oxidativa do material e mapear os processos de combustão da matriz carbonácea.

Na Região I (temperatura ambiente até 150°C), o perfil é dominado por um processo de desidratação. A curva TGA registra uma perda de massa inicial significativa, corroborada por um intenso pico endotérmico na curva DTA, centrado em aproximadamente 100°C. Este evento corresponde à evaporação de moléculas de água adsorvidas fisicamente, localizadas entre as camadas lamelares do GO (Aliyev *et al.*, 2019).

A transição para a Região II (150°C a 250°C) marca o início da degradação química da estrutura. Observa-se uma perda de massa acentuada (decaimento vertical da curva TGA), simultânea a um pico exotérmico agudo no DTA próximo a 150 °C. Este evento é atribuído à decomposição dos grupos funcionais oxigenados termolábeis, envolvendo a evolução de gases (CO, CO₂) e moléculas de água a partir de hidroxilas vizinhas, carboxilas e lactonas (Aliyev *et al.*, 2019). Nota-se que a presença de oxigênio exacerba a exotermicidade deste processo em comparação à pirólise em N₂. Ao longo desta região, a perda de massa prossegue de maneira mais atenuada, referente à oxidação de grupos funcionais residuais mais estáveis.

Na Região III (250 °C a 400 °C), identifica-se um patamar de pseudo-estabilidade (platô). A variação de massa torna-se praticamente nula, sugerindo que a maioria dos grupos oxigenados remanescentes, como quinonas e cetonas, foi decomposta ou removida (Aliyev *et al.*, 2019), restando óxido de grafeno reduzido termicamente (rGO).

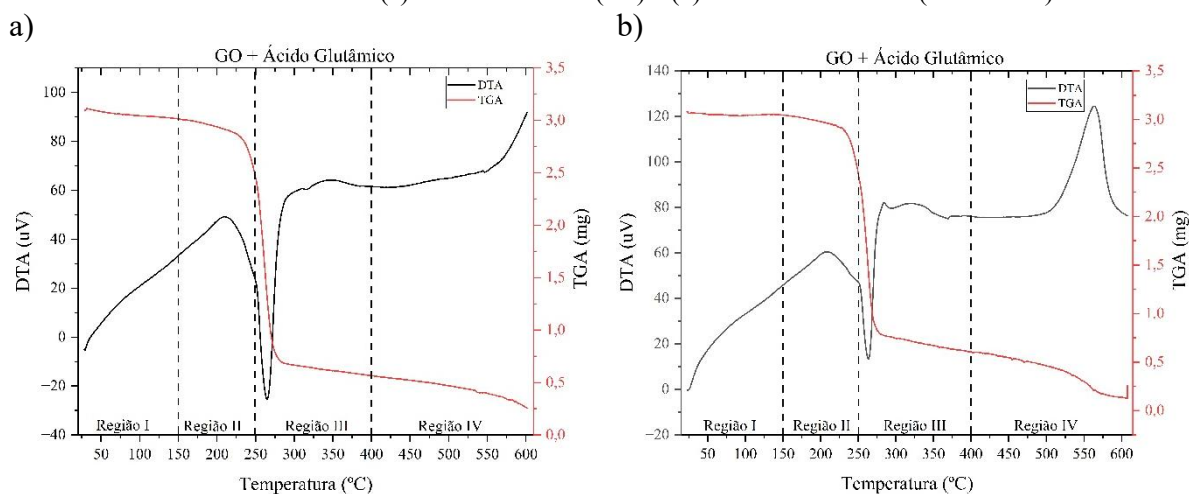
O evento determinante desta análise ocorre na Região IV (acima de 400 °C). A curva TGA exhibe uma perda de massa final abrupta, levando o resíduo a valores próximos de zero. O

fenômeno é acompanhado por um pico exotérmico intenso e estreito na curva DTA, com temperatura máxima (T_{peak}) em torno de 460 °C. Este evento sugere fortemente a combustão do esqueleto carbônico. Em contraste com a análise em atmosfera inerte — onde ocorre o rearranjo estrutural —, a presença de oxigênio promove a oxidação completa da rede de carbono a CO_2 , resultando na mineralização da amostra.

Em suma, o perfil em ar sintético elucida três estágios críticos: a desidratação (endotérmica), a decomposição oxidativa dos grupos funcionais (≈ 150 °C, exotérmica) e a queima total da matriz de carbono (≈ 460 °C, exotérmica), evidenciando a baixa estabilidade do material carbonáceo frente a temperaturas elevadas em ambiente oxidante.

3.1.2.2 Óxido de Grafeno funcionalizado com Ácido Glutâmico

Figura 39 – Curvas de TGA (linha vermelha) e DTA (linha preta) da amostra GO + Ácido Glutâmico em diferentes atmosferas: (a) atmosfera inerte (N_2) e (b) atmosfera oxidante (ar sintético).



A Figura 39 (a) exibe o perfil termogravimétrico (TGA) e a análise térmica diferencial (DTA) para o compósito de óxido de grafeno funcionalizado com ácido glutâmico (GO + Ácido Glutâmico), sob atmosfera inerte de nitrogênio (N_2).

A análise da Região I (temperatura ambiente até 150°C) revela uma perda de massa inicial contínua na curva TGA. Este evento está correlacionado a um amplo desvio da linha base do DTA (endotérmico), característico da dessorção de moléculas de água fisisorvidas e intercaladas na estrutura lamelar. No entanto, é possível a observação de menor perda de água, quando comparado ao GO puro, sugerindo uma estrutura mais compacta, com menos espaços intralamelares.

Na Região II (150°C a 250 °C), identifica-se a etapa de desidratação estrutural e evolução de gases da decomposição de hidroxilas, carbonilas e carboxilas e início da decomposição estrutural do material.

A Região III (270 °C a 400 °C) exibe um decaimento de massa abrupto, indicativo de um colapso estrutural severo. Simultaneamente, a curva DTA registra um pico intenso e agudo no sentido negativo (endotérmico), com temperatura máxima (T_{peak}) centrada em aproximadamente 265°C. Embora a decomposição típica dos grupos oxigenados do GO (carboxilas e lactonas) ocorra entre 130 °C e 220 °C com liberação de CO e CO₂, o deslocamento deste evento para 265°C sugere uma alteração na estabilidade do material. Este aumento na estabilidade térmica evidencia a interação química entre o aminoácido e a nanoestrutura, onde a pirólise das cadeias de ácido glutâmico ocorre concomitantemente à dos grupos oxigenados remanescentes.

Após isso um perfil de estabilização de massa (platô) é evidenciado. A derivada da curva TGA aproxima-se de zero, indicando que a fração volátil orgânica foi majoritariamente consumida. O resíduo nesta etapa é atribuído a uma estrutura de óxido de grafeno reduzido (rGO) dopado com nitrogênio e enriquecido com carbono residual proveniente da carbonização do aminoácido.

Por fim, na Região IV (acima de 400°C), retoma-se uma perda de massa lenta e gradual. Distintamente do comportamento observado no GO puro, que exibia rearranjo exotérmico nesta faixa atribuído à possível grafitização, o perfil DTA da amostra funcionalizada apresenta uma tendência ascendente (endotérmica). Este comportamento sugere que a degradação ou rearranjo da estrutura carbonácea dopada com nitrogênio (envolvendo a quebra de ligações C-N e C-C) ocorre por mecanismos que demandam absorção de energia térmica, diferenciando-se do processo de grafitização exotérmica observado no material de partida.

A Figura 39 (b) ilustra o comportamento térmico do composto de óxido de grafeno funcionalizado com Ácido Glutâmico (GO + Ácido Glutâmico) submetido a uma atmosfera oxidante (ar sintético). Esta análise é fundamental para determinar a estabilidade termo-oxidativa do material e a eficiência da "blindagem" conferida pelo aminoácido contra a combustão.

Na Região I (temperatura ambiente até 150°C), o perfil é caracterizado pela dessorção de voláteis. A curva TGA registra uma perda de massa inicial gradual, típica da eliminação de água fisissorvida e estrutural. A curva DTA exibe uma ligeira ascensão da linha base, sugerindo que, nesta configuração e atmosfera, as trocas térmicas iniciais são dominadas por ajustes na

capacidade calorífica da amostra ou processos oxidativos muito incipientes, sobrepondo-se à endotermia típica da evaporação.

A transição para a Região II (150°C a 250°C) marca o início da desidratação estrutural, evidenciando a perda de hidroxilas, CO, carbonilas e carboxilas. E das cadeias laterais do ácido glutâmico. A curva DTA revela um comportamento complexo: nota-se uma tendência exotérmica (curva ascendente) inicial, associada à oxidação primária dos grupos orgânicos, interrompida abruptamente por um pico agudo no sentido negativo em aproximadamente 260°C. Este evento rápido sugere uma etapa de volatilização ou decomposição térmica momentaneamente endotérmica, possivelmente ligada à quebra das ligações amina ou descarboxilação rápida do aminoácido antes que a oxidação completa ocorra.

A Região III (250°C a 400°C) e o início da Região IV revelam a característica mais notável deste material: uma elevada estabilidade térmica. A curva TGA estabiliza-se num platô e a curva DTA permanece próxima à linha base, indicando que o esqueleto de carbono, agora protegido pelos resíduos de nitrogênio e carbono do aminoácido, resiste à oxidação nesta faixa de temperatura onde outros compósitos (como o de Fenilalanina) já teriam colapsado.

O evento determinante ocorre na Região IV (acima de 400°C). A curva TGA exhibe a queda final de massa (mineralização), correlacionada a um pico exotérmico altíssima intensidade e largura, centrado em 565°C. Este evento representa a combustão completa da matriz de carbono. É crucial notar que esta temperatura é significativamente superior à do GO Puro ($\approx 460^\circ\text{C}$), confirmando que o Ácido Glutâmico atua como um agente de proteção eficaz, retardando a queima do material em mais de 100°C e conferindo-lhe a maior estabilidade termo-oxidativa dentre as amostras analisadas.

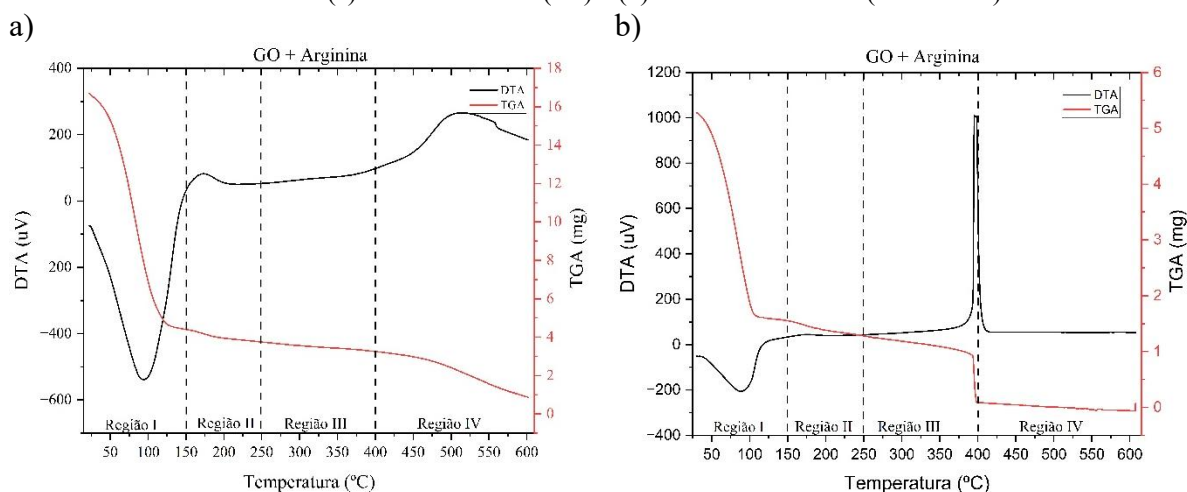
Em síntese, o perfil em ar sintético demonstra que a funcionalização com Ácido Glutâmico altera drasticamente a cinética de oxidação do GO. O aminoácido promove uma estabilização química que desloca o ponto de ignição do carbono para temperaturas extremas (565°C), sugerindo um mecanismo de proteção onde a camada funcionalizada atua como uma barreira à difusão de oxigênio ou inibidor de radicais livres durante o aquecimento.

A Figura 39 (a) exhibe o perfil térmico para o compósito funcionalizado com ácido glutâmico sob atmosfera inerte (N_2). A análise da Região I (até 150 °C) revela uma perda de massa contínua correlacionada a um amplo desvio endotérmico no DTA, característico da dessorção de água. A intensidade deste evento sugere que a presença dos grupos polares do aminoácido aumentou a hidrofilicidade do material. Na Região II (150 °C a 270 °C), identifica-se a etapa determinante da estabilidade. A curva TGA exhibe um decaimento de massa abrupto,

simultâneo a um pico exotérmico intenso e agudo centrado em 265 °C. Este evento é atribuído à pirólise concomitante dos grupos oxigenados remanescentes e, principalmente, à decomposição térmica das cadeias de ácido glutâmico ancoradas na superfície. Após um patamar de estabilidade na Região III, a Região IV (acima de 400 °C) apresenta um comportamento distinto do material puro: o perfil DTA exibe uma tendência endotérmica (ascendente), sugerindo que a degradação da estrutura carbonácea agora dopada com nitrogênio ocorre por mecanismos que demandam absorção de energia térmica.

3.1.2.3 Óxido de Grafeno funcionalizado com Arginina

Figura 40 – Curvas de TGA (linha vermelha) e DTA (linha preta) da amostra GO + Arginina em diferentes atmosferas: (a) atmosfera inerte (N₂) e (b) atmosfera oxidante (ar sintético)



A Figura 40 (a) apresenta o perfil de pirólise (decomposição em atmosfera inerte) da amostra de óxido de grafeno funcionalizado com Arginina (GO + Arginina).

Na Região I (ambiente até ~180 °C), observa-se o primeiro grande evento térmico. A curva TGA (linha vermelha) mostra uma perda de massa significativa, que corresponde ao grande e profundo pico endotérmico (DTA negativa). Este evento é atribuído à dessorção de água fisisorvida e intercalada. A Arginina é um aminoácido básico e altamente polar, o que aumenta drasticamente a hidrofilicidade do material em comparação com o GO Puro, explicando por que este pico endotérmico é tão pronunciado.

Na Região II (~180 °C a 280 °C), ocorre o evento de maior interesse para a confirmação da funcionalização. A curva TGA mostra uma segunda etapa clara de perda de massa, com um pico exotérmico (DTA para cima) centrado em ~200-210 °C. Este é um evento novo, que não estava presente no GO Puro. Ele é atribuído à decomposição (pirólise) da

molécula de Arginina que estava ancorada na folha de GO. A natureza exotérmica sugere uma decomposição que libera energia à medida que a molécula se fragmenta.

A Região III (~280 °C a 420 °C) é uma zona de relativa estabilidade. A curva TGA torna-se muito menos inclinada, indicando que a maior parte do material volátil (água e o aminoácido) já foi removida. O material remanescente é um óxido de grafeno reduzido (rGO) dopado com nitrogênio, que é termicamente mais estável.

Finalmente, a Região IV (acima de 420 °C) mostra uma retomada lenta da perda de massa. Assim como observado no GO Puro, esta perda é acompanhada por um amplo pico exotérmico (DTA para cima). Este evento é característico do rearranjo estrutural do esqueleto de carbono (agora dopado com nitrogênio), que tende a se organizar em uma estrutura mais grafitica, liberando calor no processo.

A Figura 40 (b) ilustra o perfil termo-oxidativo do compósito de óxido de grafeno funcionalizado com Arginina (GO + Arginina) sob atmosfera de ar sintético. A análise permite avaliar o impacto da inserção de grupos guanidínio altamente polares e nitrogenados na estabilidade oxidativa da matriz.

Na Região I (temperatura ambiente até 150°C), o comportamento térmico é inteiramente dominado pela dessorção de voláteis. A curva TGA registra uma perda de massa drástica e vertical, reduzindo a massa da amostra em aproximadamente 80% antes mesmo do início da degradação química principal. Este evento é corroborado por um profundo pico endotérmico na curva DTA, centrado em 95°C. Tal comportamento reitera a extraordinária higroscopicidade conferida pela Arginina. A presença do grupo guanidínio na cadeia lateral, rico em nitrogênio e capaz de atuar como doador e aceitador de ligações de hidrogênio, promove uma retenção de água superior à observada em qualquer outro aminoácido desta série (Zhou *et al.*, 2019).

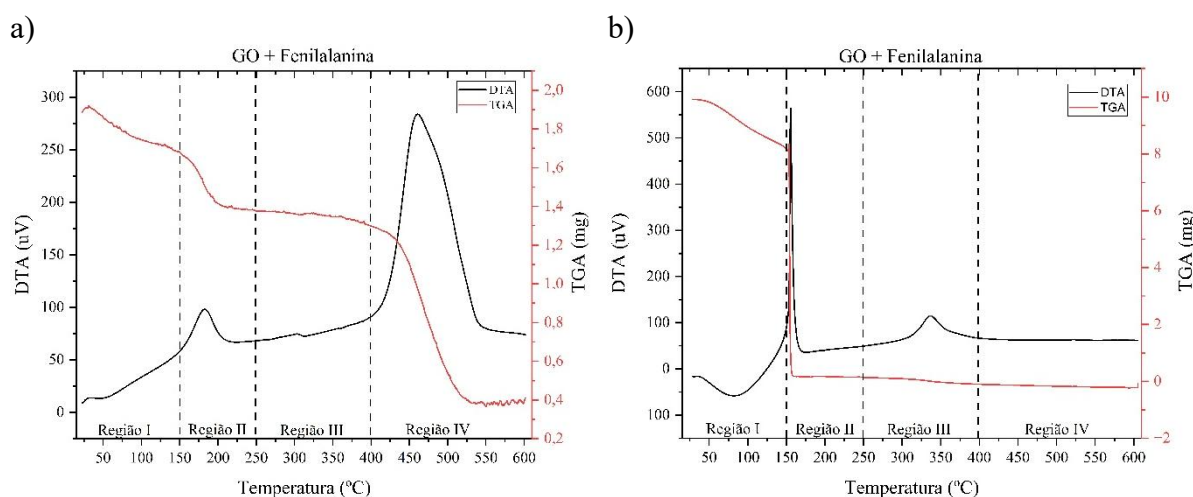
A transição para a Região II (150°C a 250°C) marca o início da oxidação da matéria orgânica. Observa-se um evento exotérmico largo e de baixa intensidade na curva DTA (sinal para cima), associado a uma perda de massa contínua, porém muito menos abrupta que a anterior. Este estágio corresponde à oxidação dos grupos oxigenados lábeis do GO e ao início da degradação oxidativa das cadeias laterais da Arginina expostas na superfície.

Na Região III (250°C a 400°C), o material apresenta uma estabilidade relativa, com a curva DTA ascendendo progressivamente. Diferentemente do compósito com Fenilalanina (que colapsou precocemente), a Arginina não desencadeia a ignição imediata da matriz nesta faixa, comportando-se de maneira análoga à Lisina.

O colapso estrutural definitivo ocorre na interface com a Região IV. A curva TGA exhibe a queda final da massa residual (mineralização), espelhada por um pico exotérmico extremamente intenso e estreito na curva DTA, com temperatura máxima (T_{peak}) em 395°C. Este evento corresponde à combustão completa do esqueleto de carbono.

3.1.2.4 Óxido de Grafeno funcionalizado com Fenilalanina

Figura 41 – Curvas de TGA (linha vermelha) e DTA (linha preta) da amostra GO + Fenilalanina em diferentes atmosferas: (a) atmosfera inerte (N₂) e (b) atmosfera oxidante (ar sintético)



A Figura 41 (a) apresenta o perfil de pirólise (decomposição em atmosfera inerte) da amostra de óxido de grafeno funcionalizado com Arginina (GO + Fenilalanina).

Na Região I (temperatura ambiente até 150 °C), a curva TGA exhibe uma perda de massa moderada e gradual. Este comportamento é acompanhado por um desvio sutil na linha base do DTA, atribuído ao processo endotérmico de dessorção de água fisisorvida e interlamelar. Nota-se que a perda de água é menos pronunciada do que em aminoácidos puramente alifáticos/polares, sugerindo que o caráter hidrofóbico do anel benzênico da fenilalanina pode reduzir a higroscopicidade do material composto.

A Região II (150 °C a 250 °C) é marcada pela primeira etapa significativa de degradação. Observa-se uma queda na curva TGA correlacionada a um pico exotérmico bem definido no DTA (sinal para cima), com máximo centrado em aproximadamente 185 °C. Este evento corresponde à pirólise dos grupos oxigenados lábeis do óxido de grafeno (carboxilas, epóxidos, hidroxilas) e ao início da decomposição das ligações mais frágeis que ancoram o aminoácido à matriz de carbono.

Na Região III (250 °C a 400 °C), estabelece-se um amplo platô de estabilidade térmica. A taxa de perda de massa torna-se mínima, indicando a formação de um intermediário estável. Diferentemente de outros aminoácidos que se degradam totalmente em temperaturas inferiores, a estrutura aromática da fenilalanina confere uma resistência térmica superior ao compósito nesta faixa de temperatura.

O evento mais determinante ocorre na Região IV (acima de 400 °C). A curva TGA registra uma perda de massa massiva e abrupta, reduzindo a massa da amostra de ~1,3 mg para ~0,4 mg. Este colapso é espelhado por um pico exotérmico de grande intensidade e largura na curva DTA, com máximo em torno de 460 °C. Este fenômeno é atribuído à decomposição térmica estrutural do anel benzênico da fenilalanina e à carbonização complexa do esqueleto carbônico remanescente. A magnitude desta perda de massa em alta temperatura — ausente no perfil do GO puro — sugere a presença de alta carga de matéria orgânica estável (fenilalanina) funcionalizada na superfície do nanomaterial.

Em suma, o perfil térmico do GO + Fenilalanina destaca-se pela estabilidade térmica intermediária conferida pelo grupo fenil, deslocando o evento principal de decomposição para temperaturas significativamente mais elevadas (Região IV) em comparação a aminoácidos de cadeia linear.

A Figura 41 (b) apresenta o perfil de decomposição termo-oxidativa do compósito GO + Fenilalanina sob atmosfera de ar sintético. A presença de oxigênio altera drasticamente a cinética de degradação em comparação à atmosfera inerte, antecipando os eventos de decomposição e revelando a baixa estabilidade oxidativa do material híbrido.

Na Região I (temperatura ambiente até 150 °C), o comportamento é regido pela dessorção de solventes. A curva TGA exibe uma perda de massa inicial contínua, associada a um evento endotérmico (curva DTA fletida para baixo) centrado em regiões de baixa temperatura. Este processo corresponde à eliminação de água fisisorvida na superfície e intercalada nas camadas do nanomaterial.

A transição para a Região II (150 °C a 250 °C) deflagra o evento mais crítico da análise. Observa-se um colapso vertical na curva TGA, onde a quase totalidade da massa da amostra é consumida abruptamente. Este fenômeno é corroborado por um pico exotérmico estreito de altíssima intensidade na curva DTA (sinal agudo para cima), com máximo (T_{peak}) em 156 °C. Diferentemente do GO puro — onde a combustão do esqueleto de carbono ocorria apenas acima de 400 °C —, a funcionalização com fenilalanina parece ter catalisado a degradação oxidativa. A combustão violenta da porção orgânica (aminoácido) nesta temperatura provavelmente

desestabiliza a matriz de grafeno, levando à queima simultânea dos grupos oxigenados e de grande parte da estrutura carbonácea amorfa.

Na Região III (250 °C a 400 °C), observa-se a oxidação do resíduo carbonáceo remanescente. A curva DTA exibe um segundo evento exotérmico, mais largo e menos intenso, com pico centrado em aproximadamente 335 °C. Este evento é atribuído à combustão final de domínios grafiticos mais ordenados ou de produtos de carbonização (char) formados durante a queima rápida da etapa anterior. A curva TGA nesta região tende a zero, indicando o consumo progressivo do material.

Por fim, a Região IV (acima de 400 °C) caracteriza-se pela mineralização completa da amostra. As curvas TGA e DTA estabilizam-se na linha base, confirmando que toda a matéria orgânica e o esqueleto carbônico foram convertidos em produtos gasosos (CO₂, NO_x, H₂O).

Em síntese, a análise em atmosfera oxidante revela que o compósito GO + Fenilalanina possui uma estabilidade térmica inferior à do GO puro em ar. A presença do aminoácido promove uma combustão vigorosa e precoce (~156 °C), sugerindo um efeito sinérgico onde a decomposição da molécula orgânica atua como um gatilho para a oxidação acelerada da matriz de grafeno.

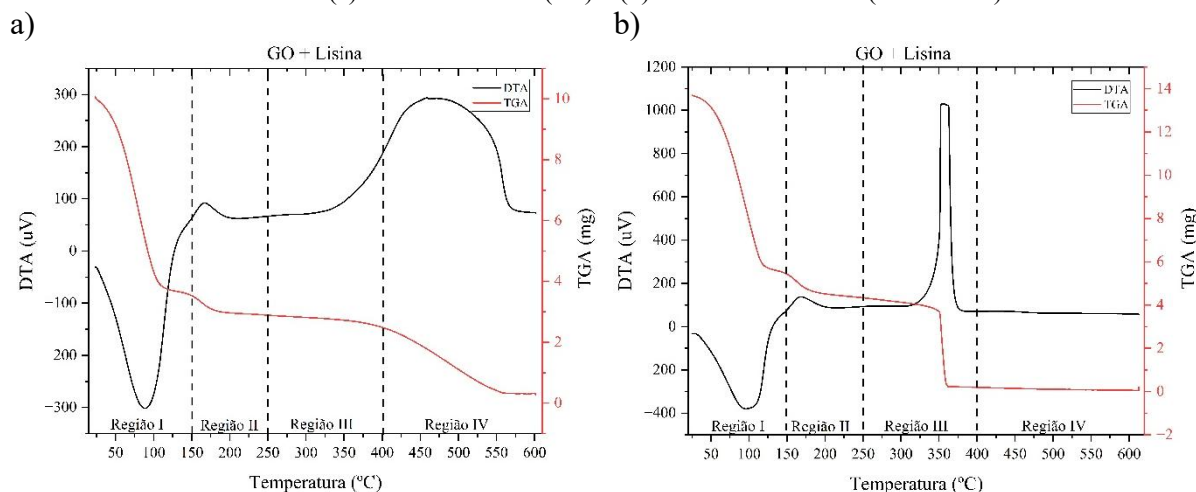
A análise comparativa entre os perfis térmicos em atmosfera inerte (Figura 32a) e oxidante (Figura 32b) evidencia uma dicotomia notável no comportamento do compósito GO + Fenilalanina. Enquanto a atmosfera de N₂ favoreceu a estabilidade térmica, permitindo que o anel aromático do aminoácido retardasse a decomposição principal até temperaturas superiores a 400 °C (Região IV), a presença de oxigênio promoveu um efeito diametralmente oposto.

Observou-se um deslocamento dramático da temperatura de degradação máxima (T_{peak}), que recuou de ~460 °C em N₂ para apenas ~156 °C em ar sintético. Esta antecipação de mais de 300 °C sugere que, sob condições oxidativas, a fenilalanina não atua como um agente estabilizador, mas sim como um 'combustível' orgânico de baixa ignição. A oxidação precoce do aminoácido libera calor suficiente para superar a barreira energética de ativação da decomposição do óxido de grafeno, desencadeando uma reação em cadeia de combustão que consome a matriz carbonácea precocemente.

Portanto, conclui-se que a estabilidade térmica do compósito é dependente da atmosfera: o material é altamente resistente à temperatura em ambientes inertes, favorecendo a formação de resíduo carbonoso (char), mas torna-se extremamente instável e propenso à mineralização total em temperaturas moderadas na presença de oxigênio.

3.1.2.5 Óxido de Grafeno funcionalizado com Lisina

Figura 42 – Curvas de TGA (linha vermelha) e DTA (linha preta) da amostra GO + Lisina em diferentes atmosferas: (a) atmosfera inerte (N₂) e (b) atmosfera oxidante (ar sintético)



A Figura 42 (a) apresenta o perfil de pirólise (decomposição em atmosfera inerte) da amostra de óxido de grafeno funcionalizado com Arginina (GO + Lisina).

A Região I (temperatura ambiente até 150 °C) evidencia a característica mais proeminente deste material: sua extraordinária higroscopicidade, isto é, sua capacidade de absorver e reter umidade do ar circundante. A curva TGA registra uma perda de massa massiva, correspondendo a uma redução de aproximadamente 60% da massa inicial da amostra. Este evento é espelhado por um profundo e largo pico endotérmico na curva DTA (sinal para baixo), centrado em 95 °C. A Lisina é um aminoácido básico contendo dois grupos amina ($-NH_2$), o que incrementa significativamente a densidade de sítios polares na superfície do grafeno. Esta configuração favorece a formação de uma rede extensa de ligações de hidrogênio, capaz de reter grandes volumes de água fisisorvida e estrutural.

Na Região II (150 °C a 250 °C), observa-se a transição para a degradação química. A curva TGA exhibe uma perda de massa secundária, menos abrupta que a anterior, mas contínua. Simultaneamente, a curva DTA apresenta um pico exotérmico discreto (sinal para cima) em aproximadamente 165 °C. Este evento é atribuído à pirólise dos grupos funcionais oxigenados lábeis da matriz (epóxidos, carboxilas, hidroxilas) e ao início da fragmentação térmica das moléculas de Lisina ancoradas. A temperatura deste evento sugere uma cinética de decomposição análoga à observada nos demais aminoácidos, indicando que a funcionalização não alterou drasticamente a temperatura de *onset* da degradação dos grupos oxigenados.

A Região III (250 °C a 400 °C) atua como uma zona de transição. A taxa de perda de massa desacelera, formando um quase-platô, enquanto a curva DTA começa a ascender progressivamente, preparando-se para o evento térmico final.

O comportamento na Região IV (acima de 400 °C) é distintivo. Diferentemente das outras amostras que tenderam à estabilização de massa, o GO + Lisina apresenta uma perda de massa contínua e significativa até 600 °C. Este processo é acompanhado por um evento exotérmico de largo de grande magnitude na curva DTA (sinal para cima), com um máximo largo centrado entre 480 °C e 500 °C. Em atmosfera inerte, tal perfil sugere processos complexos de carbonização e reestruturação. A longa cadeia lateral alifática da Lisina pode estar sofrendo processos de ciclização e desidrogenação, contribuindo para a formação de uma estrutura carbonácea dopada com nitrogênio (N-doped char), um processo que libera considerável energia e produtos voláteis de decomposição.

Em síntese, o perfil térmico do GO + Lisina em N₂ destaca-se pela extrema afinidade com a água (perda majoritária na Região I) e por um evento exotérmico robusto em altas temperaturas (Região IV), indicativo de uma transformação estrutural profunda da fase orgânica e da matriz carbonácea.

A Figura 42 (b) ilustra o perfil termo-oxidativo do composto de GO + Lisina sob atmosfera de ar sintético. A análise é determinante para avaliar o impacto da longa cadeia lateral da Lisina na temperatura de ignição do esqueleto de carbono.

Na Região I (temperatura ambiente até 150 °C), o perfil é dominado pela dessorção de voláteis. A curva TGA registra um decaimento massivo de massa, uma vez mais confirmando a extrema higroscopicidade do material. O pico endotérmico associado na curva DTA (sinal para baixo) centra-se em 100 °C, evidenciando o alto consumo energético necessário para eliminar a água retida pela densa rede de grupos amina e carboxila da Lisina.

A Região II (150 °C a 250 °C) é marcada pelo início da degradação. A curva DTA exhibe um evento exotérmico discreto (sinal para cima) próximo a 175 °C. Este pico é atribuído à oxidação de grupos funcionais oxigenados mais lábeis do GO e à quebra inicial da Lisina. No entanto, é crucial notar que a combustão do esqueleto de carbono não é deflagrada nesta região, indicando que a Lisina não atua como um catalisador de ignição tão potente quanto a Fenilalanina.

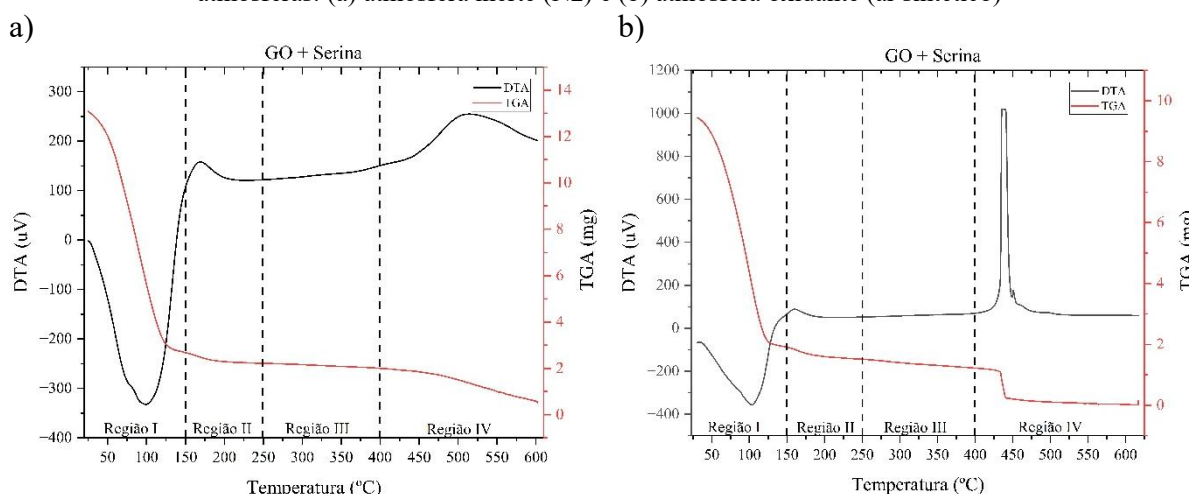
A Região III (250 °C a 400 °C) funciona como uma área de aceleração. A curva DTA demonstra uma elevação progressiva, antecipando o evento principal. A estabilidade térmica

observada nesta faixa é significativamente maior do que a apresentada pelo compósito com Fenilalanina.

O colapso estrutural ocorre de maneira categórica na Região IV (acima de 400 °C). O TGA mostra um decaimento abrupto e vertical da massa, indicando a mineralização completa do material. Este evento é espelhado por um pico exotérmico extremamente intenso e estreito na curva DTA, com temperatura máxima (T_{peak}) em torno de 395 °C. Este pico corresponde à combustão do esqueleto de carbono e dos resíduos de Lisina.

3.1.2.6 Óxido de Grafeno funcionalizado com Serina

Figura 43 – Curvas de TGA (linha vermelha) e DTA (linha preta) da amostra GO + Serina em diferentes atmosferas: (a) atmosfera inerte (N_2) e (b) atmosfera oxidante (ar sintético)



A Figura 43 (a) apresenta os perfis termogravimétrico (TGA) e de análise térmica diferencial (DTA) para o compósito de óxido de grafeno funcionalizado com Serina (GO + Serina), sob atmosfera inerte de nitrogênio (N_2). O comportamento térmico desta amostra é singular e fortemente influenciado pela natureza polar e hidrofílica do aminoácido incorporado.

A Região I (temperatura ambiente até 150 °C) é caracterizada pelo evento de perda de massa mais expressivo dentre todas as amostras analisadas nesta série. A curva TGA exhibe um decaimento acentuado e contínuo, correspondendo a uma perda de massa majoritária da amostra (redução de ~13 mg para ~3 mg). Este fenômeno é acompanhado por um profundo e largo pico endotérmico na curva DTA (sinal para baixo), centrado em aproximadamente 100 °C. Tal comportamento evidencia a elevada higroscopicidade do compósito. A presença do grupo hidroxila (-OH) na cadeia lateral da serina, somada aos grupos oxigenados do óxido de grafeno, cria uma robusta rede de interações de hidrogênio, capaz de reter quantidades significativas de água fisissorvida e interlamelar, cuja dessorção demanda considerável energia térmica.

Na Região II (150 °C a 250 °C), imediatamente após a severa etapa de desidratação, observa-se o evento de decomposição química propriamente dito. A curva DTA registra um pico exotérmico (sinal para cima) com temperatura máxima (T_{peak}) em torno de 170 °C. Este evento, associado a uma perda de massa secundária na curva TGA, é atribuído à pirólise dos grupos funcionais oxigenados remanescentes na matriz de grafeno e à degradação térmica das moléculas de serina covalentemente ligadas ou adsorvidas na superfície. É relevante notar que a temperatura deste evento é ligeiramente superior à observada no GO puro (~145 °C), sugerindo que a funcionalização promoveu uma modesta estabilização térmica dos grupos lábeis ou alterou a cinética de decomposição.

A Região III (250 °C a 400 °C) define um patamar de estabilidade térmica (platô). A variação de massa torna-se desprezível, indicando que a estrutura remanescente atingiu um estado de equilíbrio térmico temporário. Nesta fase, o material consiste majoritariamente em uma estrutura carbonácea reduzida e dopada.

Finalmente, na Região IV (acima de 400 °C), retoma-se uma perda de massa lenta e gradual. O perfil DTA exhibe um amplo evento exotérmico (sinal para cima) que se estende até 600 °C, com máximo difuso próximo a 510 °C. Em atmosfera inerte, este comportamento é análogo ao observado no material de partida, sendo atribuído aos processos de reorganização estrutural (grafitização) e consolidação da matriz carbonácea, liberando energia à medida que o sistema busca configurações termodinâmicas mais estáveis.

Em síntese, o perfil térmico do GO + Serina distingue-se pela sua extrema hidrofiliabilidade, evidenciada pela perda de massa massiva na etapa de desidratação (Região I), seguida por uma decomposição exotérmica controlada (Região II) e subsequente rearranjo estrutural em altas temperaturas.

A Figura 43 (b) ilustra o comportamento termo-oxidativo do composto GO + Serina sob atmosfera de ar sintético. A análise revela um perfil dominado por uma intensa desidratação inicial, seguida por estágios distintos de oxidação e combustão da matéria orgânica.

Na Região I (temperatura ambiente até 150 °C), o perfil é governado pela higroscopicidade acentuada do material. A curva TGA registra uma perda de massa drástica e contínua (redução de ~9,5 mg para ~2,0 mg), corroborada por um profundo pico endotérmico na curva DTA (sinal para baixo) centrado em aproximadamente 105 °C. Este comportamento replica o observado em atmosfera inerte, confirmando que a presença de grupos hidroxila (-OH) e amina na serina promove uma absorção massiva de água. A energia consumida para remover esta água fisissorvida e estrutural domina o balanço térmico nesta fase inicial.

A transição para a Região II (150 °C a 250 °C) marca o início da degradação oxidativa. Observa-se um pequeno pico exotérmico na curva DTA (sinal para cima) próximo a 160 °C, associado a uma perda de massa mais atenuada na TGA. Este evento corresponde à oxidação dos grupos funcionais oxigenados lábeis e ao início da decomposição oxidativa das cadeias de aminoácido. Diferentemente do composto com fenilalanina (que sofreu combustão total nesta faixa), a serina apresenta uma degradação mais controlada, sem desencadear a queima prematura do esqueleto de carbono.

Na Região III (250 °C a 400 °C), o sistema apresenta uma estabilidade relativa, caracterizada por uma perda de massa lenta e constante. A curva DTA mantém-se próxima à linha base com ligeira tendência exotérmica, sugerindo a oxidação lenta de resíduos carbonáceos (char) formados nas etapas anteriores.

O evento crítico de colapso estrutural ocorre na Região IV (acima de 400 °C). A curva TGA exhibe uma queda abrupta e vertical, levando a massa residual a valores próximos de zero. Este fenômeno é espelhado por um pico exotérmico extremamente intenso e agudo no DTA, com temperatura máxima (T_{peak}) em 440 °C. Este evento define a combustão completa (mineralização) da matriz de óxido de grafeno e dos resíduos orgânicos remanescentes.

Quadro 1 – Síntese das análises térmicas do GO e dos adutos de aminoácidos ao GO por faixa de temperatura e amostra.

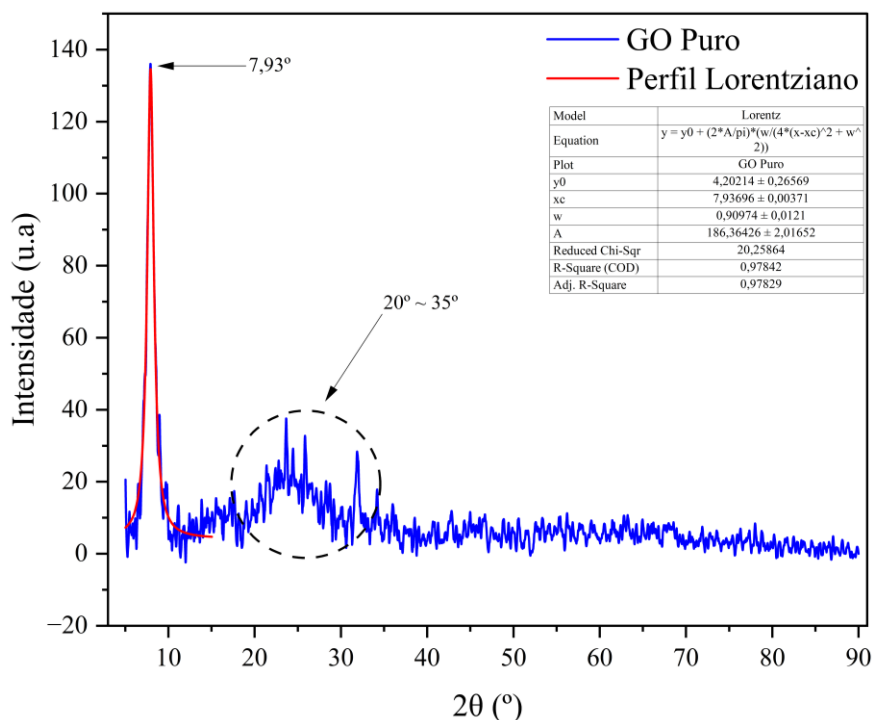
Região	Faixa de T	Amostra	Comportamento Principal em N ₂ (Piroólise/Rearranjo)	Comportamento Principal em Ar (Oxidação/Combustão)
I	25°C – 150°C	GO Puro	Perda inicial de água/lábeis. $T_{pico}=105^{\circ}\text{C}$ (Endo).	Perda inicial de água/lábeis. $T_{pico} = 100^{\circ}\text{C}$ (Endo).
		GO + Ácido Glutâmico	Desidratação endotérmica. Menor perda inicial.	Desidratação com comportamento DTA complexo. Perda moderada,
		GO + Arginina	Perda massiva (~70%) $T_{pico} = 105^{\circ}\text{C}$ (Endo)	Perda massiva (~70%) $T_{pico} = 100^{\circ}\text{C}$ (Endo)
		GO + Fenilalanina	Perda por desidratação moderada.	Perda por desidratação moderada.
		GO + Lisina	Perda massiva (~ 60%) por desidratação. $T_{pico} = 95^{\circ}\text{C}$ (Endo).	Perda massiva (~70%) por desidratação.
		GO + Serina	Perda massiva (~75%) por desidratação. $T_{pico} = 100^{\circ}\text{C}$ (Endo)	Perda massiva (~77%) por desidratação.

II/III	150°C – 400°C	GO Puro	Pico exotérmico em 145°C seguido de platô de estabilidade.	Pico exotérmico em 150°C seguido de estabilidade.
		GO + Ácido Glutâmico	Melhor estabilidade primária. Pico principal de degradação 265°C (Exo).	Pico exotérmico em 200°C (oxidação de grupos) seguido de ampla estabilidade.
		GO + Arginina	Pico exotérmico discreto em 170°C	Pico exotérmico discreto em 170°C
		GO + Fenilalanina	Pico exotérmico em 185°C seguido de amplo platô de estabilidade	Colapso Catastrófico em 156°C (Combustão prematura).
		GO + Lisina	Pico exotérmico discreto em 165°C	Pico exotérmico discreto em 175°C
		GO + Serina	Pico exotérmico discreto em 170°C	Pico exotérmico discreto em 160°C
IV	> 400°C	GO Puro	Evento exotérmico de Grafitização em 505°C	Combustão total em 460°C
		GO + Ácido Glutâmico	Rearranjo estrutural endotérmico.	Combustão total e estabilização máxima em 550°C
		GO + Arginina	Pico exotérmico de rearranjo/carbonização em 520°C	Combustão total em 395°C
		GO + Fenilalanina	Grande pico exotérmico de Pirólise do anel em 460°C	Mineralização completa ocorreu na região II
		GO + Lisina	Grande pico exotérmico de carbonização complexa em 480°C	Combustão total em 395°C
		GO + Serina	Pico exotérmico de Rearranjo/Grafitização em 510°C	Combustão total em 440°C

3.1.3 Difração de Raio-X (DRX)

3.1.3.1 GO Puro

Figura 44 - Difratoograma de Raios X (DRX) da amostra de Óxido de Grafeno (GO) puro.



A análise do difratograma de raios X da amostra de GO Puro sugere o sucesso do processo de oxidação química através do surgimento de uma reflexão intensa e bem definida em $2\theta = 7,937^\circ$. Este pico, atribuído ao plano cristalino (001), representa um deslocamento drástico em relação ao grafite original e resulta em um espaçamento basal (d). Aplicando-se o valor na Lei de Bragg, temos:

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \sin(\theta)$$

$$1 \cdot 1,54 = 2 \cdot d \cdot 0,0692$$

$$d = \frac{1,54}{0,1384} \approx 11,13 \text{ \AA} \rightarrow 1,11 \text{ nm}$$

Ao comparar este dado com a literatura recente, observa-se que o espaçamento obtido é condizente com os perfis de oxidação discutidos por Kumuda et al. (2024), evidenciando uma intercalação eficiente de grupos funcionais oxigenados e moléculas de água entre as lamelas carbonáceas. Essa expansão estrutural é acompanhada por um alargamento do pico característico, que foi quantificado através do ajuste Lorentziano, fornecendo uma largura à meia altura (FWHM) de $0,910^\circ$. Para a estimativa do tamanho médio de cristalito (L) seguindo os princípios de Cullity e Stock (2001), realizou-se primeiramente a conversão do valor de w para radianos (β):

$$\beta = w \cdot \frac{\pi}{180}$$

$$\beta = 0,9097 \cdot 0,0174533 \approx 0,0158775 \text{ rad}$$

Com o valor de β convertido, procedeu-se ao cálculo do tamanho de cristalito através da Equação de Scherrer:

$$L = \frac{K \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos(\theta)}$$

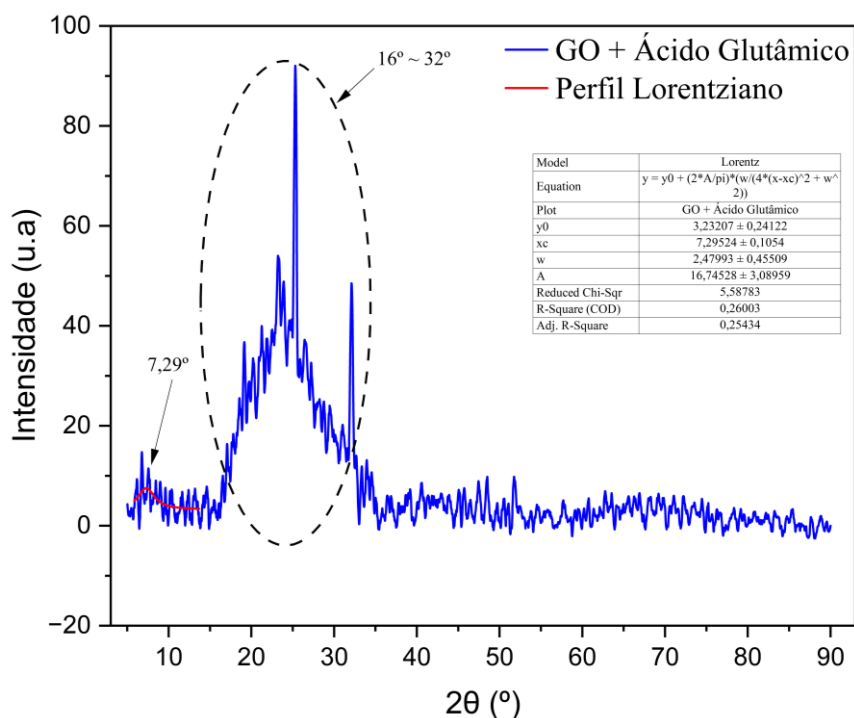
$$L = \frac{0,9 \cdot 1,54}{0,0158775 \cdot \cos(3,9685^\circ)}$$

$$L = \frac{1,386}{0,0158775 \cdot 0,99759} \approx 87,508 \text{ \AA} \rightarrow 8,7508 \text{ nm}$$

Este domínio cristalino de 8,7508 nm é acompanhado por uma banda larga e difusa situada entre 20° e 35°, denominada banda amorfa, que reflete a desordem estrutural e a perda da periodicidade de longo alcance após a esfoliação, conforme descrito nos modelos de caracterização de Kumuda *et al.* (2024). Dentro deste intervalo, a observação de um sinal discreto em 33,5° sugere a permanência de resíduos inorgânicos de manganês (MnO_x), subprodutos típicos da rota de Hummers. Por fim, a detecção da reflexão (100) em torno de 42,8°, embora de baixa intensidade e elevada relação sinal-ruído, é um indicativo positivo da preservação da rede hexagonal atômica dentro dos planos basais, garantindo a integridade estrutural necessária para as etapas posteriores de funcionalização com aminoácidos, conforme a fundamentação teórica de Warren (1941) para redes de camadas aleatórias.

3.1.3.2 GO + Acido Glutâmico

Figura 45 - Difratoograma de Raios X (DRX) da amostra de Óxido de Grafeno com Ácido Glutâmico.



O difratograma de raios X da amostra de GO funcionalizado com ácido glutâmico (Figura 45) promoveu alterações estruturais profundas, evidenciadas pelo deslocamento da reflexão (001) para $2\theta = 7,29524^\circ$. Este deslocamento para ângulos menores, em comparação ao GO Puro, confirma a expansão das galerias interplanares para a acomodação das moléculas do aminoácido. Aplicando-se este valor na Equação 3, temos:

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \sin(\theta)$$

$$1 \cdot 1,54 = 2 \cdot d \cdot \sin(3,64762^\circ)$$

$$d = \frac{1,54}{0,12724} \approx 12,1031 \text{ \AA} \rightarrow 1,2103 \text{ nm}$$

Este resultado representa uma expansão basal de 0,0979 nm em relação ao GO Puro (1,1124 nm). Tal incremento é atribuído à inserção de grupos orgânicos volumosos que, ao estabelecerem interações químicas com os sítios oxigenados das lamelas, forçam o afastamento das folhas de grafeno.

O ajuste Lorentziano revelou um expressivo alargamento do pico, com $w = 2,47993^\circ$, e um coeficiente de determinação (R^2) de 0,25434. É imperativo ressaltar que o baixo valor de R^2 não indica uma imprecisão analítica, mas sim a elevada complexidade estrutural do material funcionalizado. Conforme observado no difratograma, a presença de uma banda larga e intensa

entre 16° e 32° sobrepõe-se ao ruído de fundo, refletindo uma desordem de longo alcance e a coexistência de diferentes estados de oxidação/intercalação. Segundo a teoria de Warren (1941), em sistemas de camadas aleatórias, a perda da periodicidade vertical gera perfis de difração difusos que impossibilitam um ajuste matemático de alta correlação, embora a posição central do pico (x_c) permaneça como um parâmetro termodinamicamente confiável para o cálculo da distância interplanar.

Para a estimativa do tamanho do cristalito (L), converteu-se w para radianos (β) a partir da equação 4:

$$\beta = w \cdot \frac{\pi}{180}$$

$$\beta = 2,47993 \cdot \frac{\pi}{180} \approx 0,04328 \text{ rad}$$

Aplicando-se na equação 5:

$$L = \frac{K \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos(\theta)}$$

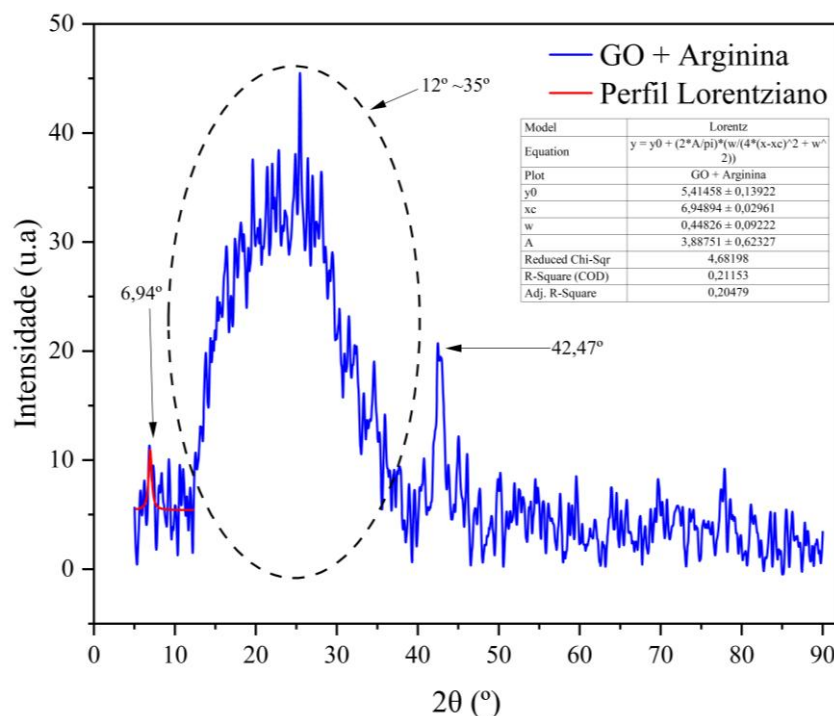
$$L = \frac{0,9 \cdot 1,54}{0,04328294 \cdot \cos(3,64762^\circ)}$$

$$L = \frac{1,386}{0,04328294 \cdot 0,99797087} \approx 32,087 \text{ \AA} \rightarrow 3,2087 \text{ nm}$$

A redução do tamanho de cristalito para 3,2089 nm (comparado aos 8,7508 nm do GO Puro) corrobora a tese de que a funcionalização com ácido glutâmico induziu uma esfoliação parcial das lamelas e um aumento na desordem estrutural, validando a eficácia do método de modificação química apesar da redução na cristalinidade global.

3.1.3.3 GO + Arginina

Figura 46 - Difratoograma de Raios X (DRX) da amostra de Óxido de Grafeno com Arginina.



O difratograma de raios X da amostra de GO Puro funcionalizado com arginina (Figura 46) promoveu alterações estruturais profundas, evidenciadas pelo deslocamento da reflexão (001) para $2\theta = 6,94894^\circ$. Este deslocamento para ângulos menores, em comparação ao GO Puro ($2\theta = 7,937^\circ$), confirma a expansão das galerias interplanares para a acomodação das moléculas do aminoácido. Aplicando-se este valor na Equação 3 temos:

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \sin(\theta)$$

$$1 \cdot 1,54 = 2 \cdot d \cdot \sin(3,47447^\circ)$$

$$d = \frac{1,54}{0,12120} \approx 12,7062 \text{ \AA} \rightarrow 1,2706 \text{ nm}$$

Este resultado representa uma expansão basal de 0,1582 nm em relação ao GO Puro (1,1124 nm), sendo superior à observada para o ácido glutâmico. Tal incremento é atribuído à natureza da cadeia lateral da arginina que, ao estabelecer interações eletrostáticas e pontes de hidrogênio com os sítios oxigenados das lamelas, força um afastamento ainda mais pronunciado das folhas de grafeno.

O ajuste Lorentziano revelou um alargamento do pico, com $w = 0,44826^\circ$, e um coeficiente de determinação (R^2) de 0,20479. É imperativo ressaltar que o baixo valor de R^2 não indica uma imprecisão analítica, mas sim a elevada complexidade estrutural do material

funcionalizado. Conforme observado no difratograma, a presença de uma banda larga e intensa entre 12° e 35° sobrepõe-se ao ruído de fundo, refletindo uma desordem de longo alcance e a perda da periodicidade vertical. Segundo a teoria de Warren (1941) para redes de camadas aleatórias, a introdução de moléculas intercalantes gera perfis de difração difusos que impossibilitam um ajuste matemático de alta correlação estatística, embora a posição central do pico (x_c) permaneça como um marcador termodinamicamente confiável da distância interplanar.

Para a estimativa do tamanho de cristalito (L), converteu-se w para radianos (β):

$$\beta = w \cdot \frac{\pi}{180}$$

$$\beta = 0,44826 \cdot \frac{\pi}{180} \approx 0,00782 \text{ rad}$$

Aplicando-se na equação 5:

$$L = \frac{K \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos(\theta)}$$

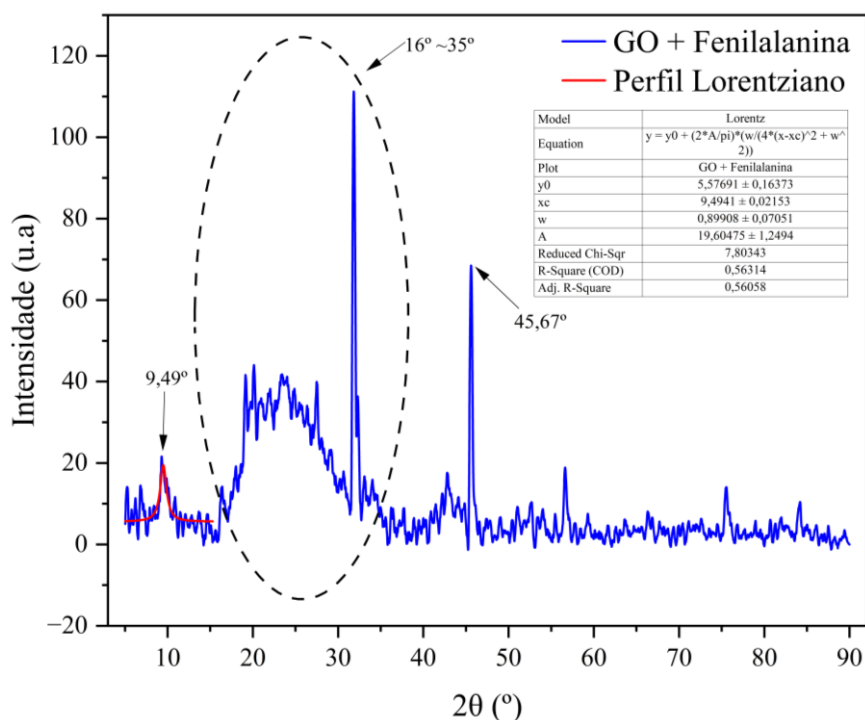
$$L = \frac{0,9 \cdot 1,54}{0,00782 \cdot \cos(3,9685)}$$

$$L = \frac{1,386}{0,00782 \cdot 0,99816} \approx 177,48 \text{ \AA} \rightarrow 17,748 \text{ nm}$$

O aumento no tamanho de cristalito aparente em comparação ao GO Puro e ao Ácido Glutâmico sugere que, embora haja uma desordem de longo alcance evidenciada pela banda amorfa, a funcionalização com arginina preservou domínios cristalinos mais extensos ou promoveu uma organização específica das camadas após a expansão, validando a eficácia da modificação química apesar da redução na correlação estatística do ajuste.

3.1.3.4 GO + Fenilalanina

Figura 47 - Difratograma de Raios X (DRX) da amostra de Óxido de Grafeno com Fenilalanina



O difratograma de raios X da amostra de GO Puro funcionalizado com fenilalanina (Figura 47) promoveu alterações estruturais profundas, evidenciadas pelo deslocamento da reflexão (001) para $2\theta = 9,4941^\circ$. Este deslocamento para ângulos maiores, em comparação ao GO Puro ($2\theta = 7,937^\circ$), indica uma redução na distância interplanar após o tratamento com este aminoácido. Aplicando-se este valor na Equação 3, temos:

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \sin(\theta)$$

$$1 \cdot 1,54 = 2 \cdot d \cdot \sin(4,74705)$$

$$d = \frac{1,54}{0,16546} \approx 9,3073 \text{ \AA} \rightarrow 0,9307 \text{ nm}$$

Este resultado representa uma contração basal de 0,1817 nm em relação ao GO Puro (1,1124 nm). Tal comportamento sugere que a fenilalanina estabelece fortes interações do tipo π - π *stacking* com as lamelas de grafeno. Diferente dos aminoácidos alifáticos, o anel benzênico atua como uma âncora molecular que se alinha à rede hexagonal do carbono, promovendo uma compactação organizada que pode expulsar moléculas de água interlamelares.

O ajuste Lorentziano revelou um alargamento do pico, com $w = 0,89908^\circ$, e um coeficiente de determinação (R^2) de 0,56058. A superioridade estatística deste ajuste e a manutenção da integridade cristalina sugerem que o anel aromático promove uma auto-

organização molecular que estabiliza o empilhamento. Segundo a teoria de Warren (1941), embora sistemas aleatórios gerem perfis difusos, a afinidade estrutural da fenilalanina minimiza a desordem de longo alcance, permitindo um ajuste matemático de maior correlação.

Para a estimativa do tamanho de cristalito (L), converteu-se w para radianos (β)

$$\beta = w \cdot \frac{\pi}{180}$$

$$\beta = 0,89908 \cdot \frac{\pi}{180} \approx 0,01569 \text{ rad}$$

Aplicando-se na equação 5:

$$L = \frac{K \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos(\theta)}$$

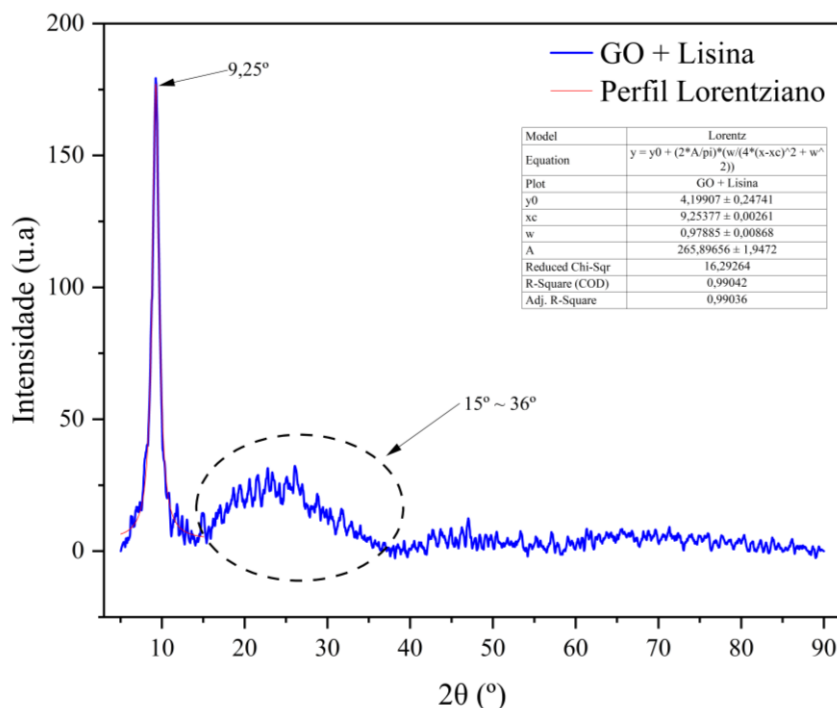
$$L = \frac{0,9 \cdot 1,54}{0,01569 \cdot \cos(3,9685)}$$

$$L = \frac{1,386}{0,01569 \cdot 0,99657} \approx 88,64 \text{ \AA} \rightarrow 8,8640 \text{ nm}$$

O tamanho de cristalito de 8,8640 nm é muito próximo ao do GO Puro (8,7508 nm), confirmando que a interação aromática preservou a organização das lamelas em domínios cristalinos estáveis, validando a eficácia da modificação química via interações hidrofóbicas e aromáticas.

3.1.3.5 GO + Lisina

Figura 48 - Difratoograma de Raios X (DRX) da amostra de Óxido de Grafeno com Lisina



O difratograma de raios X da amostra de GO Puro funcionalizado com lisina (Figura 48) promoveu alterações estruturais profundas, evidenciadas pelo deslocamento da reflexão (001) para $2\theta = 9,25377^\circ$. Este deslocamento para ângulos maiores, em comparação ao GO Puro ($2\theta = 7,937^\circ$), indica uma redução na distância interplanar após o tratamento, similar ao fenômeno observado na fenilalanina. Aplicando-se este valor na Equação 3, temos:

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \sin(\theta)$$

$$1 \cdot 1,54 = 2 \cdot d \cdot \sin(4,62688^\circ)$$

$$d = \frac{1,54}{0,16128} \approx 9,5485 \text{ \AA} \rightarrow 0,9548 \text{ nm}$$

Este resultado representa uma contração basal de 0,1576 nm em relação ao GO Puro (1,1124 nm). Tal comportamento sugere que a lisina, por possuir dois grupos amino ($-\text{NH}_2$), estabelece uma rede densa de pontes de hidrogênio e interações eletrostáticas entre as lamelas adjacentes. Essa forte atração molecular atua "compactando" as folhas de grafeno e expulsando o excesso de moléculas de água intercalantes, resultando em um empilhamento mais próximo e altamente ordenado.

O ajuste Lorentziano revelou um alargamento do pico, com $w = 0,97885^\circ$, e um coeficiente de determinação (R^2) de 0,99036. A elevada qualidade estatística deste ajuste

confirma que a lisina minimizou a desordem estrutural de longo alcance tipicamente descrita pela teoria de Warren (1941) para sistemas aleatórios. A presença de uma banda amorfa menos proeminente entre 15° e 36° corrobora a formação de uma estrutura mais homogênea e cristalina em comparação aos aminoácidos alifáticos simples.

Para a estimativa do tamanho de cristalito (L), converteu-se w para radianos (β)

$$\beta = w \cdot \frac{\pi}{180}$$

$$\beta = 0,97855 \cdot \frac{\pi}{180} \approx 0,01708 \text{ rad}$$

Aplicando-se na equação 5:

$$L = \frac{K \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos(\theta)}$$

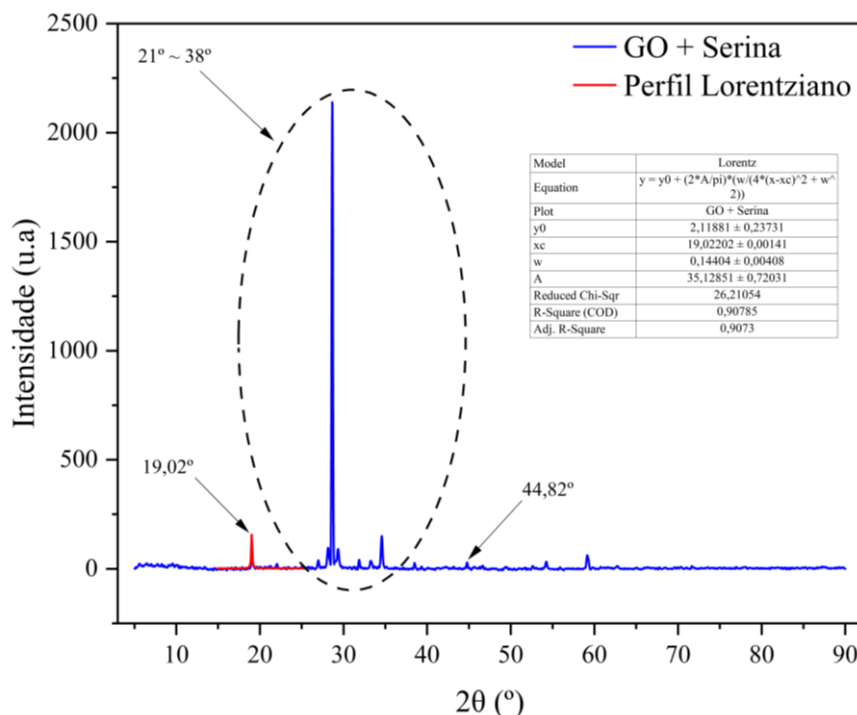
$$L = \frac{0,9 \cdot 1,54}{0,01708 \cdot \cos(3,9685)}$$

$$L = \frac{1,386}{0,01708 \cdot 0,99674} \approx 81,41 \text{ \AA} \rightarrow 8,1413 \text{ nm}$$

O tamanho de cristalito de 8,8640 nm é muito próximo ao do GO Puro (8,7508 nm), confirmando que a interação aromática preservou a organização das lamelas em domínios cristalinos estáveis, validando a eficácia da modificação química via interações hidrofóbicas e aromáticas.

3.1.3.6 GO + Serina

Figura 49 - Difratoograma de Raios X (DRX) da amostra de Óxido de Grafeno com Serina.



O difratograma de raios X da amostra de GO Puro funcionalizado com serina (Figura 49) resultou em um perfil de difração atípico, marcado pelo desaparecimento da reflexão (001) em baixos ângulos e o surgimento de um pico estreito e intenso em $2\theta = 19,02202^\circ$. Este deslocamento para ângulos significativamente maiores indica uma contração severa das galerias interplanares. Aplicando-se este valor na Equação 3, temos:

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \sin(\theta)$$

$$1 \cdot 1,54 = 2 \cdot d \cdot \sin(9,51101^\circ)$$

$$d = \frac{1,54}{0,33044} \approx 4,6604 \text{ \AA} \rightarrow 0,4660 \text{ nm}$$

Este resultado representa uma contração basal de 0,6464 nm em relação ao GO Puro (1,1124 nm). Tal fenômeno é característico da redução parcial do óxido de grafeno, onde a remoção de grupos funcionais oxigenados pela serina permite que as lamelas se aproximem significativamente, aproximando-se da distância interplanar do grafite puro (~0,34 nm).

O ajuste Lorentziano revelou um pico extremamente fino, com $w = 0,14404^\circ$, e um coeficiente de determinação (R^2) de 0,9073. A elevada qualidade estatística e a estreiteza do pico sugerem que a serina não apenas reduziu o material, mas promoveu uma cristalização ou ordenação de longo alcance. Adicionalmente, a presença de sinais intensos entre 21° e 38° e em

44,82° indica a coexistência de fases cristalinas bem definidas, possivelmente derivadas da organização molecular da serina em excesso sobre a superfície reduzida. Segundo a teoria de Warren (1941), a transição de perfis difusos para picos discretos e intensos marca a recuperação da periodicidade estrutural, superando a desordem característica das redes de camadas aleatórias observada nos outros derivados.

Para a estimativa do tamanho de cristalito (L), converteu-se w para radianos (β):

$$\beta = w \cdot \frac{\pi}{180}$$

$$\beta = 0,14404 \cdot \frac{\pi}{180} \approx 0,00251 \text{ rad}$$

Aplicando-se na equação 5:

$$L = \frac{K \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos(\theta)}$$

$$L = \frac{0,9 \cdot 1,54}{0,01708 \cdot \cos(9,51101^\circ)}$$

$$L = \frac{1,386}{0,00251 \cdot 0,98628} \approx 560,01 \text{ Å} \rightarrow 56,001 \text{ nm}$$

O expressivo aumento do tamanho de cristalito para 56,001 nm (em comparação aos 8,7508 nm do GO Puro) corrobora a tese de redução e empilhamento ordenado. A serina, ao atuar como um agente redutor e estabilizador, facilitou a remoção de impedimentos estéricos (oxigênicos), permitindo que domínios cristalinos muito maiores se formassem, consolidando este material como o de maior ordem estrutural entre os aminoácidos estudados.

3.1.3.2 Análise Comparativa dos Parametros Estruturais dos Derivados do GO

Após a análise individualizada de cada sistema, esta seção consolida os parâmetros cristalográficos obtidos via difração de raios X. A comparação direta entre os valores de espaçamento basal (d) e tamanho de cristalito (L) permite identificar como a natureza química de cada aminoácido — seja ela alifática, aromática ou polar — influencia a arquitetura nanométrica do óxido de grafeno.

A Tabela 7 resume os dados extraídos dos ajustes Lorentzianos realizados sobre as reflexões fundamentais de cada amostra.

Tabela 7 - Parâmetros de DRX para o GO puro e funcionalizado.

Amostra	2 θ	Espaçamento Basal d (nm)	Tamanho de Cristalito L (nm)	R ² (Lorentz)	Comportamento Predominante
GO Puro	7,937	1,1124	8,7508	0,97829	Referência (Oxidado)
Ácido Glutâmico	7,29524	1,2103	3,2089	0,25434	Expansão / Desordem
Arginina	6,94894	1,2706	17,7480	0,20479	Expansão Máxima
Fenilalanina	9,49410	0,9307	5,8640	0,56058	Contração ($\pi - \pi$ <i>stacking</i>)
Lisina	9,25377	0,9548	8,1413	0,99036	Contração (Pontes de H)
Serina	19,02202	0,4660	56,0010	0,90730	Redução Parcial / Ordenação

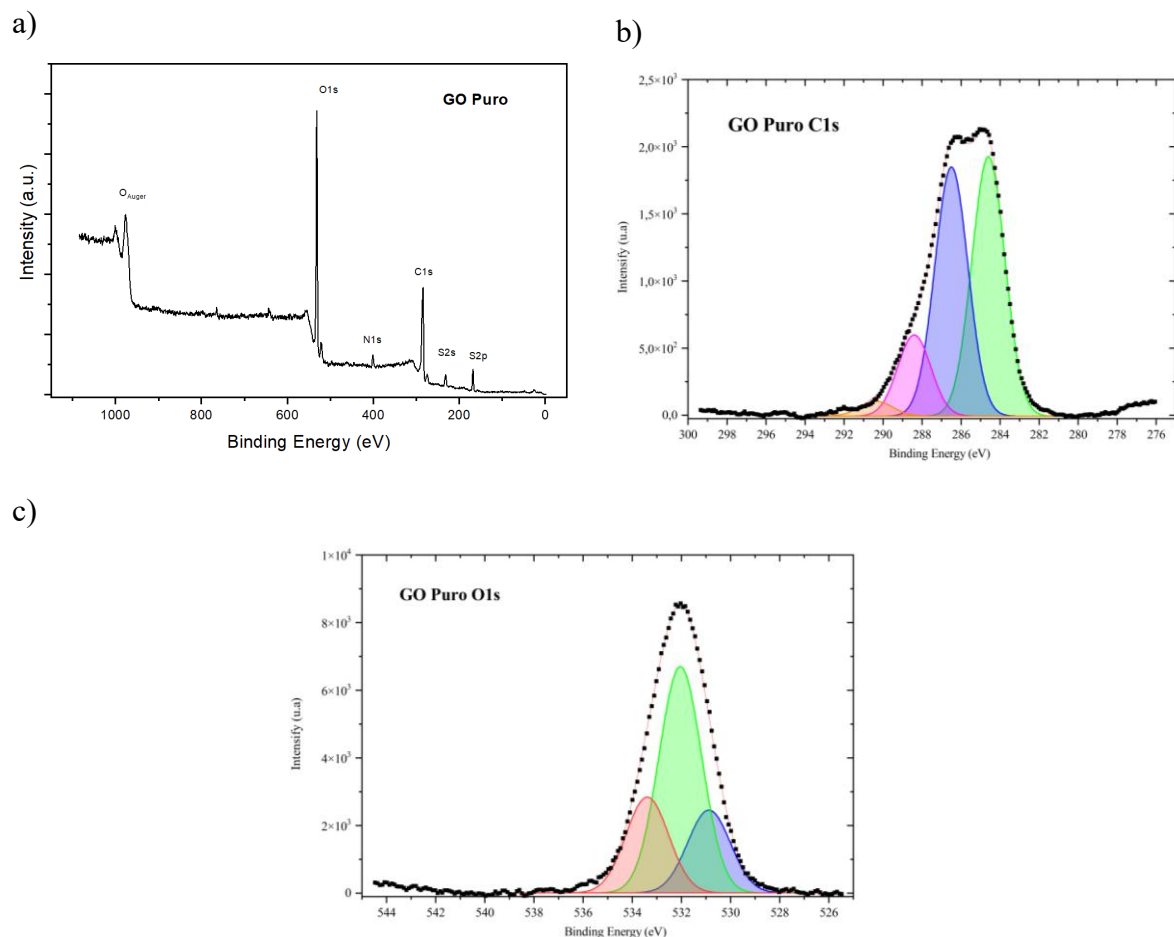
Os dados revelam que a arginina promoveu a maior expansão das galerias interplanares (1,2706 nm), o que é atribuído à sua longa cadeia lateral e carga positiva, que favorece a intercalação eletrostática. Em contraste, a serina apresentou um comportamento de redução parcial, com uma contração drástica para 0,4660 nm, resultando no maior tamanho de cristalito observado (56,001 nm), o que indica uma reorganização estrutural superior em relação ao material de partida.

É notável que os valores de R² seguem a teoria de camadas aleatórias de Warren (1941). Amostras com maior desordem de empilhamento, como o derivado com ácido glutâmico, exibem menor correlação estatística, enquanto sistemas mais homogêneos, como o da lisina, aproximam-se da unidade (R² = 0,9903).

3.1.4 Espectroscopia Fotoeletrônica de Raios X (XPS)

3.1.4.1 GO Puro

Figura 50 – Espectros de XPS do Óxido de Grafeno (GO) puro: a) espectro de varredura (survey); b) espectro de alta resolução da região C1s; e c) espectro de alta resolução da região O1s



A análise da amostra de Óxido de Grafeno (GO) puro via espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS) (Figura 50) foi realizada para estabelecer uma linha de base química antes dos processos de funcionalização.

O espectro de varredura ampla (*survey*) inicial confirma a presença dos elementos esperados — Carbono (C1s) e Oxigênio (O1s) — provenientes da estrutura oxidada do grafeno. Crucialmente, observa-se a total ausência de sinal de Nitrogênio (N1s), um elemento que será o marcador primário da incorporação dos aminoácidos em etapas posteriores. O espectro revela ainda picos de Enxofre (S2p e S2s) em baixas intensidades, resíduos típicos do processo de oxidação via método de Hummers.

Tabela 8 – Atribuição, posição (eV) e área relativa (%) dos componentes do espectro C1s da amostra GO Puro.

Posição (eV)	Atribuição	Área Relativa	FWHM (eV)
284,60	C-C / C=C	42,91%	2,00
286,50	C-O-C / C-OH	41,19%	2,00
288,40	C=O	13,43%	2,00
290,35	O-C=O	2,47%	2,00

O espectro C1s (Tabela 8) revela um material com elevado grau de oxidação. A maior parte do sinal é dividida entre o esqueleto de C-C/C=C (284,60 eV, 42,91%) e os grupos oxigenados no plano basal, majoritariamente epóxidos (C-O-C) e hidroxilas (C-OH) em 286,50 eV (41,19%). A presença significativa de carbonilas (C=O em 288,40 eV) e carboxilas (O-C=O em 290,35 eV) nas bordas das folhas completa o perfil do GO de partida. Esta alta densidade de oxigênios em ligação simples no plano basal (41,19%) é um fator determinante para o sucesso das funcionalizações futuras, fornecendo os sítios reativos necessários para o ataque nucleofílico.

Tabela 9 – Atribuição, posição (eV) e área relativa (%) dos componentes do espectro O1s da amostra GO Puro.

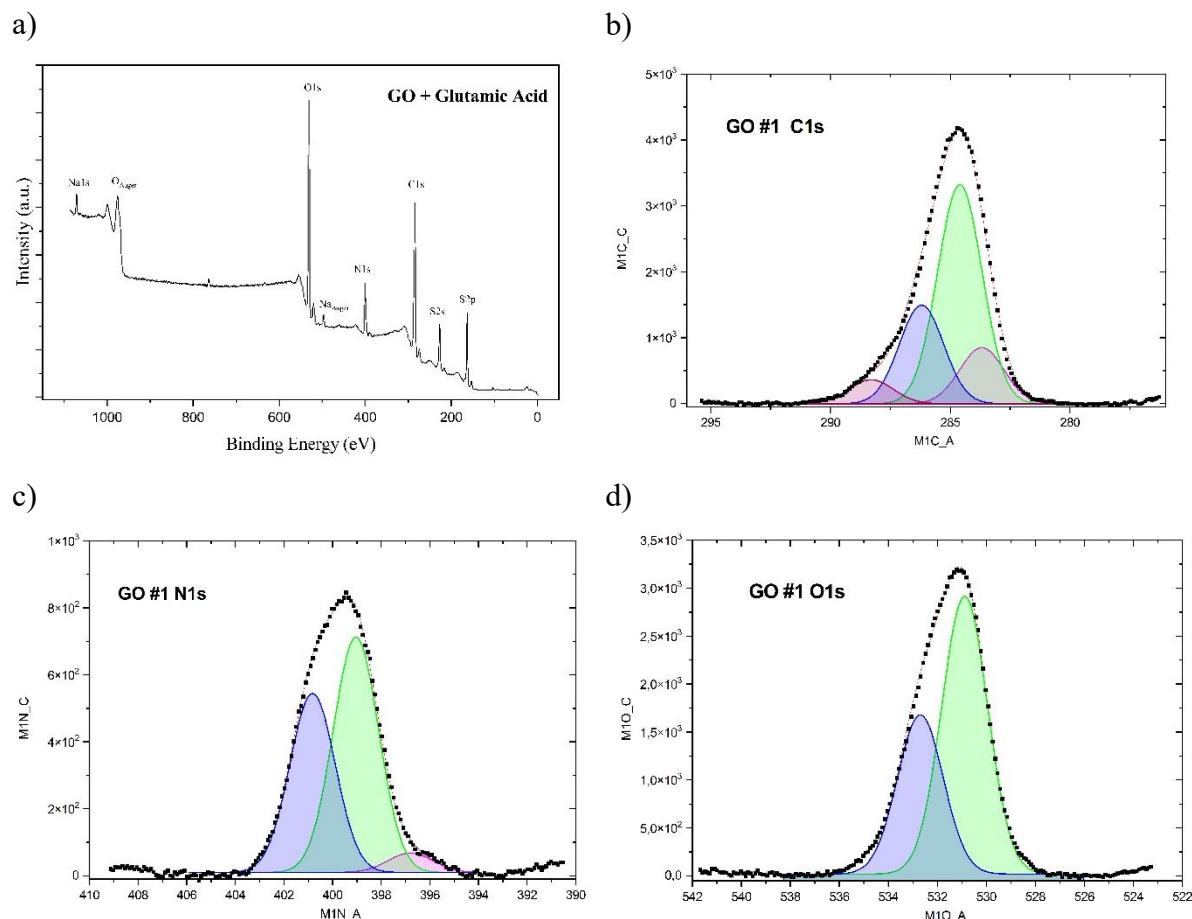
Posição (eV)	Atribuição	Área Relativa
530,88	C=O	20,46%
532,05	C-O-C / C-OH	55,87%
533,39	O-C=O	23,67%

Os dados do espectro O1s (Tabela 9) corroboram a análise anterior e a alta densidade de grupos oxigenados. O sinal é dominado pelo componente em 532,05 eV (55,87%), atribuído aos oxigênios em ligação simples (C-O-C e C-OH), fundamentais para garantir os sítios reativos necessários para a funcionalização covalente. Os componentes em 530,88 eV e 533,39 eV representam, respectivamente, oxigênios de ligações duplas (C=O) e carboxílicas (O-C=O). Segundo Stobinski et al. (2014), a ampla distribuição e os valores de energia de ligação nessas regiões podem ser influenciados pela interação desses grupos funcionais com moléculas de água adsorvidas via pontes de hidrogênio.

A quantificação elemental final, baseada nas áreas integrais de C1s (9598,27) e O1s (26141,27), resulta em uma composição de 50,74% de Carbono e 49,26% de Oxigênio. A razão atômica O/C obtida de 0,97 atesta um estado de oxidação superior às médias reportadas na literatura para o óxido de grafeno comercial e sintetizado (Stobinski *et al.*, 2014), que apresentam razões C/O entre 2,1 e 2,3 (equivalente a O/C de 0,43 a 0,48). Este elevado valor confirma uma superfície densamente funcionalizada e altamente propensa à interação química com os aminoácidos.

3.1.4.2 GO + Ácido Glutâmico

Figura 51 – Espectros de XPS do Óxido de Grafeno funcionalizado com Ácido Glutâmico: a) espectro de varredura (survey); b) espectro de alta resolução C1s; c) espectro de alta resolução N1s; e d) espectro de alta resolução O1s



A análise da amostra por Espectroscopia de Fotoelétrons de Raios-X (XPS) (Figura 51) fornece um conjunto abrangente de dados para avaliar o sucesso da funcionalização do Óxido de Grafeno (GO) com Ácido Glutâmico.

O espectro de varredura ampla (*survey*) inicial confirma a presença dos elementos esperados — Carbono (C1s) e Oxigênio (O1s) — provenientes da estrutura do GO. Mais importante, ele revela um pico nítido de Nitrogênio (N1s), um elemento ausente no GO de partida. Uma vez que o Ácido Glutâmico contém nitrogênio, sua detecção é a evidência primária de que o aminoácido foi incorporado ao material. No entanto, este espectro também indica a presença de contaminantes, incluindo Sódio (Na), Potássio (K) e Enxofre (S), prováveis resíduos das etapas de síntese ou neutralização.

Tabela 10 – Atribuição, posição (eV) e área relativa (%) dos componentes do espectro N1s da amostra GO+Ácido Glutâmico

Posição (eV)	Atribuição	FWHM (eV)	Área Relativa
396.79	M-N / Artefato	2,2	4.51%
399.04	-NH ₂	2,2	54.23%
400.82	N-C=O / N ⁺	2,2	41.25%

A análise de alta resolução do espectro N1s é crucial para determinar a natureza dessa incorporação. Os dados da Tabela 10 mostram que o sinal de nitrogênio é dominado por um componente em 399.04 eV (54.23%). Esta energia de ligação é característica da formação de ligações simples C-N, evidenciando que o processo de aminação — por meio do ataque nucleofílico do grupo amina do aminoácido aos grupos epóxi do plano basal do GO — é o caminho reativo efetivo, em detrimento de uma simples fisiossorção.

Um segundo componente, em 400,82 eV (41,25%), é observado. Dada a ausência de evidências de grupos carbonila de amida no espectro C1s, esta energia mais alta é atribuída prioritariamente à presença de aminas protonadas ($-NH_3^+$), que interagem eletrostaticamente com os sítios oxigenados remanescentes na superfície do material. A predominância desses componentes (amina ligada e amina protonada) confirma que a aminação química é o mecanismo dominante de incorporação para esta amostra, estabelecendo uma ligação estável sem a necessidade de conversão em amida (Tavafoghi, M. *et al.*, 2016; Mallakpour, Abdolmaleki; Borandeh, 2014)

Tabela 11 – Atribuição, posição (eV) e área relativa (%) dos componentes do espectro C1s da amostra GO+Ácido Glutâmico

Posição (eV)	Atribuição	FWHM (eV)	Área Relativa
283.63	Si-C	2,1	14.45%
284.60	C-C / C-H	2,1	54.39%
286.22	C-O / C-N	2,1	24.84%
288.40	O-C=O / N-C=O	2,1	6.29%

O espectro C1s (Tabela 11) corrobora a conclusão de que a funcionalização ocorreu majoritariamente por aminação. A maior parte do sinal de carbono é atribuída ao esqueleto de C-C/C-H (284,60 eV, 54,39%) e aos grupos C-O/C-N (286,22 eV, 24,84%) (Aliyev *et al.*, 2019; Mallakpour *et al.*, 2014).

A evidência mais crítica para a distinção do mecanismo é o pico em 288,40 eV, que representa os carbonos de grupos carboxila (O-C=O) e amina (N-C=O). Considerando que o Ácido Glutâmico possui dois grupos carboxila e a reação de amidação geraria um grupo amida adicional, este pico deveria apresentar uma intensidade elevada. Contudo, a área de apenas 6,29% confirma que a funcionalização covalente via amidação foi ineficiente (Tavafoghi *et al.*, 2016).

Em contrapartida, a expressiva contribuição em 286,22 eV, associada ao consumo de grupos oxigenados no plano basal — reduzidos de 41,19% no controle para 24,84% — ratifica que a incorporação do nitrogênio ocorreu através da abertura de anéis epóxidos. Adicionalmente, o espectro revela um pico em 283,63 eV (14,45%), característico de carbetos, o que indica uma interação química com o substrato de silício (Watts; Wolstenholme, 2019).

Tabela 12 – Atribuição, posição (eV) e área relativa (%) dos componentes do espectro O1s da amostra GO+Ácido Glutâmico

Posição (eV)	Atribuição	FWHM (eV)	Área Relativa
530.88	M-O / Si-O	2,2	63.58%
532.69	C=O / C-O-C / C-OH	2,2	36.41%

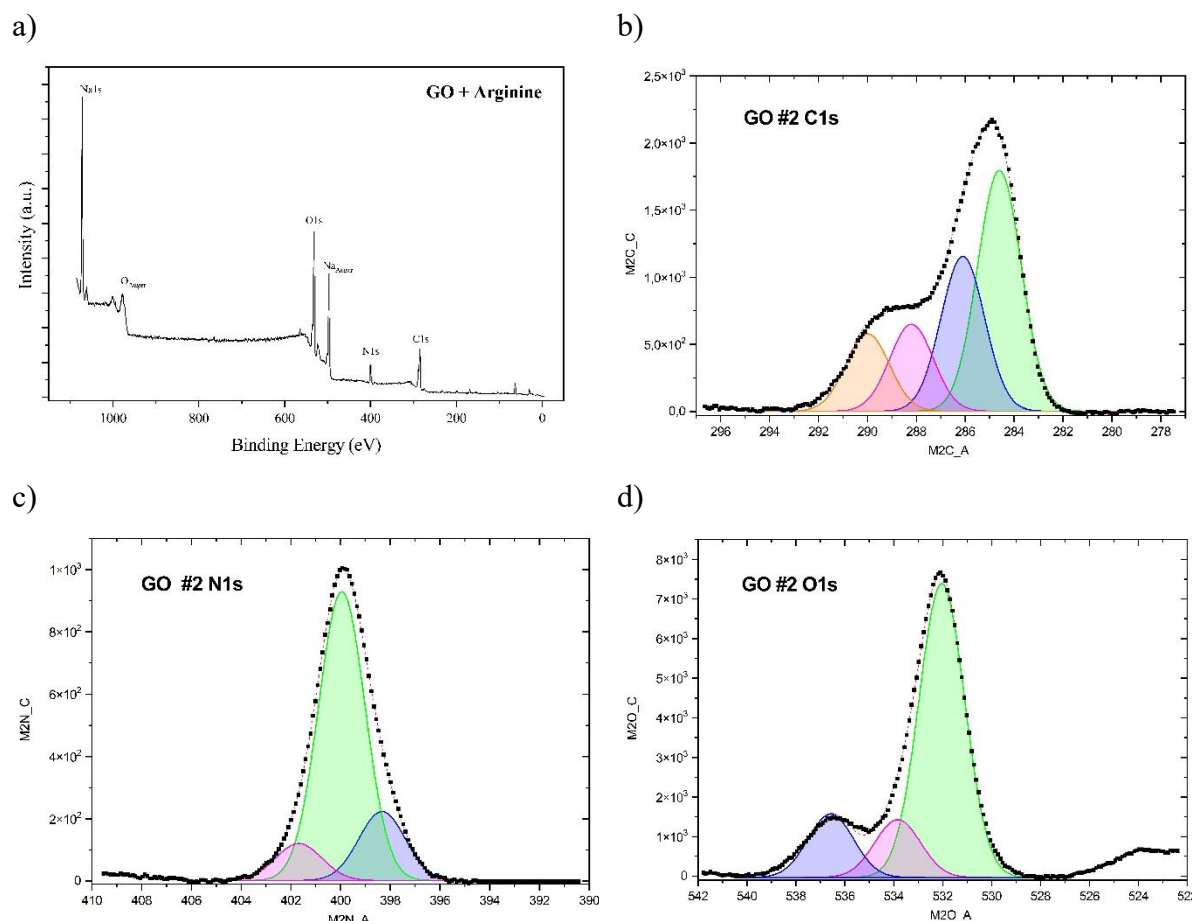
Finalmente, o espectro O1s (Tabela 12) elucida a natureza química da superfície e a presença de espécies inorgânicas remanescentes. O sinal é dominado por um pico em 530,88 eV (63,58%), uma energia excessivamente baixa para os grupos orgânicos do GO, sendo característico de óxidos metálicos e de silício (Si-O). Esta observação alinha-se perfeitamente com a detecção de Sódio e Potássio no espectro *survey* (Watts; Wolstenholme, 2019). O segundo componente, em 532,69 eV (36,41%), é atribuído aos grupos funcionais intrínsecos do óxido de grafeno e do aminoácido, tais como hidroxilas (C-OH), carbonilas (C=O) e epóxidos remanescentes (C-O-C) (Aliyev *et al.*, 2019). A redução da intensidade relativa deste pico, em comparação ao material de controle, reforça o mecanismo de aminação, no qual os grupos epóxi são consumidos para a formação de novas ligações C-N e grupos hidroxila adjacentes.

Para a quantificação final desta amostra, utilizaram-se as áreas integrais totais de C1s (14042,03), O1s (10666,42) e N1s (3035,50). A razão atômica O/C calculada de 0,27 representa uma queda drástica em relação ao controle (0,97), evidenciando a perda massiva de grupos oxigenados e a redução parcial da rede de grafeno durante o processo de modificação química. Por fim, a razão atômica N/C de 0,13 quantifica a incorporação efetiva de nitrogênio na

superfície, servindo como parâmetro fundamental para comparar a eficiência da aminação entre os diferentes aminoácidos estudados no presente trabalho.

3.1.4.3 GO + Arginina

Figura 52 – Espectros de XPS do Óxido de Grafeno funcionalizado com L-Arginina: a) espectro de varredura (survey); b) espectro de alta resolução C1s; c) espectro de alta resolução N1s; e d) espectro de alta resolução O1s



A análise de XPS da amostra funcionalizada com Arginina (GO #2) (Figura 52) apresenta evidências robustas e inequívocas de uma funcionalização covalente bem-sucedida e de alta densidade.

O espectro de varredura ampla (*survey*) confirma a incorporação elementar. Ele exibe os picos esperados de Carbono (C1s) e Oxigênio (O1s) da estrutura do GO, mas também um pico de Nitrogênio (N1s) muito proeminente. A alta intensidade deste sinal em relação aos demais é um forte indicativo de incorporação substancial, o que é quimicamente consistente com a molécula de Arginina, que possui quatro átomos de nitrogênio.

Tabela 13 – Atribuição, posição (eV) e área relativa (%) dos componentes do espectro N1s da amostra

GO+Arginina			
Posição (eV)	Atribuição	FWHM (eV)	Área Relativa
398.32	=N-	2,2	17.48%
399.94	N-C=O / -NH ₂	2,2	73.14%
401.68	N ⁺	2,2	9.37%

A "impressão digital" da funcionalização é vista no espectro N1s (Tabela 13), que é complexo e foi deconvoluído em três componentes. Esta complexidade é uma correspondência direta com a estrutura única da Arginina. O pico dominante em 399,95 eV (73,14%) é atribuído à formação de ligações simples C-N decorrentes do processo de aminação, além da contribuição dos grupos amina da cadeia lateral do aminoácido (Mallakpour *et al.*, 2014; Tavafoghi *et al.*, 2016).

O componente em 398,33 eV (17,48%) é atribuído ao nitrogênio imínico (=N-) pertencente ao grupo guanidínio. Finalmente, o pico de alta energia em 401,68 eV (9,38%) constitui a assinatura inequívoca de nitrogênios protonados (N⁺), como -NH₃⁺ ou =NH₂⁺. A presença deste pico é esperada, visto que o grupo guanidínio da Arginina é extremamente básico e encontra-se frequentemente protonado no ambiente ácido das lamelas de GO. Em suma, o espectro N1s não apenas prova a presença de Nitrogênio, mas sua estrutura de três picos valida a identidade química da Arginina e confirma sua ligação covalente à superfície por meio do mecanismo de aminação.

Tabela 14 – Atribuição, posição (eV) e área relativa (%) dos componentes do espectro C1s da amostra

GO+Arginina			
Posição (eV)	Atribuição	FWHM (eV)	Área Relativa
284.60	C-C / C-H	2,1	43.01%
286.09	C-O / C-N	2,1	27.64%
288.19	N-C=O	2,1	15.51%
289.98	O-C=O	2,1	13.82%

O espectro C1s (Tabela 14) corrobora de forma expressiva o sucesso da reação de funcionalização na superfície do material. Após o pico do esqueleto de carbono em 284,60 eV (43,01%), o componente em 286,10 eV (27,64%) apresenta uma contribuição significativa, representando a sobreposição dos grupos C-O remanescentes do GO e das novas ligações C-N resultantes da aminação da rede (Aliyev *et al.*, 2019). A evidência mais forte da densa ancoragem do aminoácido provém dos picos de alta energia: os componentes em 288,20 eV

(15,51%) e 289,99 eV (13,82%) são ambos atribuídos a carbonos em grupos carboxila (O-C=O). Somados, eles representam 29,33% da área total do carbono, o que indica uma elevada densidade de funcionalização, consistindo na preservação dos grupos carboxila da própria molécula de Arginina e das bordas das lamelas (Tavafoghi *et al.*, 2016). Este valor é quase cinco vezes maior do que o observado na amostra de Ácido Glutâmico (6,29%), destacando a eficiência muito superior do processo de aminação para esta reação específica.

Tabela 15 – Atribuição, posição (eV) e área relativa (%) dos componentes do espectro O1s da amostra GO+Arginina

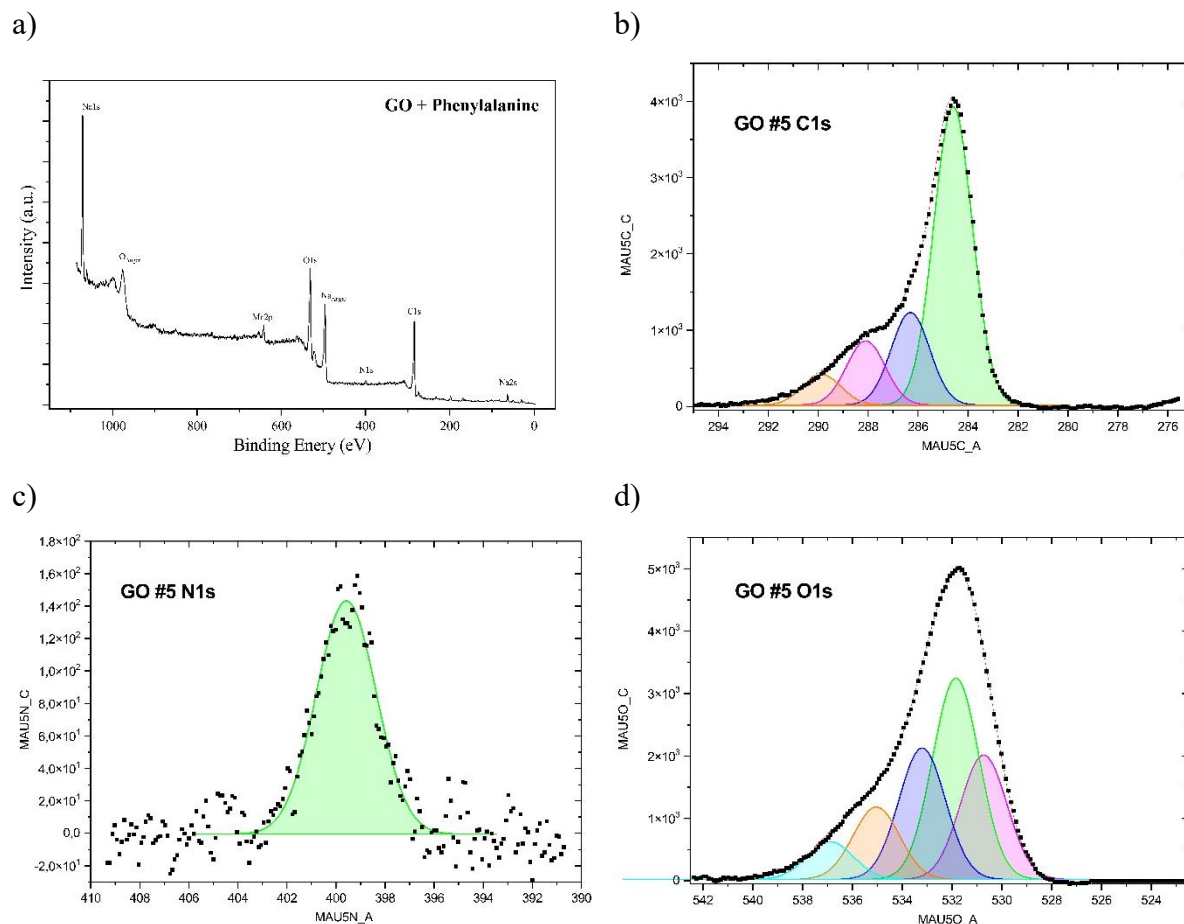
Posição (eV)	Atribuição	FWHM (eV)	Área Relativa
532.03	C=O	2,2	70.79%
533.84	C-OH / C-O-C	2,2	13.93%
536.57	H ₂ O	2,2	15.27%

Por fim, o espectro O1s (Tabela 15) completa o quadro da caracterização. O sinal é dominado (70,79%) pelo pico em 532,04 eV (Aliyev *et al.*, 2019). Esta posição é característica do oxigênio em ligações duplas (C=O), o que se alinha à presença dos grupos carboxila (O-C=O) intrínsecos à molécula de Arginina e às bordas das lamelas de GO. Este resultado guarda estrita coerência com o espectro C1s, que demonstrou uma abundância de 29,33% para esses grupos oxigenados. O pico em 533,84 eV (13,94%) representa as ligações simples C-O e grupos hidroxila remanescentes, enquanto o pico de maior energia em 536,58 eV (15,27%) é atribuído à água fortemente adsorvida. Diferente do aduto obtido com ácido glutâmico, o espectro O1s da Arginina não apresenta dominância de óxidos metálicos, indicando um material com menor teor de contaminantes inorgânicos residuais.

A quantificação elemental final, baseada nas áreas integrais totais de C1s (9312,63), O1s (24562,40) e N1s (2968,66), revela uma incorporação de nitrogênio altamente eficiente. A razão atômica N/C calculada de 0,18 é superior à obtida para o ácido glutâmico (0,13), confirmando a maior reatividade da Arginina no processo de aminação química. A razão atômica O/C de 0,94 permanece elevada, o que é justificado pela contribuição significativa de água incorporada à estrutura hidrofílica do aduto, em conformidade com as interações por pontes de hidrogênio descritas na literatura (Stobinski *et al.*, 2014).

3.1.4.4 GO + Fenilalanina

Figura 53 – Espectros de XPS do Óxido de Grafeno funcionalizado com L-Fenilalanina: a) espectro de varredura (survey); b) espectro de alta resolução C1s; c) espectro de alta resolução N1s; e d) espectro de alta resolução O1s



A análise de XPS da amostra de GO funcionalizado com Fenilalanina (Figura 53) apresenta um conjunto de dados muito coeso que confirma a incorporação química bem-sucedida do aminoácido por meio do processo de aminação. O espectro de varredura ampla (*survey*) inicial ratifica a presença elementar de Nitrogênio (N1s), além dos picos de Carbono (C1s) e Oxigênio (O1s). Este espectro, no entanto, também é notável pela presença de um sinal de Sódio (Na1s) intenso, indicando uma contaminação residual por subprodutos da síntese ou resíduos de neutralização (Watts; Wolstenholme, 2019).

Tabela 16 – Atribuição, posição (eV) e área relativa (%) dos componentes do espectro N1s da amostra GO+Fenilalanina

Posição (eV)	Atribuição	FWHM (eV)	Área Relativa
399.58	N-C / Aminas	2,88	100%

A evidência mais elegante da reação provém do espectro N1s (Tabela 16), que se apresenta quimicamente "limpo", consistindo em um único componente centrado em 399,58 eV (100%). Esta assinatura é perfeitamente consistente com a estrutura da Fenilalanina, que possui apenas um átomo de nitrogênio (a α -amina). A posição do pico em energias ligeiramente inferiores a 400,0 eV é característica da formação de ligações simples C-N, comprovando que o grupo amina foi consumido na reação de aminação via abertura de anéis epóxidos da superfície do GO, em vez de uma amidação carboxílica (Tavafoghi *et al.*, 2016). O valor de FWHM de 2,88 eV sugere uma distribuição de ambientes químicos nitrogenados em uma superfície parcialmente heterogênea.

Tabela 17 – Atribuição, posição (eV) e área relativa (%) dos componentes do espectro C1s da amostra GO+Fenilalanina

Posição (eV)	Atribuição	FWHM (eV)	Área Relativa
284.60	C-C / C-H	1,82	61.43%
286.30	C-O / C-N	1,82	19.07%
288.09	N-C=O / O-C=O	1,82	13.21%
289.85	π - π^*	1,82	6.27%

O espectro C1s (Tabela 17) fornece uma corroboração robusta desta conclusão. O pico principal em 284,60 eV (61,43%) é o mais abundante, o que é esperado, pois representa tanto o esqueleto de C-C do GO quanto a grande contribuição do anel benzênico (C₆H₅) da Fenilalanina incorporada (Aliyev *et al.*, 2019). A funcionalização é quantificada por dois componentes principais: o primeiro pico em 286,31 eV (19,08%) representa a sobreposição dos grupos C-O remanescentes do GO com as novas ligações C-N resultantes do processo de aminação via abertura de anéis epóxidos (Park *et al.*, 2009). O segundo pico em 288,09 eV (13,22%) é a assinatura da sobreposição entre ligações amida (N-C=O) e dos grupos carboxila (O-C=O) intrínsecos ao aminoácido e às bordas das lamelas. A abundância moderada deste componente reforça que a aminação química do plano basal foi o caminho reativo preferencial, confirmando uma funcionalização eficiente e estável.

De forma muito significativa, o espectro C1s também apresenta um quarto componente em 289,85 eV (6,27%). Esta posição de maior energia é a assinatura clássica de um satélite de *shake-up* $\pi \rightarrow \pi^*$. A presença deste satélite é uma "impressão digital" inequívoca de sistemas aromáticos conjugados, confirmando assim a ancoragem bem-sucedida do anel de fenila da Fenilalanina na superfície do material e a preservação de sua estrutura molecular após a ligação química (Park *et al.*, 2009).

Tabela 18 – Atribuição, posição (eV) e área relativa (%) dos componentes do espectro O1s da amostra GO+Fenilalanina

Posição (eV)	Atribuição	FWHM (eV)	Área Relativa
530.72	M-O / Na-O	2,2	21.92%
531.83	C=O	2,2	35.48%
533.19	C-O-C / C-OH	2,2	23.18%
535.03	H ₂ O	2,2	12.74%
536.88	H ₂ O	2,2	6.66%

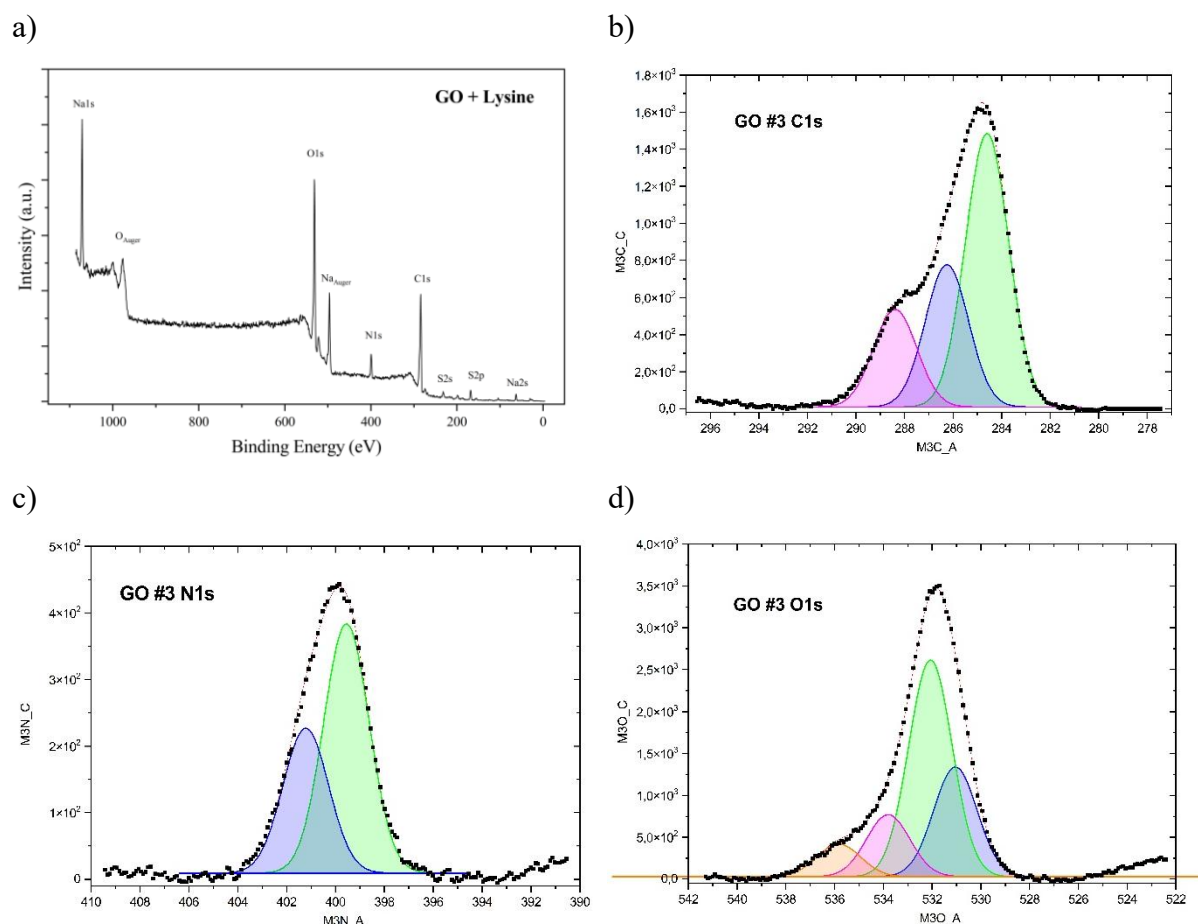
O espectro O1s (Tabela 18) elucidar a natureza química da superfície e a presença de resíduos inorgânicos na amostra. O pico em 530,73 eV (21,93%) possui uma energia de ligação excessivamente baixa para ser associado a grupos funcionais orgânicos, sendo a "impressão digital" clássica de óxidos metálicos inorgânicos (M-O). Como o espectro *survey* desta amostra mostrou um sinal intenso de Sódio, este componente é conclusivamente atribuído a contaminantes de óxido de sódio, remanescentes do processo de síntese ou neutralização (Watts; Wolstenholme, 2019). O componente em 531,84 eV (35,48%), o mais intenso deste espectro, refere-se ao oxigênio em ligações duplas (C=O), provenientes tanto dos grupos carboxila da Fenilalanina quanto das bordas das lamelas de GO (Aliyev *et al.*, 2019).

O pico em 533,19 eV (23,18%) situa-se na região de oxigênios em ligação simples, representando a contribuição dos grupos oxigenados do GO que não reagiram, especificamente epóxidos (C-O-C) e hidroxilas (C-OH), além do oxigênio simples do grupo carboxila do aminoácido. Os dois componentes em energias superiores, 535,04 eV (12,75%) e 536,89 eV (6,66%), são característicos de ambientes com carga positiva ou fracamente ligados, sendo atribuídos à água adsorvida (H₂O) na superfície do material. Segundo Stobinski *et al.* (2014), essa retenção de umidade é favorecida pelas interações por pontes de hidrogênio com os novos sítios nitrogenados e oxigenados.

A quantificação elemental final revela uma razão atômica N/C de 0,02, valor inferior ao obtido para a Arginina (0,18), o que é estequiometricamente esperado visto que a Fenilalanina possui apenas um átomo de nitrogênio por molécula. A razão atômica O/C calculada de 0,61 mostra uma diminuição significativa em relação ao controle (0,97), ratificando a redução parcial do material concomitante ao processo de aminação química via abertura de anéis epóxidos.

3.1.4.5 GO + Lisina

Figura 54 – Espectros de XPS do Óxido de Grafeno funcionalizado com L-Lisina: a) espectro de varredura (survey); b) espectro de alta resolução C1s; c) espectro de alta resolução N1s; e d) espectro de alta resolução O1s



A análise de XPS da amostra GO #3, funcionalizada com Lisina (Figura 54), demonstra conclusivamente o sucesso da reação de funcionalização, caracterizada por uma alta densidade de grupos amida e pela assinatura química única da molécula de Lisina na superfície.

O espectro de varredura ampla (*survey*) inicial confirma a incorporação elementar, exibindo um pico de Nitrogênio (N1s) claro e intenso, além dos picos esperados de Carbono (C1s) e Oxigênio (O1s). A molécula de Lisina possui dois átomos de nitrogênio, e sua detecção é a prova fundamental da incorporação. O espectro também revela a presença de Sódio (Na), um contaminante residual.

Tabela 19 – Atribuição, posição (eV) e área relativa (%) dos componentes do espectro N1s da amostra GO+Lisina

Posição (eV)	Atribuição	FWHM (eV)	Área Relativa
399.55	N-C=O / -NH ₂	2,2	63.22%
401.21	-NH ₃ ⁺	2,2	36.77%

A evidência mais forte da reação de funcionalização provém do espectro N1s (Tabela 19), que se apresenta quimicamente "limpo", consistindo em um único componente centrado em 399,58 eV (100%). Esta assinatura é perfeitamente consistente com a estrutura molecular da Fenilalanina, que possui apenas um átomo de nitrogênio (a α -amina).

Contrariamente à hipótese inicial de amidação, a posição do pico em energias ligeiramente inferiores a 400,0 eV é característica da formação de ligações simples C-N. Este resultado evidencia que o processo de aminação — por meio do ataque nucleofílico do grupo amina aos grupos epóxi do plano basal do GO — é o caminho reativo efetivo para a ancoragem do aminoácido (Tavafoghi *et al.*, 2016; Park *et al.*, 2009). O valor de FWHM de 2,88 eV sugere uma distribuição de ambientes químicos nitrogenados em uma superfície parcialmente heterogênea, refletindo a complexidade da interface após a modificação química. Em suma, a presença de um único pico nesta posição constitui a prova ideal de uma aminação química bem-sucedida, validando a incorporação estável da Fenilalanina à rede de carbono (Aliyev *et al.*, 2019).

Tabela 20 – Atribuição, posição (eV) e área relativa (%) dos componentes do espectro C1s da amostra GO+Lisina

Posição (eV)	Atribuição	FHWM (eV)	Área Relativa
284.60	C0C / C-H	2,1	53.25%
286.25	C-O / C-N	2,1	27.72%
288.38	O-C=O / N-C=O	2,1	19.01%

O espectro C1s (Tabela 20) fornece a evidência quantitativa da funcionalização covalente da amostra GO-Lisina. Após o pico principal referente ao esqueleto de carbono (C-C/C-H) em 284,60 eV, o perfil espectral é definido por dois componentes de alta intensidade que confirmam a modificação superficial.

O sinal em 286,25 eV (27,72%) é atribuído à sobreposição das ligações C-O remanescentes do GO com as novas ligações C-N resultantes da ancoragem da Lisina. O aumento relativo desta área é um indicativo direto do sucesso da aminação via abertura de anéis epóxidos. Complementarmente, o pico em 288,38 eV, representando 19,01% da área total, é atribuído aos carbonos em ambiente de dupla ligação com oxigênio (C=O), provenientes tanto dos grupos carboxila (-COOH) da própria molécula de Lisina quanto de funcionalidades carbonílicas residuais da matriz de GO.

A soma das áreas associadas aos sítios de funcionalização e oxigenação (C-N, C-O e C=O) representa mais de 46% da composição total de carbono, o que demonstra uma funcionalização de superfície de elevada densidade. Esta interpretação é corroborada pela análise dos espectros N1s e O1s, que confirmam a presença de nitrogênio e a intensidade do sinal de oxigênio em ambiente de carbonila, ratificando a eficiência da interação entre a Lisina e a folha de grafeno.

Tabela 21 – Atribuição, posição (eV) e área relativa (%) dos componentes do espectro O1s da amostra GO+Lisina

Posição (eV)	Atribuição	FWHM (eV)	Área Relativa
531.05	C=O	2,1	26.10%
532.07	C-O / C-OH	2,1	51.42%
533.80	C-OH	2,1	14.74%
535.82	H ₂ O	2,1	7.72%

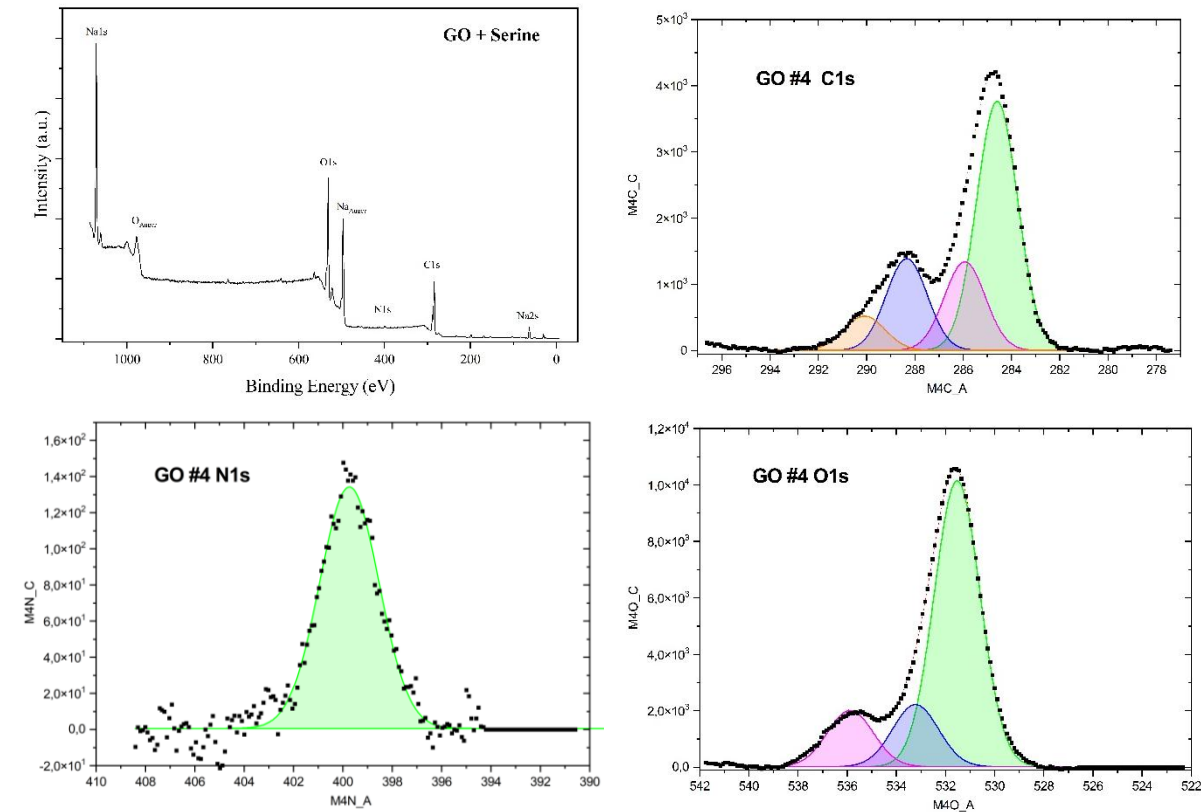
O espectro O1s (Tabela 21) fornece a corroboração fundamental para a funcionalização covalente do GO com a Lisina. A análise quantitativa revela um pico significativo em 531,05 eV, correspondendo a 26,10% da área total de oxigênio. Esta energia de ligação é característica de oxigênios em dupla ligação (C=O), provenientes majoritariamente dos grupos carboxila (-COOH) da própria estrutura da Lisina ancorada e de grupos carbonílicos remanescentes do GO.

A abundância deste componente guarda estrita coerência com os dados do espectro C1s (Tabela 19), que apresenta uma contribuição de 19,01% em 288,38 eV, atribuída aos carbonos de grupos carboxila e possíveis funcionalidades carbonílicas. Adicionalmente, o expressivo sinal em 286,25 eV (27,72%) reforça a presença de ligações C-N, resultantes do processo de aminação nucleofílica. Os picos em 532,07 eV e 533,80 eV, que dominam o espectro de oxigênio (somando ~66%), são atribuídos aos oxigênios de ligação simples (C-O epóxi e C-OH hidroxila) da estrutura basal.

A forte correlação entre os dados de C1s e O1s confirma o sucesso e a alta eficiência da funcionalização. A razão atômica N/C calculada de 0,13 é equivalente à do ácido glutâmico, porém inferior à da arginina (0,18), indicando variações na densidade de grupos ancorados conforme a reatividade específica de cada aminoácido. Por fim, a razão atômica O/C de 0,65 ratifica a redução no teor de oxigênio em relação ao material de partida (0,97), confirmando a desoxigenação parcial concomitante à funcionalização da superfície.

3.1.4.6 GO + Serina

Figura 55 – Espectros de XPS do Óxido de Grafeno funcionalizado com L-Serina: a) espectro de varredura (survey); b) espectro de alta resolução C1s; c) espectro de alta resolução N1s; e d) espectro de alta resolução O1s



A análise de XPS da amostra GO#4, funcionalizada com Serina (Figura 55), apresenta um conjunto de dados coeso e conclusivo, que aponta para uma funcionalização covalente de alta eficiência.

O espectro de varredura ampla (*survey*) confirma a incorporação do aminoácido, mostrando um pico claro de Nitrogênio (N1s), que não existe no GO de partida. O espectro também indica a presença de um contaminante de Sódio (Na1s) muito intenso, provável resíduo do processo de síntese.

Tabela 22 – Atribuição, posição (eV) e área relativa (%) dos componentes do espectro N1s da amostra GO+Serina

Posição (eV)	Atribuição	FWHM (eV)	Área Relativa
399.74	N-C=O	2,83	100%

A evidência mais direta da funcionalização provém do espectro N1s (Tabela 22). Diferente dos aminoácidos básicos (Arginina e Lisina), que podem apresentar múltiplos estados

de protonação, o espectro da Serina apresenta-se notavelmente simplificado, consistindo em um único pico centrado em 399,74 eV (100%).

Esta assinatura é quimicamente coerente com a estrutura da Serina, que possui apenas um átomo de nitrogênio (a α -amina). A posição deste pico em 399,74 eV é característica da formação de ligações C-N secundárias, resultantes do consumo do grupo amino primário durante a reação de abertura nucleofílica dos anéis epóxi do GO. A ausência de componentes em energias mais elevadas (~401-402 eV) confirma que o nitrogênio não se encontra em estado protonado (NH_3^+), o que é consistente com a natureza neutra da cadeia lateral da Serina ($-CH_2OH$). Portanto, a presença de um pico único ratifica que a funcionalização ocorreu de forma homogênea através da via de aminação.

Tabela 23 – Atribuição, posição (eV) e área relativa (%) dos componentes do espectro C1s da amostra GO+Serina

Posição (eV)	Atribuição	FWHM (eV)	Área Relativa
284.60	C-C / C-H	2,0	53.74%
285.93	C-N / C-O / C-OH	2,0	19.74%
288.34	O-C=O / N-C=O	2,0	19.78%
290.08	$\pi-\pi^*$	2,0	7.38%

O espectro C1s (Tabela 23) da amostra funcionalizada com Serina apresenta um perfil quantitativo que corrobora a eficiência da modificação superficial. O componente observado em 285,93 eV resulta da sobreposição dos grupos hidroxila e epóxi remanescentes da matriz de GO com as novas ligações C-N formadas pela ancoragem da Serina. No caso específico deste aminoácido, a intensidade desta região é reforçada pela contribuição do carbono da cadeia lateral ligado à própria hidroxila ($-CH_2OH$), o que justifica a robustez deste sinal espectral e ratifica o sucesso da aminação nucleofílica via abertura de anéis epóxicos.

A ausência de um deslocamento químico predominante para energias superiores a 288,5 eV — que seria característico de uma formação massiva de ligações amida ($N-C=O$) via ativação de grupos carboxílicos — reforça que a funcionalização ocorreu prioritariamente nos sítios eletrofílicos dos epóxidos localizados no plano basal. Assim, a manutenção do pico em 288,34 eV é atribuída majoritariamente aos grupos carboxila ($-COOH$) intrínsecos à estrutura da Serina e às funcionalidades residuais nas bordas do óxido de grafeno.

Complementarmente, o espectro exibe um componente adicional em 290,08 eV (7,38%), situado em uma energia de ligação significativamente superior aos picos dos grupos funcionais. Esta assinatura não corresponde a uma ligação química direta, mas sim ao satélite

de *shake-up* $\pi \rightarrow \pi^*$. Este fenômeno atua como uma "impressão digital" característica de sistemas aromáticos com hibridização sp^2 , como o grafeno e o óxido de grafeno. O processo ocorre quando a ejeção de um fotoelétron do nível C1s causa, simultaneamente, uma excitação secundária de um elétron da banda de valência π para a banda de condução π^*

Como esta excitação consome parte da energia do processo, o fotoelétron principal é detectado com menor energia cinética, resultando em um deslocamento para energias de ligação aparentemente maiores no espectro. A detecção deste pico em 290,08 eV confirma a preservação da natureza aromática do esqueleto de carbono do nanomaterial, indicando que, mesmo após a oxidação e a subsequente funcionalização por aminação, os domínios sp^2 que permitem as transições $\pi \rightarrow \pi^*$ permanecem presentes na estrutura, garantindo a manutenção de propriedades eletrônicas fundamentais da rede de grafeno.

Tabela 24 – Atribuição, posição (eV) e área relativa (%) dos componentes do espectro O1s da amostra GO+Serina

Posição (eV)	Atribuição	FWHM (eV)	Área Relativa
531.52	C=O	2,2	70.72%
533.22	C-O / O-H	2,2	15.36%
535.87	H ₂ O	2,2	13.91%

O espectro O1s (Tabela 24) oferece a corroboração final e quantitativa da alta eficiência da funcionalização superficial. A análise é notável pela dominância do componente em 531,52 eV, que responde por 70,72% da área total de oxigênio. Esta energia é característica do oxigênio em dupla ligação (C=O), e sua elevada intensidade é uma consequência direta da incorporação dos grupos carboxila (-COOH) provenientes da estrutura da Serina ancorada, somados às funcionalidades carbonílicas remanescentes da matriz de GO.

Este dado guarda estrita consistência com o espectro C1s (Tabela 23), que quantificou independentemente 19,78% de carbonos na região de carboxila/carbonila em 288,34 eV. O pico subsequente em 533,22 eV (15,36%) é atribuído aos oxigênios em ligação simples, representando a sobreposição dos grupos remanescentes do GO (C-O epóxi e hidroxila) com os grupos introduzidos pela Serina, especificamente a hidroxila da sua cadeia lateral (-CH₂OH) e o oxigênio da hidroxila ácida. Finalmente, o componente em 535,87 eV (13,91%) é atribuído à água fisicamente adsorvida na superfície da amostra.

A quantificação elemental final foi realizada utilizando as áreas integrais totais de C1s (14869,16), O1s (33549,19) e N1s (403,39). A razão atômica N/C calculada de 0,016 é inferior às observadas para a Arginina (0,18) e Lisina (0,13), o que é estequiometricamente consistente,

visto que a Serina possui apenas um átomo de nitrogênio por molécula e uma menor densidade de carga superficial. A razão atômica O/C de 0,80 ratifica a redução parcial da estrutura em comparação ao GO puro (0,97), evidenciando a transformação química da superfície e a ocorrência de desoxigenação concomitante ao processo de aminação.

Tabela 25 – Energias de ligação (eV) dos picos elementares (C1s, O1s e N1s) observados nas amostras analisadas por XPS.

Amostra	C1s	O1s	N1s
GO (Controle)	284,60eV	532,05eV	400eV
GO + Ác. Glutâmico	284.61eV	532eV	400eV
GO + Arginina	285.07eV	532eV	400eV
GO + Lisina	284.15eV	531.53eV	399.53eV
GO + Serina	284.15eV	531.07eV	399.07eV
GO + Fenilalanina	284.15eV	532eV	399.07eV

A Tabela 26 consolida os resultados quantitativos obtidos para todas as amostras. Os dados demonstram uma correlação clara entre a estrutura molecular do aminoácido e o perfil químico final da superfície do óxido de grafeno.

Tabela 26 – Composição atômica relativa (%) e razões atômicas (O/C e N/C) para o GO Puro e as amostras funcionalizadas.

Amostra	C (at%)	O (at%)	N (at%)	Razão O/C	Razão N/C
GO (Controle)	50,74%	49,26%	0,00%	0,97	0,00
GO + Ác. Glutâmico	71,60%	19,38%	9,02%	0,27	0,13
GO + Arginina	47,04%	44,22%	8,74%	0,94	0,19
GO + Fenilalanina	61,18%	37,55%	1,27%	0,61	0,02
GO + Lisina	56,30%	36,36%	7,34%	0,65	0,13
GO + Serina	54,95%	44,19%	0,87%	0,80	0,02

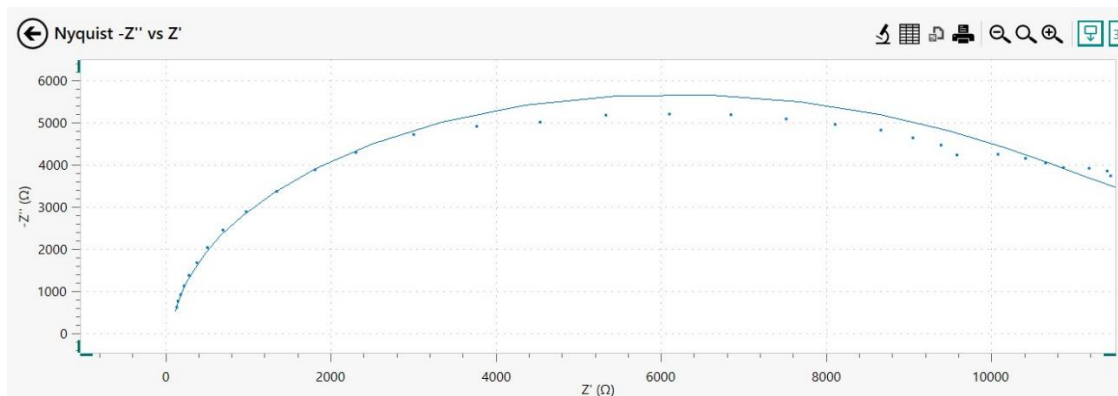
Fonte:

3.1.5 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE)

3.1.5.1 GO Puro

A caracterização eletroquímica inicial do Óxido de Grafeno (GO) puro é fundamental para estabelecer a linha de base do sensor. O diagrama de Nyquist obtido para esta amostra revela um perfil com impedância elevada, caracterizado por um semicírculo de grande diâmetro na região de altas frequências.

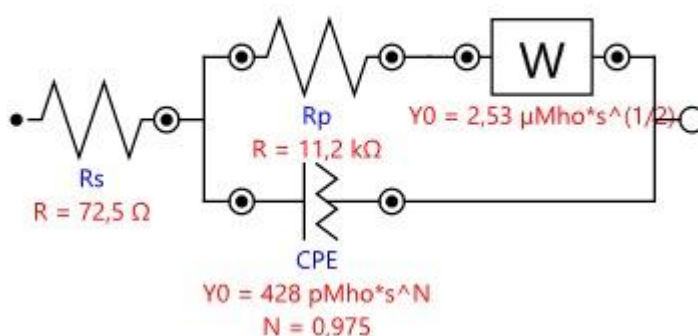
Figura 56 - Diagrama de Nyquist para o Óxido de Grafeno (GO) puro em meio eletrolítico, apresentando a relação entre a impedância real (Z') e imaginária ($-Z''$).



A observação de que os pontos experimentais apresentam um desvio em relação à curva de ajuste ideal e uma magnitude resistiva considerável é uma característica intrínseca do material. Essa elevada resistência de transferência de carga (R_{ct}) no GO puro é atribuída à interrupção da rede de hibridização sp^2 condutora do grafite original durante o processo de oxidação agressiva. A introdução massiva de grupos funcionais oxigenados (como epóxidos e hidroxilas) no plano basal altera drasticamente a densidade de estados eletrônicos, criando barreiras cinéticas que dificultam a transferência de elétrons na interface eletrodo/eletrolito.

Para a interpretação quantitativa desses fenômenos, os dados foram ajustados a um modelo de circuito equivalente, conforme ilustrado a seguir:

Figura 57 - Circuito elétrico equivalente de Randles modificado utilizado para o ajuste (*fitting*) dos dados de impedância do GO puro, destacando os componentes resistivos (R_s , R_p), capacitivos (CPE) e difusivos (Warburg).



Os parâmetros numéricos obtidos através do ajuste estão detalhados na Tabela 27:

Tabela 27 - Parâmetros do Circuito Equivalente para o GO Puro

Elemento	Parâmetro	Valor Obtido
Resistência da Solução (R_s)	R	72,5 Ω
Resistência de Polarização (R_p)	R	11,2 k Ω
Elemento de Fase Constante (CPE)	Y_0	428 pMho x s ^N
	N	0,975
Impedância de Warburg (W)	Y_0	2,53 μ Mho x s ^{1/2}

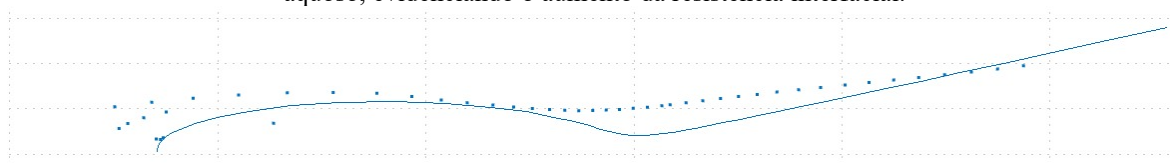
O valor de R_p de 11,2 k Ω confirma a natureza semicondutora/isolante do GO. A literatura afirma que o aumento da resistência é o principal indicador do sucesso de modificações superficiais, uma vez que o enxerto de moléculas orgânicas cria uma camada de "blindagem" que impede a transferência cinética rápida de elétrons.

O comportamento observado em baixas frequências (reta com inclinação de aproximadamente 45°), representado pelo elemento de Warburg (W), confirma que o sistema é limitado por processos difusionais. O expoente do CPE ($N = 0,975$) indica que a interface se comporta de maneira quase puramente capacitiva, aproximando-se de um capacitor ideal, mas ainda refletindo a complexidade da superfície do nanomaterial. Portanto, o estado inicial de alta impedância do GO puro é o cenário ideal para monitorar a funcionalização covalente posterior, onde a variação desses parâmetros servirá como prova experimental da ancoragem dos aminoácidos.

3.1.5.2 Análise do Sistema Modelo: GO + Fenilalanina (GO + Phe)

A análise comparativa dos diagramas de Nyquist revela que todos os sinais das amostras funcionalizadas apresentaram uma resposta de impedância consideravelmente elevada em relação ao material de partida. Esse fenômeno, caracterizado por semicírculos expandidos e magnitudes de Z' na ordem de k Ω , indica que a funcionalização seguiu um mecanismo comum de passivação da superfície condutora.

Figura 58 - Diagrama de Nyquist para o Óxido de Grafeno funcionalizado com Fenilalanina (GO-Phe) em meio aquoso, evidenciando o aumento da resistência interfacial.

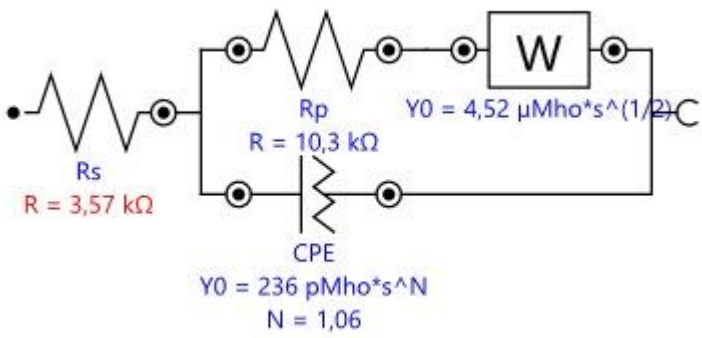


Observa-se que o ajuste teórico (linha contínua) apresenta um desvio em relação aos pontos experimentais, especialmente na região de baixas frequências. Esse fenômeno sugere

que a ancoragem da fenilalanina criou uma camada orgânica não homogênea e altamente resistiva sobre a superfície do grafeno. A fenilalanina, por possuir um grupo fenil volumoso e hidrofóbico, atua como uma barreira dielétrica que dificulta a transferência cinética de elétrons na interface eletrodo/eletrólito.

Para a interpretação quantitativa, os dados foram ajustados ao circuito equivalente de Randles modificado apresentado na Figura 59.

Figura 59 - Circuito elétrico equivalente de Randles modificado utilizado para o ajuste dos dados do GO-Phe, incluindo elemento de fase constante (CPE) e impedância de Warburg (W).



Os parâmetros extraídos do ajuste são apresentados na Tabela 28, permitindo a comparação direta com o estado inicial do nanomaterial:

Tabela 28 - Parâmetros do Circuito Equivalente para o GO-Phe

Elemento	Parâmetro	Valor Obtido
Resistência da Solução (R_s)	R	3,57 Ω
Resistência de Polarização (R_p)	R	10,3 k Ω
Elemento de Fase Constante (CPE)	Y_0	697 pMho x s ^N
	N	1,06
Impedância de Warburg (W)	Y_0	4,52 μ Mho x s ^{1/2}

A análise dos dados revela que a resistência da solução (R_s) elevou-se significativamente para 3,57 k Ω , indicando que a camada de fenilalanina altera a condutividade local na interface. O valor de R_p de 10,3 k Ω , somado à mudança no perfil do gráfico, confirma a formação da barreira isolante orgânica.

Além disso, o aumento do coeficiente de Warburg para 4,52 μ Mho x s^{1/2} evidencia que a difusão de espécies iônicas tornou-se mais restrita após a funcionalização. Esse aumento na barreira de transferência de carga e a modificação nos parâmetros difusionais são evidências

experimentais claras da ocupação de sítios ativos pelos adutos orgânicos, preparando o material para a detecção de VOCs através de perturbações nesta camada isolante estável.

3.1.5.3 Discussão Unificada da Funcionalização com Aminoácidos

Embora a Fenilalanina (Phe) tenha sido detalhada como sistema modelo para o ajuste de circuitos equivalentes, a análise qualitativa dos demais sistemas revela que a metodologia de funcionalização foi robusta e independente da natureza da cadeia lateral do aduto orgânico. A Fenilalanina, por possuir um anel aromático volumoso e de caráter hidrofóbico, estabelece uma barreira dielétrica rigorosa que justifica a elevação da magnitude de impedância real e imaginária, atuando como um isolante que blinda a rede de condução sp^2 do óxido de grafeno. De acordo com Aghaei *et al.* (2017), esse tipo de funcionalização com moléculas aromáticas altera a densidade de estados eletrônicos na interface, criando uma barreira cinética que dificulta a transferência de carga, o que explica o perfil de semicírculo expandido observado no diagrama de Nyquist.

No caso da funcionalização com Arginina (Arg), a elevada impedância pode ser atribuída à presença do grupo guanidino, que confere à cadeia lateral um caráter fortemente básico e uma extensão molecular considerável. Em meio aquoso, a Arginina tende a estar protonada, adquirindo uma carga positiva líquida que gera forças de repulsão eletrostática contra as sondas redox do eletrólito, conforme discutido por Yao *et al.* (2021). Esse efeito de campo elétrico na interface, somado ao impedimento estérico de sua cadeia longa, resulta em uma resistência de transferência de carga (R_{ct}) elevada, consolidando a formação de uma camada estável de blindagem orgânica.

Diferentemente das bases, o Ácido Glutâmico (Glu) introduz grupos carboxílicos adicionais à superfície do nanomaterial, o que altera a capacitância da dupla camada elétrica através da introdução de cargas negativas extras. Essa modificação no ambiente dielétrico local promove um aumento na impedância medida, uma vez que a presença de novos sítios oxigenados provenientes do aminoácido reforça o caráter semicondutor da interface, conforme os princípios de biossensoriamento estabelecidos por Magar *et al.* (2021). A resposta de impedância para o GO-Glu confirma que, mesmo com a presença de grupos ácidos, o recobrimento orgânico é suficiente para passivar os sítios ativos do grafeno.

A Lisina (Lys) apresenta um comportamento que se assemelha ao da Arginina devido à sua cadeia lateral alifática terminada em um grupo amino primário, que também é susceptível à protonação. A presença dessa "cauda" hidrofílica, porém isolante, contribui para o aumento

da resistência interfacial, pois cria uma separação física entre o eletrodo e o meio reacional. Como afirmado por Mohammadpour-Haratbar *et al.* (2023), esse tipo de funcionalização amínica diminui o caminho de condução eletrônica efetivo, tornando a impedância um parâmetro de controle sensível para atestar que a superfície do material foi devidamente modificada para a detecção posterior de VOCs.

Por fim, a funcionalização com Serina (Ser), apesar de envolver um aminoácido de menor volume molecular e caráter polar devido ao grupo hidroxila, também resultou em uma resposta de impedância elevada em comparação ao material de partida. A introdução de porções orgânicas, mesmo as mais simples, é capaz de romper a continuidade eletrônica da superfície do carbono, moldando a interface de modo a tornar a resposta eletroquímica menos reversível. Seguindo o tutorial de Lazanas e Prodromidis (2023), a persistência da alta impedância para a Serina prova que a ligação covalente orgânica prevalece sobre as propriedades condutoras originais do GO, garantindo que todos os sensores da matriz (*e-nose*) possuam uma linha de base estável e altamente resistiva para a análise de biomarcadores gasosos.

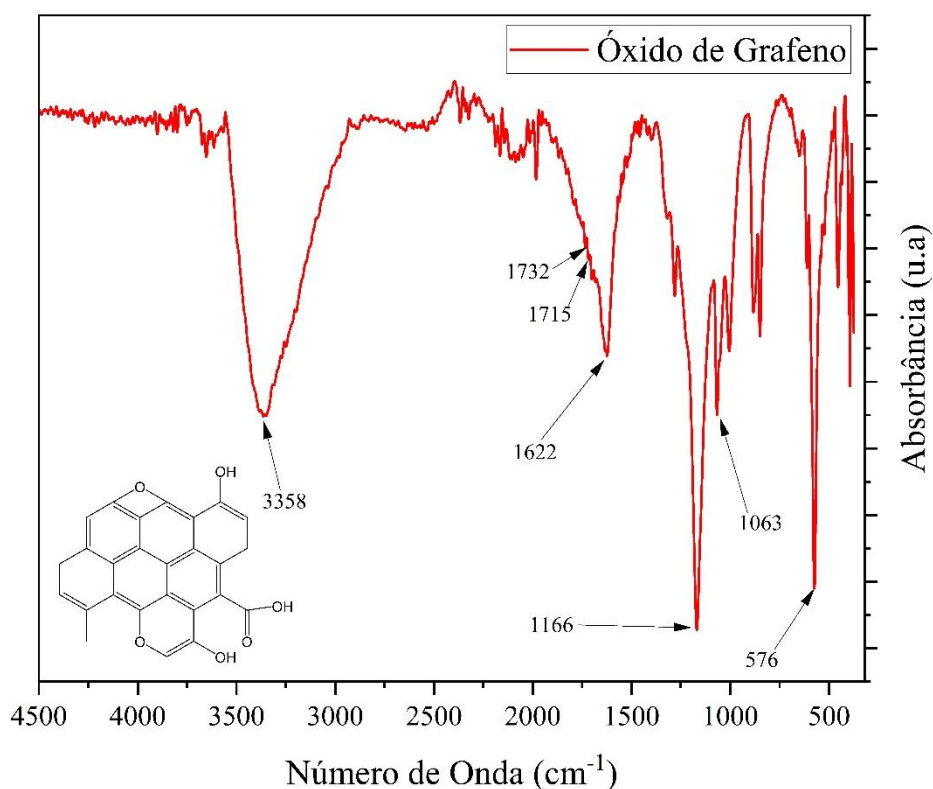
3.1.6 Espectroscopia na Região do Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

A espectroscopia de infravermelho é uma técnica utilizada para identificação química de compostos ou investigar a composição de amostras a partir de suas ligações e grupos funcionais. A técnica tem como resultado identificar as intensidades relativas e gera como resultado uma medida que é identificada graficamente a partir da relação intensidade de absorção por número de onda. (Siverstein e Webster, 2000).

3.1.6.1 Óxido de Grafeno

O espectro de referência (Óxido de Grafeno puro), apresentado na figura 60, revela características moleculares que confirmam o processo de oxidação imposta no grafeno.

Figura 60 – Espectro de infravermelho do óxido de grafeno



O espectro de FTIR do óxido de grafeno (GO) puro (Figura 60) foi obtido para caracterizar os grupos funcionais oxigenados introduzidos durante o processo de oxidação e, fundamentalmente, para validar a presença de sítios reativos para a posterior funcionalização. A análise revela um perfil vibracional complexo, indicativo de um material heterogêneo e extensamente oxidado, conforme resumido no Quadro 2.

Quadro 2 – Atribuição das principais bandas de absorção no espectro de FTIR do Óxido de Grafeno (GO) puro.

Faixa [Número de onda (cm ⁻¹)]	Grupo Funcional	Vibração Molecular	Função e Validação Principal
3358	O-H (Hidroxila/ Carboxila)	Estiramento	Válida a hidroxilação do GO e a presença de água adsorvida (caráter hidrofílico).
1732 e 1715	C=O (Ácido Carboxílico)	Estiramento	Validação Crítica: Confirma a presença de grupos -COOH nas bordas, sítios que requerem ativação para reações de amidação.
1622	C=C (Aromático)/ H ₂ O	Estiramento/ Deformação	Confirma a presença do esqueleto de grafeno (<i>sp</i> ²) e a natureza hidrofílica do material (água adsorvida)

1166	C-O-C (Epóxi/Éter)	Estiramento	Banda característica da oxidação do plano basal. Sítio reativo primário para a funcionalização via aminação nucleofílica.
1063	C-O (Alcoxi/Hidroxila)	Estiramento	Confirma a presença de grupos hidroxila (-OH) ligados ao plano basal.
576	-	Vibração do Esqueleto	Região de Impressão Digital do Material

A evidência mais imediata da oxidação é a banda de absorção proeminente, larga e funda, centrada em $\approx 3358 \text{ cm}^{-1}$. Esta banda é atribuída ao estiramento O-H de grupos hidroxila (-OH) e carboxila (-COOH), bem como de moléculas de água adsorvidas. A sua intensidade e largura validam o caráter hidrofílico do material e a presença de uma rede extensiva de pontes de hidrogênio.

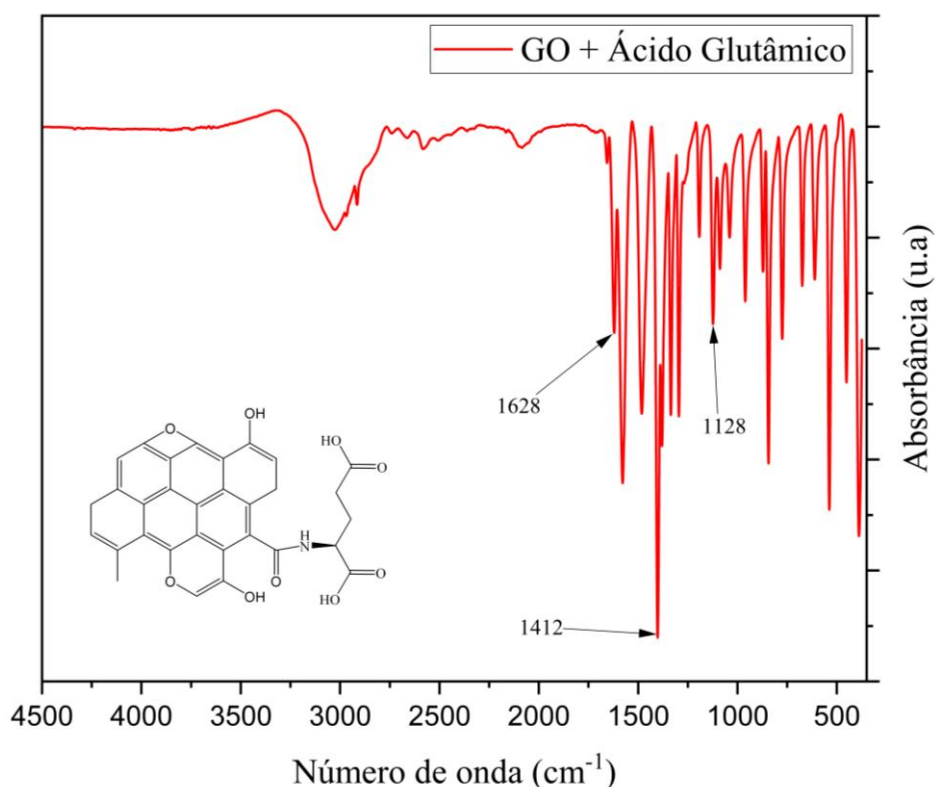
A oxidação do plano basal do grafeno é corroborada pelas fortes absorções na região de impressão digital. Os picos em $\approx 1166 \text{ cm}^{-1}$ e $\approx 1063 \text{ cm}^{-1}$ são, respectivamente, atribuídos aos estiramentos C-O-C (grupos epóxi/éter) e C-O (grupos alcoxi/hidroxila). Paralelamente, o pico em $\approx 1622 \text{ cm}^{-1}$ é atribuído ao estiramento C=C do esqueleto de grafeno (sp^2) remanescente, sobreposto pela deformação angular da água adsorvida (H_2O).

Para o objetivo central desta pesquisa, a banda de absorção mais crucial identificada no espectro do GO é aquela observada na região de $\approx 1715\text{-}1735 \text{ cm}^{-1}$. Esta banda, embora apareça como um "ombro" adjacente ao pico muito mais intenso de 1622 cm^{-1} , é a assinatura inequívoca do estiramento C=O de grupos ácido carboxílico (-COOH).

Em suma, a análise de FTIR, resumida no Quadro 2, corrobora a estrutura do óxido de grafeno, demonstrando uma plataforma rica em grupos oxigenados e, mais importante, validando a presença de ácidos carboxílicos disponíveis para atuarem como sítios ativos para funcionalização com os aminoácidos.

3.1.6.2 Óxido de Grafeno com Ácido Glutâmico

Figura 61 – Espectro do GO com Ácido Glutâmico



O espectro de FTIR do material funcionalizado com Ácido Glutâmico (Figura 61) foi obtido para confirmar o processo de ancoragem covalente do aminoácido à superfície do óxido de grafeno. A análise sugere uma transformação química drástica em comparação com a Figura 60. Esta análise, no entanto, é particularmente complexa, pois o próprio ácido glutâmico possui um grupo ácido carboxílico em sua cadeia lateral. Isso introduz uma sobreposição de sinais na região onde se esperaria o desaparecimento dos grupos carboxílicos do GO. Apesar desta complexidade, o espectro fornece múltiplas evidências da formação de uma ligação amida entre o aminoácido e o material base.

Quadro 3 – Atribuição das principais bandas de absorção no espectro de FTIR do Óxido de Grafeno funcionalizado com Ácido Glutâmico

Faixa [Número de onda (cm ⁻¹)]	Grupo Funcional	Vibração Molecular	Função e Validação Principal
≈ 3600 – 3000	O-H (Carboxila) / N-H (Amina)	Estiramento	Evidência de Reação: Perfil complexo com bandas largas de O-H (do GO e do AG) e N-H da ligação amina formada.
≈ 2950 – 2850	C-H (Alifático)	Estiramento	Impressão Digital: Confirma a presença da cadeia alifática (CH ₂ -CH ₂) da estrutura do Ácido Glutâmico.

$\approx 1720 - 1700$	C=O (Ácido Carboxílico do AG)	Estiramento	Confirmação da Estrutura: Valida a presença do grupo -COOH da cadeia lateral do Ácido Glutâmico, que permanece livre após a aminação.
≈ 1628	C=C (GO) / H ₂ O	Estiramento	Banda do esqueleto de grafeno sobreposta pela deformação de água e possíveis modos de aminas secundárias.
≈ 1550	N-H / C-N	Deformação N-H / Estiramento C-N	Confirmação da Ligação: Presença da assinatura clássica de aminas secundárias formadas após a abertura do epóxi.
≈ 1412	O-H (Carboxila)	Deformação	Impressão Digital: Deformação O-H acoplada com C-O, característica do grupo -COOH lateral do Ácido Glutâmico.
≈ 1128	C-N	Estiramento	Confirma a presença da ligação covalente entre a superfície e a cadeia do aminoácido.

O espectro de FTIR do material funcionalizado com Ácido Glutâmico (Figura 61) demonstra transformações químicas drásticas quando comparado ao precursor (GO puro), evidenciando o ancoramento covalente do aminoácido. Esta análise é intrinsecamente complexa devido à estrutura do Ácido Glutâmico, que possui um grupo ácido carboxílico adicional em sua cadeia lateral, gerando sobreposições em regiões características do material base.

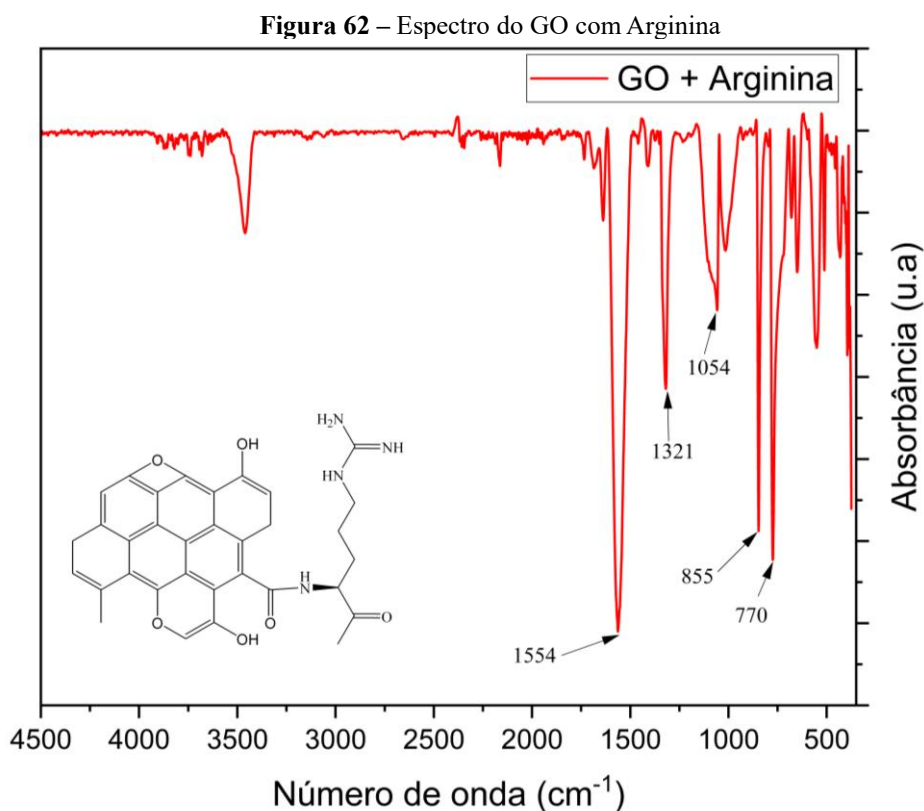
A evidência mais contundente da reatividade química reside na alteração do perfil espectral em torno de 1166 cm^{-1} , região associada ao estiramento C–O–C dos anéis epóxi. No GO puro, esta banda apresenta-se como um sinal profundo e agudo; contudo, nos adutos funcionalizados, observa-se sua redução drástica ou fusão em novas bandas. Este fenômeno é um indicativo robusto da abertura nucleofílica do anel epóxi pelo grupo amina (-NH_2) do aminoácido. Devido à alta tensão anelar, os epóxidos atuam como sítios preferenciais de ataque nucleofílico, resultando na formação de uma ligação C–N (ancoramento) e na geração concomitante de grupos hidroxila (-OH) adjacentes. Esse processo corrobora o aumento de intensidade e complexidade na região de alta frequência ($3600\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$), onde bandas de estiramento N–H e O–H se sobrepõem.

A confirmação da incorporação da cadeia do aminoácido é reforçada pelo surgimento de picos na região de $\approx 2950\text{--}2850\text{ cm}^{-1}$, correspondentes aos estiramentos C–H alifáticos, ausentes no GO puro. Diferente de processos que exigiriam ativação de carboxilas (amidação), a região da carbonila ($\approx 1700\text{ cm}^{-1}$) mantém sinais significativos devido ao grupo carboxila lateral do Ácido Glutâmico que permanece livre. A validação desta estrutura intacta é dada pela

banda forte em 1412 cm^{-1} (deformação O–H de carboxila), que serve como uma "impressão digital" da preservação da função ácida lateral após a ancoragem via aminação.

3.1.6.3 Óxido de Grafeno com Arginina

O espectro de FTIR do óxido de grafeno funcionalizado com arginina (GO-Arginina) (Figura 62) foi obtido para analisar as modificações químicas resultantes do processo de funcionalização e, fundamentalmente, para validar o sucesso da ligação covalente com o aminoácido. A análise revela um perfil vibracional drasticamente alterado em relação ao precursor (GO puro), indicativo da formação de novas ligações amina e da incorporação bem-sucedida da arginina, conforme resumido no Quadro 4.



O espectro de FTIR do material funcionalizado com Arginina (Figura 62) foi obtido para confirmar o processo de ancoragem covalente do aminoácido à superfície do óxido de grafeno. A análise sugere uma transformação química drástica em comparação com a Figura 55. Esta análise, evidência uma alta quantidade de grupos nitrosos no material, provenientes do grupo guanidina proveniente do aminoácido. O Quadro 4 resume as principais bandas.

Quadro 4 – Atribuição das principais bandas de absorção no espectro de FTIR do Óxido de Grafeno funcionalizado com Arginina

Faixa [Número de onda (cm^{-1})]	Grupo Funcional	Vibração Molecular	Função e Validação Principal
$\approx 3100 - 3400$	N-H (Amina / Guanidina)	Estiramento	Substituição da banda larga O-H por picos de N-H, indicando a incorporação da Arginina.
$\approx 1715 - 1735$	Ácido Carboxílico (-COOH)	Estiramento	Evidência de Interação: O decréscimo desta banda sugere a desprotonação do -COOH ou forte interação eletrostática com o grupo guanidino.
$\approx 1650 - 1680$	C=O / C=N (Guanidino)	Estiramento	Banda forte que inclui as vibrações do grupo guanidino da Arginina e carbonilas remanescentes.
1554	Amina Secundária (N-H / C-N)	Deformação N-H / Estiramento C-N	Assinatura Crítica: Confirma a formação da ligação covalente via aminação nucleofílica no plano basal.
1321	C-N	Estiramento	Confirma a presença da ligação entre a superfície e a cadeia da Arginina.
1054	C-N	Estiramento	Confirma a presença da estrutura alifática da Arginina ancorada.
855/770	N-H / C-H	Deformação (fora do plano)	Região de "impressão digital", corrobora a presença da molécula de Arginina.

O espectro de FTIR do material funcionalizado com Arginina (Figura 62) evidencia uma transformação química profunda em comparação ao GO puro. A primeira evidência é a supressão notória da banda larga de estiramento do O-H ($\approx 3358 \text{ cm}^{-1}$), que dá lugar a picos mais agudos na faixa de $\approx 3100 \text{ cm}^{-1} - 3400 \text{ cm}^{-1}$, característicos do estiramento de N-H do grupo guanidina e da nova amina formada na ancoragem.

Diferente do observado para o GO puro, a banda de ácido carboxílico ($\approx 1715 - 1735 \text{ cm}^{-1}$) apresenta uma redução drástica de intensidade. No contexto da aminação nucleofílica, este fenômeno não indica necessariamente o consumo do grupo carboxílico por amidação, mas sim a sua desprotonação (COO^-) ou o forte mascaramento gerado pela interação eletrostática com o grupo guanidino da arginina, que é altamente básico.

A evidência definitiva da funcionalização covalente reside no surgimento da banda nítida e intensa em 1554 cm^{-1} . Esta assinatura, resultante da deformação N-H e do estiramento C-N de aminas secundárias, não existia no GO puro e serve como a prova da formação da ligação covalente no plano basal via abertura de epóxidos. O espectro passa a ser dominado

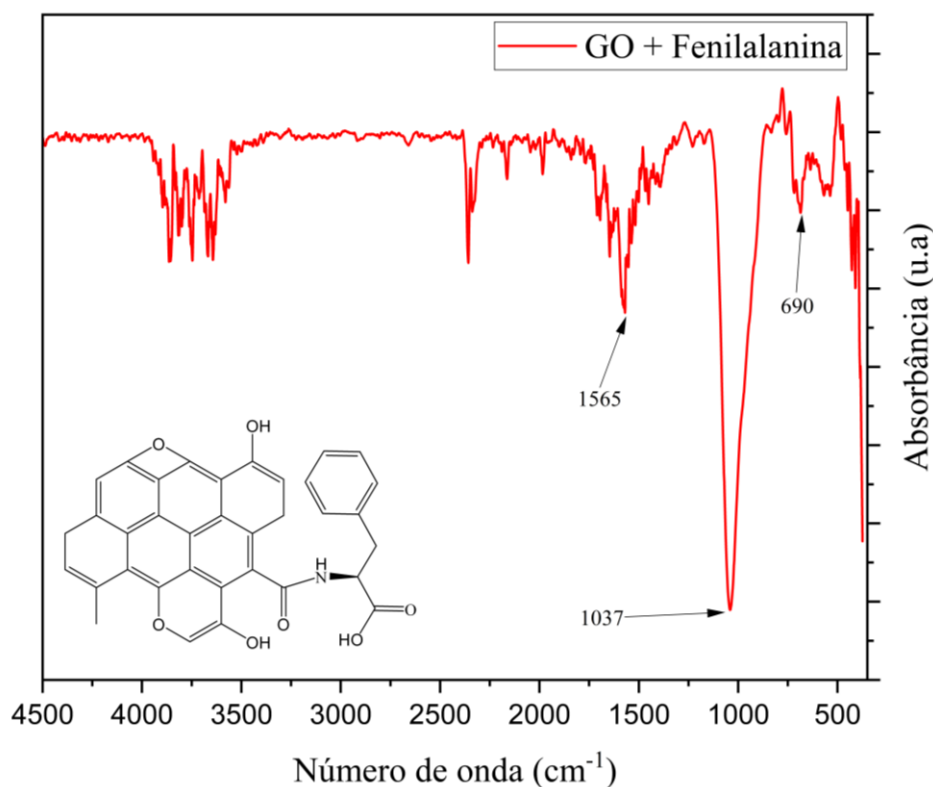
também por uma nova banda na região de $\approx 1650 - 1680 \text{ cm}^{-1}$, atribuída aos estiramentos C=N do grupo guanidino da própria arginina.

Além disso, o conjunto de picos em 1321 cm^{-1} , 1054 cm^{-1} , 855 cm^{-1} e 770 cm^{-1} funciona como a "impressão digital" da estrutura complexa da arginina acoplada. Em conclusão, a combinação do surgimento das bandas de C=N, o aparecimento do pico de amina secundária em 1554 cm^{-1} e a manutenção da integridade da cadeia alifática fornece evidências conclusivas do sucesso da funcionalização covalente do óxido de grafeno com a Arginina via via nucleofílica.

3.1.6.4 Óxido de Grafeno com Fenilalanina

O espectro de FTIR do material funcionalizado com Fenilalanina (figura 58) foi obtido para confirmar o processo de ancoragem covalente do aminoácido a superfície do óxido de grafeno. A análise sugere uma transformação química drástica em comparação com a Figura 55, fornecendo múltiplas evidências da formação de uma ligação amina entre o aminoácido e o material base.

Figura 63 – Espectro do GO com Fenilalanina



O espectro de FTIR do óxido de grafeno funcionalizado com fenilalanina (GO-Fenilalanina) (Figura 63) foi obtido para analisar as modificações químicas resultantes do

processo de funcionalização e, fundamentalmente, para validar o sucesso da ligação covalente com o aminoácido. A análise revela um perfil vibracional claramente alterado em relação ao precursor (GO puro), indicando a formação de novas ligações amina e a incorporação bem-sucedida da fenilalanina, conforme resumido no Quadro 5.

Quadro 5 – Atribuição das principais bandas de absorção no espectro de FTIR do Óxido de Grafeno funcionalizado com Fenilalanina

Faixa [Número de onda (cm^{-1})]	Grupo Funcional	Vibração Molecular	Função e Validação Principal
$\approx 3000 - 3100$	C-H (Aromático)	Estiramento	Confirmação da estrutura: Presença do anel benzênico da Fenilalanina ancorada.
$\approx 2850 - 2950$	C-H (Alifático)	Estiramento	Confirmação da cadeia $\text{CH}_2\text{-CH}$ da Fenilalanina.
$\approx 1715 - 1735$	Ácido Carboxílico (-COOH)	Estiramento C=O	Evidência de Interação: O decréscimo sugere a desprotonação do -COOH ou forte interação com o ambiente químico da Fenilalanina.
$\approx 1640 - 1660$	C=O / C=C	Estiramento	Sobreposição do estiramento C=C do GO e do anel benzênico com as carbonilas do material.
1565	N-H / C-N (Amina Secundária)	Deformação N-H / Estiramento N-H	Assinatura Crítica: Confirma a formação da ligação covalente via aminação nucleofílica (abertura de epóxi).
1037	C-N	Estiramento	Confirma a presença da ligação entre a superfície e a cadeia da Fenilalanina.
690	C-H (Aromático)	Deformação (fora do plano)	Impressão Digital: Prova definitiva da presença do anel benzênico monossustituído da Fenilalanina.

O espectro de FTIR do material funcionalizado com Fenilalanina (Figura 63) demonstra uma transformação química drástica em comparação ao GO puro, fornecendo múltiplas evidências da ancoragem covalente do aminoácido. A primeira evidência fundamental é a supressão da banda de ácido carboxílico ($\approx 1715 - 1735 \text{ cm}^{-1}$). No contexto da aminação nucleofílica, este fenômeno indica que o ambiente químico local foi alterado, possivelmente pela desprotonação do grupo ou por fortes interações intermoleculares com a estrutura aromática da Fenilalanina.

A prova mais contundente da formação da nova ligação reside no pico nítido e forte em 1565 cm^{-1} . Esta é a assinatura clássica da deformação N-H e estiramento C-N de aminas secundárias formadas após o ataque nucleofílico aos anéis epóxi do plano basal. Além disso,

observa-se uma banda intensa na região de $\approx 1640 - 1660 \text{ cm}^{-1}$, resultante da sobreposição dos estiramentos C=C do GO e do anel benzênico da própria fenilalanina.

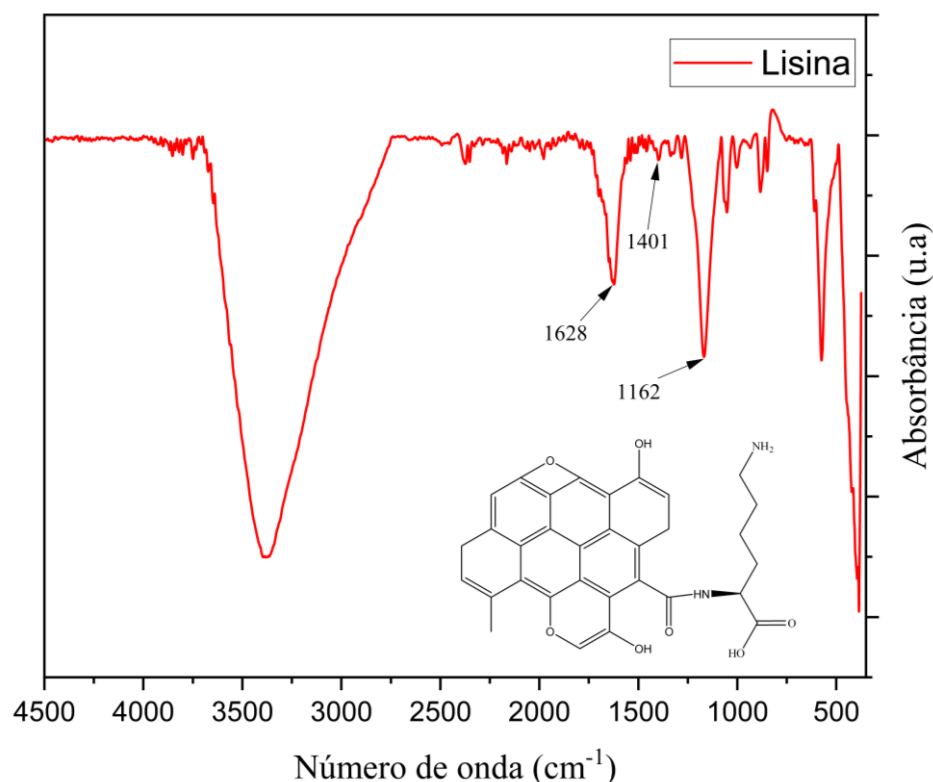
A incorporação da molécula é ratificada por suas "impressões digitais" únicas. O pico em 690 cm^{-1} é uma evidência chave, correspondendo à deformação C-H fora do plano de um anel benzênico monossustituído. A presença de picos acima de 3000 cm^{-1} (C-H aromático, sp^2) e em $\approx 2900 \text{ cm}^{-1}$ (C-H alifático, sp^3) confirma a integridade da estrutura do aminoácido após o processo. Por fim, o pico forte em 1037 cm^{-1} é atribuído ao estiramento C-N da cadeia do aminoácido ancorada.

Em conclusão, o surgimento da banda de amina secundária em 1565 cm^{-1} e as assinaturas específicas do anel aromático validam o sucesso da funcionalização covalente via via nucleofílica, mantendo a coerência com as análises de XPS e modelagem molecular.

3.1.6.5 Óxido de Grafeno com Lisina

O espectro de FTIR do material funcionalizado com Lisina (figura 64) foi obtido para confirmar o processo de ancoragem covalente do aminoácido a superfície do óxido de grafeno. A análise sugere uma transformação química drástica em comparação com a Figura 55, fornecendo múltiplas evidências da formação de uma ligação amina entre o aminoácido e o material base.

Figura 64 – Espectro do GO com Lisina



O espectro de FTIR do óxido de grafeno funcionalizado com lisina (GO-Lisina) (Figura 59) foi obtido para analisar as modificações químicas resultantes do processo de funcionalização e, fundamentalmente, para validar o sucesso da ligação covalente com o aminoácido. A análise revela um perfil vibracional claramente alterado em relação ao precursor (GO puro), indicando a formação de novas ligações amina e a incorporação bem-sucedida da fenilalanina, conforme resumido no Quadro 6.

Quadro 6 – Atribuição das principais bandas de absorção no espectro de FTIR do Óxido de Grafeno funcionalizado com Lisina

Faixa (Número de onda (cm ⁻¹))	Grupo Funcional	Vibração Molecular	Função e Validação Principal
≈ 3000 – 3500	O-H (Carboxila) / N-H (Amina)	Estiramento	Modificação da banda larga do GO, agora sobreposta por vibrações N-H da lisina ancorada e grupos O-H residuais.
≈ 2850 – 2950	C-H (Alifático)	Estiramento	Impressão Digital: Confirma a presença da longa cadeia alifática (-CH ₂ -) característica da estrutura da Lisina.
≈ 1715 – 1735	Ácido Carboxílico (-COOH) do GO	Estiramento C=O	Evidência de Interação: O decréscimo desta banda sugere a desprotonação do -COOH ou

			forte interação eletrostática com as aminas da lisina.
≈ 1628	C=C (GO) / C=O	Estiramento	Sinal alargado pela sobreposição do esqueleto de grafeno com as carbonilas da lisina e do material base.
≈ 1401	COO ⁻ (Carboxilato)	Estiramento Simétrico	Confirmação Estrutural: Indica a presença do grupo carboxilato terminal da Lisina, estabilizado na superfície.
≈ 1162	C-N	Estiramento	Assinatura de Ancoragem: Ratifica a formação da ligação covalente via abertura de anéis epóxi pelo grupo amina.

A análise do espectro de GO-Lisina (Figura 59) demonstra uma transformação química evidente em comparação com o precursor. A banda larga de O-H ($\approx 3358 \text{ cm}^{-1}$), embora ainda presente, tem seu perfil alterado, indicando a sobreposição de novos estiramentos N-H (da amina terminal e da ligação formada) e O-H do grupo carboxila da própria lisina. De forma complementar, a presença de picos nítidos em $\approx 2850\text{-}2950 \text{ cm}^{-1}$ (estiramento C-H) confirma a ancoragem da longa cadeia alifática da molécula no plano basal.

De forma crucial, observa-se uma redução drástica na banda de ácido carboxílico ($\approx 1715\text{-}1735 \text{ cm}^{-1}$). No contexto da aminação nucleofílica, este fenômeno não deve ser interpretado como o consumo por amidação, mas sim como a desprotonação (COO⁻) ou o mascaramento gerado pelas fortes interações eletrostáticas com os grupos amina da lisina. Essa interpretação é reforçada pelo surgimento do pico forte em 1401 cm^{-1} , característico do estiramento simétrico do grupo carboxilato (COO⁻).

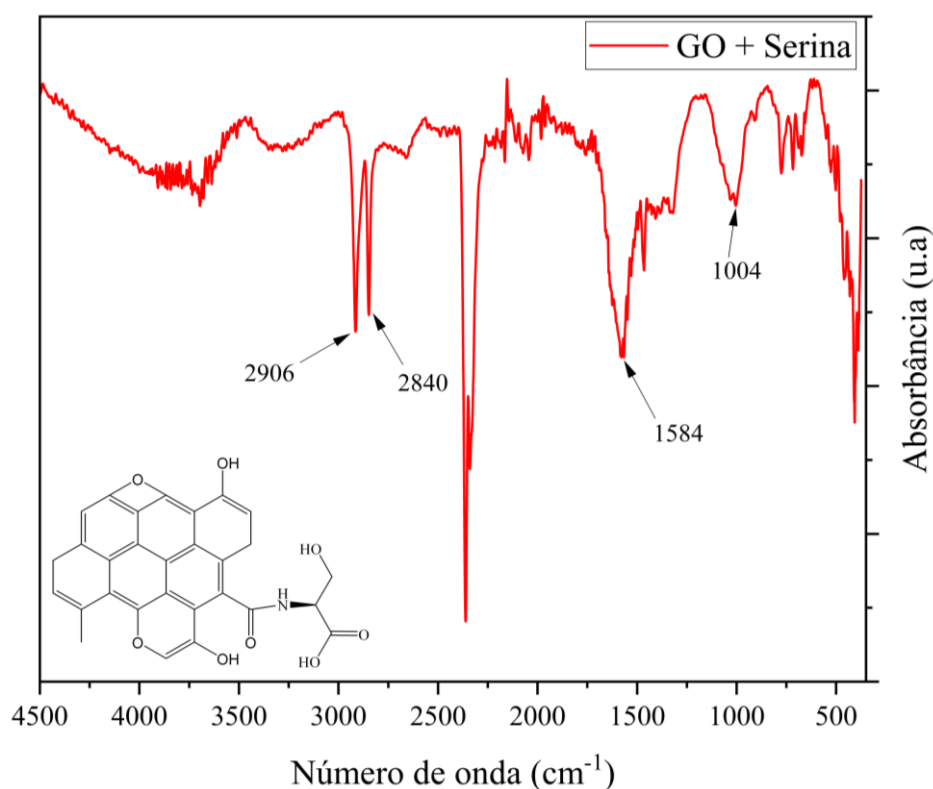
A prova mais contundente da funcionalização covalente reside na modificação do sinal em 1628 cm^{-1} (originalmente em 1622 cm^{-1} no GO puro), que se apresenta visivelmente alargado. Esta alteração sugere a sobreposição das novas ligações C-N e deformações N-H com o esqueleto C=C. A presença da banda em 1162 cm^{-1} , atribuída ao estiramento C-N, ratifica a eficiência da ancoragem via abertura de anéis epóxicos.

Em conclusão, a combinação do deslocamento das bandas oxigenadas, o surgimento de sinais alifáticos intensos e a presença da assinatura do grupo carboxilato fornecem evidências conclusivas da funcionalização covalente da lisina na superfície do óxido de grafeno.

3.1.6.6 Óxido de Grafeno com Serina

O espectro de FTIR do material funcionalizado com Serina (figura 65) foi obtido para confirmar o processo de ancoragem covalente do aminoácido a superfície do óxido de grafeno. A análise sugere uma transformação química drástica em comparação com a Figura 60, fornecendo múltiplas evidências da formação de uma ligação amina entre o aminoácido e o material base.

Figura 65 – Espectro do GO com Serina



O espectro de FTIR do óxido de grafeno funcionalizado com serina (GO-Serina) (Figura 60) foi obtido para analisar as modificações químicas resultantes do processo de funcionalização e, fundamentalmente, para validar o sucesso da ligação covalente com o aminoácido. A análise revela um perfil vibracional claramente alterado em relação ao precursor (GO puro), indicando a formação de novas ligações amina e a incorporação bem-sucedida da fenilalanina, conforme resumido na Quadro 7.

Quadro 7 – Atribuição das principais bandas de absorção no espectro de FTIR do Óxido de Grafeno funcionalizado com Serina

Faixa (Número de onda (cm ⁻¹))	Grupo Funcional	Vibração Molecular	Função e Validação Principal
≈ 3200 - 3500	O-H / N-H	Estiramento	Alargamento característico pela soma das hidroxilas da Serina com os novos estiramentos N-H da ancoragem.
2906	-CH ₂ (Metileno) / -CH (Metino)	Estiramento assimétrico C-H (sp ³)	Confirma a introdução do esqueleto carbônico alifático (sp ³) da Serina na estrutura do GO.
2840	-CH ₂ (Metileno)	Estiramento simétrico C-H (sp ³)	Reforça a presença da estrutura orgânica, validando que o aminoácido não foi removido na lavagem.
1584	-N-H / C-N (Amina Secundária)	Deformação Angular	Assinatura Crítica: Indica a formação da ligação covalente via abertura de epóxi (aminação) entre o GO e a Serina.
1004	C-OH (Álcool)	Estiramento C-O	Impressão Digital: Associada à hidroxila da cadeia lateral da Serina, confirmando a integridade da molécula.

A análise do espectro de GO-Serina (Figura 60) demonstra uma transformação química evidente em comparação com o precursor. A região de alta frequência (≈ 3200-3500 cm⁻¹) exibe um alargamento característico, resultado da contribuição dos grupos hidroxila (-OH) da cadeia lateral da serina somados aos estiramentos N-H da nova ligação amina formada no plano basal.

Corroborando a inserção da estrutura orgânica, identificam-se bandas discretas em 2906 cm⁻¹ e 2840 cm⁻¹. Estes sinais correspondem aos estiramentos assimétricos e simétricos das ligações C-H (sp³) do esqueleto carbônico do aminoácido, validando sua ancoragem efetiva na superfície do nanomaterial.

O indicativo mais contundente da funcionalização covalente reside na região da impressão digital. O espectro do GO-Serina apresenta uma banda diagnóstica bem definida em 1584 cm⁻¹. Este pico é atribuído à vibração de deformação angular N-H acoplada ao estiramento C-N de aminas secundárias. O surgimento desta banda constitui a prova química principal da formação da ligação covalente via aminação nucleofílica (abertura de anéis epóxi), mecanismo preferencial na ausência de agentes de ativação de carboxilas.

Adicionalmente, a natureza específica do aminoácido é confirmada pelo pico intenso em 1004 cm⁻¹. Esta banda é associada ao estiramento C-O de álcoois primários, característico do grupo hidroximetil (-CH₂OH) presente na cadeia lateral da serina. A preservação e detecção

deste grupo são fundamentais, pois sugerem que a funcionalidade álcool permanece disponível para interações futuras, não tendo sido degradada durante a síntese.

Em conclusão, o conjunto de evidências espectroscópicas — especificamente a emergência da banda de amina secundária em 1584 cm^{-1} , os estiramentos alifáticos em $2906/2840\text{ cm}^{-1}$ e a assinatura do grupo álcool em 1004 cm^{-1} — confirma o sucesso da reação de aminação e a obtenção do composto GO-Serina, mantendo a coerência com as análises elementares de XPS.

Quadro 8 – Frequências Vibracionais Característica dos Derivados de GO e Atribuições dos Grupamentos Funcionais que Comprovam a Ligação Covalente por Amina

Material Utilizado	Frequência (cm^{-1})	Atribuição do Grupamento	Função e Validação Principal
GO Puro	1623	C=O / C=C	Bandas do material precursor. Os grupos epóxi e carboxila são os sítios reativos para a funcionalização.
	1168	Epóxi (C-O-C)	Banda indicativa da oxidação do plano basal. Sua redução após a reação valida a aminação nucleofílica.
GO + Ácido Glutâmico	1626	C=O	Preservação do grupo carboxílico lateral (-COOH), que não reagiu devido à sua estrutura dicarboxílica.
	1581	Amina	Confirma a formação da ligação covalente, com a retenção do grupo carboxila terminal livre do aminoácido.
GO + Arginina	1563	Amina	O menor número de onda reflete as complexas interações eletrônicas do grupo guanidino com a folha de GO.
GO + Fenilalanina	1573	Amina	Indica a ancoragem do aminoácido, onde a presença do anel aromático influencia o desvio da frequência C-N ou N-H.
GO + Lisina	1624	Amina	O desvio sugere a formação de ligações de hidrogênio e um ambiente eletrônico distinto para a amina secundária.
GO + Serina	1581	Amina	Confirmação da ligação covalente via consumo dos grupos epóxi do GO, evidenciada pela nova assinatura C-N.

Nota-se na funcionalização com o ácido glutâmico a permanência considerável do grupamento C=O. Isto ocorre pela natureza específica deste aminoácido, que detém em sua estrutura dois conjuntos de ácidos carboxílicos (-COOH). Assim, a ancoragem ocorre via grupo amina, mantendo a função ácida lateral disponível para futuras interações, o que resulta em um sinal de intensidade moderada a alta.

A análise comparativa dos espectros de FTIR fornece evidências robustas do sucesso da funcionalização covalente do óxido de grafeno com os diferentes aminoácidos (Serina, Arginina, Fenilalanina, Lisina e Ácido Glutâmico). Em todos os casos, o sucesso da reação de aminação foi validado por duas observações centrais:

1. Consumo de Sítios Reativos: A validação crítica comum a todas as amostras foi a alteração do perfil espectral na região de 1166 cm^{-1} (epóxidos) e a modulação da banda em $1735\text{-}1715\text{ cm}^{-1}$. O decréscimo desses sinais, validados no GO puro como sítios eletrofílicos, comprova que a ancoragem ocorreu preferencialmente via abertura nucleofílica de anéis, processo favorecido pela alta tensão anelar dessas estruturas basais.

2. Surgimento de Novas Assinaturas: De forma definitiva, todos os espectros dos materiais funcionalizados exibiram o surgimento de novas bandas de amina secundária, ausentes no material precursor. A presença da banda de Amina II (em $\approx 1550\text{-}1580\text{ cm}^{-1}$) é a prova inequívoca da formação da nova ligação covalente entre a superfície do óxido de grafeno e os aminoácidos.

Além desta prova comum, cada espectro revelou "impressões digitais" que confirmam a identidade de cada molécula ancorada:

- **Arginina:** Perfil nítido e intenso (1554 cm^{-1}), característico não só da ligação amina, mas também das vibrações C=N do seu grupo guanidino.
- **Fenilalanina:** Identificada pelas assinaturas do anel benzênico, especialmente o pico de deformação C-H fora do plano em 690 cm^{-1} .
- **Lisina e Ácido Glutâmico:** Estruturas alifáticas confirmadas pelo surgimento de picos de estiramento C-H ($\approx 2850\text{-}2950\text{ cm}^{-1}$).
- **Serina:** Validada pela emergência das bandas C-N, juntamente com o reforço da assinatura de C-O ($\approx 1004\text{ cm}^{-1}$) de seu grupo álcool lateral intacto.

3.1.7 Espectroscopia RAMAN

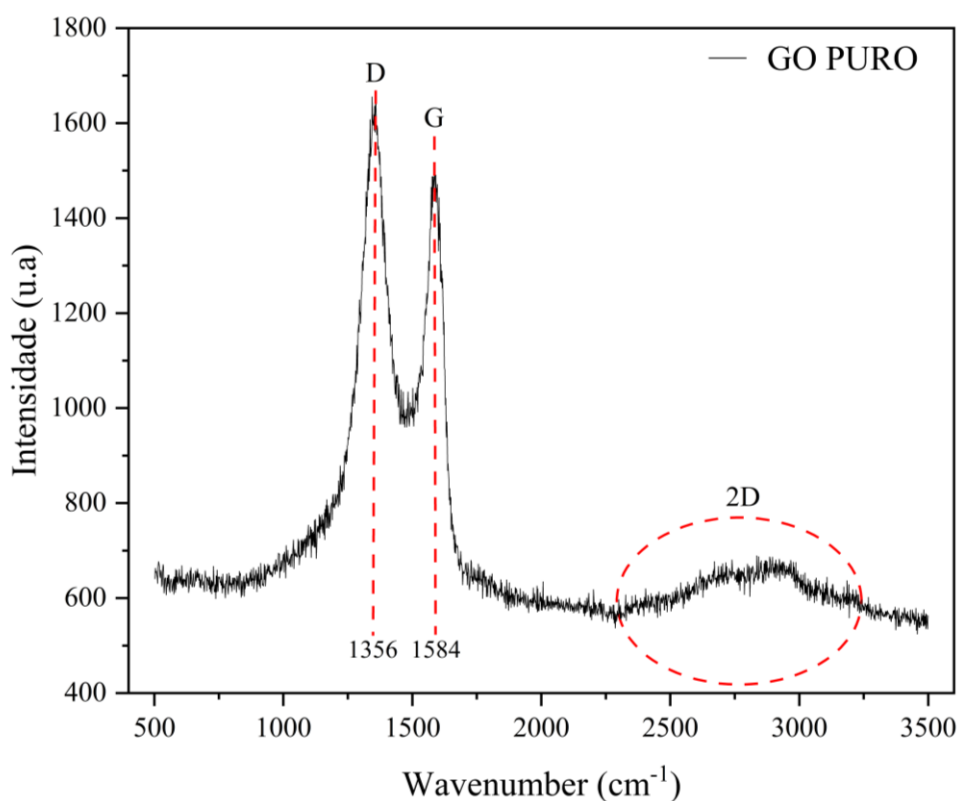
A avaliação da integridade estrutural e a quantificação relativa da desordem na rede carbônica foram determinadas a partir da análise das intensidades espectrais. Os espectros experimentais foram submetidos a um pré-processamento para correção e subtração da linha de base (baseline).

Para o cálculo, foi extraída a intensidade máxima absoluta (altura do pico) correspondente às bandas fundamentais D e G. O índice de desordem estrutural, expresso pela razão adimensional R, foi então calculado a partir da eq. 8.

A partir desse índice, estima-se a qualidade cristalina do material: o aumento no valor da razão R é inversamente proporcional ao tamanho médio dos domínios cristalinos (L_a), indicando maior fragmentação da rede ou maior densidade de grupos funcionais inseridos na estrutura (Relação de Tuinstra-Koenig).

3.1.7.1 GO Puro

Figura 66 – Espectro Raman do Óxido de Grafeno (GO) com a identificação das bandas características D e G e da região 2D.



O perfil espectral obtido para a amostra de Óxido de Grafeno (GO Puro), apresentado na Figura 61, exibe as bandas características de materiais de carbono na região de primeira

ordem. A análise das frequências vibracionais permitiu identificar a banda D centrada em 1356 cm^{-1} e a banda G em 1584 cm^{-1} .

A banda G está associada ao modo de estiramento E_{2g} no plano das ligações C=C de carbonos com hibridização sp^2 . Observa-se um ligeiro deslocamento desta banda para números de onda superiores em comparação ao grafite cristalino ($\sim 1580 \text{ cm}^{-1}$), fenômeno atribuído à alternância de ligações simples e duplas e à tensão estrutural induzida pelos grupos oxigenados na rede (Kudin *et al.*, 2008). Já a banda D origina-se do modo de respiração (*breathing mode*) de simetria A_{1g} dos anéis aromáticos, ativado pela quebra de simetria translacional causada por defeitos e bordas (Ferrari; Basko, 2013).

Para quantificar o grau de desordem estrutural, determinou-se a razão entre as intensidades máximas das bandas D e G (I_D/I_G), utilizando os valores de altura de pico após a subtração da linha de base.

$$R = \frac{1643 - 600}{1496 - 600}$$

$$R = \frac{1043}{896}$$

$$R = 1,16$$

A partir da intensidade absoluta das bandas corrigidas, obteve-se para o GO puro uma razão I_D/I_G de aproximadamente 1,16. De acordo com o modelo de Tuinstra-Koenig, o aumento dessa razão é inversamente proporcional ao tamanho médio dos domínios cristalinos (L_a). O valor elevado observado confirma a alta densidade de defeitos introduzidos pela oxidação severa e a fragmentação dos domínios sp^2 originais do grafite, validando a eficácia do método de síntese na modificação da estrutura cristalina (Kudin *et al.*, 2008).

O cálculo do tamanho médio dos domínios cristalinos (Eq. 9) revelou um valor de $L_a \approx 16,6 \text{ nm}$, indicando uma fragmentação significativa da rede sp^2 original do grafite. Corroborando esse dado, a distância média entre defeitos ao quadrado (Eq. 10) foi estimada em $L_D^2 \approx 12,4 \text{ nm}^2$, o que corresponde a uma distância linear média entre defeitos pontuais de aproximadamente 3,5 nm. Por fim, a aplicação da Eq. 11 resultou em uma densidade de defeitos (n_D) da ordem de $2,6 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$.

Esses resultados estão em conformidade com o reportado na literatura para o óxido de grafeno funcional, onde valores elevados de I_D/I_G e a consequente redução de L_a não indicam

má qualidade do material, mas sim o sucesso da introdução de grupos funcionais oxigenados e a criação de sítios ativos necessários para a ancoragem dos aminoácidos.

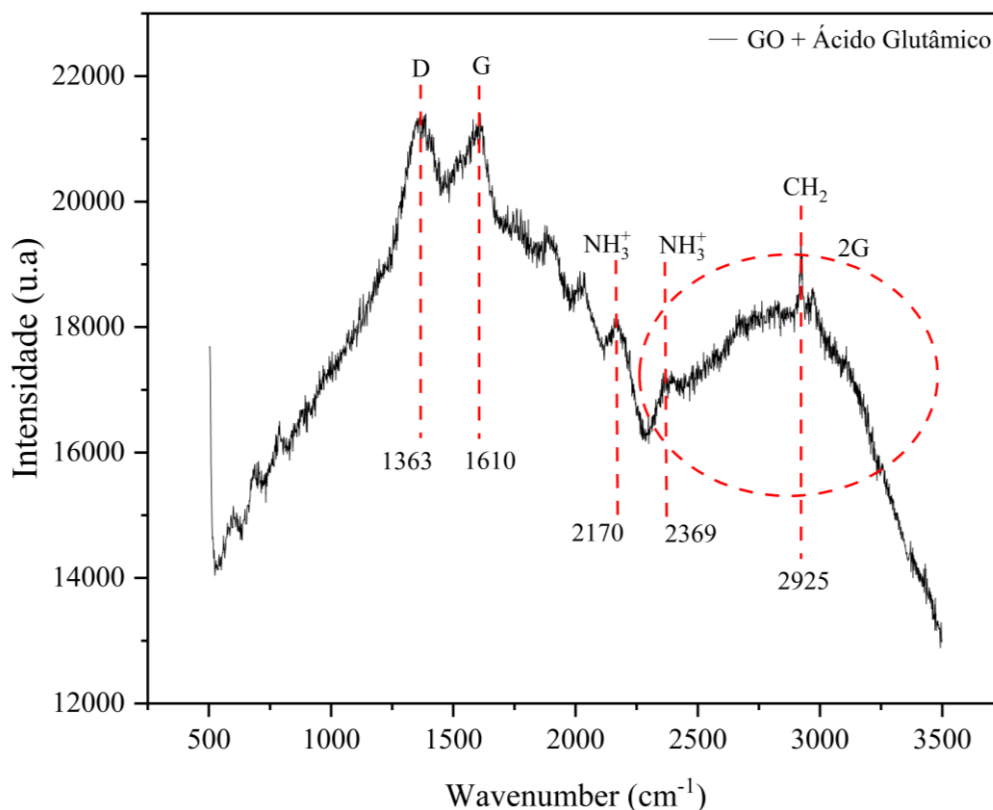
Adicionalmente, a região de segunda ordem (destacada na Figura 66 entre 2500 e 3200 cm^{-1}) apresenta uma banda 2D (ou G') difusa, de baixa intensidade e alargada. Diferentemente do grafite, que exibe uma banda 2D modulada devido ao empilhamento ordenado, o perfil observado confirma a natureza amorfa do material e a perda de periodicidade tridimensional entre as camadas (Stankovich *et al.*, 2007).

Agora que o perfil espectral do material de partida (GO Puro) foi devidamente definido, buscou-se investigar as alterações estruturais promovidas pela reação de funcionalização com os diferentes aminoácidos. Espera-se que a inserção covalente ou não-covalente dessas biomoléculas na superfície do óxido de grafeno modifique a densidade de defeitos locais e o ambiente eletrônico da rede, refletindo-se em variações na razão de intensidades I_D/I_G e em possíveis deslocamentos das bandas fundamentais.

A seguir, são apresentados e discutidos individualmente os espectros Raman obtidos para os compósitos de GO funcionalizado com Ácido Glutâmico, Arginina, Fenilalanina, Lisina e Serina, respectivamente, comparando-os ao material precursor.

3.1.7.2 GO funcionalizado com Ácido Glutâmico (GO-Glu)

Figura 67 – Espectro Raman do Óxido de Grafeno (GO) funcionalizado com Ácido Glutâmico com a identificação das bandas características D e G, sinais da presença do aminoácido e da região 2D.



O espectro Raman do composto GO-Ácido Glutâmico (Figura 67) exibe um perfil espectral distinto do precursor, caracterizado pela presença de novas bandas vibracionais e alterações significativas na linha de base e na intensidade relativa dos picos principais.

As bandas fundamentais de carbono foram identificadas em 1363 cm^{-1} (Banda D) e 1610 cm^{-1} (Banda G). Adicionalmente, observa-se o surgimento de picos na região de alta frequência que corroboram a inserção da biomolécula na matriz. O pico intenso em 2925 cm^{-1} é atribuído aos estiramentos simétricos e assimétricos das ligações C-H dos grupos metileno (CH_2) da cadeia lateral do ácido glutâmico, conforme catalogado por Movasaghi *et al.* (2007) em estudos de espectroscopia de aminoácidos. As bandas observadas na região entre 2170 cm^{-1} e 2369 cm^{-1} são associadas a modos vibracionais de combinação e estiramentos de grupos amina protonados ($-\text{NH}_3^+$) característicos de aminoácidos em sua forma zwitteriônica no estado sólido (Cavaignac *et al.*, 2018; Bostan *et al.*, 2013).

Para quantificar o grau de desordem estrutural, determinou-se a razão entre as intensidades máximas das bandas D e G (I_D/I_G), utilizando os valores de altura de pico após a subtração da linha de base.

$$R = \frac{1761,74}{1687,04}$$

$$R = 1,04$$

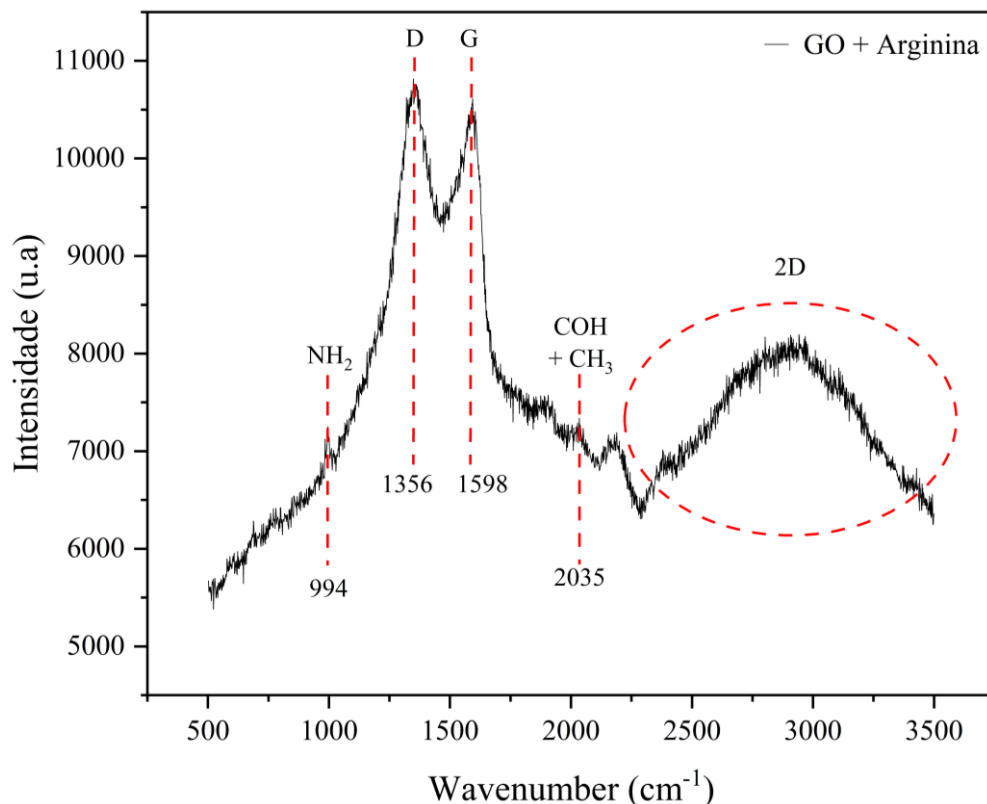
A análise quantitativa da desordem revelou uma razão I_D/I_G de 1,04. Observa-se uma diminuição deste parâmetro em comparação ao GO puro (1,16). Este comportamento sugere que o processo de funcionalização promoveu uma parcial restauração dos domínios sp^2 (recuperação estrutural), possivelmente associada à remoção térmica de grupos oxigenados lábeis ou ao efeito de "redução verde" promovido pelo aminoácido (Chen *et al.*, 2011).

O cálculo do tamanho médio dos domínios cristalinos (Eq. 9) revelou um valor de $L_a \approx 18,5$ nm, indicando restauração parcial ou reorganização da rede sp^2 . Corroborando esse dado, a distância média entre defeitos ao quadrado (Eq. 10) foi estimada em $L_D^2 \approx 13,9$ nm², o que corresponde a uma distância linear média entre defeitos pontuais de aproximadamente 3,7 nm. Por fim, a aplicação da Eq. 11 resultou em uma densidade de defeitos (n_D) da ordem de $2,3 \times 10^{11}$ cm⁻².

Esses resultados, que apresentam uma razão I_D/I_G (1,04) inferior à do precursor, sugerem um mecanismo de interação eficaz. A redução na densidade de defeitos é atribuída à nucleofilicidade do grupo amina, que promove a desoxigenação parcial da rede, aliada à presença dos dois grupos carboxílicos (-COOH) do ácido glutâmico. Conforme discutido por Mantovani *et al.* (2023), esses grupos favorecem a formação de uma extensa rede de ligações de hidrogênio com os grupos oxigenados remanescentes no GO, promovendo uma estabilização supramolecular que minimiza a desordem vibracional da rede, atuando como agentes de cicatrização (*healing*) dos defeitos superficiais.

3.1.7.3 GO funcionalizado com Arginina (GO-Arg)

Figura 68 – Espectro Raman do Óxido de Grafeno (GO) funcionalizado com Arginina com a identificação das bandas características D e G, sinais da presença do aminoácido e da região 2D.



O espectro Raman do compósito GO-Arg (Figura 68) exibe um perfil espectral distinto do precursor, caracterizado pela presença de novas bandas vibracionais e alterações significativas na linha de base e na intensidade relativa dos picos principais.

As bandas fundamentais de carbono foram identificadas em 1356 cm^{-1} (Banda D) e 1598 cm^{-1} (Banda G). Nota-se um deslocamento da banda G para frequências maiores (*blue-shift*) em relação ao GO puro ($\sim 1584\text{ cm}^{-1}$). Segundo Casiraghi *et al.* (2005), esse endurecimento dos fonôns E_{2g} é compatível com o efeito de dopagem tipo-n (doação de elétrons), induzido pela presença dos grupos amina (NH_2) e guanidina da arginina ricos em elétrons livres interagindo com a rede π do grafeno.

Para quantificar o grau de desordem estrutural, determinou-se a razão entre as intensidades máximas das bandas D e G (I_D/I_G), utilizando os valores de altura de pico após a subtração da linha de base.

$$R = \frac{2921}{2951}$$

$$R = 0,98$$

A análise quantitativa da desordem revelou uma razão I_D/I_G de 0,98. Observa-se uma diminuição deste parâmetro em comparação ao GO puro (1,16). Este comportamento sugere que o processo de funcionalização promoveu uma parcial restauração dos domínios sp^2 (recuperação estrutural), possivelmente associada à remoção térmica de grupos oxigenados lábeis durante a síntese ou ao recobrimento de defeitos superficiais pelas moléculas de arginina via interações não-covalentes (π - π ou eletrostáticas), que tendem a preservar a integridade da rede basal (Georgakilas *et al.*, 2012).

O cálculo do tamanho médio dos domínios cristalinos (Eq. 9) revelou um valor de $L_a \approx 19,6$ nm, indicando uma restauração parcial ou reorganização da rede sp^2 original do grafite. Corroborando esse dado, a distância média entre defeitos ao quadrado (Eq. 10) foi estimada em $L_D^2 \approx 14,7$ nm², o que corresponde a uma distância linear média entre defeitos pontuais de aproximadamente 3,8 nm. Por fim, a aplicação da Eq. 11 resultou em uma densidade de defeitos (n_D) da ordem de $2,2 \times 10^{11}$ cm⁻².

Segundo estudos de Chen *et al.* (2011), aminoácidos que possuem grupos amina nucleofílicos, como a arginina, podem atuar como agentes de 'redução verde' (*green reduction*). Nesse mecanismo, os grupos amina reagem com os grupos epóxi e hidroxila da superfície do óxido de grafeno, promovendo a desoxigenação parcial e permitindo a re-hibridização dos átomos de carbono de sp^3 para sp^2 . Isso resulta na recuperação da conjugação π eletrônica e na coalescência dos domínios aromáticos, justificando os valores de n_D inferiores aos do material precursor.

Esses resultados diferem do comportamento típico de oxidação severa, sugerindo que a funcionalização com L-Arginina promoveu um efeito reparador na estrutura. A redução na densidade de defeitos e o aumento do tamanho dos domínios cristalinos (L_a) são atribuídos à capacidade dos grupos amina presentes no aminoácido de atuar como agentes redutores brandos ou estabilizadores, recuperando parcialmente a conjugação eletrônica da superfície do óxido de grafeno.

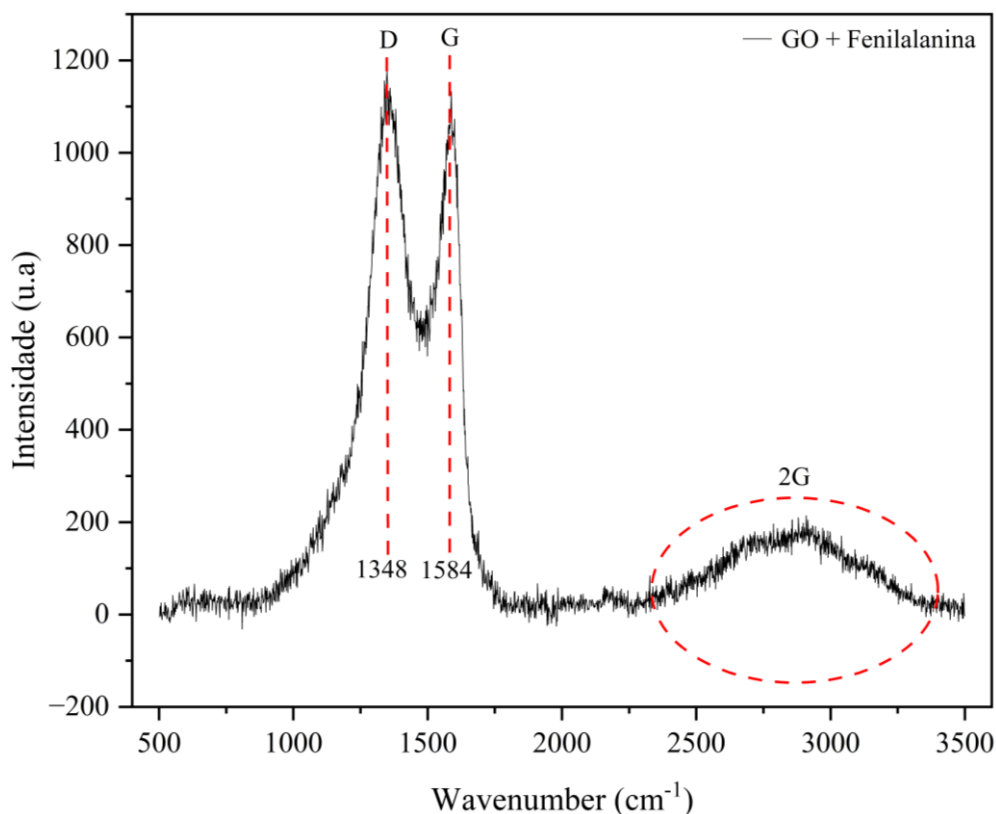
Evidências espectroscópicas diretas da presença da arginina são observadas nas bandas satélites. Destaca-se o pico em 994 cm⁻¹, atribuído aos modos de *rocking* (balanço) do grupo amina (NH₂) e estiramentos C-N, conforme descrito no estudo vibracional da L-arginina realizado por Kumar e Rai (2010).

Adicionalmente, a região de alta frequência (2500 – 3200 cm⁻¹), destacada na Figura 49, apresenta-se como uma banda larga e intensa, diferindo do perfil plano do GO puro. Segundo Socrates (2001) e Kumar e Rai (2010), este envelope espectral resulta da convolução

dos modos de estiramento simétricos e assimétricos C-H (sp^3) da cadeia lateral alifática com os estiramentos N-H dos grupos funcionais da arginina, confirmando a incorporação efetiva do aminoácido na estrutura do óxido de grafeno.

3.1.7.4 GO funcionalizado com Fenilalanina (GO-Fenil)

Figura 69 – Espectro Raman do Óxido de Grafeno (GO) funcionalizado com Fenilalanina com a identificação das bandas características D e G, sinais da presença do aminoácido e da região 2D.



O espectro Raman do compósito GO-Fenilalanina (Figura 649) exibe um perfil espectral distinto do precursor, caracterizado pela presença de novas bandas vibracionais e alterações significativas na linha de base e na intensidade relativa dos picos principais.

As bandas fundamentais de carbono foram identificadas em 1348 cm^{-1} (Banda D) e 1584 cm^{-1} (Banda G). Para quantificar o grau de desordem estrutural, determinou-se a razão entre as intensidades máximas das bandas D e G (I_D/I_G), utilizando os valores de altura de pico após a subtração da linha de base.

$$R = \frac{1179}{1132}$$

$$R = 1,04$$

A análise quantitativa da desordem revelou uma razão I_D/I_G de 1,04. Observa-se uma diminuição deste parâmetro em comparação ao GO puro (1,16). Este comportamento sugere que o processo de funcionalização promoveu uma parcial restauração dos domínios sp^2 (recuperação estrutural), possivelmente associada à remoção térmica de grupos oxigenados lábeis durante a síntese ou ao recobrimento de defeitos superficiais pelas moléculas de arginina via interações não-covalentes (π - π ou eletrostáticas), que tendem a preservar a integridade da rede basal (Georgakilas *et al.*, 2012).

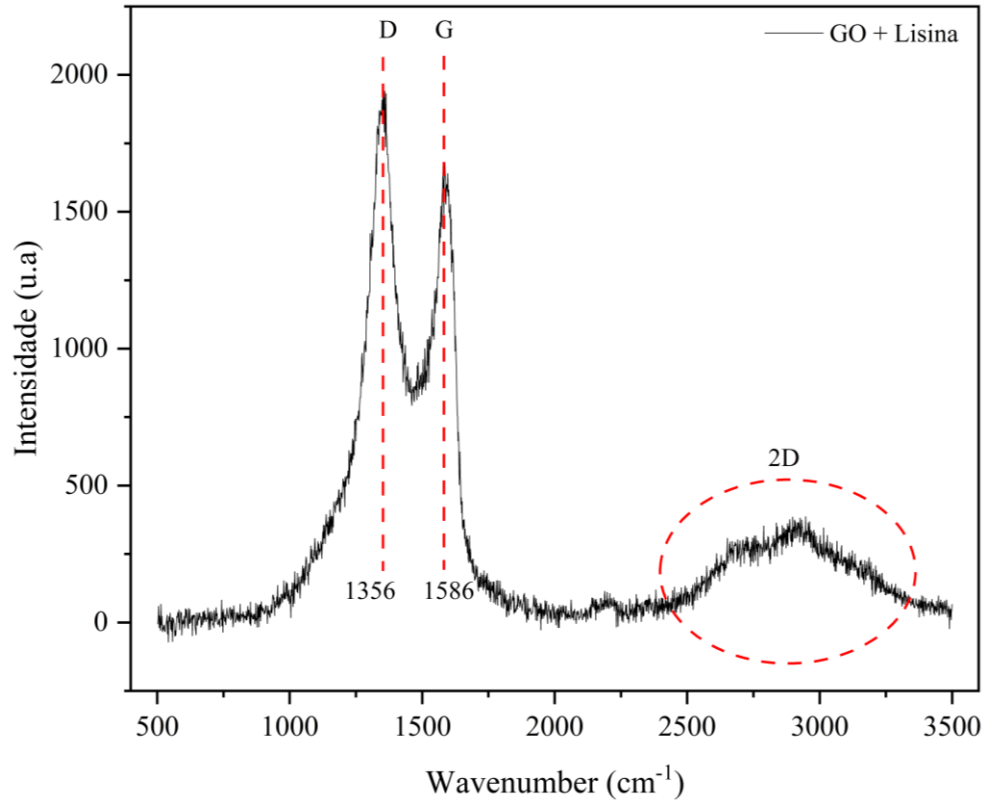
O cálculo do tamanho médio dos domínios cristalinos (Eq. 9) revelou um valor de $L_a \approx 18,5$ nm, indicando restauração parcial ou reorganização da rede sp^2 . Corroborando esse dado, a distância média entre defeitos ao quadrado (Eq. 10) foi estimada em $L_D^2 \approx 13,9$ nm², o que corresponde a uma distância linear média entre defeitos pontuais de aproximadamente 3,7 nm. Por fim, a aplicação da Eq. 11 resultou em uma densidade de defeitos (n_D) da ordem de $2,3 \times 10^{11}$ cm⁻².

Esses resultados, que apresentam uma redução na razão I_D/I_G (1,04) em relação ao precursor, sugerem um mecanismo de interação distinto. A redução expressiva na densidade de defeitos é atribuída à presença do anel aromático na cadeia lateral da fenilalanina, que favorece o estabelecimento de interações não covalentes do tipo π - π (*pi-stacking*) com a superfície basal do óxido de grafeno.

Conforme demonstrado por Zhang *et al.* (2017), essa interação não-covalente favorece a adsorção planar da biomolécula, preenchendo vacâncias eletrônicas e promovendo um efeito de 'cura' (*healing*) ou restauração supramolecular da rede sp^2 , o que resulta na diminuição da desordem vibracional observada no espectro Raman.

3.1.7.5 GO funcionalizado com Lisina (GO-Lis)

Figura 70 – Espectro Raman do Óxido de Grafeno (GO) funcionalizado com Lisina com a identificação das bandas características D e G, sinais da presença do aminoácido e da região 2D.



O espectro Raman do composto GO-Lisina (Figura 70) exibe um perfil espectral distinto do precursor, caracterizado pela presença de novas bandas vibracionais e alterações significativas na linha de base e na intensidade relativa dos picos principais.

As bandas fundamentais de carbono foram identificadas em 1356 cm^{-1} (Banda D) e 1586 cm^{-1} (Banda G).

$$R = \frac{1935}{1647}$$

$$R = 1,18$$

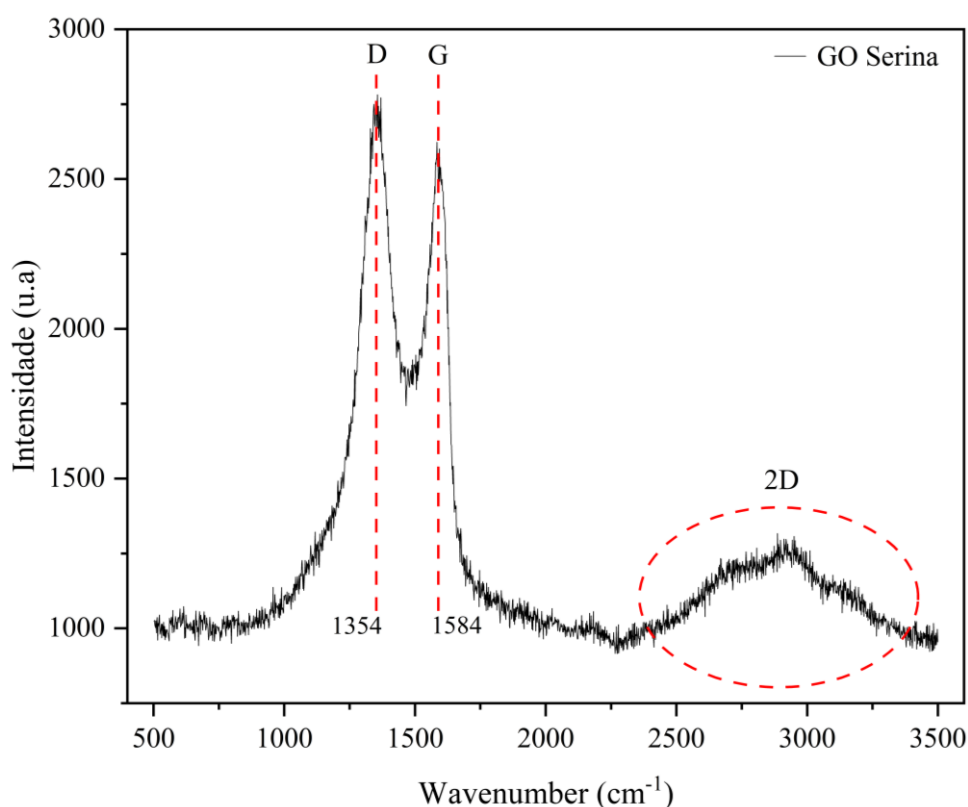
O cálculo do tamanho médio dos domínios cristalinos (Eq. 9) revelou um valor de $L_a \approx 16,3\text{ nm}$, indicando uma manutenção ou leve redução da ordem estrutural em comparação ao material de partida ($L_a \approx 16,6\text{ nm}$). Corroborando esse dado, a distância média entre defeitos ao quadrado (Eq. 10) foi estimada em $L_D^2 \approx 12,2\text{ nm}^2$, o que corresponde a uma distância linear média entre defeitos pontuais de aproximadamente $3,5\text{ nm}$. Por fim, a aplicação da Eq. 11 resultou em uma densidade de defeitos (n_D) da ordem de $2,7 \times 10^{11}\text{ cm}^{-2}$.

O valor da razão I_D/I_G de 1,18, superior ao do GO puro (1,16), sugere que a funcionalização com L-Lisina ocorreu sem promover a restauração da rede grafítica observada

com aminoácidos aromáticos. A lisina, por ser uma molécula de cadeia alifática e não possuir anéis aromáticos, não realiza interações de empilhamento π - π que poderiam 'curar' a estrutura. Em vez disso, a interação tende a ocorrer via formação de ligações covalentes (como amina) ou interações eletrostáticas fortes entre os grupos amina e os grupos oxigenados do GO, o que preserva ou incrementa a densidade de defeitos sp^3 na superfície, um comportamento típico de funcionalizações covalentes conforme descrito por Georgakilas *et al.* (2012) e Layek *et al.* (2013).

3.1.7.6 GO funcionalizado com Serina (GO-Ser)

Figura 71 – Espectro Raman do Óxido de Grafeno (GO) funcionalizado com Serina com a identificação das bandas características D e G, sinais da presença do aminoácido e da região 2D.



O espectro Raman do composto GO-Serina (Figura 71) exibe um perfil espectral distinto do precursor, caracterizado pela presença de novas bandas vibracionais e alterações significativas na linha de base e na intensidade relativa dos picos principais.

As bandas fundamentais de carbono foram identificadas em 1348 cm^{-1} (Banda D) e 1584 cm^{-1} (Banda G).

$$R = \frac{2780}{2619}$$

$$R = 1,06$$

A análise quantitativa revelou uma razão I_D/I_G de 1,06. Observa-se uma diminuição deste parâmetro em comparação ao GO puro (1,16). O valor obtido sugere que a L-Serina atuou na mitigação da desordem estrutural, promovendo uma parcial recuperação da rede grafítica.

O cálculo do tamanho médio dos domínios cristalinos (Eq. 9) revelou um valor de $L_a \approx 18,1$ nm, indicando uma recuperação parcial da integridade estrutural da rede carbônica em comparação ao material de partida ($L_a \approx 16,6$ nm). Corroborando esse dado, a distância média entre defeitos ao quadrado (Eq. 10) foi estimada em $L_D^2 \approx 13,6$ nm², o que corresponde a uma distância linear média entre defeitos pontuais de aproximadamente 3,7 nm. Por fim, a aplicação da Eq. 11 resultou em uma densidade de defeitos (n_D) da ordem de $2,4 \times 10^{11}$ cm⁻².

O valor da razão I_D/I_G de 1,06, sugere que a L-Serina atuou na mitigação da desordem estrutural. Esse efeito é atribuído ao mecanismo de 'redução verde' (*green reduction*), onde o grupo amina nucleofílico promove a desoxigenação parcial da superfície do óxido de grafeno, conforme descrito por Chen *et al.* (2011). Adicionalmente, a presença do grupo hidroxila (-OH) na cadeia lateral da serina facilita a formação de uma rede densa de ligações de hidrogênio com os grupos funcionais remanescentes no GO, o que pode estabilizar os planos basais e favorecer a reorganização dos domínios sp^2 , reduzindo a densidade de defeitos vibracionais detectados.

Tabela 29 – Parâmetros estruturais e de desordem obtidos via Espectroscopia Raman para o GO puro e os compósitos funcionalizados.

Amostra	I_D/I_G	L_a	L_D^2	n_D	Tendência Observada
GO Puro	1,16	16,6	12,4	2,6	Linha de Base (Oxidação)
GO + Ác. Glut	1,04	18,5	13,9	2,3	Diminuição da Desordem (Alta Restauração)
GO + Arg	0,98	19,6	14,7	2,2	Diminuição da Desordem (Máxima Restauração)
GO + Fenil	1,04	18,5	13,9	2,3	Diminuição da Desordem (Alta Restauração)
GO + Lis	1,18	16,3	12,2	2,7	$\approx$ Manutenção/Leve Aumento da Desordem
GO + Ser	1,06	18,1	13,6	2,4	Diminuição da Desordem (Restauração Moderada)

Fonte:

3.1.8 Microscopia Eletrônica (SEM, TEM) e análise morfológica

3.1.8.1 GO Puro

A morfologia e a microestrutura das amostras de Óxido de Grafeno (GO) foram investigadas por Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET). A Figura 72 (a) apresenta a micrografia típica da amostra de GO puro, onde se observa uma estrutura lamelar bidimensional com alta transparência ao feixe de elétrons. Esta transparência é indicativa de um alto grau de esfoliação, sugerindo que as folhas são compostas por poucas camadas atômicas ou monocamadas (Stankovich *et al.*, 2007).

A análise detalhada da superfície revela uma morfologia predominantemente rugosa e texturizada, com a presença frequente de dobras (*folds*) nas extremidades das folhas. Essas características não são aleatórias, mas fornecem evidências diretas da estrutura química e física do nanomaterial.

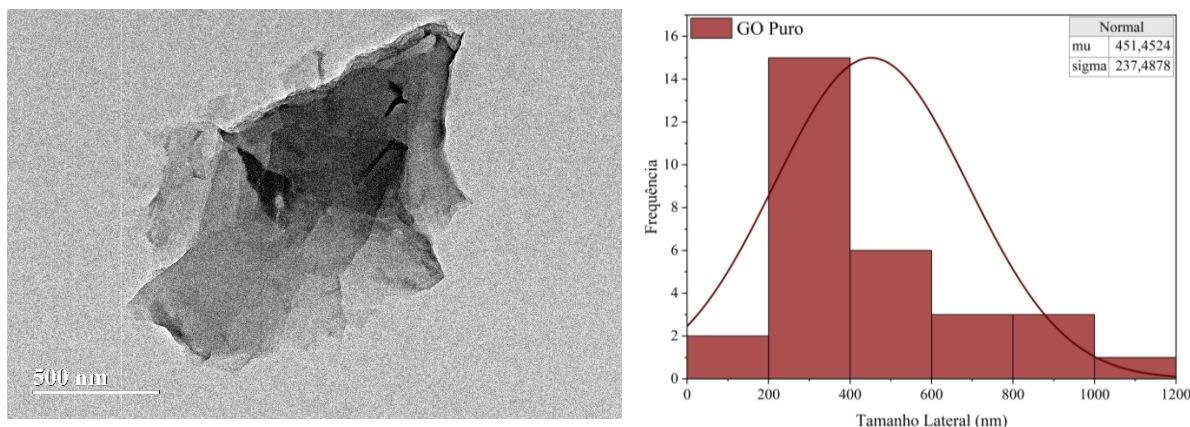
A textura rugosa corrobora a distorção da rede carbônica planar devido à hibridização sp^3 gerada pela inserção de grupos funcionais oxigenados (epóxi e hidroxila) durante a síntese, conforme descrito por Stankovich *et al.* (2007). Já as dobras observadas nas bordas atestam a alta flexibilidade mecânica e a natureza ultrafina (nanométrica) das estruturas esfoliadas, diferenciando-as de partículas rígidas de grafite não esfoliado. Segundo Meyer *et al.* (2007), essas ondulações também atuam na estabilização termodinâmica do cristal bidimensional.

A distribuição de tamanho lateral das folhas foi determinada pela análise estatística de 30 partículas distintas, conforme apresentado no histograma da Figura 72 (b). Os dados seguem um perfil de distribuição gaussiana, com um tamanho lateral médio de aproximadamente 400 nm. Esta faixa de tamanho sub-micrométrica confirma a eficiência do processo de sonicação na fragmentação controlada das folhas de óxido de grafite, resultando em dimensões adequadas para promover estabilidade coloidal e interação interfacial em compósitos (Lotya *et al.*, 2009).

Figura 72 – (a) Micrografia obtida por microscopia eletrônica de transmissão (MET) da amostra de Óxido de Grafeno Puro (GO Puro), indicando a morfologia lamelar característica. (b) Histograma de distribuição de tamanho lateral das folhas de GO, com curva de ajuste gaussiano (N = 30 medições).

a)

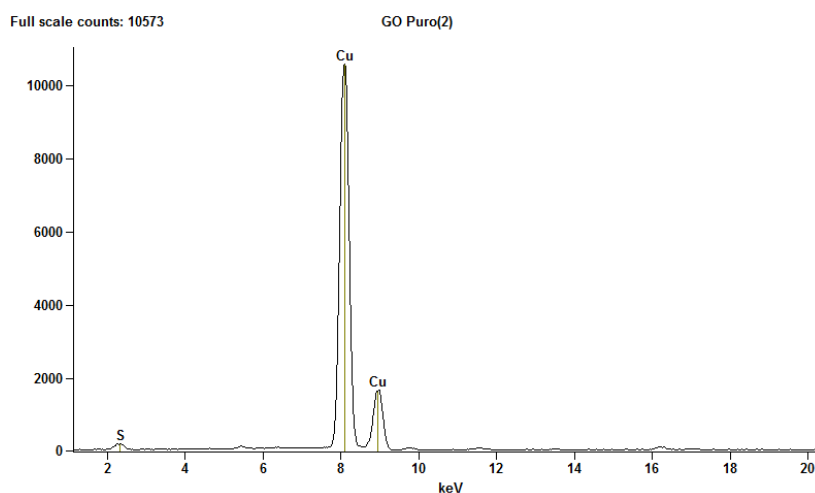
b)



A análise de espectroscopia de energia dispersiva (EDS) da amostra de Óxido de Grafeno (GO) puro é apresentada na Figura 73. O espectro é caracterizado pela predominância dos sinais intensos de Cobre (Cu) em $\sim 8,0$ e $\sim 8,9$ keV, que são artefatos provenientes da grade de suporte utilizada na análise microscópica e não constituintes do nanomaterial.

O aspecto mais relevante deste espectro de referência, no entanto, é a identificação de um pico de Enxofre (S) em aproximadamente 2,3 keV. A presença desta espécie é atribuída a resíduos do processo de síntese (método de Hummers), indicando a existência de grupos organossulfatos ou impurezas sulfuradas que resistiram às etapas iniciais de lavagem (Eigler *et al.*, 2013). Este sinal de enxofre servirá como marcador comparativo para avaliar a eficácia das etapas posteriores de funcionalização.

Figura 73 – Espectro de EDS da amostra de GO Puro. O pico de S é atribuído a resíduos da síntese, enquanto os sinais intensos de Cu provêm da grade de suporte da amostra.



Após a funcionalização com aminoácidos, as micrografias de MET revelaram alterações texturais na superfície das folhas. Comparado ao GO puro, a amostra funcionalizada

apresenta regiões de maior opacidade e uma superfície mais texturizada. Esse aumento no contraste de massa sugere a adsorção eficaz das moléculas orgânicas sobre o plano basal. Segundo Georgakilas *et al.* (2012), a funcionalização, seja por interações eletrostáticas ou covalentes, tende a perturbar a planaridade da folha e promover uma morfologia mais rugosa ou a formação de aglomerados 'fofos', devido às interações entre os grupos amina dos aminoácidos e os grupos oxigenados do grafeno (Gharagulyan *et al.*, 2023).

3.1.8.2 GO com Ácido Glutâmico

A morfologia e a microestrutura das amostras de Óxido de Grafeno funcionalizado com Ácido Glutâmico (GO-Glu) foram investigadas por Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET). A Figura 74 (a) apresenta a micrografia típica do compósito, onde, embora a estrutura lamelar bidimensional característica do GO seja preservada, observa-se uma notável alteração na transparência das folhas. Diferentemente do GO puro, as folhas funcionalizadas exibem regiões de alta opacidade e intenso contraste de massa, sugerindo o recobrimento da superfície e o aumento da espessura local devido à presença das moléculas orgânicas adsorvidas.

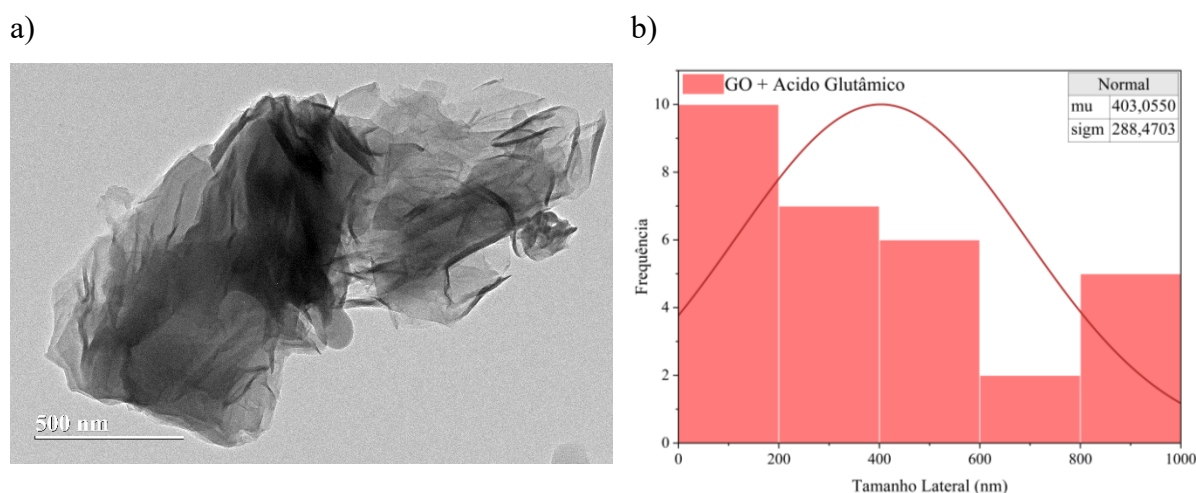
A análise detalhada da superfície revela uma morfologia intensamente texturizada e rugosa, com um aspecto mais "denso" e emaranhado comparado à superfície lisa do material de partida. A presença de aglomerados escuros distribuídos sobre o plano basal é frequente. Essas características não são artefatos, mas sim indicativos da interação eficaz entre a matriz de carbono e o aminoácido.

A textura rugosa e a opacidade observadas corroboram a perturbação da rede planar do grafeno causada pela ancoragem das moléculas de Ácido Glutâmico. Segundo Gharagulyan *et al.* (2023), a funcionalização tende a modificar a morfologia das folhas através de interações eletrostáticas e ligações de hidrogênio. Especificamente para o ácido glutâmico, Wang *et al.* (2024) descrevem que os grupos funcionais do aminoácido atuam como "espaçadores" moleculares (*spacers*) entre as camadas de grafeno. Esse fenômeno, conhecido como efeito *anti-stacking*, previne o re-empilhamento ordenado das folhas e promove essa morfologia mais irregular e "fofa" observada na microscopia, fundamental para aumentar a área superficial ativa do material.

A distribuição de tamanho lateral das folhas funcionalizadas foi determinada pela análise estatística de 30 partículas distintas, conforme apresentado no histograma da Figura 74 (b). Os dados seguem um perfil de distribuição gaussiana, com um tamanho lateral médio de

aproximadamente 403 ± 288 nm. Comparado ao GO puro (~ 451 nm), nota-se que a dimensão lateral média foi estatisticamente preservada, havendo apenas uma leve redução que pode ser atribuída à maior tendência de dobramento (*folding*) das folhas devido à interação com as cadeias laterais do ácido glutâmico, compactando ligeiramente a estrutura aparente.

Figura 74 – (a) Micrografia obtida por microscopia eletrônica de transmissão (MET) da amostra de Óxido de Grafeno funcionalizado com Ácido Glutâmico (GO + Ácido Glutâmico), indicando a morfologia lamelar característica. (b) Histograma de distribuição de tamanho lateral das folhas de GO, com curva de ajuste gaussiano (N = 30 medições).

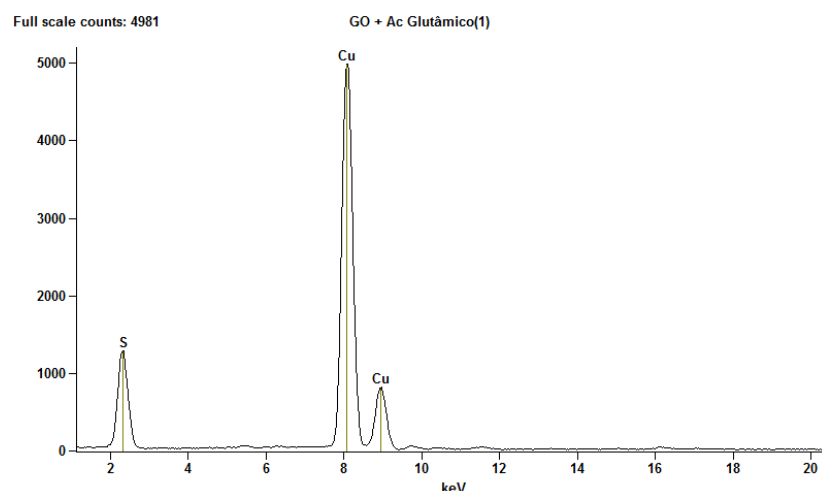


A caracterização por espectroscopia de energia dispersiva (EDS) da amostra funcionalizada com Ácido Glutâmico é apresentada na Figura 75. O espectro é caracterizado majoritariamente pela presença de sinais intensos de Cobre (Cu), que são artefatos provenientes da grade de suporte utilizada na análise e não constituintes da amostra.

O dado analítico de maior destaque, no entanto, é a persistência do pico de Enxofre (S) em aproximadamente 2,3 keV. A presença deste sinal indica que os resíduos de organossulfatos ou impurezas da síntese de Hummers, característicos do material de partida, não foram removidos durante o processo de funcionalização.

Comparativamente ao GO puro, a manutenção do perfil espectral e a preservação do pico de enxofre evidenciam que a interação com o ácido glutâmico, governada pela repulsão eletrostática, não foi suficientemente robusta para promover o deslocamento eficaz dessas espécies adsorvidas ou alterar drasticamente a composição superficial do precursor.

Figura 75 – Espectro EDS da amostra GO-Ac. Glut. Nota-se a permanência do pico de Enxofre (S), indicando que a interação repulsiva não removeu completamente os resíduos da síntese, em contraste com os demais aminoácidos estudados.



3.1.8.3 GO com Arginina

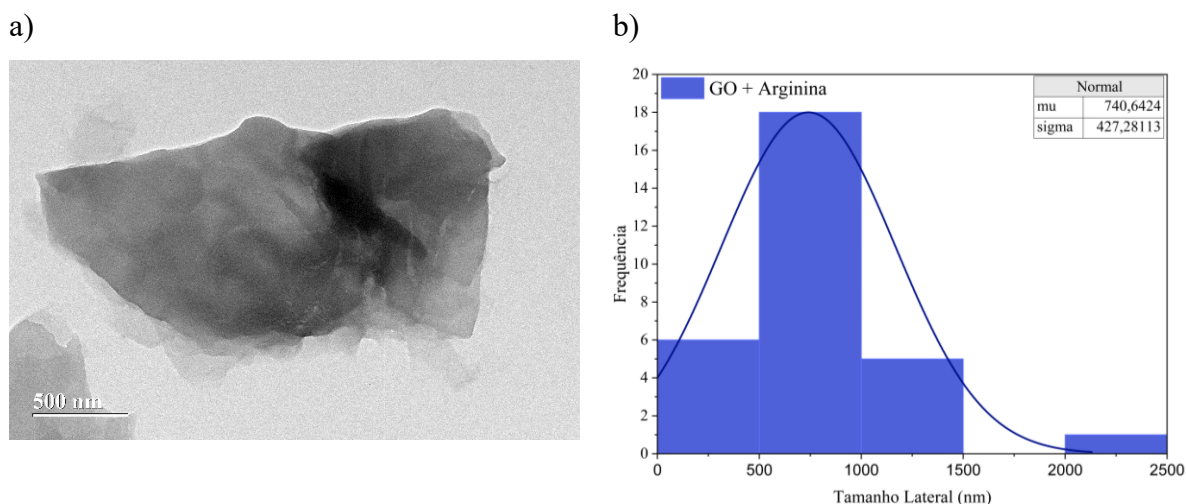
A morfologia e a microestrutura das amostras de Óxido de Grafeno funcionalizado com Arginina (GO-Arg) foram investigadas por Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET). A Figura 76 (a) apresenta a micrografia típica do compósito, onde se observa uma mudança drástica na organização das folhas em comparação ao GO puro. A estrutura apresenta-se com elevada opacidade e densidade, indicando a sobreposição de múltiplas camadas. Diferentemente da esfoliação observada no GO-Glu, a amostra com Arginina exibe folhas grandes e aparentemente interconectadas, com bordas menos definidas e uma tendência à formação de estruturas em rede.

A análise detalhada da superfície revela uma morfologia menos rugosa que a do GO-Glu, porém mais "pesada" e espessa. A presença de dobras é menos frequente nas bordas, dando lugar a uma estrutura mais rígida e empilhada. Essas características não são aleatórias, mas fornecem evidências diretas da forte interação eletrostática entre os componentes.

A textura densa e o aumento da dimensão lateral corroboram o mecanismo de atração eletrostática proposto na literatura. Segundo Tavafoghi *et al.* (2016), a Arginina, por possuir carga positiva (grupo guanidínio) em pH fisiológico/neutro, interage fortemente com os grupos carboxila e hidroxila (negativos) do GO. Essa atração promove o efeito de "cross-linking" (ligação cruzada) não-covalente, onde as moléculas de aminoácido atuam como pontes entre folhas adjacentes de grafeno, induzindo a formação de agregados maiores e mais estáveis, ao contrário do efeito de repulsão/espacamento observado com aminoácidos ácidos (Haghshenas *et al.*, 2021).

A distribuição de tamanho lateral das folhas funcionalizadas foi determinada pela análise estatística de 30 partículas distintas, conforme apresentado no histograma da Figura 76 (b). Os dados seguem um perfil de distribuição gaussiana, com um tamanho lateral médio de aproximadamente 740 ± 427 nm. Este valor representa um aumento significativo (~64%) em relação ao GO puro (~451 nm). Esse crescimento expressivo confirma a hipótese de aglomeração controlada ou interconexão das folhas mediada pela Arginina, resultando em "macro-folhas" ou clusters supramoleculares, conforme sugerido pelos estudos de Vila et al. (2016) sobre a precipitação induzida por aminoácidos básicos.

Figura 76 – (a) Micrografia obtida por microscopia eletrônica de transmissão (MET) da amostra de Óxido de Grafeno Puro funcionalizado com Arginina (GO + Arginina), indicando a morfologia lamelar característica. (b) Histograma de distribuição de tamanho lateral das folhas de GO + Arginina, com curva de ajuste gaussiano (N = 30 medições)



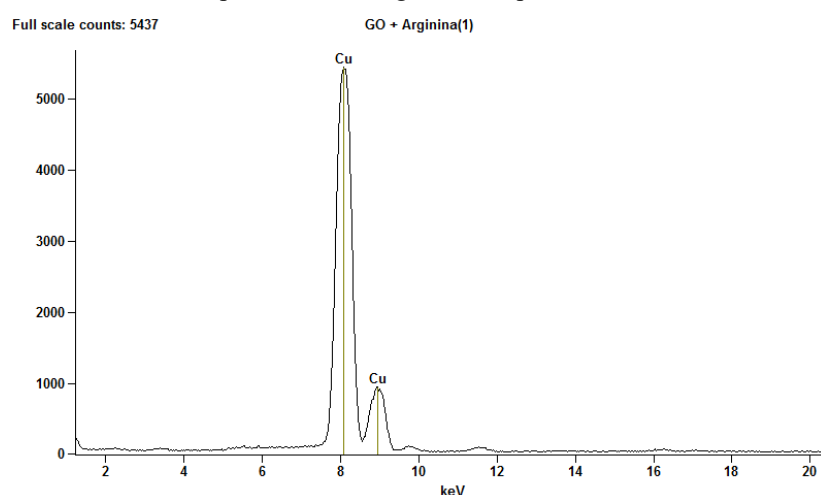
A caracterização composicional do compósito funcionalizado com Arginina foi realizada por espectroscopia de energia dispersiva (EDS), conforme o espectro apresentado na Figura 77. O perfil obtido é dominado pelos sinais intensos de Cobre (Cu), que, assim como na amostra de referência, são artefatos provenientes da grade de suporte e não constituintes do material carbonáceo.

O aspecto mais relevante desta análise reside na alteração do perfil de impurezas em comparação ao GO puro. Diferentemente do material de partida, que exibia um pico característico de Enxofre (S) em ~2,3 keV, o espectro do GO-Arg revela a supressão deste sinal. O desaparecimento do pico de enxofre sugere que a interação com a Arginina foi eficaz em

promover uma "limpeza" da superfície, deslocando as espécies sulfuradas adsorvidas ou permitindo sua remoção durante as etapas de lavagem subsequentes à funcionalização.

Essa observação contrasta diretamente com o composto de Ácido Glutâmico (onde o enxofre permaneceu), indicando que a natureza química da Arginina favoreceu uma modificação superficial mais robusta. A eliminação do enxofre residual atua como um marcador indireto da eficiência do processo de funcionalização e lavagem neste sistema.

Figura 77 – Espectro EDS da amostra de GO com Arginina. Observa-se o desaparecimento do pico de Enxofre (presente no GO Puro), indicando a remoção de impurezas da síntese. Os picos intensos de Cu são artefatos provenientes da grade de suporte.



3.1.8.4 GO com Fenilalanina

A morfologia e a microestrutura das amostras de Óxido de Grafeno funcionalizado com Fenilalanina (GO-Phe) foram investigadas por Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET). A Figura 78 (a) apresenta a micrografia típica do composto, revelando folhas de grandes dimensões laterais com uma aparência peculiar: elas exibem dobras largas e suaves, assemelhando-se a tecidos drapeados. Diferentemente da fragmentação observada no GO-Glu, as folhas de GO-Phe parecem preservar sua integridade, apresentando regiões de sobreposição que sugerem um empilhamento ordenado das camadas.

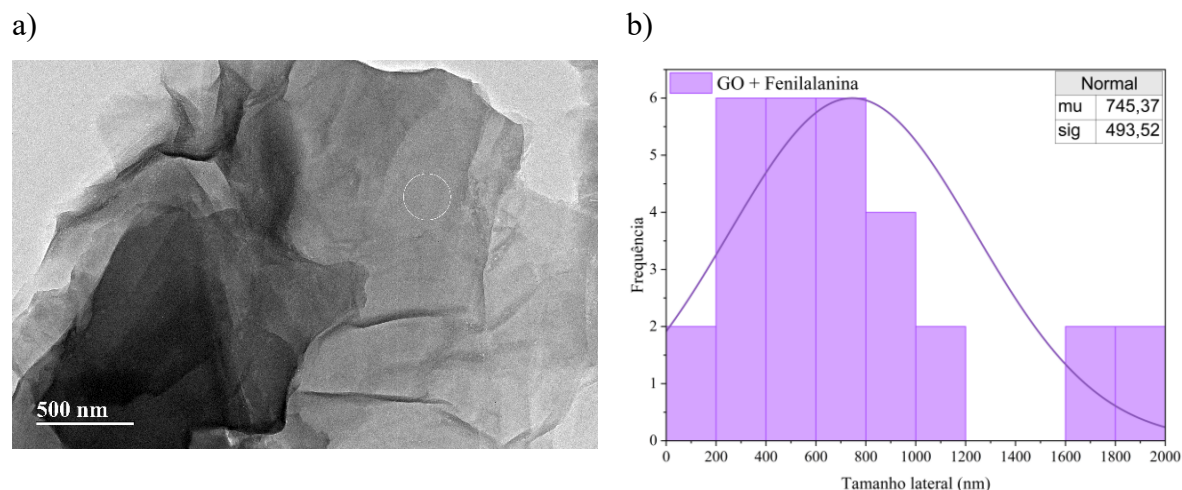
A análise detalhada da superfície mostra uma textura menos "áspera" que a do GO-Glu, mas com um aspecto visual de maior densidade e coesão. As dobras observadas não estão apenas nas bordas, mas atravessam o corpo da folha, indicando que o material é flexível, mas tende a se auto-associar em estruturas maiores.

A formação dessas grandes estruturas supramoleculares é explicada pela natureza química do aminoácido. A Fenilalanina possui um anel aromático (fenil) em sua cadeia lateral,

que é hidrofóbico e estruturalmente similar aos anéis hexagonais de carbono do grafeno. Segundo Gharagulyan et al. (2023), a interação dominante neste caso não é apenas eletrostática, mas sim o empilhamento π - π (π - π *stacking*). Os anéis aromáticos da Fenilalanina tendem a se alinhar paralelamente à superfície basal do grafeno, agindo como uma "cola" molecular que favorece a agregação face-a-face das folhas e a formação de clusters maiores, além de aumentar a hidrofobicidade local que aproxima as folhas em meio aquoso.

A distribuição de tamanho lateral das folhas funcionalizadas foi determinada pela análise estatística de 30 partículas distintas, conforme apresentado no histograma da Figura 78 (b). Os dados seguem um perfil de distribuição gaussiana, com um tamanho lateral médio de aproximadamente 745 ± 493 nm. Este valor representa um aumento expressivo em relação ao GO puro (~ 451 nm) e é estatisticamente similar ao observado para a Arginina (~ 740 nm). No entanto, enquanto a Arginina cresce por atração eletrostática (+/-), a Fenilalanina cresce devido às fortes interações de Van der Waals e π - π entre os domínios aromáticos, que resistem à esfoliação completa.

Figura 78 – (a) Micrografia obtida por microscopia eletrônica de transmissão (MET) da amostra de Óxido de Grafeno Puro funcionalizado com Fenilalanina (GO + Fenilalanina), indicando a morfologia lamelar característica. (b) Histograma de distribuição de tamanho lateral das folhas de GO + Fenilalanina, com curva de ajuste gaussiano (N = 30 medições)

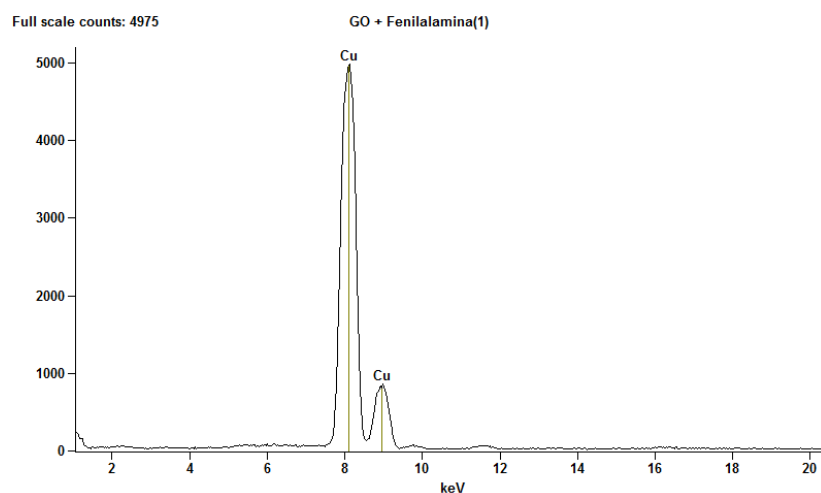


A caracterização composicional do compósito funcionalizado com Fenilalanina foi realizada por espectroscopia de energia dispersiva (EDS), conforme o espectro apresentado na Figura 79. O perfil geral é marcado pela predominância dos sinais de Cobre (Cu), que, tal como na amostra de referência, são artefatos oriundos da grade de suporte e não correspondem à composição do nanomaterial.

O dado analítico determinante nesta análise é a ausência do pico de Enxofre (S) na região de $\sim 2,3$ keV. Ao comparar com o espectro do GO puro, onde este sinal era evidente e indicava a presença de impurezas da síntese, a supressão do pico na amostra funcionalizada evidencia a remoção dessas espécies residuais.

Este resultado indica que o protocolo de funcionalização, aliado às etapas de lavagem e purificação, foi eficaz na eliminação dos contaminantes sulfurados provenientes do precursor. Assim, o desaparecimento do sinal de enxofre atua como o principal marcador de alteração composicional em relação ao material de partida, atestando a maior pureza do compósito obtido após o processamento.

Figura 79 – Espectro EDS da amostra de GO com Fenilalanina. Destaca-se o desaparecimento do pico de Enxofre (presente no GO Puro), a remoção de impurezas. Os picos de Cu referem-se à grade de suporte.



3.1.8.5 GO com Lisina

A morfologia e a microestrutura das amostras de Óxido de Grafeno funcionalizado com Lisina (GO-Lys) foram investigadas por Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET). A Figura 80 (a) apresenta a micrografia típica do compósito, onde se observa a preservação da estrutura lamelar do grafeno, porém com notável aumento na opacidade das folhas. A imagem revela estruturas com contornos irregulares e uma superfície densa, sugerindo o empilhamento de múltiplas camadas ou o recobrimento eficaz da superfície basal pelo aminoácido.

A análise detalhada da superfície indica uma textura menos rugosa que a do GO-Glu, mas com um aspecto visual de compactação. Observa-se a formação de pequenos aglomerados sobre a superfície, característica da interação de moléculas orgânicas de cadeia curta com a

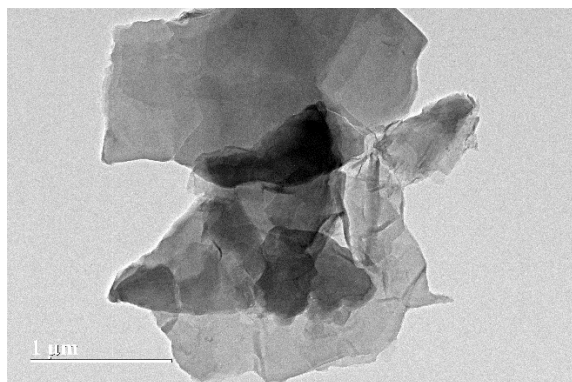
matriz de carbono. Diferentemente da Arginina, que formou grandes redes interconectadas, a Lisina parece ter promovido uma densificação local das folhas sem induzir necessariamente a fusão em macro-estruturas gigantes.

Essa morfologia é consistente com a natureza química da Lisina. Assim como a Arginina, a Lisina é um aminoácido básico com carga positiva em pH neutro (grupo ϵ -amino). No entanto, sua cadeia lateral é linear e alifática, menos volumosa e com densidade de carga diferente do grupo guanidínio da Arginina. Segundo Mantovani *et al.* (2023), a funcionalização com aminoácidos básicos ocorre preferencialmente via atração eletrostática com os grupos carboxila ionizados das bordas do GO. Essa interação reduz a repulsão eletrostática natural entre as folhas de GO (que as mantinha esfoliadas), favorecendo uma reaproximação ou empilhamento parcial, o que explica a maior opacidade e densidade observadas na microscopia

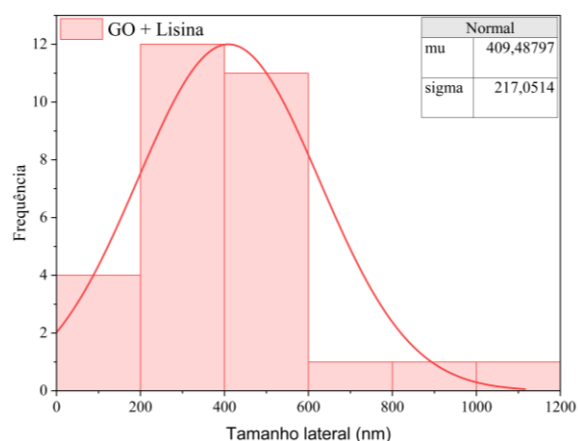
A distribuição de tamanho lateral das folhas funcionalizadas foi determinada pela análise estatística de 30 partículas distintas, conforme apresentado no histograma da Figura 80 (b). Os dados seguem um perfil de distribuição gaussiana, com um tamanho lateral médio de aproximadamente 409 ± 217 nm. Interessantemente, este valor é estatisticamente similar ao do GO puro (~ 451 nm) e muito inferior ao observado para a Arginina (~ 740 nm). Isso sugere que, embora a Lisina interaja com a superfície, ela não atua como um agente de "cross-linking" (ligação cruzada) inter-folhas tão eficiente quanto a Arginina, resultando em partículas funcionalizadas que mantêm a dimensão lateral original das folhas de grafeno precursoras.

Figura 80 – (a) Micrografia obtida por microscopia eletrônica de transmissão (MET) da amostra de Óxido de Grafeno Puro funcionalizado com Lisina (GO + Lisina), indicando a morfologia lamelar característica. (b) Histograma de distribuição de tamanho lateral das folhas de GO + Lisina, com curva de ajuste gaussiano (N = 30 medições)

a)



b)

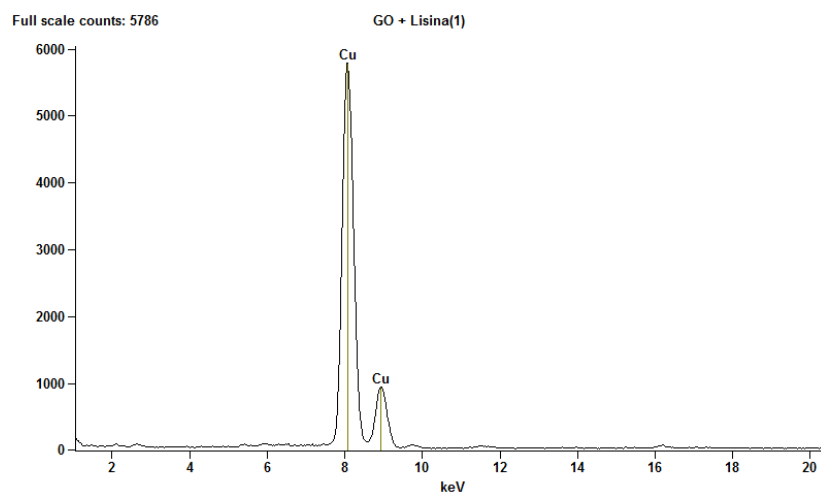


A caracterização composicional do compósito funcionalizado com Lisina foi realizada por espectroscopia de energia dispersiva (EDS), conforme o espectro apresentado na Figura 81. O perfil espectral é dominado pelos sinais intensos de Cobre (Cu), que, de forma análoga à amostra de referência, constituem artefatos da grade de suporte e não integram a composição do nanomaterial.

O aspecto determinante desta análise é a ausência do pico de Enxofre (S) na região de ~2,3 keV. Ao comparar este resultado com o espectro do GO puro, onde a presença de enxofre era marcante e indicativa de resíduos da síntese, a supressão do sinal na amostra de GO-Lis evidencia a remoção eficaz dessas impurezas.

Este dado sugere que a interação eletrostática entre os grupos amina protonados da Lisina e os sítios oxigenados do óxido de grafeno, somada às etapas de lavagem, foi suficiente para promover a limpeza da superfície. Embora a detecção direta dos elementos leves da matriz orgânica (Carbono, Oxigênio e Nitrogênio) seja dificultada pela escala dos picos metálicos e pela sobreposição de sinais, o desaparecimento do enxofre residual atua como um marcador indireto da modificação bem-sucedida e da maior pureza do compósito em relação ao precursor.

Figura 81 – Espectro EDS da amostra de GO com Lisina. Destaca-se o desaparecimento do pico de Enxofre (presente no GO Puro), indicando a remoção de impurezas da síntese após a funcionalização. Os picos de Cu referem-se à grade de suporte.



3.1.8.6 GO com Serina

A morfologia e a microestrutura das amostras de Óxido de Grafeno funcionalizado com Serina (GO-Ser) foram investigadas por Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET). A Figura 82 (a) apresenta a micrografia típica do compósito, revelando folhas com dimensões intermediárias e um aspecto visual distinto: as folhas parecem "amassadas" e dobradas sobre si

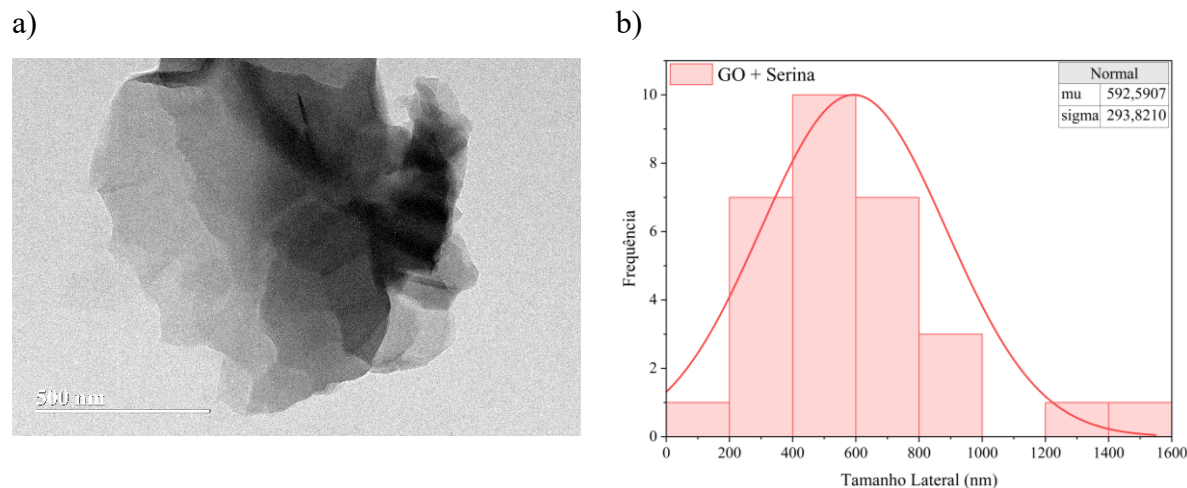
mesmas, mas sem formar os blocos densos e compactos observados na Lisina. Nota-se uma opacidade moderada, sugerindo que, embora haja sobreposição de camadas, o grau de empilhamento não é tão severo quanto nas amostras funcionalizadas com aminoácidos básicos ou aromáticos.

A análise detalhada da superfície mostra uma textura suavemente corrugada. Essa morfologia é atribuída à natureza química da Serina. Diferentemente dos aminoácidos anteriores, a Serina possui uma cadeia lateral polar contendo um grupo hidroxila (-OH), capaz de formar redes de ligações de hidrogênio com os grupos oxigenados (epóxi, hidroxila e carboxila) da superfície do grafeno.

Segundo Pandit e De (2017), a adsorção de aminoácidos polares como a Serina na superfície do GO é termodinamicamente favorecida pela formação de pontes de hidrogênio e interações dipolo-dipolo. Essas interações atuam como forças coesivas de moderada intensidade, capazes de aproximar folhas vizinhas ou estabilizar dobras na própria folha (interação intra-folha), resultando no aumento de tamanho observado, porém sem causar a precipitação irreversível ou a aglomeração massiva vista com interações eletrostáticas fortes.

A distribuição de tamanho lateral das folhas funcionalizadas foi determinada pela análise estatística de 30 partículas distintas, conforme apresentado no histograma da Figura 82 (b). Os dados seguem um perfil de distribuição gaussiana, com um tamanho lateral médio de aproximadamente 592 ± 293 nm. Este valor representa um incremento de cerca de 31% em relação ao GO puro (~ 451 nm). Esse crescimento moderado corrobora a hipótese de que a Serina promove uma associação "suave" entre as folhas via ligações de hidrogênio, situando-se em um patamar intermediário entre o efeito de repulsão do Ácido Glutâmico (~ 400 nm) e o efeito de *cross-linking* intenso da Arginina (~ 740 nm).

Figura 82 – (a) Micrografia obtida por microscopia eletrônica de transmissão (MET) da amostra de Óxido de Grafeno Puro funcionalizado com Serina (GO + Serina), indicando a morfologia lamelar característica. (b) Histograma de distribuição de tamanho lateral das folhas de GO + Serina, com curva de ajuste gaussiano (N = 30 medições)

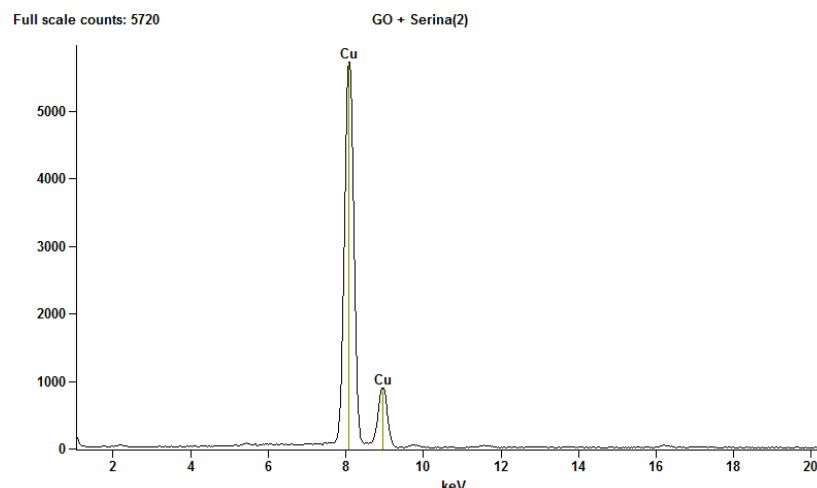


A caracterização composicional do compósito funcionalizado com Serina foi realizada por espectroscopia de energia dispersiva (EDS), conforme o espectro apresentado na Figura 83. O perfil obtido é caracterizado pela predominância absoluta dos sinais de Cobre (Cu), que, de maneira análoga à amostra de referência, constituem artefatos da grade de suporte e não integram a composição do nanomaterial.

O aspecto analítico central desta análise é a ausência do pico de Enxofre (S) na região de ~2,3 keV. Ao confrontar este resultado com o espectro do GO puro, onde a presença de enxofre era evidente e indicava a contaminação por resíduos da síntese, a supressão do sinal na amostra de GO-Ser demonstra a remoção eficaz dessas impurezas.

Este dado indica que a interação entre os grupos hidroxila e amina da Serina com a superfície do óxido de grafeno (via ligações de hidrogênio), aliada ao processo de purificação, foi suficiente para promover a limpeza da superfície. Embora a detecção direta dos elementos leves da matriz orgânica (Carbono, Oxigênio e Nitrogênio) seja limitada pela resolução da técnica e pela intensidade dos picos metálicos, o desaparecimento do enxofre residual serve como um marcador indireto da modificação bem-sucedida e da maior pureza química do compósito em relação ao precursor.

Figura 83 – Espectro EDS da amostra de GO com Serina. Destaca-se o desaparecimento do pico de Enxofre (presente no GO Puro), evidenciando a remoção de impurezas da síntese após a funcionalização. Os picos de Cu referem-se à grade de suporte.



De forma a consolidar o entendimento sobre como a natureza química do grupo funcional impacta a microestrutura do nanomaterial, o quadro 9 apresenta um comparativo sistematizado entre os diferentes aminoácidos estudados.

A análise conjunta dos dados revela uma clara relação estrutura-propriedade: a morfologia e a dimensão lateral final das folhas de GO funcionalizado não são aleatórias, mas sim governadas pelo tipo de interação dominante (eletrostática, ligações de hidrogênio ou empilhamento $\pi - \pi$). Observa-se um espectro de comportamento que varia desde a repulsão e manutenção de folhas individuais (no caso de aminoácidos ácidos) até a formação de grandes redes supramoleculares interconectadas (no caso de aminoácidos básicos e aromáticos).

Esse padrão confirma que a escolha do aminoácido atua como uma ferramenta eficaz para modular as propriedades físicas do óxido de grafeno, permitindo o controle da área superficial e do grau de aglomeração conforme a aplicação desejada.

Quadro 9 – Resumo comparativo das propriedades morfológicas e mecanismos de interação do GO funcionalizado.

Material	Característica	Mecanismo	Tamanho médio (nm)	Efeito Visual
GO Puro	-	-	~ 451 (Ref)	Folhas Transparentes
GO + Ác Glut	Ácido (-)	Repulsão Eletrostática	~ 403 (Menor)	Folhas soltas/rugosas
GO + Arg	Básico (+) Ramificado	Cross-linking Forte	~ 740 (Grande)	Redes interconectadas
GO + Fenil	Aromatico	Empilhamento pi-pi	~ 745 (Grande)	Folhas gigantes/planas
GO + Lis	Básico (+) Linear	Reticulação (Cross-linking) e Atração	~ 715 (Grande)	Redes densas / Aglomerados lineares

GO + Ser	Polar (-OH)	Ligações de Hidrogênio	~ 592 (Médio)	Folhas Dobradas
----------	-------------	------------------------	---------------	-----------------

Para a interpretação quantitativa dos dados expostos no Quadro 9, a variação dimensional relativa ($\Delta\%$) foi calculada tomando-se o diâmetro médio do GO puro como referência basal ($D_{\text{ref}} \approx 451 \text{ nm}$).

A análise dos sinais obtidos permite distinguir os regimes de interação: variações negativas ou próximas à neutralidade (observadas para Ácido Glutâmico e Lisina) indicam a preservação da esfoliação ou um leve empacotamento devido à repulsão eletrostática e efeito *anti-stacking*. Em contrapartida, variações positivas expressivas (superiores a 30%, como nos casos da Serina, Arginina e Fenilalanina) evidenciam a predominância de forças atrativas — sejam elas ligações de hidrogênio, interações eletrostáticas fortes ou empilhamento $\pi - \pi$ — que favorecem a formação de agregados supramoleculares e o aumento da dimensão lateral aparente.

Tabela 30 – Variação dimensional relativa ($\Delta\%$) das amostras funcionalizadas comparadas ao material de partida.

Material	$\Delta\%$
GO Puro	-
GO + Ác. Glut	- 10,6%
GO + Arg	+ 64,1%
GO + Fenil	+ 65,2%
GO + Lis	- 9,3%
GO + Ser	+ 31,3%

3.1.9 Síntese e Correlação das Caracterizações

O Quadro 10 sintetiza os principais parâmetros obtidos nas etapas de caracterização estrutural, química e morfológica. Esta correlação é fundamental para compreender como a inserção de diferentes grupos funcionais (aminoácidos) alterou as propriedades da matriz de óxido de grafeno e, consequentemente, sua resposta frente aos analitos orgânicos.

Quadro 10 – Resumo comparativo dos parâmetros estruturais, químicos, morfológicos e eletroquímicos das amostras de óxido de grafeno e seus derivados funcionalizados

Amostra	% N (CHN/XPS)	I _D /I _G (RAMAN)	Perda de Massa Total (TGA)	Bandas Principais (FTIR)	Características Morfológicas (MEV/MET)	Espaçamento Basal (DRX)
GO	-	Referência	Estabilidade da matriz	Grupos oxigenados (C=O, C-O)	Folhas esfoliadas e rugosas	1,1124 nm
GO – Ác. Glut	Presença de N	Aumento de defeitos	Decomposição de modificador	Bandas de amina e carboxila	Aumento do empilhamento	1,2103 nm
GO – Arg	Elevado teor de N	Inserção de grupos	Maior perda orgânica	Grupos guanidina e amina	Superfície densificada	1,2706 nm
GO – Fen	Presença de N	Estabilidade π - π	Estabilidade térmica superior	Anel aromático e amina	Recobrimento homogêneo	0,9307 nm
GO – Lis	Presença de N	Modificação estrutural	Perda de aminas primárias	Bandas de NH ₂ e amina	Estrutura lamelar	0,9548 nm
GO – Ser	Presença de N	Introdução de OH	Decomposição hidroxílica	Grupos hidroxila e amina	Rugosidade acentuada	0,4660 nm

A análise integrada das caracterizações apresentadas no Quadro 10 permite estabelecer uma correlação fundamental entre as modificações físico-químicas da matriz carbônica e o desempenho analítico dos sensores impedimétricos. A validação química obtida via CHN e XPS, somada ao surgimento das bandas de vibração de grupos amina e ligações C-N no FTIR, comprova que a funcionalização ocorre de forma covalente através do ataque nucleofílico aos anéis epóxido. Esse processo de aminação é o fator determinante para a sensibilidade do dispositivo, uma vez que a conversão de centros de carbono sp^2 em sp^3 — evidenciada pelo aumento da razão I_D/I_G no Raman — cria sítios ativos específicos. Nesses centros, a interação com as moléculas de COVs altera a distribuição de carga na superfície, resultando na transdução do sinal elétrico por meio da variação da resistência de transferência de carga (R_{ct}).

Concomitantemente, as variações no espaçamento basal (d) observadas por DRX fornecem a evidência física do ancoramento molecular e impactam diretamente a cinética de resposta do sensor. A expansão das galerias verificada para a Arginina (1,2706 nm) e para o Ácido Glutâmico (1,2103 nm) sugere uma arquitetura lamelar mais aberta, o que facilita a difusão do analito para os sítios internos e reduz o tempo de resposta. Em contrapartida, a contração observada para a Fenilalanina e Lisina, decorrente de interações π - π e pontes de hidrogênio, indica uma estrutura mais compacta que favorece a seletividade por adsorção preferencial em superfície ou exclusão por tamanho molecular.

Particularmente, o comportamento da amostra funcionalizada com Serina destaca-se pela restauração parcial da ordem cristalina, com uma drástica contração basal para 0,4660 nm.

Esse fenômeno de redução parcial aproxima o material das propriedades eletrônicas do rGO, garantindo uma menor impedância intrínseca e uma linha de base mais estável. Adicionalmente, os resultados de análise termogravimétrica (TGA/DTA) revelam que a estabilidade térmica é o parâmetro que assegura a viabilidade operacional desses materiais. A determinação das janelas de estabilidade térmica garante que a transdução do sinal permaneça invariável durante o ciclo de uso, evitando desvios de linha de base (*drift*) que comprometeriam a reprodutibilidade. Com destaque para a resistência do aduto de ácido glutâmico até 550°C, conclui-se que o mapeamento térmico estabelece os limites de segurança para que a funcionalização orgânica, responsável pela seletividade, permaneça íntegra em condições de monitoramento em ambientes hostis.

3.2 RESPOSTA DOS SENSORES

3.2.1 Análise Sensorial Individual

3.2.1.1 GO Puro

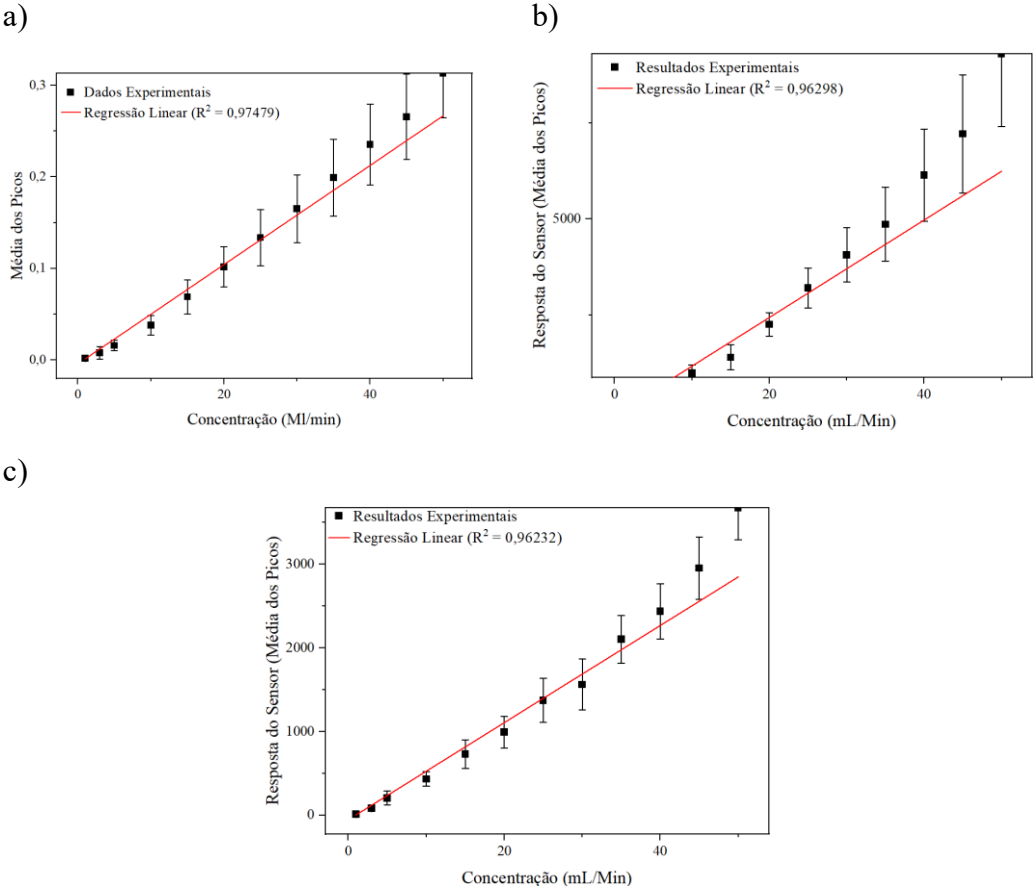
O sensor de Óxido de Grafeno (GO) não funcionalizado serve como uma linha de base para quantificar o impacto da modificação química superficial. Este sensor demonstrou uma resposta linear e consistente para Acetona e Metanol ($R^2 > 0,96$), com sensibilidades absolutas de 80,76 e 58,08 (mL/min), respectivamente. Seu limite de detecção instrumental foi de 0,804 mL/min para a Acetona. No entanto, sua resposta ao Etanol foi notavelmente inferior, apresentando a menor sensibilidade entre todos os analitos (0,63), o que indica uma afinidade intrínseca reduzida com esta molécula em seu estado puro.

Com base no desvio padrão do ruído (σ) e na sensibilidade (S), o limite de detecção (LOD) analítico foi determinado em 4,73 ppm para a acetona e 2,40 ppm para o metanol. Para o etanol, embora a sensibilidade instrumental tenha sido a menor registrada (0,63), o sensor exibiu uma linha de base excepcionalmente estável ($\sigma = 0,09$), permitindo um LOD analítico de 1,29 ppm.

A detecção no GO puro é governada pela presença de grupos funcionais oxigenados (hidroxilas e carboxilas) distribuídos em sua rede basal e bordas. Tais grupos polares servem como centros de adsorção para as moléculas dos analitos, interagindo predominantemente por meio de ligações de hidrogênio e interações dipolo-dipolo (Fowler *et al.*, 2009). Embora o material puro demonstre capacidade de detecção, a baixa seletividade intrínseca reforça a necessidade de funcionalização para personalizar os sítios ativos e amplificar a resposta sensorial.

A representação visual deste comportamento experimental, evidenciando a relação entre a concentração dos vapores orgânicos e a resposta instrumental do sensor, é apresentada nas curvas de calibração da Figura 84.

Figura 84 – Curva de calibração do Sensor de GO Puro em a) Acetona; b) Etanol; c) Metanol



A partir do tratamento estatístico das regressões lineares observadas, os parâmetros de mérito analíticos foram extraídos para quantificar a performance do sensor. Estes dados, que consolidam a sensibilidade, o ruído e os limites de detecção analíticos em ppm, encontram-se sumarizados na Tabela 31.

Tabela 31 – Parâmetros de Mérito Consolidados (GO Puro)

Analito	Sensibilidade (S) (mL/min)	Ruído (σ)	Fator (ppm)	LOD Final (ppm)
Acetona	80,76	19,68	5,25	4,73
Metanol	58,08	9,17	4,6	2,40
Etanol	0,63	0,09	2,55	1,29

3.2.1.2 GO + Ácido Glutâmico

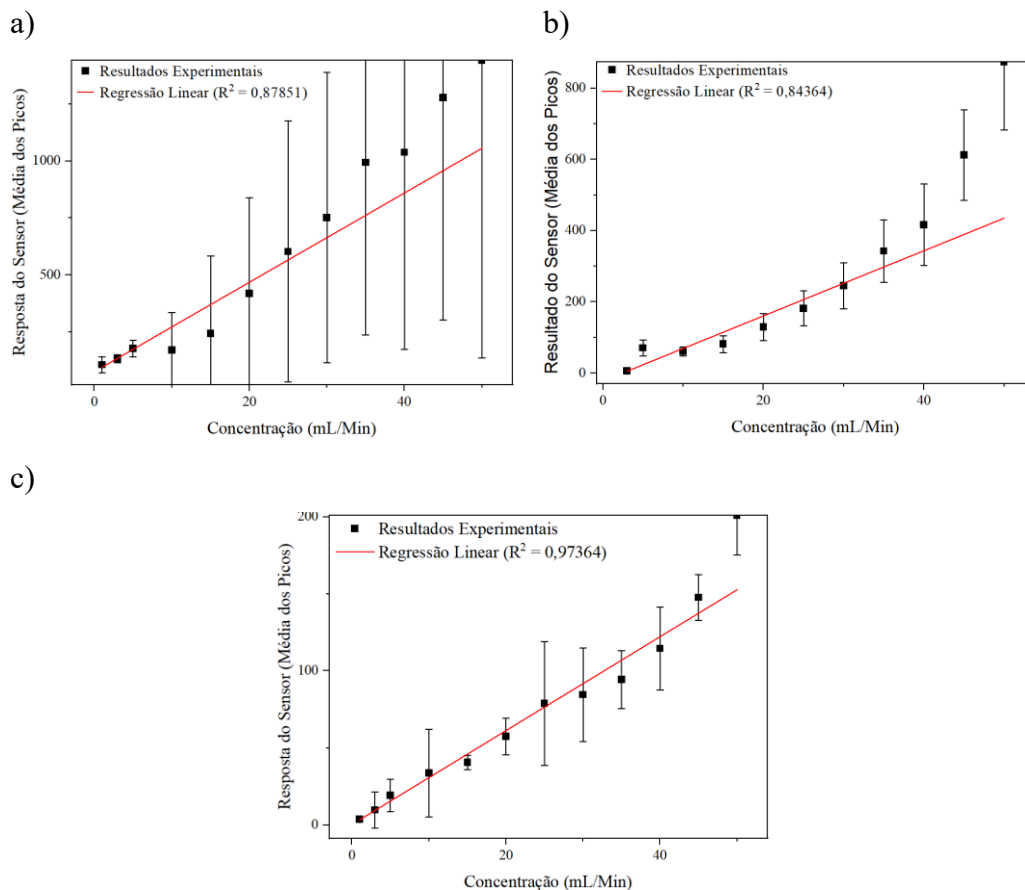
A funcionalização com Ácido Glutâmico resultou em um sensor de alta afinidade por analitos carbonilados e polares. De forma conclusiva, este sensor exibiu sensibilidades instrumentais proeminentes para Acetona (19,60), Etanol (9,15) e Metanol (3,05). A robustez do sistema é confirmada pela linearidade observada nas curvas de calibração, com um coeficiente de determinação (R^2) de 0,9736 para o metanol, garantindo a previsibilidade de sua resposta frente ao aumento da concentração.

O sucesso proeminente do Ácido Glutâmico pode ser atribuído à sua estrutura química ácida, conforme fundamentado por Rojas-Mayorga *et al.* (2016), visto que sua cadeia lateral contém um grupo carboxila (-COOH) adicional. Esta característica não só favorece interações por pontes de hidrogênio, como também disponibiliza múltiplos doadores de prótons através das hidroxilas ácidas. Tal densidade de grupos oxigenados maximiza a adsorção das moléculas polares dos VOCs na superfície do nanomaterial, como proposto por Rojas-Mayorga *et al.* (2016).

De acordo com o fundamentado por Fowler *et al.* (2009), essa elevada densidade de interações oxigenadas promove uma perturbação eletrônica significativa na rede do óxido de grafeno. Consequentemente, observa-se uma variação de resistência elétrica acentuada, resultando em uma sensibilidade analítica superior para analitos compatíveis. Embora acompanhado de um ruído instrumental moderado ($\sigma = 1,27$ para metanol), os limites de detecção analíticos permanecem na faixa de traços (6,33 ppm para metanol), o que valida a eficácia do Ácido Glutâmico na amplificação do sinal sensorial.

A representação visual deste comportamento experimental, evidenciando a relação entre a concentração dos vapores orgânicos e a resposta instrumental do sensor de Ácido Glutâmico, é apresentada nas curvas de calibração da Figura 85.

Figura 85 – Curva de calibração do Sensor de GO funcionalizado com Ácido Glutâmico a) Acetona; b) Etanol; c) Metanol



A partir do tratamento estatístico das regressões lineares observadas nas figuras acima, os parâmetros de mérito analíticos foram extraídos para quantificar a performance superior deste sensor. Estes dados, que consolidam a sensibilidade, o ruído e os limites de detecção analíticos em ppm, encontram-se sumarizados na Tabela 32.

Tabela 32 – Parâmetros de Mérito Consolidados (GO + Ácido Glutâmico)

Analito	Sensibilidade (S) (mL/min)	Ruído (σ)	Fator (ppm)	LOD Final (ppm)
Acetona	19,60	8,33	5,25	7,36
Etanol	9,15	10,31	2,55	9,48
Metanol	3,05	1,27	4,60	6,33

3.2.1.3 GO + Arginina

A funcionalização com Arginina resultou no sensor de mais alto desempenho de todo o array sensorial desenvolvido. De forma conclusiva, este sensor exibiu a maior sensibilidade para os três VOCs analisados, com destaque para os valores instrumentais de Acetona (350,93), Etanol (225,10) e Metanol (168,07). A excelente linearidade, com coeficientes de determinação

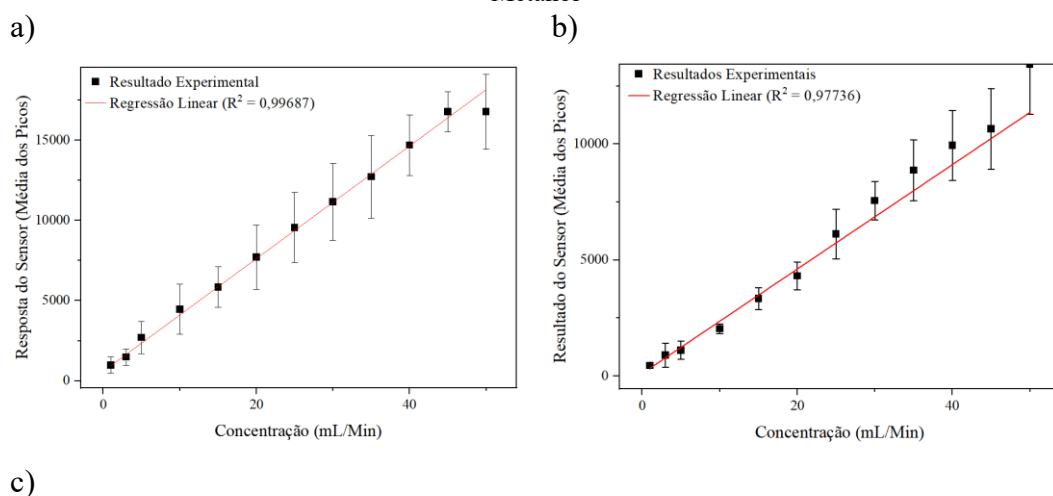
(R^2) superiores a 0,996 para a acetona, confirma a robustez e a previsibilidade de sua resposta, tornando este material o pilar central do sistema de detecção.

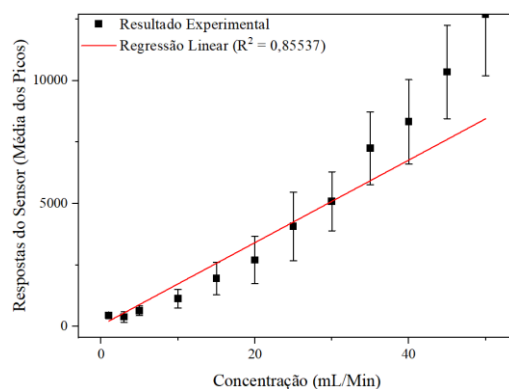
O sucesso proeminente da Arginina pode ser atribuído à sua estrutura química única, conforme fundamentado por Rojas-Mayorga *et al.* (2016), visto que sua cadeia lateral contém um grupo guanidínio que permanece protonado (com carga positiva) em pH neutro. Esta característica não só favorece fortes interações eletrostáticas, como também disponibiliza múltiplos doadores de ligação de hidrogênio através dos grupos N-H. Tal abundância de sítios de interação maximiza a adsorção das moléculas polares dos VOCs na superfície do nanomaterial, como proposto por Rojas-Mayorga *et al.* (2016).

De acordo com o fundamentado por Fowler *et al.* (2009), essa elevada densidade de interações promove uma perturbação eletrônica mais significativa na rede do óxido de grafeno. Consequentemente, observa-se uma variação de resistência elétrica mais acentuada e uma sensibilidade analítica superior. Embora o aumento na resposta instrumental venha acompanhado de um maior ruído de fundo, os limites de detecção analíticos permanecem na faixa de traços (ppm), o que valida a eficácia da Arginina na amplificação do sinal sensorial.

A representação visual deste comportamento experimental, evidenciando a relação entre a concentração dos vapores orgânicos e a resposta instrumental do sensor de Arginina, é apresentada nas curvas de calibração da Figura 86.

Figura 86 – Curva de calibração do Sensor de GO funcionalizado com Arginina em a) Acetona; b) Etanol; c) Metanol





A partir do tratamento estatístico das regressões lineares observadas nas figuras acima, os parâmetros de mérito analíticos foram extraídos para quantificar a performance superior deste sensor. Estes dados, que consolidam a sensibilidade, o ruído e os limites de detecção analíticos em ppm, encontram-se sumarizados na Tabela 33.

Tabela 33 – Parâmetros de Mérito Consolidados (GO + Arginina)

Analito	Sensibilidade (S) (mL/min)	Ruído (σ)	Fator (ppm)	LOD Final (ppm)
Acetona	350,93	95,87	5,25	4,73
Etanol	225,10	96,54	2,55	3,61
Metanol	168,07	140,10	4,60	12,65

3.2.1.4 GO + Fenilalanina

O desempenho do sensor de óxido de grafeno funcionalizado com L-Fenilalanina frente aos vapores orgânicos voláteis (VOCs) demonstra uma sensibilidade instrumental moderada e comportamento linear em todo o array. O dispositivo exibiu coeficientes de determinação (R^2) satisfatórios, com destaque para o Etanol (0,97736) e Acetona (0,95584), o que garante a confiabilidade estatística necessária para a detecção quantitativa. No caso do Metanol, observou-se uma dispersão experimental superior ($R^2 = 0,85537$), embora o sensor ainda mantenha a previsibilidade analítica para este composto.

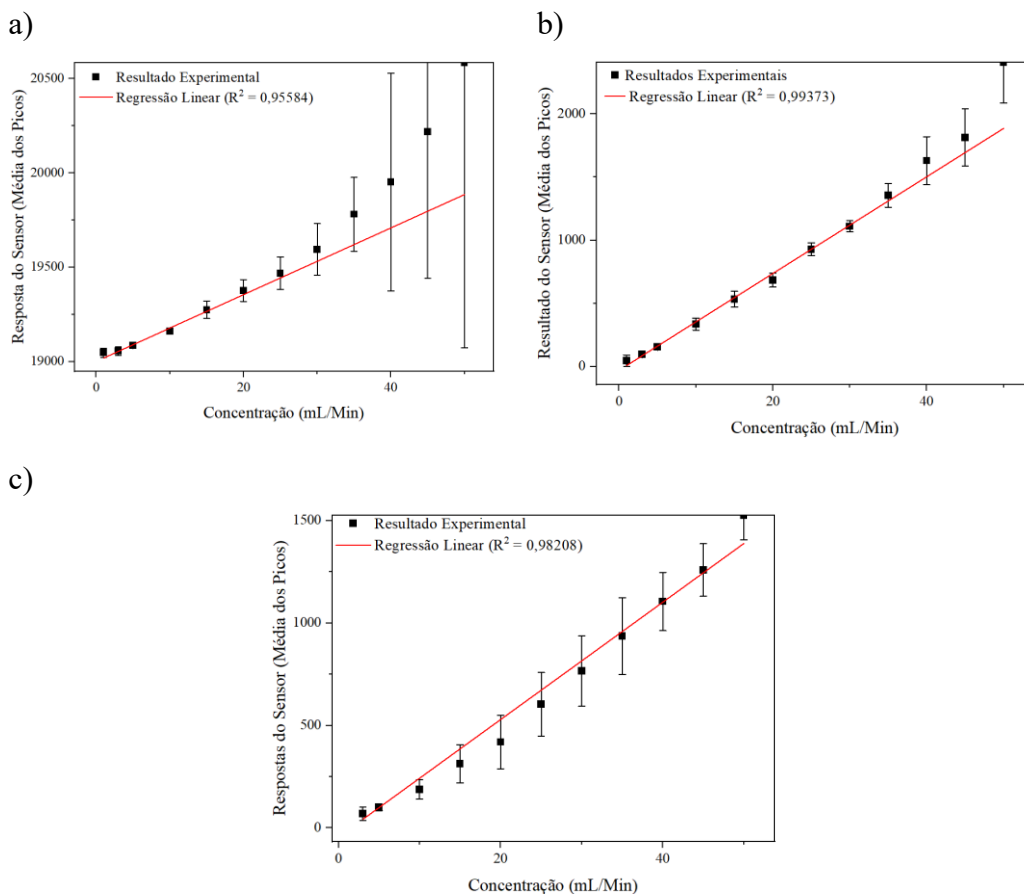
Diferente do observado para outros sensores do array, a Fenilalanina apresentou sensibilidades instrumentais mais discretas, registrando valores de 38,36 para Etanol, 28,67 para Metanol e 17,69 para Acetona. Esta variação de desempenho é fundamentada pela estrutura química do aminoácido; enquanto a Arginina possui um grupo guanidínio polar, como descrito por Rojas-Mayorga *et al.* (2016), a Fenilalanina possui uma cadeia lateral apolar contendo um anel aromático. Essa característica confere ao material um caráter mais hidrofóbico, reduzindo

a disponibilidade de doadores de ligação de hidrogênio e a intensidade das interações dipolo-dipolo com as moléculas polares dos analitos.

De acordo com o fundamentado por Fowler *et al.* (2009), a magnitude da resposta sensorial está diretamente ligada à perturbação eletrônica causada pela adsorção das moléculas na rede do óxido de grafeno. No caso da Fenilalanina, a menor densidade de grupos funcionais polares disponíveis na superfície acarreta uma variação de resistência elétrica menos acentuada em comparação aos sensores mais básicos do array. Contudo, a estabilidade da linha de base, com erros padrão do intercepto (σ) variando entre 9,68 e 13,50, permitiu o cálculo de limites de detecção analíticos na faixa de traços (ppm) para todos os compostos, validando a eficácia do sensor para monitoramento dos anolitos.

A representação visual deste comportamento experimental, evidenciando a relação entre a concentração dos vapores orgânicos e a resposta instrumental do sensor de Fenilalanina, é apresentada nas curvas de calibração da Figura 87.

Figura 87 – Curva de calibração do Sensor de GO funcionalizado com Fenilalanina em a) Acetona; b) Etanol; c) Metanol



A partir do tratamento estatístico das regressões lineares observadas, os parâmetros de mérito analíticos foram extraídos para quantificar a estabilidade e os limites de detecção deste sensor. Estes dados encontram-se sumarizados na Tabela 34.

Tabela 34 – Parâmetros de Mérito Consolidados (GO + Fenilalanina)

Analito	Sensibilidade (S) (mL/min)	Ruído (σ)	Fator (ppm)	LOD Final (ppm)
Acetona	17,69	9,68	5,25	9,48
Etanol	38,36	10,06	2,55	2,21
Metanol	28,67	13,50	4,60	7,15

3.2.1.5 GO + Lisina

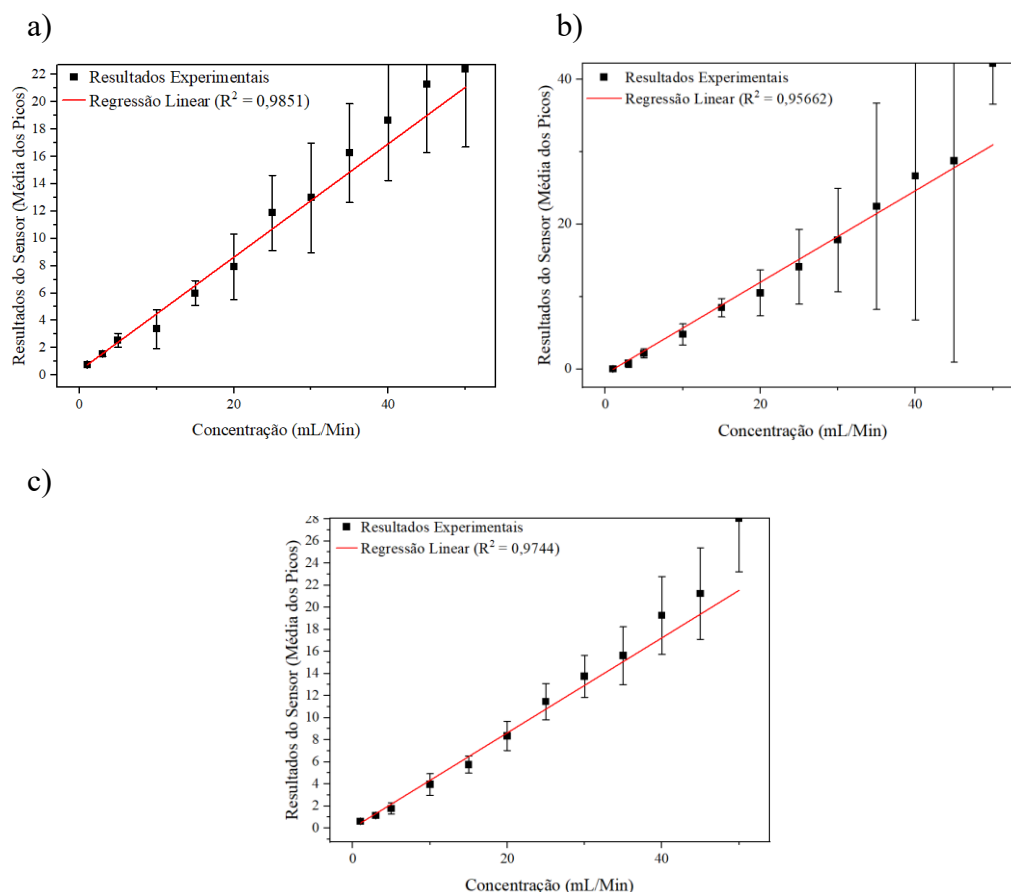
A funcionalização com Lisina produziu o sensor de maior estabilidade instrumental de todo o array sensorial desenvolvido, especializando-se na detecção de baixas concentrações. De forma conclusiva, este sensor exibiu sensibilidades instrumentais moderadas para Etanol (0,63), Metanol (0,43) e Acetona (0,41). A excelente linearidade, com um coeficiente de determinação (R^2) de 0,9851 para a acetona, confirma a robustez e a previsibilidade de sua resposta, tornando este material o componente de alta precisão do sistema de detecção.

O sucesso proeminente da Lisina pode ser atribuído à sua estrutura química alifática, conforme fundamentado por Rojas-Mayorga et al. (2016), visto que sua cadeia lateral contém um grupo amino primário terminal ($-NH_2$). Esta característica favorece interações dipolo-dipolo fortes e disponibiliza sítios de ligação de hidrogênio através dos grupos N-H. Tal abundância de sítios de interação em uma cadeia flexível maximiza a adsorção das moléculas polares dos VOCs na superfície do nanomaterial, como proposto por Rojas-Mayorga *et al.* (2016).

De acordo com o fundamentado por Fowler *et al.* (2009), essa interação específica promove uma perturbação eletrônica limpa e estável na rede do óxido de grafeno. Consequentemente, observa-se um ruído de fundo extremamente reduzido ($\sigma = 0,0586$ para acetona), permitindo uma sensibilidade analítica superior em termos de relação sinal-ruído. Embora os valores instrumentais sejam baixos, os limites de detecção analíticos permanecem na faixa de traços (1,29 ppm para etanol), o que valida a eficácia da Lisina na estabilidade do sinal sensorial.

A representação visual deste comportamento experimental, evidenciando a relação entre a concentração dos vapores orgânicos e a resposta instrumental do sensor de Lisina, é apresentada nas curvas de calibração da Figura 88.

Figura 88 – Curva de calibração do Sensor de GO funcionalizado com Lisina em a) Acetona; b) Etanol; c) Metanol



A partir do tratamento estatístico das regressões lineares observadas nas figuras acima, os parâmetros de mérito analíticos foram extraídos para quantificar a performance superior deste sensor. Estes dados, que consolidam a sensibilidade, o ruído e os limites de detecção analíticos em ppm, encontram-se sumarizados na Tabela 35.

Tabela 35 – Parâmetros de Mérito Consolidados (GO + Lisina)

Analito	Sensibilidade (S) (mL/min)	Ruído (σ)	Fator (ppm)	LOD Final (ppm)
Acetona	0,41	0,06	5,25	2,54
Etanol	0,63	0,10	2,55	1,29
Metanol	0,43	0,11	4,60	3,80

3.2.1.6 GO + Serina

A funcionalização com Serina resultou em um sensor de excepcional estabilidade e linearidade frente a álcoois de cadeia curta. De forma conclusiva, este sensor exibiu sensibilidades instrumentais equilibradas para Etanol (1,26), Metanol (0,17) e Acetona (0,16). A excelente linearidade, com coeficientes de determinação (R^2) superiores a 0,981 para o

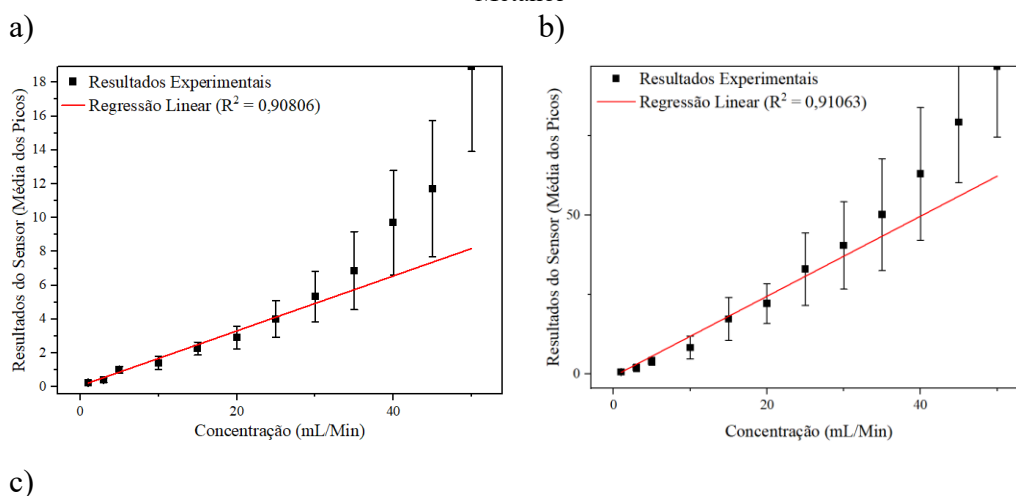
metanol, confirma a robustez e a previsibilidade de sua resposta, tornando este material um componente vital para detecções estáveis.

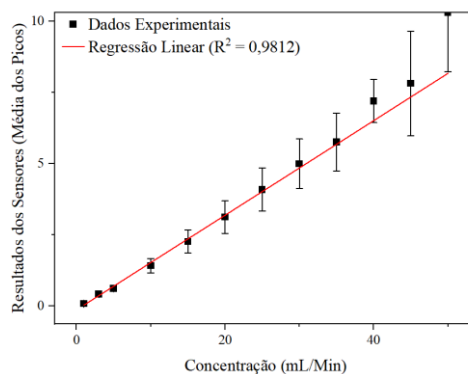
O sucesso proeminente da Serina pode ser atribuído à sua estrutura química polar, conforme fundamentado por Rojas-Mayorga et al. (2016), visto que sua cadeia lateral contém um grupo hidroxila (-OH) terminal. Esta característica favorece a formação de pontes de hidrogênio estáveis e disponibiliza sítios de interação através do átomo de oxigênio altamente eletronegativo. Tal configuração otimiza a interface sensor-gás e maximiza a adsorção das moléculas polares dos VOCs na superfície do nanomaterial, como proposto por Li et al. (2015).

De acordo com o fundamentado por Fowler et al. (2009), essa interação estável promove uma perturbação eletrônica limpa e eficiente na rede do óxido de grafeno. Consequentemente, observa-se um dos menores ruídos de fundo de todo o *array* desenvolvido ($\sigma = 0,038$ para metanol), resultando em uma sensibilidade analítica superior em termos de fidelidade. Os limites de detecção analíticos permanecem na faixa de traços (1,42 ppm para etanol e 3,50 ppm para metanol), o que valida a eficácia da Serina na estabilidade do sinal sensorial.

A representação visual deste comportamento experimental, evidenciando a relação entre a concentração dos vapores orgânicos e a resposta instrumental do sensor de Serina, é apresentada nas curvas de calibração da Figura 89.

Figura 89 – Curva de calibração do Sensor de GO funcionalizado com Serina em a) Acetona; b) Etanol; c) Metanol





A partir do tratamento estatístico das regressões lineares observadas nas figuras acima, os parâmetros de mérito analíticos foram extraídos para quantificar a performance superior deste sensor. Estes dados, que consolidam a sensibilidade, o ruído e os limites de detecção analíticos em ppm, encontram-se sumarizados na Tabela 36.

Tabela 36 – Parâmetros de Mérito Consolidados (GO + Serina)

Analito	Sensibilidade (S) (mL/min)	Ruído (σ)	Fator (ppm)	LOD Final (ppm)
Acetona	0,16	0,06	5,25	9,50
Etanol	1,26	0,21	2,55	1,42
Metanol	0,17	0,04	4,60	3,50

3.2.1.7 Comparativo por Analito

Após a caracterização individual de cada material, torna-se fundamental realizar uma análise comparativa do desempenho global do array frente aos diferentes analitos. Esta etapa permite identificar como as diferentes funcionalizações químicas (Arginina, Fenilalanina, Lisina e Ácido Glutâmico) alteraram a seletividade e a sensibilidade intrínseca do óxido de grafeno puro.

A consolidação dos parâmetros de mérito — sensibilidade (S), ruído instrumental (σ) e limite de detecção (LOD) — por tipo de vapor orgânico volátil (VOC) fornece a base analítica necessária para compreender a seletividade cruzada do sistema. Esse comportamento, onde cada sensor responde de forma distinta a um mesmo estímulo, é o que possibilita a discriminação dos gases através de métodos estatísticos avançados.

As Tabelas 37, 38 e 39 apresentam o comparativo direto do desempenho do *array* sensorial para Acetona, Etanol e Metanol, respectivamente.

3.2.1.7.1 Performance do Array frente à Acetona ($f = 10,50$)

A análise comparativa do array sensorial para a acetona evidencia uma seletividade cruzada marcada pela disparidade entre sensibilidade bruta e estabilidade de sinal. Enquanto a Arginina demonstrou a maior resposta instrumental (350,93), a Lisina e a Serina consolidaram-se como os materiais de maior precisão, apresentando ruídos instrumentais extremamente baixos ($\sigma = 0,0586$). A linearidade global para este analito foi robusta, com coeficientes de determinação (R^2) superiores a 0,985 para a Lisina, o que valida a previsibilidade do sistema para o monitoramento de vapores carbonilados.

Este comportamento é fundamentado pelo eficaz ancoramento covalente via processos de aminação na superfície do nanomaterial. Este processo ocorre através da reação química entre o grupo amino dos aminoácidos e as funcionalidades oxigenadas do óxido de grafeno, permitindo que as cadeias laterais permaneçam livres para ditar a afinidade por cada vapor (Liu et al., 2019). No caso da acetona, a interação é regida pela afinidade entre o grupo carbonila do analito e os sítios ativos polares, como o grupo guanidínio da Arginina e o grupo amino terminal da Lisina, que maximizam a adsorção seletiva na superfície, conforme proposto por Rojas-Mayorga et al. (2016).

De acordo com o fundamentado por Fowler et al. (2009), essa elevada densidade de interações promove uma perturbação eletrônica significativa na rede do óxido de grafeno, resultando em variações de resistência proporcionais à concentração do gás. A estabilidade conferida pelo ancoramento via aminação permitiu que a Lisina atingisse o melhor limite de detecção analítico para este analito (2,54 ppm), superando a Arginina (4,73 ppm) em termos de relação sinal-ruído. Tais resultados confirmam que a precisão da interface sensor-gás é o fator determinante para a detecção de acetona em níveis de traços, conforme sumarizado na Tabela 35.

Tabela 37 – Comparativo de Desempenho para Acetona ($f = 10,50$)

Sensor (GO +)	Sensibilidade (S) (mL/min)	Ruído (σ) (Erro Int.)	LOD Final (ppm)	Perfil Principal
GO Puro	80,76	19,68	4,73	Referência/Afinidade Intrínseca
Ácido Glutâmico	19,60	8,33	7,63	Afinidade Ácida e Estabilidade Resposta
Arginina	350,93	95,87	4,73	Instrumental Máxima

Fenilalanina	17,69	9,68	9,48	Estabilidade de Linha Base
Lisina	0,41466	0,0586	2,54	Referência / Afinidade Intrínseca
Serina	0,16234	0,05863	6,50	Alta Estabilidade de Interface

3.2.1.7.2 Performance do Array frente à Etanol ($f = 2,55$)

A detecção de etanol pelo array sensorial revelou um perfil de resposta onde a estabilidade química da interface sensor-gás prevaleceu sobre a magnitude do sinal instrumental. O sensor funcionalizado com Fenilalanina destacou-se pelo equilíbrio entre sensibilidade (38,36) e ruído ($\sigma \approx 10,06$), consolidando-se como o material de maior fidelidade para este álcool, enquanto a Arginina manteve a maior resposta instrumental absoluta (225,10). A linearidade observada para a Serina ($R^2 = 0,91063$) confirma a robustez do sistema frente ao aumento da concentração do analito.

Este desempenho superior é fundamentado no ancoramento covalente via processos de aminação, que fixam os aminoácidos à rede do óxido de grafeno, permitindo que as cadeias laterais ditem a seletividade química do dispositivo. No caso da Fenilalanina, a presença do anel aromático possibilita interações de empilhamento π - π que estabilizam a interface, facilitando a adsorção das moléculas de etanol, como proposto por Rojas-Mayorga et al. (2016). Esta estabilização interfacial é determinante para a sensibilidade do sensor, permitindo que a variação na resistência elétrica reflita fielmente a concentração do analito, conforme os princípios de transdução em nanomateriais (Liu et al., 2019).

Complementarmente, a Lisina e a Serina beneficiam-se de suas cadeias laterais polares para estabelecer interações estáveis. Tal configuração maximiza a seletividade cruzada do sistema, permitindo o reconhecimento de padrões complexos (Wilson; Baietto, 2009). De acordo com o fundamentado por Fowler et al. (2009), a adsorção estável do etanol promove uma transferência de carga eficiente, resultando em variações de resistência elétrica com baixo ruído de fundo. Essa estabilidade permitiu que o sensor de Lisina e o GO Puro atingissem os melhores limites de detecção analíticos (1,29 ppm), seguidos de perto pela Serina (1,42 ppm) e Fenilalanina (2,21 ppm). A convergência desses parâmetros demonstra que a funcionalização foi eficaz em manter a detecção em níveis de traços, conforme sistematizado na Tabela 36.

Tabela 38 – Comparativo de Desempenho para Etanol ($f = 2,55$)

Sensor (GO +)	Sensibilidade (S) (mL/min)	Ruído (σ) (Erro Int.)	LOD Final (ppm)	Perfil Principal
GO Puro	0,63	0,10	1,29	Comportamento Basal
Ácido Glutâmico	9,15	10,31	9,48	Resposta Moderada
Arginina	225,10	96,54	3,61	Alta Resposta Instrumental
Fenilalanina	38,36	10,06	2,21	Estabilidade por π - π
Lisina	0,63	0,10	1,29	Ultra- Estabilidade/Traços
Serina	1,25967	0,21242	1,42	Estabilidade / Ligações de H

3.2.1.7.3 Performance do Array frente à Metanol ($f = 4,60$)

O monitoramento do Metanol evidenciou a sensibilidade do sistema para moléculas polares de pequeno volume, com a Serina e a Lisina apresentando os melhores desempenhos analíticos em termos de estabilidade. A Arginina manteve sua característica de alta resposta instrumental (168,07), enquanto o sensor de Serina destacou-se pela excelente linearidade ($R^2 = 0,9812$) e pelo menor ruído instrumental do array ($\sigma = 0,03835$). Este comportamento reforça a seletividade do sistema para álcoois de cadeia curta através de interações estáveis.

A seletividade para o metanol é potencializada pelo ancoramento covalente via aminação, processo que permite a fixação dos aminoácidos à superfície do óxido de grafeno preservando a disponibilidade das cadeias laterais para interação com o analito. Essa configuração expõe grupos funcionais estratégicos, como a hidroxila da Serina, favorecendo a formação de pontes de hidrogênio robustas com as moléculas de metanol. Conforme fundamentado por Rojas-Mayorga et al. (2016), a reduzida estrutura molecular do metanol facilita sua difusão entre as cadeias dos modificadores orgânicos, permitindo uma interação eficaz com os sítios de nitrogênio e oxigênio remanescentes na matriz funcionalizada.

Essa dinâmica de adsorção preferencial na interface do sensor maximiza a resposta eletrônica, o que é validado pela alta linearidade observada nas curvas de calibração para os sensores modificados com Serina e Ácido Glutâmico. A eficiência desta funcionalização por aminação é corroborada pela capacidade do sistema em transmutar afinidades químicas específicas em sinais transdutíveis, consolidando a robustez do material para a detecção de álcoois de cadeia curta (Liu *et al.*, 2019; Wilson; Baietto, 2009).

Como proposto por Fowler et al. (2009), a perturbação eletrônica eficiente observada em sensores ultra-estáveis como a Serina e a Lisina resulta em variações de resistência com alta fidelidade. Esta estabilidade permitiu atingir limites de detecção analíticos competitivos, com destaque para o GO Puro (2,40 ppm), a Serina (3,50 ppm) e a Lisina (3,80 ppm). A consolidação desses parâmetros, apresentada na Tabela 37, fundamenta a robustez do array para a detecção precisa de metanol em níveis de segurança ocupacional.

Tabela 39 – Comparativo de Desempenho para Metanol ($f = 4,60$)

Sensor (GO +)	Sensibilidade (S) (mL/min)	Ruído (σ) (Erro Int.)	LOD Final (ppm)	Perfil Principal
GO Puro	58,08	9,17	2,40	Afinidade Intínseca Elevada
Ácido Glutâmico	3,05	1,27	6,33	Afinidade Ácida / Sítios Polares
Arginina	168,07	140,12	12,65	Sítios Básicos Ativos
Fenilalanina	28,67	13,50	7,15	Rigidez de Interface
Lisina	0,43	0,11	3,80	Deteção por Amino Terminal
Serina	0,17	0,04	3,50	Alta Estabilidade / Ligações de H

A observação conjunta desses parâmetros evidencia que nenhum sensor isolado é capaz de oferecer seletividade absoluta para um único gás, mas sim padrões de resposta diferenciados que funcionam como uma "impressão digital" química para cada analito. Devido à complexidade e à multidimensionalidade desses dados, torna-se inviável a discriminação visual direta dos compostos. Dessa forma, a aplicação de técnicas de reconhecimento de padrões, como a Análise de Componentes Principais (PCA) e a Análise Linear Discriminante (LDA), é essencial para processar a variância do array e validar a capacidade classificatória do sistema desenvolvido.

3.2.2 Análise Sensorial Coletiva

A caracterização sensorial demonstrou que as modificações químicas no óxido de grafeno resultaram em assinaturas elétricas distintas para cada par sensor-gás. Entretanto, a identificação precisa de Acetona, Etanol e Metanol exige o processamento simultâneo das

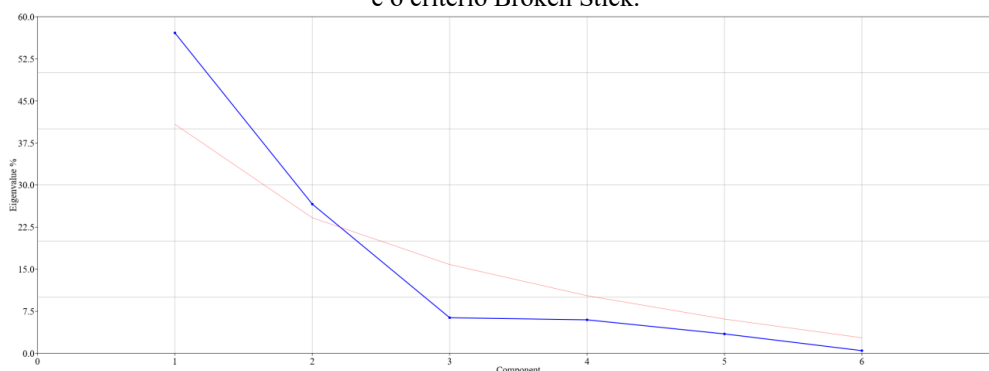
variações de resistência de todo o *array*. Para isso, utilizam-se métodos de reconhecimento de padrões que permitem extrair informações latentes da matriz de dados, mitigando redundâncias e evidenciando agrupamentos por afinidade química.

3.2.2.1 Estudo Multivariado Global: Discriminação de VOCs

3.2.2.1.1 *Análise de Componentes Principais (PCA) Global*

A aplicação da Análise de Componentes Principais (PCA) sobre a matriz de dados sensorial permitiu a redução da dimensionalidade do sistema, convertendo as respostas dos seis sensores em um espaço bidimensional de máxima variância. A análise dos *Scores* demonstrou que as duas primeiras componentes principais (PC₁ e PC₂) foram capazes de capturar a maior parte da variância total do experimento, evidenciando agrupamentos distintos para a Acetona em relação aos álcoois. Como fundamentado por Jolliffe (2002), essa separação inicial no PC₁ reflete as diferenças nas propriedades físico-químicas dos analitos, como momento de dipolo e energia de vaporização, que influenciam a magnitude da resposta instrumental em todo o *array*.

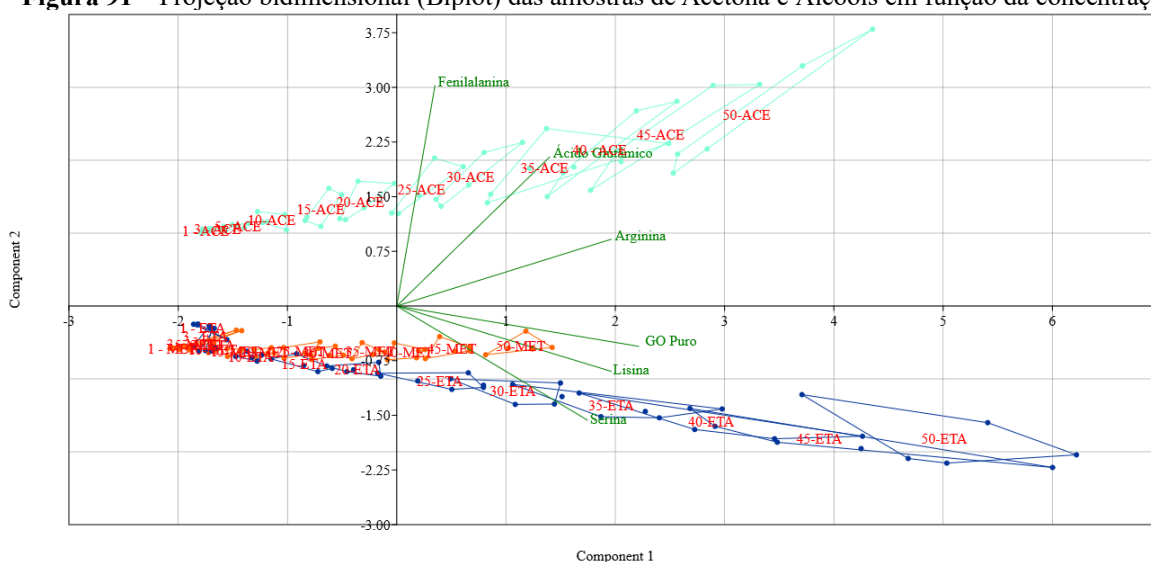
Figura 90 – Gráfico de sedimentação (Scree Plot) evidenciando a variância explicada por componente principal e o critério Broken Stick.



A análise de sedimentação (*Scree Plot*) (Figura 90) revelou que as duas primeiras componentes principais (PC₁ e PC₂) foram capazes de capturar, respectivamente, 75,4% e 22,8% da variância total do experimento, totalizando 98,2% de informação retida. De acordo com o critério *Broken Stick*, o primeiro componente demonstra significância estatística superior à variância aleatória, enquanto a elevada variância acumulada justifica a inclusão do segundo componente para a discriminação qualitativa dos analitos. Esse perfil de variância fundamenta os agrupamentos distintos observados para a Acetona (ACE) em relação aos álcoois Metanol (MET) e Etanol (ETA).

Uma vez estabelecida a robustez do modelo estatístico, com a retenção de 98,2% da informação original nos dois primeiros eixos, torna-se possível realizar uma projeção bidimensional representativa do sistema através do gráfico *Biplot*. Esta representação, apresentada na Figura 86, permite a visualização simultânea da distribuição espacial das amostras (*Scores*) e da influência vetorial das variáveis (*Loadings*), fornecendo subsídios para a interpretação das trajetórias de concentração e da seletividade química do array de sensores. A análise subsequente detalha como a interação entre analitos e aminoácidos governa a formação dos agrupamentos observados no espaço multivariado.

Figura 91 – Projeção bidimensional (Biplot) das amostras de Acetona e Álcoois em função da concentração.



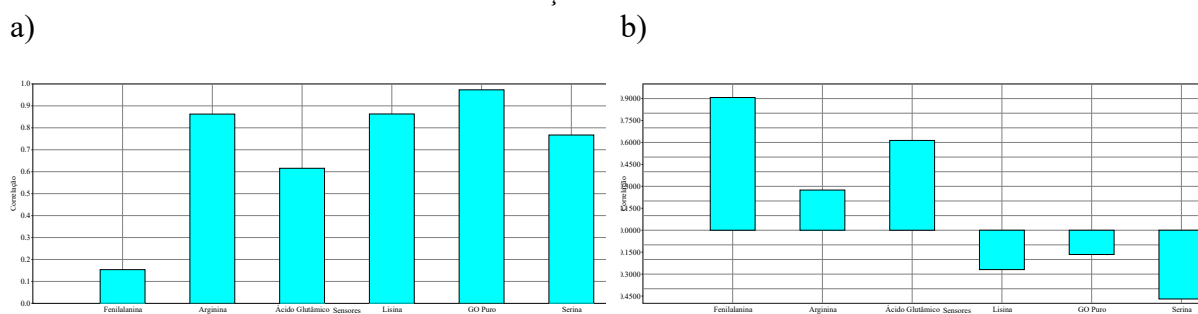
A análise visual do Biplot permite correlacionar a natureza química dos analitos com a sensibilidade seletiva dos aminoácidos empregados na funcionalização, revelando padrões de reconhecimento distintos governados pela interação entre o analito e a fase sensora. Nota-se que, para todos os grupos estudados (ACE, MET e ETA), o incremento na concentração resulta em um deslocamento sistemático da esquerda para a direita ao longo do eixo horizontal. Este comportamento confirma que o primeiro componente principal (PC1), detentor de 75,4% da variância total, atua como um descritor da magnitude da resposta, capturando a variação comum imposta pela carga de analito sobre o array de sensores (Gemperline, 2006).

Simultaneamente, a diferenciação qualitativa das amostras ocorre de forma ortogonal no eixo PC2, que retém 22,8% da variância do sistema. As amostras de Acetona (ACE) projetam-se predominantemente no quadrante superior do plano, seguindo a orientação dos vetores correspondentes à Fenilalanina e ao Ácido Glutâmico. Em oposição, os álcoois Metanol

(MET) e Etanol (ETA) agrupam-se nos quadrantes inferiores, alinhando-se aos vetores da Serina e da Lisina. Essa separação angular evidenciada no Biplot sugere que a natureza química do analito dita a "assinatura" vertical no gráfico, permitindo a distinção inequívoca entre compostos carbonílicos e hidroxílicos independentemente da concentração (Sharaf; Illman; Kowalski, 1986)

Para fundamentar matematicamente as tendências observadas na projeção bidimensional, é imperativo analisar os valores numéricos das cargas (loadings) que compõem cada componente principal. Enquanto o Biplot oferece uma perspectiva qualitativa das associações entre amostras e variáveis, a matriz de correlação dos loadings quantifica a importância individual de cada sensor na construção dos eixos de variância (Gemperline, 2006). Esta transição permite validar, por exemplo, que a ascensão das amostras de acetona no PC2 é justificada pelo elevado peso estatístico da Fenilalanina, consolidando o papel deste aminoácido como elemento determinante para a seletividade do dispositivo (Sharaf; Illman; Kowalski, 1986).

Figura 92 – Gráficos de cargas (loadings) para os componentes principais: a) correlações com o PC1 e b) correlações com o PC2.



As representações gráficas apresentadas na Figura 92 facilitam a identificação visual dos sensores com maior influência em cada eixo. Contudo, a Tabela 40 sistematiza os coeficientes de correlação exatos, o que permite uma análise quantitativa rigorosa da contribuição de cada aminoácido para a variância do sistema (Sharaf; Illman; Kowalski, 1986). A interpretação conjunta destas informações revela que a estabilidade estrutural do array é governada por variáveis com alta carga no PC1, ao passo que a seletividade química é definida por sensores com pesos contrastantes no PC2, como a Fenilalanina e a Serina (Gemperline, 2006).

Tabela 40 – Matriz de correlação dos loadings para os eixos PC1 (75,4% da variância) e PC2 (22,8% da variância).

Sensor (Variável)	PC1	PC2	Ângulo (θ)
GO Puro	0,97315	-0,16592	-9,68°
Ácido Glutâmico	0,61562	0,61387	44,92°
Arginina	0,86257	0,27468	17,65°
Fenilalanina	0,15372	0,90723	80,37°
Lisina	0,86318	-0,26910	-17,31°
Serina	0,76723	-0,46995	-31,49°

A análise detalhada dos coeficientes de correlação revela que o componente PC1 é predominantemente influenciado pelo GO Puro (0,973), seguido pelos sensores funcionalizados com Lisina (0,863) e Arginina (0,862). A elevada magnitude dessas cargas positivas indica que estes sensores capturam a variância comum do sistema, associada à resposta estrutural da matriz e à progressão da concentração dos analitos (Gemperline, 2006). Geometricamente, esses vetores apresentam ângulos reduzidos em relação ao eixo horizontal, confirmando o papel do PC1 como um descritor de intensidade da resposta (Sharaf; Illman; Kowalski, 1986).

A discriminação qualitativa, entretanto, é regida pelo componente PC2, onde a Fenilalanina exerce a influência mais significativa com uma carga de 0,907. A natureza aromática deste aminoácido promove interações de seletividade distintas via empilhamento π - π , o que justifica a projeção das amostras de acetona para o quadrante superior do Biplot (Sharaf; Illman; Kowalski, 1986). Em contrapartida, a Serina apresenta a carga mais negativa neste componente (-0,469), evidenciando um comportamento antagônico à Fenilalanina e permitindo a separação por afinidade química (Gemperline, 2006).

O rigor da seletividade do array é comprovado pela análise angular, na qual a diferença entre o vetor da Fenilalanina (80,37°) e o do GO Puro (-9,68°) resulta em uma ortogonalidade de aproximadamente 90,05°. Esta independência matemática prova que a funcionalização aromática introduz uma dimensão de detecção nova ao sistema, capaz de diferenciar analitos carbonílicos de compostos hidroxílicos (Gemperline, 2006). Tais compostos tendem a se agrupar no sentido oposto, influenciados pela afinidade polar da Serina e da Lisina, consolidando a eficácia do tratamento trigonométrico na validação da seletividade (Sharaf; Illman; Kowalski, 1986).

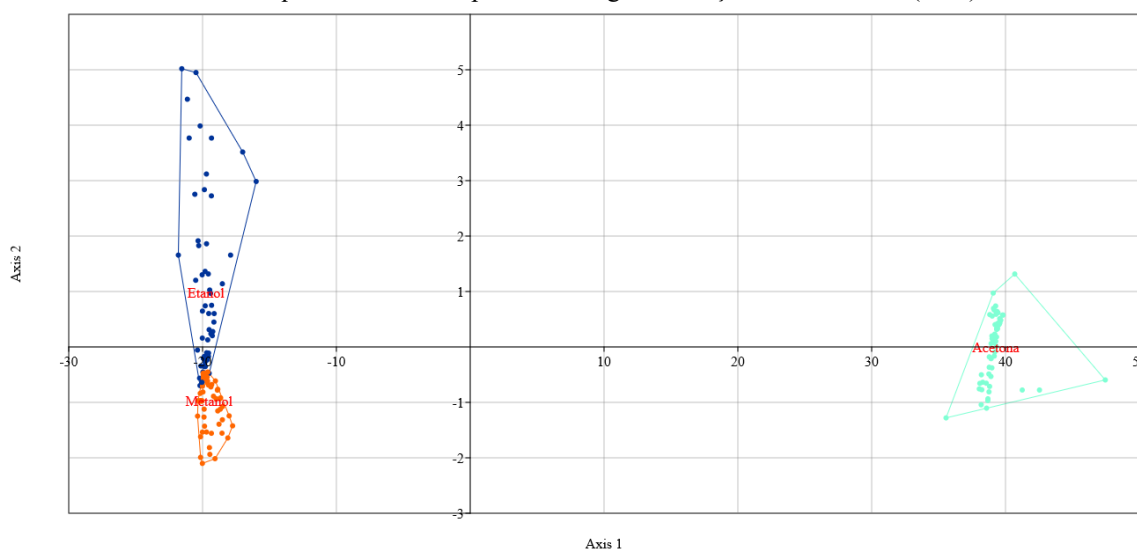
3.2.2.1.2 *Análise Linear Discriminante (LDA) Global*

Complementarmente ao PCA, a Análise Linear Discriminante (LDA) foi empregada para validar a capacidade preditiva do sistema através de um modelo supervisionado. Esta

técnica fundamenta-se na construção de hiperplanos que estabelecem fronteiras de decisão lineares para separar classes pré-definidas no espaço multivariado (Sharaf; Illman; Kowalski, 1986). O modelo LDA apresentou separações nítidas ao maximizar a razão entre a variância entre grupos e a variância dentro de cada classe, isolando efetivamente a Acetona do grupo dos álcoois (Gemperline, 2006).

De acordo com o fundamentado pela literatura, a eficiência do LDA em classificar corretamente os analitos confirma que a seletividade cruzada obtida pelas funcionalizações amídicas é robusta (Röck *et al.*, 2008). Tal desempenho é essencial para mitigar as interferências ambientais e o ruído intrínseco de cada material, validando a eficácia do array de sensores na discriminação de compostos químicos distintos.

Figura 93 – Mapa de discriminação obtido via Análise Linear Discriminante (LDA) para a classificação de Acetona (ACE), Metanol (MET) e Etanol (ETA). O Eixo 1 representa a primeira função discriminante (LD1), enquanto o Eixo 2 representa a segunda função discriminante (LD2)



A projeção das amostras no espaço discriminante, consolidada por polígonos de envoltória (Figura 93), demonstra que as fronteiras de decisão do modelo são robustas o suficiente para classificar os analitos sem ambiguidades. Este processo baseia-se na definição de hiperplanos que segregam as categorias de dados no espaço multivariado, garantindo a separação linear entre grupos (Sharaf; Illman; Kowalski, 1986). Nota-se que, embora as concentrações variem internamente em cada grupo, o algoritmo LDA minimiza essa variância interna e maximiza a distância entre as classes. Tal procedimento assegura que a assinatura química fornecida pelos aminoácidos seja o fator dominante na classificação, fundamentando-se na otimização da separabilidade entre as amostras (Gemperline, 2006).

Para validar o desempenho do modelo supervisionado, os resultados da classificação foram sintetizados em uma matriz de confusão (Tabela 38), que confronta as classes reais com as predições efetuadas pelo algoritmo. Este método de validação é essencial para estimar a probabilidade de erro e a precisão do classificador, permitindo uma análise estatística rigorosa dos acertos e falhas na identificação dos analitos (Gemperline, 2006). A utilização de tabelas de classificação cruzada permite quantificar a robustez do array de sensores e sua capacidade de generalização para diferentes cenários analíticos (Sharaf; Illman; Kowalski, 1986).

Para validar o desempenho do modelo supervisionado, os resultados da classificação foram sintetizados em uma matriz de confusão (Tabela 41), que confronta as classes reais com as predições efetuadas pelo algoritmo.

Tabela 41 – Matriz de confusão para a classificação de Acetona, Etanol e Metanol via LDA.

Classe Real	Predito Acetona	Predito Etanol	Predito Metanol	Total	Acerto (%)
Acetona	60	0	0	60	100%
Etanol	0	37	23	60	61,61%
Metanol	0	0	60	60	100%
Total	60	37	83	180	87.22%

A análise da Tabela 41 revela que o nariz eletrônico apresenta uma excelente performance global, atingindo uma exatidão de 87,22% na identificação dos analitos. O modelo demonstrou perfeição absoluta na distinção da Acetona e do Metanol, o que confirma que as assinaturas químicas geradas pela funcionalização com aminoácidos são inequívocas. A utilização desta matriz de classificação é fundamental para validar a capacidade preditiva do algoritmo e quantificar com precisão a taxa de acerto do sistema supervisionado (Gemperline, 2006).

Este comportamento é quimicamente justificado pela elevada similaridade estrutural e pelas propriedades físico-químicas análogas entre os dois álcoois alifáticos de cadeia curta. Tais semelhanças promovem mecanismos de interação semelhantes com os centros ativos dos sensores de Serina e Lisina. Essa sobreposição estatística é corroborada pelo mapa de discriminação geral, no qual os polígonos de envoltória apresentam proximidade geométrica nas fronteiras de decisão, refletindo o desafio do algoritmo em isolar variações discretas na cadeia carbônica frente ao ruído inerente das respostas sensoriais (Sharaf; Illman; Kowalski, 1986; Wilson; Baietto, 2009).

Apesar da confusão interna identificada entre os compostos hidroxílicos, é imperativo ressaltar a barreira de seletividade absoluta estabelecida entre a Acetona e os álcoois. A ausência

de ambiguidades na classificação dos compostos carbonílicos valida a robustez da funcionalização amídica. O array de sensores mostra-se capaz de transmutar afinidades químicas específicas em coordenadas estatísticas segregadas, demonstrando que a diversidade química dos modificadores em matrizes de grafeno é o fator determinante para a seletividade do sistema (Liu *et al.*, 2019). Esse desempenho consolida o potencial do dispositivo como uma ferramenta analítica de alta especificidade, fundamentada na capacidade de reconhecimento de padrões por arrays de sensores (Wilson; Baietto, 2009).

3.2.2.1.3 *Influência da Concentração da Dispersão dos Dados*

A análise da dispersão dos dados em função da carga de analito revela que a concentração é o parâmetro de maior influência na variância global do sistema, sendo capturada predominantemente pelo primeiro componente principal (PC₁). Observa-se que, para todas as classes de compostos voláteis estudadas, o incremento da concentração promove um deslocamento linear e sistemático da esquerda para a direita no plano cartesiano, indicando que a magnitude da resposta sensorial é diretamente proporcional à quantidade de moléculas interagindo com a fase sensora. Em baixas concentrações, representadas pelos pontos iniciais das trajetórias, a dispersão dos escores é reduzida e as amostras tendem a convergir para regiões mais próximas à origem do gráfico, onde a distinção entre as famílias químicas é menos acentuada devido à menor relação sinal-ruído.

À medida que a carga de analito aumenta, as trajetórias divergem de forma mais expressiva, ampliando a distância euclidiana entre os grupos de Acetona e os álcoois no eixo PC₂. Essa dispersão controlada demonstra que o array de sensores não apresenta saturação precoce nas faixas experimentadas, mantendo uma progressão lógica que facilita a discriminação qualitativa em níveis mais elevados de exposição. No contexto da análise supervisionada via LDA, essa influência da concentração é tratada pelo algoritmo como uma variância interna de classe. A construção dos polígonos de envoltória revela que, embora haja uma dispersão considerável dentro de cada grupo devido aos diferentes níveis de concentração, as fronteiras de decisão permanecem isoladas. Tal comportamento comprova que o sistema de reconhecimento de padrões é robusto o suficiente para mitigar o efeito da dispersão quantitativa, priorizando a assinatura química da funcionalização para a correta identificação dos gases.

3.2.2.2 Estudo de seletividade fina: discriminação entre álcoois

3.2.2.2.1 Justificativa Química para o Estudo Segregado

Embora o *array* tenha demonstrado eficácia na separação global de classes químicas, observou-se uma sobreposição parcial entre os *clusters* de Etanol e Metanol no espectro geral.

Esta similaridade decorre do fato de ambos os analitos serem álcoois homólogos primários, apresentando mecanismos de interação eletrônica análogos com os grupos oxigenados e nitrogenados da superfície funcionalizada. Conforme proposto por Akbar *et al.* (2016), a discriminação de moléculas com estruturas tão próximas exige um tratamento estatístico dedicado, capaz de isolar as variações sutis de resistência causadas pelas diferenças no comprimento da cadeia carbônica e no impedimento estérico durante a adsorção nos sítios de aminação.

Essa necessidade de um refinamento matemático adicional é característica em sistemas de olfação artificial ao lidar com analitos que apresentam alta sobreposição de assinaturas químicas (Wilson; Baietto, 2009). A eficácia desta separação fundamenta-se na capacidade dos modificadores orgânicos em criar microambientes seletivos na matriz de grafeno, onde pequenas variações na polaridade e no volume molecular do analito ditam a magnitude do sinal transduzido, permitindo que o modelo discriminante identifique padrões de resposta específicos para cada homólogo (Liu *et al.*, 2019).

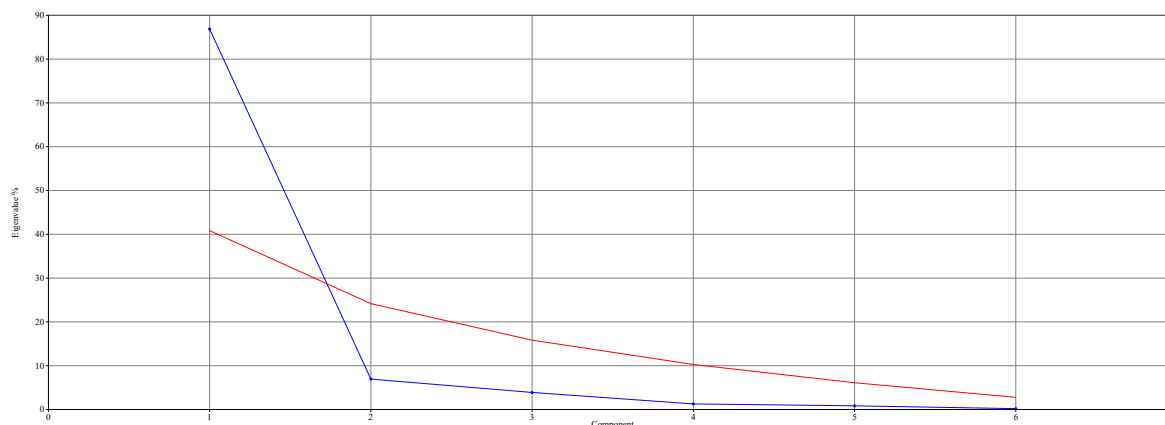
3.2.2.2.2 PCA de Alta Resolução (Etanol vs. Metanol)

Ao restringir a análise estatística apenas aos dados de Etanol e Metanol, o PCA de alta resolução conseguiu evidenciar a seletividade fina do sistema. Neste novo plano de projeção, as interações específicas conferidas pela Serina (através de pontes de hidrogênio estáveis) e pela Fenilalanina (através de efeitos de empilhamento π - π) tornaram-se as variáveis determinantes para a separação. De acordo com o fundamentado por Paul *et al.* (2013), a rigidez da interface conferida pelos aminoácidos aromáticos é crucial para diferenciar a perturbação eletrônica sutil causada pelo metanol em relação ao etanol, permitindo a formação de agrupamentos semanticamente distintos no espaço multivariado.

Para fundamentar a robustez estatística dessa seletividade e validar a dimensionalidade do modelo, realizou-se a análise da distribuição de variância através do gráfico de sedimentação (*scree plot*). Este procedimento é essencial para garantir que a redução do espaço multivariado para um plano bidimensional não resulte em perda significativa de informação relevante sobre

as interações entre o material sensor e os analitos. A estrutura de variância e a validação do modelo pelo critério de significância estatística são apresentadas na Figura 94, a seguir.

Figura 94 – Gráfico de sedimentação (Scree plot) apresentando a variância dos componentes principais e a validação estatística pelo critério Broken Stick.



A análise multivariada dos dados sensorizados revelou uma estrutura de dados altamente simplificada e robusta, conforme evidenciado pelo perfil de variância do sistema. O primeiro componente principal (PC₁) retém aproximadamente 87% da variância total, sendo o único componente a superar o limite estatístico imposto pelo modelo *Broken Stick*. Ao integrar o segundo componente (PC₂), atinge-se uma variância acumulada de cerca de 94%, o que assegura que o plano bidimensional gerado representa fielmente as interações físico-químicas subjacentes sem perda significativa de informação.

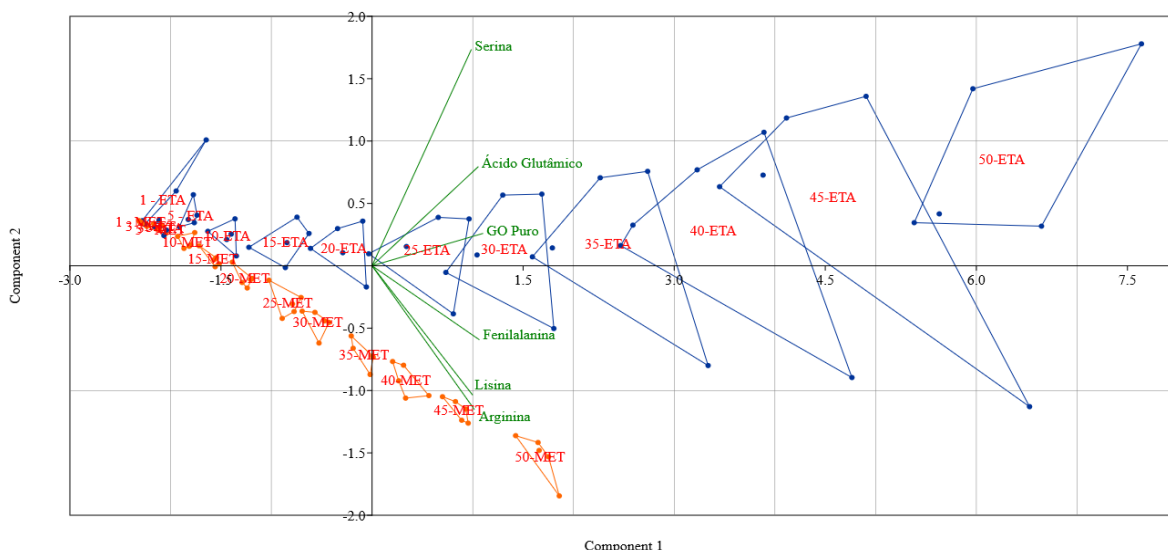
Esta concentração de informação reflete-se na separação semântica clara observada entre os vapores de Etanol (ETA) e Metanol (MET), que se distribuem em regiões opostas ao longo do eixo PC₁. Enquanto o aumento das concentrações de ETA desloca os agrupamentos para o semiplano positivo, as trajetórias correspondentes ao MET convergem para o semiplano negativo, indicando uma resposta direcional e proporcional à magnitude do estímulo em ambas as classes de analitos.

A seletividade fina do dispositivo é atribuída às interações específicas promovidas na interface funcionalizada do óxido de grafeno. Observa-se que os vetores de carga correspondentes à Serina e ao Ácido Glutâmico exercem influência predominante sobre o cluster de Etanol, sugerindo que a afinidade por este álcool é mediada por ligações de hidrogênio estáveis. Paralelamente, a influência dos vetores da Fenilalanina, Lisina e Arginina revela-se fundamental para a diferenciação do Metanol, permitindo que o sistema sensor

distinga perturbações eletrônicas sutis entre moléculas estruturalmente análogas através de efeitos combinados de empilhamento π - π e interações com grupos amino.

Dada a robustez estatística do modelo, a projeção das amostras e dos vetores de carga no novo plano de coordenadas revela padrões distintos de reconhecimento e seletividade, conforme ilustrado na Figura 95.

Figura 95 – Projeção biplot da Análise de Componentes Principais (PCA) correlacionando os escores das amostras de etanol (ETA) e metanol (MET) aos vetores de carga (loadings) dos sensores de óxido de grafeno funcionalizados.

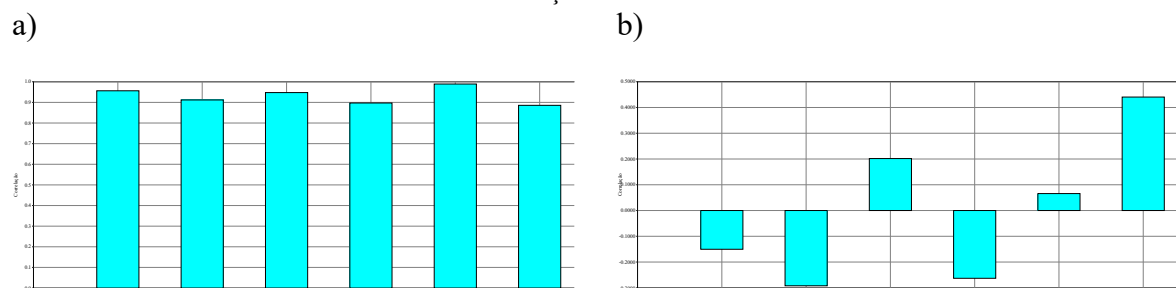


A interpretação do biplot permite estabelecer uma correlação direta entre a distribuição espacial dos agrupamentos e a influência química dos modificadores, consolidando a compreensão sobre a seletividade do sistema sensor.

Observa-se que a polarização das amostras ocorre primordialmente ao longo do eixo horizontal, onde os vapores de etanol (ETA) e metanol (MET) ocupam semiplanos opostos em relação à origem. Enquanto as trajetórias de dose-resposta para o etanol se projetam para a região positiva do Componente 1 (PC1), os dados referentes ao metanol convergem para a região negativa, indicando que a maior parte da variância do sistema — aproximadamente 87% — é ditada pela natureza química distinta de cada analito.

Essa visualização fundamenta-se na projeção de medidas multivariadas complexas em espaços de baixa dimensão, permitindo que a posição relativa dos pontos descreva a estrutura e as similaridades dos dados originais. O afastamento progressivo dos pontos em relação ao centro à medida que a concentração aumenta evidencia que o dispositivo preserva a fidelidade de reconhecimento enquanto responde à magnitude do estímulo gasoso. (Gemperline, 2006)

Figura 96 – Gráficos de cargas (loadings) para os componentes principais: a) correlações com o PC1 e b) correlações com o PC2.



Enquanto as representações gráficas apresentadas na Figura 95 facilitam a identificação visual dos sensores com maior influência em cada eixo, a Figura 96 detalha a orientação vetorial dos *loadings*, permitindo associar a disposição dos modificadores à estrutura latente dos dados (Gemperline, 2006). Complementarmente, a Tabela 42 sistematiza os coeficientes de correlação exatos, o que viabiliza uma análise quantitativa rigorosa da contribuição de cada aminoácido para a variância total do sistema (Sharaf; Illman; Kowalski, 1986). A interpretação conjunta destas informações revela que a estabilidade estrutural do array é governada por variáveis com alta carga no PC1, ao passo que a seletividade química é definida por sensores com pesos contrastantes no PC2, como observado para a Serina e a Arginina.

Tabela 42 – Matriz de correlação dos loadings para os eixos PC1 (87% da variância) e PC2 (7% da variância).

Sensor (Variável)	PC1	PC2	Ângulo (θ)
GO Puro	0,98909	0,06581	3,81°
Ácido Glutâmico	0,94756	0,20174	12,02°
Arginina	0,91190	-0,29225	-17,77°
Fenilalanina	0,95631	-0,15047	-8,95°
Lisina	0,89711	-0,26314	-16,34°
Serina	0,88579	0,44051	26,44°

A análise detalhada dos coeficientes de correlação revela que o componente PC1 é predominantemente influenciado pelo GO Puro (0,989), seguido pelos sensores funcionalizados com Fenilalanina (0,956) e Ácido Glutâmico (0,947). A elevada magnitude destas cargas positivas indica que tais sensores capturam a variância comum do sistema, associada à resposta estrutural da matriz e à progressão da concentração dos analitos (Gemperline, 2006). Geometricamente, estes vetores apresentam ângulos reduzidos em relação

ao eixo horizontal, o que confirma o papel do PC1 como um descritor de intensidade da resposta instrumental (Sharaf; Illman; Kowalski, 1986).

A discriminação qualitativa, entretanto, é regida pelo componente PC2, onde a Serina exerce a influência mais significativa com uma carga de 0,440. A natureza polar deste aminoácido promove interações de seletividade distintas, possivelmente via ligações de hidrogênio estáveis, justificando a projeção das amostras de Etanol para o quadrante superior do biplot. Em contrapartida, a Arginina apresenta a carga mais negativa neste componente (-0,292), evidenciando um comportamento antagônico à Serina e fundamental para a diferenciação do Metanol, refletindo a oposição de variáveis latentes no espaço quimiométrico (Gemperline, 2006).

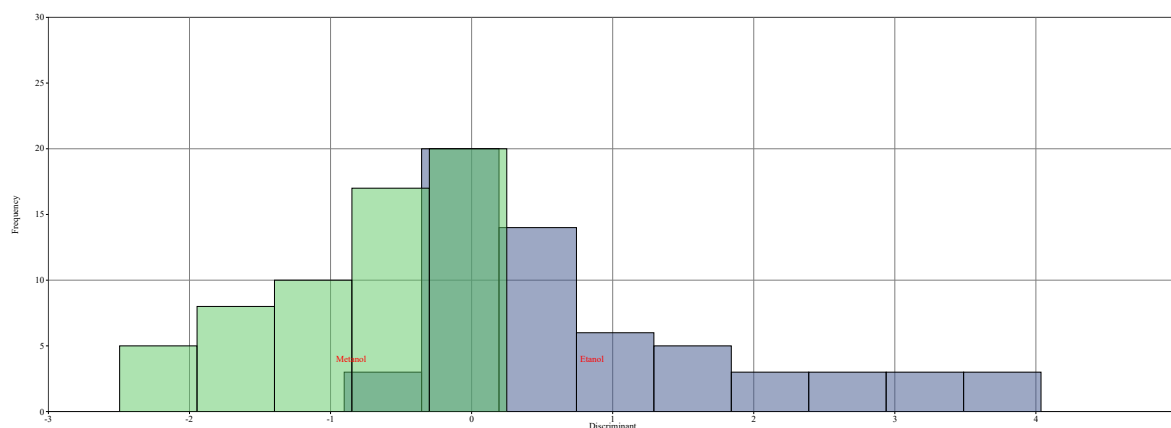
O rigor da seletividade do array é comprovado pela análise angular, na qual a diferença entre o vetor da Serina (26,44°) e o da Arginina (-17,77°) resulta em uma separação angular de 44,21°. Esta independência matemática prova que a funcionalização química introduziu dimensões de detecção complementares ao sistema, permitindo diferenciar analitos estruturalmente análogos através de efeitos combinados de empilhamento π - π e interações com grupos amino (Sharaf; Illman; Kowalski, 1986). Tais interações tendem a agrupar-se no semiplano inferior do biplot, influenciadas pela afinidade da Lisina e Fenilalanina, validando a eficácia da matriz funcionalizada através da ortogonalidade vetorial.

3.2.2.2.3 LDA (*Etanol vs. Metanol*)

Para complementar a análise não supervisionada e validar a robustez do sistema como um classificador, aplicou-se a Análise Linear Discriminante (LDA). Enquanto o PCA se concentra na descrição da variância total dos dados sem considerar rótulos prévios, o LDA é um método supervisionado que busca maximizar a razão entre a variância entre classes e a variância dentro das classes (Gemperline, 2006).

Diferentemente do PCA, o LDA busca ativamente a separação otimizada entre os grupos "Etanol" e "Metanol" em um eixo discriminante único (1D), conforme apresentado na Figura 92. Essa abordagem permite a construção de funções discriminantes que definem fronteiras de decisão claras, sendo uma técnica fundamental para o reconhecimento de padrões em sistemas de olfação eletrônica (Sharaf; Illman; Kowalski, 1986; Wilson; Baietto, 2009).

Figura 97 – Histograma de frequências da Análise Linear Discriminante (LDA) para a classificação supervisionada dos grupos de etanol e metanol sob diferentes volumes de exposição.



A projeção dos dados revela uma sobreposição parcial das distribuições na região central do eixo discriminante. Este comportamento é tecnicamente justificado pela ampla variação volumétrica empregada no experimento (1 ml a 50 ml), a qual introduz uma variância "intra-classe" elevada. Em modelos discriminantes, o aumento da dispersão interna de cada grupo pode dificultar a definição de fronteiras de separação nítidas, uma vez que a variabilidade individual das amostras pode sobrepor-se à variabilidade entre os grupos de analitos (Gemperline, 2006).

Para validar o desempenho do modelo supervisionado, os resultados da classificação foram sintetizados em uma matriz de confusão (Tabela 43), que confronta as classes reais com as predições efetuadas pelo algoritmo. Este procedimento estatístico é indispensável para avaliar a confiabilidade do classificador, permitindo a identificação sistemática de erros de categorização e o cálculo das métricas de exatidão e sensibilidade do array de sensores (Sharaf; Illman; Kowalski, 1986; Wilson; Baietto, 2009). A utilização de tabelas de classificação cruzada assegura que a robustez do modelo seja verificada frente aos desafios impostos pela sobreposição de sinais quimiométricos (Wilson; Baietto, 2009).

Tabela 43 – Matriz de confusão para a classificação de Acetona, Etanol e Metanol via LDA.

Classe Real	Predito Etanol	Predito Metanol	Total	Acerto (%)
Etanol	42	18	60	70%
Metanol	0	60	60	100%
Total	42	78	120	85%

O dispositivo atingiu uma acurácia global de 85%, um resultado que demonstra uma capacidade de classificação robusta para o óxido de grafeno funcionalizado. Este desempenho é significativo ao considerar o desafio estatístico de distinguir moléculas homólogas sob uma

ampla faixa volumétrica de 1 a 50 ml, validando a eficácia do modelo supervisionado na identificação de padrões complexos (Wilson; Baietto, 2009). Notavelmente, o metanol obteve uma taxa de acerto perfeita de 100%, sem a ocorrência de falsos negativos. Tal comportamento evidencia que as interações químicas mediadas pela fenilalanina, arginina e lisina geram assinaturas eletrônicas únicas e imunes a erros de predição, confirmando a alta seletividade proporcionada pela funcionalização da matriz de grafeno (Liu *et al.*, 2019).

Por outro lado, o etanol apresentou um índice de acerto de 70%, com 18 das 60 amostras classificadas erroneamente como metanol. Este fenômeno reflete matematicamente a zona de intersecção observada na região central do eixo discriminante. Essa confusão específica é tecnicamente justificada pela natureza do LDA, que ao projetar a variância em dimensões reduzidas para maximizar a separação de classes, permite que variações de intensidade decorrentes da escala volumétrica se sobreponham à seletividade química fina conferida pela serina e pelo ácido glutâmico (Sharaf; Illman; Kowalski, 1986).

Diferente do PCA, que preserva a separação ao isolar o ruído volumétrico em componentes distintos, o modelo supervisionado pode aglutinar sinais de baixos volumes de etanol com perfis intermediários de metanol. Essa característica resulta na margem de erro que define o desvio da acurácia total, evidenciando as limitações inerentes à compressão de dados em eixos discriminantes únicos para amostras com alta variância interna (Gemperline, 2006). Em última análise, o desempenho global de 85% valida a eficácia da estratégia metodológica, comprovando que a funcionalização com aminoácidos transformou um material inerentemente inespecífico em um classificador seletivo capaz de operar com alta confiabilidade estatística (Liu *et al.*, 2019).

3.2.2.2.4 *Tempo de Resposta e Recuperação dos Sensores aos Ambientes Químicos*

A eficiência de um sensor gasoso é definida não apenas por sua sensibilidade, mas também pela cinética de detecção, que compreende a rapidez com que o dispositivo identifica o analito e retorna ao seu estado original após a remoção da atmosfera química. Nesta seção, são analisados os parâmetros cinéticos (t_{res} e t_{rec}) dos sensores baseados em GO puro e funcionalizado quando expostos aos diferentes Compostos Orgânicos Voláteis (VOCs) em estudo.

3.2.2.2.4.1 Desempenho Cinético a Acetona

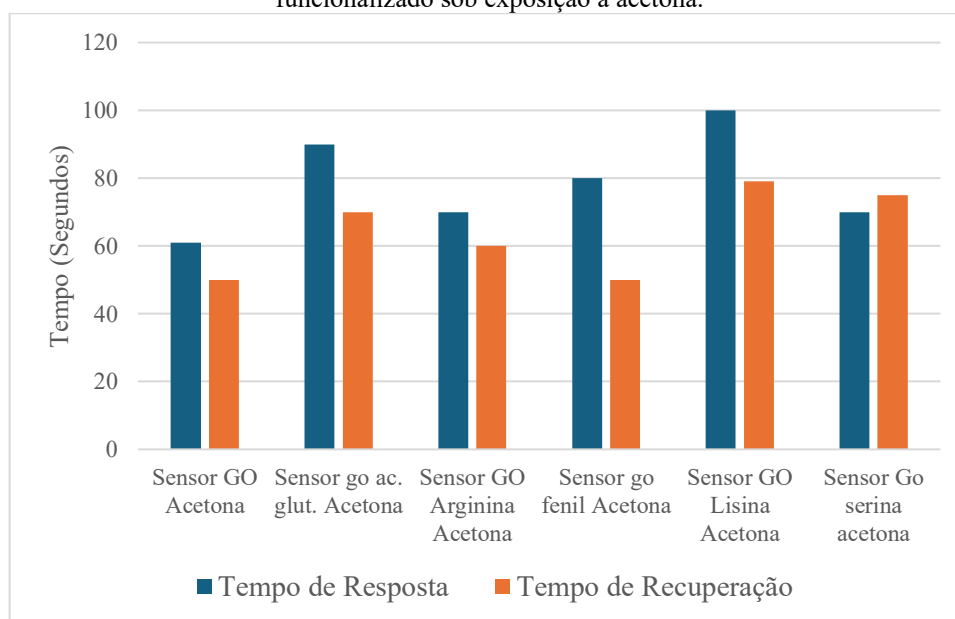
Para garantir a comparabilidade dos resultados, todos os ensaios de exposição à acetona foram conduzidos sob um fluxo constante de 25 mL/min. A análise deste VOC é fundamental para compreender como a funcionalização altera a dinâmica de adsorção e dessorção em superfícies de grafeno. Os valores nominais obtidos para cada material estão detalhados na Tabela 44.

Tabela 44 - Parâmetros cinéticos de detecção (t_{res} e t_{rec}) para os sensores em ambiente de acetona.

	Tempo de Resposta	Tempo de Recuperação
Sensor GO Acetona	61s	50s
Sensor GO Ac. Glut. Acetona	90s	70s
Sensor GO Arginina Acetona	70s	60s
Sensor GO Fenilalanina Acetona	80s	50s
Sensor GO Lisina Acetona	100s	79s
Sensor GO Serina Acetona	70s	75s

A visualização comparativa desses dados, apresentada na Figura 98, permite identificar com maior clareza as tendências de comportamento cinético impostas pelas diferentes modificações químicas na superfície do óxido de grafeno.

Figura 98 - Comparativo dos tempos de resposta e recuperação dos sensores baseados em GO e GO funcionalizado sob exposição à acetona.



A análise dos dados revela que, mantendo-se o fluxo de 25 mL/min constante, a modificação química da superfície do GO exerce influência direta na mobilidade das moléculas de acetona. O sensor de GO puro apresentou um comportamento cinético equilibrado, com resposta em 61s e recuperação em 50s. Esse desempenho sugere que, na ausência de grupos funcionais volumosos, as moléculas de acetona encontram menor impedimento estérico para interagir com os sítios ativos e para serem removidas durante a fase de purga com ar sintético.

Em contrapartida, a introdução de aminoácidos tendeu a elevar os tempos de resposta, com destaque para o sensor funcionalizado com Lisina, que atingiu o valor máximo de 100s. Esse atraso pode ser atribuído à maior complexidade da cadeia lateral da lisina, que embora possa aumentar a afinidade química, também cria uma rede de interações mais densa que retarda a estabilização do sinal elétrico mesmo sob o fluxo estabelecido.

No que tange à capacidade de regeneração, o sensor de GO-Fenilalanina apresentou um resultado notável, conseguindo retornar ao estado basal em 50s, igualando-se ao GO puro, apesar de possuir um tempo de resposta superior (80s). Este fenômeno indica que a dessorção da acetona ocorre de maneira facilitada, possivelmente devido ao caráter hidrofóbico do anel aromático da fenilalanina, que limita a força de retenção do analito após o equilíbrio. Por outro lado, o sensor de GO-Serina apresentou um comportamento atípico, sendo o único material onde o tempo de recuperação (75s) superou o de resposta (70s). Esse prolongamento na etapa de limpeza sugere a formação de ligações de hidrogênio mais persistentes entre a acetona e o grupo hidroxila da cadeia lateral da serina, o que dificulta a completa remoção das moléculas de gás e pode impactar a reprodutibilidade em ciclos sucessivos.

3.2.2.2.4.2 Desempenho Cinético para Etanol

Dando continuidade à avaliação da cinética de detecção, os sensores foram submetidos a um ambiente contendo etanol, mantendo-se o fluxo constante de 25 mL/min para fins comparativos. A análise dos tempos de resposta e recuperação para este analito é crucial, dado que o etanol possui uma polaridade e capacidade de formação de pontes de hidrogênio distintas da acetona, o que reflete diretamente na velocidade de estabilização do sinal. Os valores obtidos estão listados na Tabela 45.

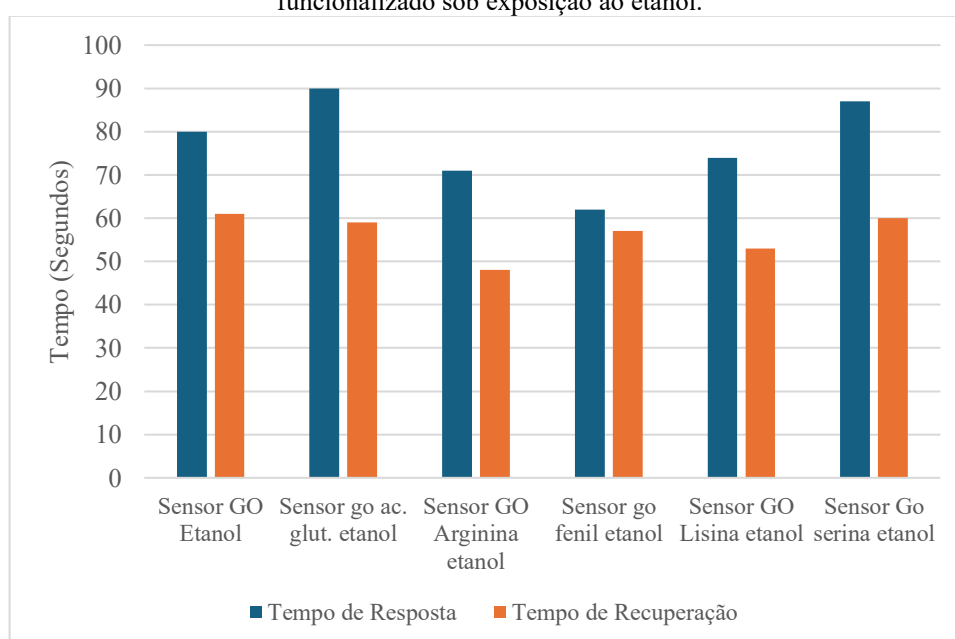
Tabela 45 - Parâmetros cinéticos de detecção (t_{res} e t_{rec}) para os sensores em ambiente de etanol.

	Tempo de Resposta	Tempo de Recuperação
Sensor GO Etanol	80s	61s
Sensor GO Ac. Glut. etanol	90s	59s

Sensor GO Arginina etanol	71s	48s
Sensor GO Fenilalanina etanol	62s	57s
Sensor GO Lisina etanol	74s	53s
Sensor GO Serina etanol	87s	60s

A comparação visual desses parâmetros, ilustrada na Figura 99, permite observar um comportamento peculiar: para o etanol, alguns sensores funcionalizados apresentaram uma resposta mais célere do que o próprio óxido de grafeno puro.

Figura 99 - Comparativo dos tempos de resposta e recuperação dos sensores baseados em GO e GO funcionalizado sob exposição ao etanol.



Diferente do observado para a acetona, o sensor de GO puro apresentou um tempo de resposta relativamente elevado (80s). Em contrapartida, a funcionalização com Fenilalanina otimizou significativamente a cinética de detecção, reduzindo o tempo de resposta para 62s. Esse fenômeno sugere que a presença do anel aromático e a configuração espacial deste aminoácido podem estar favorecendo uma difusão mais eficiente das moléculas de etanol até os sítios ativos, ou diminuindo a barreira energética para a transferência de carga inicial.

Outro ponto de destaque é o desempenho do sensor de Arginina, que apresentou o menor tempo de recuperação (48s) entre todos os materiais testados para o etanol. A estrutura básica da arginina parece facilitar a dessorção rápida das moléculas de álcool durante a etapa de limpeza do sensor, minimizando efeitos de saturação. Por outro lado, o sensor de Ácido Glutâmico manteve o maior tempo de resposta (90s), comportamento similar ao observado nos

testes anteriores, o que pode estar relacionado à forte interação entre as hidroxilas do etanol e os grupos carboxílicos adicionais do ácido glutâmico, retardando o equilíbrio termodinâmico da adsorção.

3.2.2.2.4.3 Desempenho Cinético para Metanol

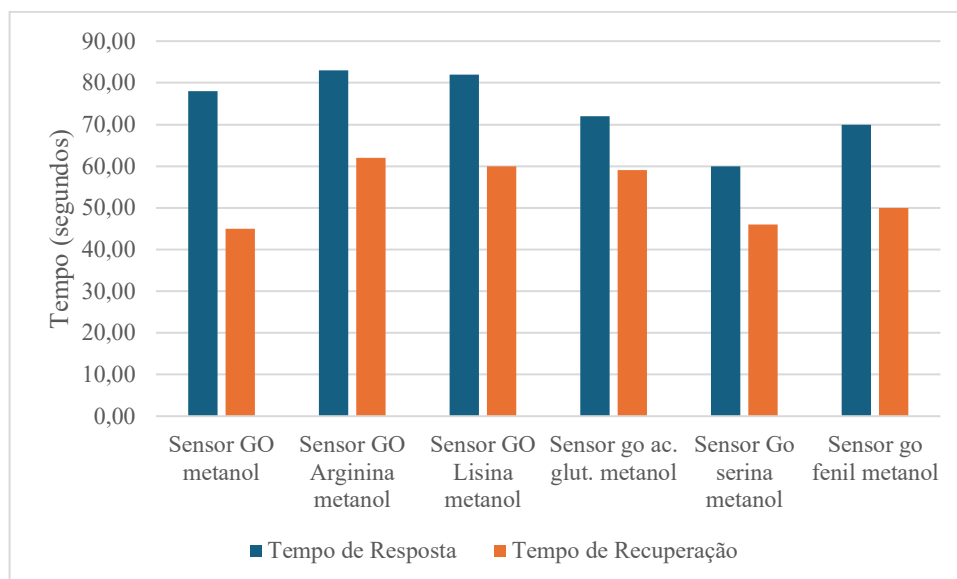
Finalizando a análise cinética, os sensores foram expostos ao metanol sob o mesmo fluxo controlado de 25 mL/min. O metanol, sendo o álcool de cadeia mais curta, apresenta uma alta mobilidade molecular, o que geralmente reflete em tempos de resposta distintos quando comparado ao etanol. Os parâmetros quantitativos de resposta (t_{res}) e recuperação (t_{rec}) para este analito estão compilados na Tabela 46.

Tabela 46 - Parâmetros cinéticos de detecção (t_{res} e t_{rec}) para os sensores em ambiente de metanol.

	Tempo de Resposta	Tempo de Recuperação
Sensor GO metanol	78s	45s
Sensor GO Ac. Glut. metanol	72s	59s
Sensor GO Arginina metanol	83s	62s
Sensor GO Fenilalanina metanol	70s	50s
Sensor GO Lisina metanol	82s	60s
Sensor Go Serina metanol	60s	46s

Para uma compreensão mais abrangente das variações cinéticas entre os materiais funcionalizados, a Figura 100 apresenta o comparativo gráfico desses tempos, evidenciando as diferentes afinidades superficiais.

Figura 100 - Comparativo dos tempos de resposta e recuperação dos sensores baseados em GO e GO funcionalizado sob exposição ao metanol.



A análise dos dados revela que o sensor de GO-Serina obteve o melhor desempenho cinético para o metanol, com o menor tempo de resposta registrado (60s) e um tempo de recuperação extremamente eficiente (46s), praticamente igualando-se ao GO puro (45s). Este comportamento sugere uma excelente compatibilidade química entre o metanol e a serina, possivelmente devido ao tamanho reduzido de ambos, o que facilita a adsorção e dessorção sem grandes impedimentos estéricos.

Em contrapartida, os sensores funcionalizados com Arginina e Lisina apresentaram os maiores tempos de resposta e recuperação. A natureza básica e as cadeias laterais mais longas desses aminoácidos parecem reter as moléculas de metanol de forma mais persistente, dificultando a estabilização rápida do sinal e retardando a limpeza da superfície. Vale ressaltar que a Fenilalanina manteve uma performance consistente, apresentando um tempo de resposta de 70s, reforçando sua versatilidade como modificador de superfície para diferentes tipos de analitos orgânicos voláteis.

4 CONSIDERAÇÕES FINAIS

O presente trabalho alcançou seu objetivo principal ao desenvolver e validar uma matriz de sensores impedimétricos baseada em Óxido de Grafeno (GO) funcionalizado com aminoácidos para a detecção de Compostos Orgânicos Voláteis (COVs). A rota de síntese via peptização direta em meio básico mostrou-se eficaz, permitindo a ancoragem covalente de L-Ácido Glutâmico, L-Arginina, L-Fenilalanina, L-Lisina e L-Serina na superfície do nanomaterial.

A caracterização físico-química confirmou o sucesso da funcionalização. As análises de FTIR foram determinantes ao evidenciar o consumo dos grupos carboxílicos do GO e o surgimento das bandas de Amina, comprovando a formação de ligações peptídicas. Corroborando estes dados, a Análise Elementar (CHN) demonstrou um aumento significativo na razão nitrogênio/carbono nos compósitos, enquanto a Espectroscopia Raman revelou alterações na estrutura cristalina, indicando que aminoácidos nucleofílicos, como a Arginina e a Serina, promoveram um efeito de "redução verde", restaurando parcialmente a rede sp^2 do grafeno.

Do ponto de vista da aplicação sensorial, o nariz eletrônico desenvolvido demonstrou alta capacidade de discriminação. A estratégia de introduzir diversidade química na matriz sensora provou-se acertada: a análise de Componentes Principais (PCA) evidenciou que sensores com aminoácidos aromáticos (Fenilalanina) e polares (Serina/Lisina) atuam de forma ortogonal, permitindo a distinção clara entre compostos carbonílicos (Acetona) e hidroxílicos (Etanol e Metanol).

O modelo de classificação supervisionado (LDA) validou a robustez do sistema, atingindo uma acurácia global de 87,22%. Destaca-se a taxa de 100% de acerto para a identificação de Metanol e Acetona, um resultado promissor para aplicações em diagnósticos de toxicidade aguda e cetoacidose. Observou-se, contudo, uma limitação na distinção do etanol em baixas concentrações, onde a sobreposição de sinais com o metanol reduziu a eficácia específica para este analito (70%), evidenciando um desafio inerente à discriminação de homólogos de cadeia curta.

Conclui-se, portanto, que a biofuncionalização do óxido de grafeno com aminoácidos é uma abordagem viável, de baixo custo e ambientalmente amigável para a construção de sensores seletivos. Este estudo contribui para a área de materiais nanoestruturados ao demonstrar que a modulação das interações intermoleculares (como pontes de hidrogênio e empilhamento π - π) na superfície do sensor é o fator chave para a seletividade em narizes eletrônicos.

Como desdobramento natural desta pesquisa, sugere-se a realização de validações clínicas utilizando amostras reais de ar exalado de pacientes. Tal etapa é fundamental para avaliar a robustez e a estabilidade do dispositivo frente à complexidade química e à elevada umidade características do hálito humano, aproximando a tecnologia desenvolvida de uma aplicação diagnóstica real em ambiente hospitalar.

Paralelamente, recomenda-se a otimização do processamento de dados através da implementação de algoritmos de reconhecimento de padrões mais avançados, como Redes Neurais Artificiais (ANN) ou *Support Vector Machines* (SVM). A utilização dessas ferramentas de aprendizado de máquina tende a refinar a interpretação dos sinais elétricos, podendo ser decisiva para superar as limitações observadas na distinção entre etanol e metanol em baixas concentrações e elevar a acurácia global do sistema.

No âmbito da ciência dos materiais, seria promissora a investigação da expansão da matriz sensora através da incorporação de peptídeos de cadeia curta. Essa estratégia visa criar novos sítios de adsorção com afinidades químicas distintas, o que poderia potencializar a seletividade do nariz eletrônico para uma gama mais ampla de biomarcadores voláteis.

Por fim, propõe-se a realização de estudos teóricos de mecanismo via simulações computacionais, utilizando métodos como a Teoria do Funcional da Densidade (DFT). A modelagem molecular permitiria elucidar, em nível atômico, as energias de adsorção preferenciais e a natureza das interações eletrônicas entre os gases e a superfície funcionalizada, fornecendo uma base teórica sólida para o design racional de futuras gerações de sensores.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ABDULRAHIM, S. M. et al. Electrochemical Impedance Spectroscopy Analysis of Hole Transporting Material Free Mesoporous and Planar Perovskite Solar Cells. **Nanomaterials**, v. 10, n. 9, art. 1635, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.3390/nano10091635>.
2. AGHAEI, A. et al. Preparation of alanine and tyrosine functionalized graphene oxide nanoflakes and their modified carbon paste electrodes for determination of norepinephrine. **Applied Surface Science**, v. 396, p. 1542-1551, 2017. DOI: [10.1016/j.apsusc.2016.11.185](https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.11.185).
3. ALBUQUERQUE, L. E. et al. Synthesis and characterization of proton-conductive GO-CoFe₂O₄@ γ -Fe₂O₃ nanocomposites series for impedimetric olfaction of clinically relevant VOCs in simulated human breath. **Materials Chemistry and Physics**, v. 333, art. 130307, 2025. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2024.130307>.
4. ALIYEV, Elvin *et al.* Structural Characterization of Graphene Oxide: Surface Functional Groups and Fractionated Oxidative Debris. **Nanomaterials**, Basel, v. 9, n. 8, art. 1180, ago. 2019. DOI: [10.3390/nano9081180](https://doi.org/10.3390/nano9081180). Disponível em: <https://www.mdpi.com/2079-4991/9/8/1180>.
5. AKBAR, M. A. et al. An Empirical Study for PCA- and LDA-Based Feature Reduction for Gas Identification. **IEEE Sensors Journal**, [s. l.], v. 16, n. 14, p. 5734-5746, 2016. DOI 10.1109/JSEN.2016.2558501. Disponível em: <https://ieeexplore.ieee.org/document/7467450>.
6. ASHURST, John V.; SCHAFFER, David H.; NAPPE, Thomas M. **Methanol Toxicity**. In: StatPearls [Internet]. Treasure Island (FL): StatPearls Publishing, 2025.
7. BAHASHWAN, Saeed S. *et al.* A review of piezoelectric MEMS sensors and actuators for gas detection application. **Discover Nano**, v. 18, n. 1, p. 25, 2023. DOI 10.1186/s11671-023-03779-8. Disponível em: <https://doi.org/10.1186/s11671-023-03779-8>.
8. BALASUBRAMANI, V. *et al.* Review—Recent Advances in Electrochemical Impedance Spectroscopy Based Toxic Gas Sensors Using Semiconducting Metal Oxides. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 167, n. 3, p. 037572, 2020. DOI: <https://doi.org/10.1149/1945-7111/ab77a0>.

9. BAX, Carmen; LOTESORIERE, Beatrice Julia; SIRONI, Selena; CAPELLI, Laura; Review and Comparison of Cancer Biomarker Trends in Urine as a Basis for New Diagnostic Pathways, **Cancers**, volume 11, agosto, 2019. DOI: <https://doi.org/10.3390/cancers11091244>
10. BHUVANESWARI, R. *et al.* Development and characterization of proton conducting polymer electrolyte based on PVA:Arginine: NH₄SCN. AIP Conference Proceedings, v. 2115, n. 1, p. 030015, 2019. DOI: <https://doi.org/10.1063/1.5113451>. Disponível em: <https://pubs.aip.org/aip/acp/article/2115/1/030015/924552>.
11. BRAGA, Newton C. ADPD144RI – Módulo Sensor Óptico PPG. Instituto Newton C. Braga. Disponível em: <https://www.newtonbraga.com.br/novos-componentes/16679-adpd144i-modulo-sensor-optico-ppg.html>.
12. BRAGA, Newton C. Como funciona o sensor FET (ART1039). Instituto Newton C. Braga. Disponível em: <https://www.newtonbraga.com.br/como-funciona/7244-como-funciona-o-sensor-fet-art1039.html>.
13. BRODIE, B. C. On the Atomic Weight of Graphite. **Philosophical Transactions of the Royal Society**, 149, p. 249–259, 1859.
14. BROZA, Y. Y.; HAICK, H. Nanomaterial-based sensors for detection of disease by volatile organic compounds. **Nanomedicine**, v. 8, n. 5, p. 785-806, 2013.
15. CANÇADO L.G, *et al.*, General equation for the determination of the crystallite size *l*_a of nanographite by Raman spectroscopy. **Applied Physics Letters**, 2006. DOI: <https://doi.org/10.1063/1.2196057>
16. CANÇADO L.G, *et al.*, Quantifying Defects in Graphene via Raman Spectroscopy at Different Excitation Energies. **Nanoletters**, 2011. DOI: <https://doi.org/10.1021/nl201432g>
17. CANÇADO L.G, *et al.*, Disentangling contributions of point and line defects in the Raman spectra of graphene-related materials. **2D Mater**, 2017. DOI: <https://doi.org/10.1088/2053-1583/aa5e77>
18. CANDELORO, Patrizio *et al.* Raman database of amino acids solutions: a critical study of Extended Multiplicative Signal Correction. **Analyst**, [S. l.], v. 138, p. 7331-7340, 2013. Disponível em: <https://doi.org/10.1039/c3an01665j>.
19. CAVAGNAC, A. L. O. *et al.* The behavior of the deformation vibrations of NH₃ in semi-organic crystals under high pressure studied by Raman spectroscopy. **Crystals**, v. 8, n. 6, p. 245, 2018. DOI: <https://doi.org/10.3390/cryst8060245>.

20. CHANDRAKER, Kumudini; NAGWANSHI, Rekha; JADHAV, S. K.; GHOSH, Kallol K.; SATNAMI, Manmoham. Antibacterial properties of amino acid functionalized silver nanoparticles decorated on graphene oxide sheets. **Spectrochimica Acta, Parte A: Espectroscopia Molecular e Biomolecular**, volume 181, p. 47-54, 2017.
21. CHEN, Da; LI, Love; GUO, Lin. An environment-friendly preparation of reduced graphene oxide nanosheets via amino acid. **Nanotechnology**, v. 22, n. 32, p. 325601, 2011. DOI: <https://doi.org/10.1088/0957-4484/22/32/325601>.
22. CHEN, Xiaoli *et al.* Guanidinium nonaflate as a solid-state proton conductor. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 4, n. 31, p. 12241-12252, 2016. DOI: <https://doi.org/10.1039/C6TA05472B>.
23. COSTA, Mardoqueu M. da *et al.* Técnicas de Caracterização de Polímeros. In: **Nanotecnologia Aplicada a Polímeros**. São Paulo: Blucher, 2022. cap. 15, p. 497-590. ISBN 9786555502527. Disponível em: <https://doi.org/10.5151/9786555502527-15>.
24. CULLITY, B. D.; STOCK, S. R. **Elements of X-Ray Diffraction**. 3. ed. Harlow: Pearson Education Limited, 2014.
25. DECOURSEY, T. E. Voltage-gated proton channels and other proton transfer pathways. **Physiological Reviews**, [s. l.], v. 83, n. 2, p. 475-579, 2003. Disponível em: <https://doi.org/10.1152/physrev.00028.2002>
26. DREYER, Daniel R.; PARK, Sungjin; BIELAWSKI, Christopher W.; RUOFF, Rpdmeu S. The chemistry of graphene oxide. **Chemical Society Reviews**, volume 39, p. 228-240, 2010.
27. EIGLER, S. *et al.* Sulfur Species in Graphene Oxide. **Chemistry – A European Journal**, v. 19, n. 29, p. 9490-9496, 2013. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/chem.201300387>.
28. FERRARI, A. C.; BASKO, D. M. Raman spectroscopy as a versatile tool for graphene characterization. **Nature Nanotechnology**, v. 8, n. 4, p. 235–246, 2013.
29. FOWLER, J. D. *et al.* Practical chemical sensors from chemically derived graphene. **ACS Nano**, [S. l.], v. 3, n. 2, p. 301-306, 2009. DOI: <https://doi.org/10.1021/nn800593m>.
30. GALLAGHER, M; WYSOCKI, C.J; LEYDEN, J.J; SPIELMAN, A.I; SUN, X; PRETI, G; Analyses of volatile organic compounds from human skin, volume 159, outubro, p. 780-791, 2008. DOI: <https://doi.org/10.1111/j.1365-2133.2008.08748.x>
31. GARDNER, J. W.; BARTLETT, P. N. A brief history of electronic noses. **Sensors and Actuators B: Chemical**, [S. l.], v. 18, n. 1-3, p. 211-220, 1994. DOI: [https://doi.org/10.1016/0925-4005\(94\)87085-3](https://doi.org/10.1016/0925-4005(94)87085-3).

32. GE, D., Zou, X., Chu, Y. *et al.* Analysis of volatile organic compounds in exhaled breath after radiotherapy. **Journal of Zhejiang University-SCIENCE B**. Volume 23, p. 153–157, 2022. ISSN: 0039-9140. DOI: <https://doi.org/10.1631/jzus.B2100447>
33. GEMPERLINE, Paul (ed.). **Practical Guide to Chemometrics**. 2. ed. Boca Raton: CRC Press, 2006. DOI: <https://doi.org/10.1201/9781420018301>.
34. GEIM A. K., NOVOSELOV K. S. The rise of graphene. **Nature Material**, volume 6, p. 183-191, 2007.
35. GHARAGULYAN, H. *et al.* Essential L-Amino Acid-Functionalized Graphene Oxide for Liquid Crystalline Phase Formation. **Materials Science and Engineering: B**, v. 295, p. 116564, 2023. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2023.116564>.
36. GIECHASKIEL, Barouch; CLAIREOTTE, Michaël; ZARDINI, Alessandro A. Fourier Transform Infrared (FTIR) Spectroscopy for Measurements of Vehicle Exhaust Emissions: A Review. **Applied Sciences**, Basel, v. 11, n. 16, p. 7416, 2021. DOI: <https://doi.org/10.3390/app11167416>
37. GONÇALVES, Valéria da Cruz. **Síntese e caracterização de derivados do politiofeno para utilização em sensores**. 2010. 160 f. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2010.
38. GRABOWSKA-POLANOWSKA, B. *et al.* The application of chromatographic breath analysis in the search of volatile biomarkers of chronic kidney disease and coexisting type 2 diabetes mellitus. **Journal of Chromatography B**, v. 1060, p. 103-107, 2017. ISSN: 1570-0232. <https://doi.org/10.1016/j.jchromb.2017.05.030>.
39. GRIFFITHS, Peter R.; DE HASETH, James A. **Fourier Transform Infrared Spectrometry**. 2. ed. Hoboken, NJ: John Wiley & Sons, 2007.
40. HAGHSHENAS, M. *et al.* Arginine-functionalized graphene oxide for green and high-performance symmetric supercapacitors. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 46, n. 59, p. 30219-30229, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.06.170>.
41. HAKIM, M., BILLAN, S., TISCH, U. *et al.* Diagnosis of head-and-neck cancer from exhaled breath. **Br J Cancer** 104, 1649–1655 (2011). <https://doi.org/10.1038/bjc.2011.128>
42. 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. 1-9, 2001. Disponível em: http://palaeo-electronica.org/2001_1/past/issue1_01.htm.

43. HAICK, Hossam et al. Assessment, origin, and implementation of breath volatile cancer markers. **Chemical Society Reviews**, Cambridge, v. 43, n. 5, p. 1423-1449, 2014. DOI: 10.1039/C3CS60329F.
44. HOJA, J.; LENTKA, G. Electrochemical Impedance Spectroscopy Analyzer with Digital Potentiostat. **16th IMEKO TC4 Symposium**, Florença, Itália, 2008. Disponível em: <https://www.imeko.org/publications/tc4-2008/IMEKO-TC4-2008-030.pdf>.
45. JANANI, K., THIRUVADIGAL, D. J. Chemical functionalization and edge doping of zigzag graphene nanoribbon with l-(+)-leucine and group IB elementos — A DFT study. **Applied Surface Science**, volume 418, p. 406-413, 2017.
46. JOLLIFFE, I. T. Principal Component Analysis. 2. ed. New York: **Springer**, 2002. DOI: 10.1007/b98835. Disponível em: <https://link.springer.com/book/10.1007/b98835>.
47. KOU, Liang; HE, Hongkun; GAO, Chao. Click chemistry approach to functionalize two-dimensional macromolecules of graphene oxide nanosheets. **Nano-micro letters**, volume 2, nº 3, p.177-183, 2010.
48. KUDIN, K. N. et al. Raman Spectra of Graphite Oxide and Functionalized Graphene Sheets. **Nano Letters**, v. 8, n. 1, p. 36–41, 2008.
49. KUMAGAI, K. et al. Physiologically based pharmacokinetic model for acetone. **Occupational and Environmental Medicine**, London, v. 52, n. 5, p. 339-346, maio 1995. DOI: 10.1136/oem.52.5.339.
50. KUMAR Janani; MOHANRAJ, Hariharan R.; CHRISTIAN, Preferencial K.; DAVID, John T. Controlling the electronic properties of zigzag graphene nanoribbon using amino acids and oxygen molecule-A first principles DFT study. **Applied Surface Science**, volume 494, p. 627-634, 2019.
51. KUMAR, S.; RAI, S. B. Spectroscopic studies of L-arginine molecule. **Indian Journal of Pure & Applied Physics**, v. 48, n. 4, p. 251-255, 2010.
52. KUMUDA, S. et al. Synthesis and characterization of graphene oxide and reduced graphene oxide chemically reduced at different time duration. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, [s. l.], v. 35, n. 637, mar. 2024. DOI: <https://doi.org/10.1007/s10854-024-12393-y>.
53. LAN, Y. et al. Basic Concepts and Recent Advances of Crystallographic Orientation Determination of Graphene by Raman Spectroscopy. **Crystals**, v. 8, n. 10, p. 375, 2018. DOI: [10.3390/cryst8100375](https://doi.org/10.3390/cryst8100375).

54. LAYEK, R. K. et al. A review on synthesis and properties of polymer functionalized graphene. **Polymer**, v. 54, n. 19, p. 5087-5103, 2013. DOI: [10.1016/j.polymer.2013.06.027](https://doi.org/10.1016/j.polymer.2013.06.027)
55. LAZANAS, A. C.; PRODROMIDIS, M. I. Electrochemical Impedance Spectroscopy: A Tutorial. **ACS Measurement Science Au**, v. 3, n. 3, p. 162-193, 2023. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/acsmearsciau.2c00070>.
56. LI, Jian-hua; WANG, Shuang-shuang; ZHANG, De-bin; NI, Xing-xing; ZHANG, Qi-qing. Amino Acids Functionalized Graphene Oxide for Enhanced Hydrophilicity and Antifouling Property of Poly (vinylidene fluoride) Membranes. **Chinese Journal of Polymer Science**, volume 34, nº 7, p. 805-819, 2016.
57. LYMAN, C. E. et al. **Scanning electron microscopy, X-ray microanalysis, and analytical electron microscopy: a laboratory workbook**. New York: Springer, 1990.
58. LIU, B. et al. Functionalized graphene-based chemiresistive electronic nose for discrimination of disease-related volatile organic compounds. **Biosensors and Bioelectronics: X**, v. 1, 100016, 2019. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.biosx.2019.100016>
59. LONG, G. L.; WINEFORDNER, J. D. Limit of detection. A closer look at the IUPAC definition. **Analytical Chemistry**, [S. l.], v. 18, n. 1-3, p. 712A-724A, 1983. DOI: <https://doi.org/10.1021/ac00258a001>.
60. LOPEZ-TORRES, D.; ELOSUA, C.; ARREGUI, F. J. Optical Fiber Sensors Based on Microstructured Optical Fibers to Detect Gases and Volatile Organic Compounds—A Review. **Sensors**, v. 20, n. 9, p. 2555, 2020. DOI 10.3390/s20092555. Disponível em: <https://doi.org/10.3390/s20092555>.
61. MA, M. et al. Applications of Gas Sensing in Food Quality Detection: A Review. **Foods**, [s. l.], v. 12, n. 21, p. 3966, 2023. Disponível em: <https://doi.org/10.3390/foods12213966>.
62. MADAGALAM, Mallikarjun; BARTOLI, Mattia; TAGLIAFERRO, Alberto. A Short Overview on Graphene and Graphene-Related Materials for Electrochemical Gas Sensing. **Materials**, v. 17, n. 2, p. 303, 2024. DOI: <https://doi.org/10.3390/ma17020303>.
63. MAGAR, H. S.; HASSAN, R. Y. A.; MULCHANDANI, A. Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS): Principles, Construction, and Biosensing Applications. **Sensors**, v. 21, n. 19, art. 6578, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.3390/s21196578>.
64. MALLAKPOUR, Shadpour; ABDOLMALEKI, Amir; BORANDEH, Sedigheh. Covalently functionalized graphene sheet with biocompatible natural amino acids. **Applied Surface Science**, volume 307, p. 533-542, 2014.

65. MALLAKPOUR, Shadpour; DINARI, Mohammad. Bio-active polymers from amino acids: synthesis and characterization. **Journal of Macromolecular Science Part A Pure and Applied Chemistry**, v. 128, n. 6, p. 3529-3540, 2025. DOI: [10.1080/15226514.2011.586289](https://doi.org/10.1080/15226514.2011.586289).
66. MANTOVANI, S. et al. Amino acid-driven adsorption of emerging contaminants in water by modified graphene oxide nanosheets. **Environmental Science: Water Research & Technology**, v. 9, n. 4, p. 1198-1210, 2023. DOI: <https://doi.org/10.1039/D2EW00871H>.
67. MALARD, L. M. et al. Raman spectroscopy in graphene. **Physics Reports**, v. 473, n. 5-6, p. 51–87, 2009. DOI: [10.1016/j.physrep.2009.02.003](https://doi.org/10.1016/j.physrep.2009.02.003).
68. MARCANO, D. C. *et al.* Improved Synthesis of Graphene Oxide. **ACS Nano**, [s. l.], v. 4, n. 8, p. 4806-4814, 2010. DOI: <https://doi.org/10.1021/nn1006368>
69. MEYER, J. C. et al. The structure of suspended graphene sheets. **Nature**, v. 446, n. 7131, p. 60-63, 2007. Disponível em: <https://doi.org/10.1038/nature05545>.
70. MIEKISCH, W.; SCHUERT, J. K.; NOELDEGE-SCHOMBURG, G.F. Diagnostic potential of breath analysis—focus on volatile organic compounds. **Clinica Chimica Acta**, v. 347, n. 1-2, p. 25-39, 2004.
71. MOHAMMADPOUR-HARATBAR, A. et al. Graphene-Based Electrochemical Biosensors for Breast Cancer Detection. **Biosensors**, v. 13, n. 1, p. 80, 2023. DOI: [10.3390/bios13010080](https://doi.org/10.3390/bios13010080).
72. MOURA, P. C.; RAPOSO, M.; VASSILENKO, V. Breath volatile organic compounds (VOCs) as biomarkers for the diagnosis of pathological conditions: A review. **Biomedical Journal**, v. 46, n. 4, p. 100623, 2023. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.bj.2023.100623>.
73. MOVASAGHI, Z.; REHMAN, S.; REHMAN, I. U. Raman Spectroscopy of Biological Tissues. **Applied Spectroscopy Reviews**, v. 42, n. 5, p. 493–541, 2007. DOI: <https://doi.org/10.1080/05704920701551530>.
74. NELSON, David L.; COX, Michael M.; HOSKINS, Aaron A. Princípios de bioquímica de Lehninger. V.1. 8. ed. Porto Alegre: ArtMed, 2022. E-book. p.i. ISBN 9786558820703. Disponível em: <https://integrada.minhabiblioteca.com.br/reader/books/9786558820703/>.
75. PAINTER, K.; CORDELL, B.; STICCO, K. L. **Auto-Brewery Syndrome (Gut Fermentation)**. In: StatPearls [Internet]. Treasure Island (FL): StatPearls Publishing, 2024.

76. PANDIT, S.; DE, M. Interaction of Amino Acids and Graphene Oxide: Trends in Thermodynamic Properties. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 121, n. 1, p. 600–608, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.6b11571>.
77. PARK, S. et al. Chemical methods for the production of graphenes. **Nature Nanotechnology**, [s. l.], v. 4, n. 4, p. 217-224, 2009. DOI: <https://doi.org/10.1038/nnano.2009.58>
78. PÉREZ-CALVO, E. *et al.* The measurement of volatile organic compounds in faeces of piglets as a tool to assess gastrointestinal functionality. **Biosystems Engineering**, v. 184, p. 122-129, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.biosystemseng.2019.06.005>
79. PERSAUD, K.; DODD, G. Analysis of discrimination mechanisms in the mammalian olfactory system using a model nose. **Nature**, v. 299, n. 5881, p. 352-355, 23 set. 1982. DOI: 10.1038/299352a0.
80. POMÈS, R.; ROUX, B. Structure and dynamics of a proton wire: a theoretical study of H⁺ translocation along the single-file water chain in the gramicidin A channel. **Biophysical Journal**, [s. l.], v. 71, n. 1, p. 19-39, 1996. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/S0006-3495\(96\)79218-5](https://doi.org/10.1016/S0006-3495(96)79218-5)
81. PONZONI, A. Metal Oxide Gas Sensors, a Survey of Selectivity Issues Addressed at the SENSOR Lab, Brescia (Italy). **Sensors**, [s. l.], v. 17, n. 4, p. 714, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.3390/s17040714>.
82. PRASERT K, SUTTHIBUTPONG T. Effects of L-serine amino acid functionalization on electronic properties of a graphene plane in comparison with oxygen functionalization. **J Mol Model**. 2020 Jul 13;26(8):206. doi: 10.1007/s00894-020-04466-6. PMID: 32661790.
83. RANDVIIR, E. P.; BANKS, C. E. Electrochemical impedance spectroscopy: an overview of bioanalytical applications. **Analytical Methods**, v. 5, n. 5, p. 1098-1115, 2013. Disponível em: <https://doi.org/10.1039/C3AY26476A>.
84. RIAZ, U.; ASHRAF, S. M. Characterization of Polymer Blends with FTIR Spectroscopy. In: THOMAS, Sabu; GROHENS, Yves; JYOTISHKUMAR, P. M. (Org.). **Characterization of Polymer Blends**. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2015. p. 849-875. DOI: [10.1002/9783527645602.ch20](https://doi.org/10.1002/9783527645602.ch20).
85. RÖCK, F.; BARSAN, N.; WEIMAR, U. Electronic Nose: Current Status and Future Trends. **Chemical Reviews**, v. 108, n. 2, p. 705-725, 2008. DOI: 10.1021/cr068121q. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/cr068121q>.

86. RODRIGUEZ-S AONA, Luis E.; ALLENDORF, Mark E. Use of FTIR Spectroscopy for Food Fraud Detection. **Annual Review of Food Science and Technology**, Palo Alto, v. 2, p. 467-485, 2011. DOI: [10.1146/annurev-food-022510-133750](https://doi.org/10.1146/annurev-food-022510-133750)
87. RUZSÁNYI, Veronika; KALAPOPOS, Miklós Péter. Breath acetone as a potential marker in clinical practice. **Journal of Breath Research**, Bristol, v. 11, n. 2, p. 024002, jun. 2017. DOI: 10.1088/1752-7163/aa66d3.
88. SAWOSZ, Ewa et al. Graphene Functionalized with Arginine Decreases the Development of Glioblastoma Multiforme Tumor in a Gene-Dependent Manner. **International Journal of Molecular Sciences**, volume 16, edição 10, p. 25214-25233, 2015.
89. SCHMITT, E.A., KROTT, M., Epifani, M., SUEMATSU, K, (2024). Volatile Organic Compound Sensing with WO₃-Based Gas Sensors: Surface Chemistry Basics. **The Journal of Physical Chemistry C**. February 1, Volume 128 (4), 1633 – 1643, doi: 10.1021/acs.jpcc.3c06954
90. SEMINO, Rocío. **Solvatación de protones en soluciones y agregados mesoscópicos agua-acetona**. 2014. Tese (Doutorado em Ciências Químicas) – Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Universidad de Buenos Aires, Buenos Aires, 2014.
91. SEONG, S.-H.; KIM, H. S.; LEE, Y.-M.; KIM, J.-S.; PARK, S.; OH, J. Exploration of Potential Breath Biomarkers of Chronic Kidney Disease through Thermal Desorption–Gas Chromatography/Mass Spectrometry. **Metabolites**, [S. l.], v. 13, n. 7, p. 837, jul. 2023. DOI: 10.3390/metabo13070837. Disponível em: <https://doi.org/10.3390/metabo13070837>.
92. SHARAF, Muhammad A.; ILLMAN, Deborah L.; KOWALSKI, Bruce R. **Chemometrics**. New York: John Wiley & Sons, 1986. ISSN: 0471831069, 9780471831068
93. SHURVELL, H. F.; BERGIN, F. J. Raman spectra of L(+)-glutamic acid and related compounds. **Journal of Raman Spectroscopy**, [S. l.], v. 20, n. 3, p. 163-168, 1989.
94. SILVERSTEIN, Robert M.; WEBSTER, Francis X. **Identificação espectrométrica de compostos orgânicos**. 6. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2000.
95. SOLOMONS, T. W. Graham; FRYHLE, Craig B. **Química Orgânica**. 10. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2012. vol. 2.
96. SOLOMONS, T. W G.; FRYHLE, Craig B.; SNYDER, Scott A. **Química Orgânica Vol.1** 13. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2024. E-book. ISBN 9788521638889.

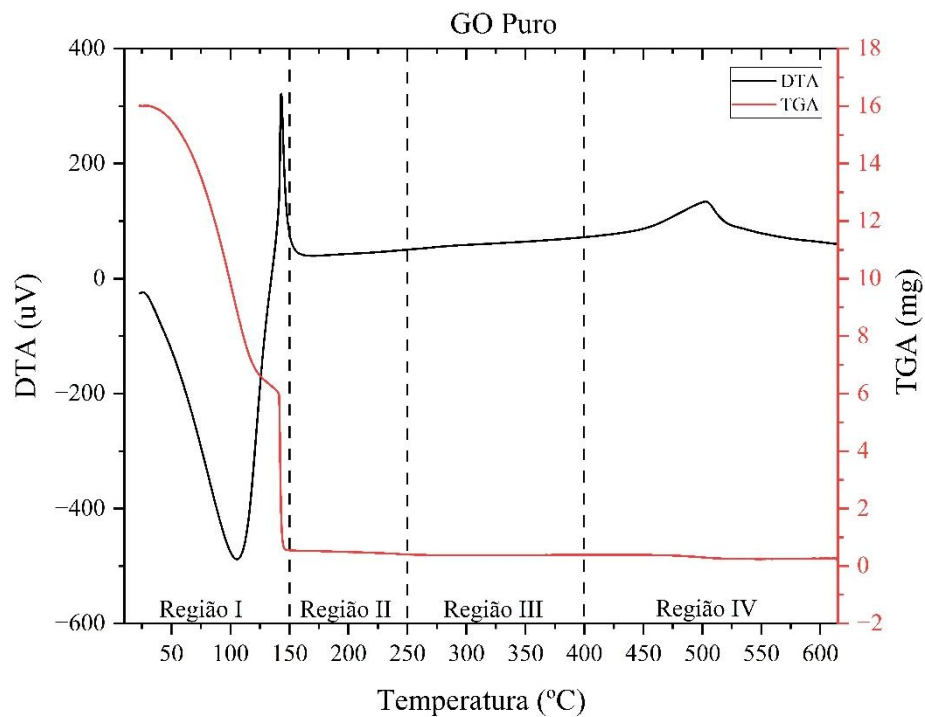
97. SONG, Jianguo; WANG, Xinzhi; CHANG, Chang-Tang. Preparation and characterization of Graphene Oxide. **Journal of Nanomaterials**, [S. l.], v. 14, p. 1-6, 2014. DOI: 10.1155/2014/276143. Disponível em: <https://dx.doi.org/10.1155/2014/276143>.
98. STANKOVICH, S. et al. Synthesis of graphene-based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide. **Carbon**, v. 45, n. 7, p. 1558–1565, 2007.
99. STOBINSKI, Leszek et al. Graphene oxide and reduced graphene oxide study by the XRD, TEM and electron spectroscopy methods. **Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena**, [s. l.], v. 195, p. 145-154, ago. 2014. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.elspec.2014.07.003>.
100. TAMADDON, A. M. et al. Biocompatibility of graphene oxide nanosheets functionalized with various amino acids towards mesenchymal stem cells. **Heliyon**, v. 9, n. 9, e19153, 2023.
101. TAVAFOGHI, M. et al. Hydroxyapatite formation on graphene oxide modified with amino acids: arginine versus glutamic acid. **Journal of the Royal Society Interface**, v. 13, n. 114, p. 20150986, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1098/rsif.2015.0986>.
102. TEIXEIRA, A. Margarida; SOUSA, Clara. A review on the application of vibrational spectroscopy to the chemistry of nuts. **Food Chemistry**, Oxford, v. 277, p. 713-724, 30 mar. 2019. DOI: [10.1016/j.foodchem.2018.11.030](https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2018.11.030).
103. UNIÃO EUROPEIA. DIRETIVA 2004/42/CE DO PARLAMENTO EUROPEU E DO CONSELHO, de 21 de abril de 2004, relativa à limitação das emissões de compostos orgânicos voláteis (COV) resultantes da utilização de solventes em certas tintas e vernizes e em produtos de retoque de veículos, que altera a Diretiva 1999/13/CE. **Jornal Oficial da União Europeia**. L 143, 30 abr. 2004. Disponível em: <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/?uri=CELEX%3A32004L0042>.
104. UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO (USP). Instituto de Física. **FNC 314 – Espectros de Raios-X**. São Paulo, [s.d.]. Disponível em: <https://www.geocities.ws/raioxusp/aula2/aula2.html>.
105. UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO. Instituto de Química. Central Analítica. **Análise elementar – CHN**. São Paulo, [s.d.]. Disponível em: https://ca2.iq.usp.br/paginas_view91ab.html?idPagina=7.
106. VASSILENKO, Valentina; SILVA, Mónica; ALVES, Ricardo; O'NEILL, João. Instrumental Tools for Express Analysis of Lacrimal Fluids. **Proceedings of the**

- International Conference on Biomedical Electronics and Devices**. Volume XXX, p. 220-224, 2013, ISSN 2184-4305, [https://dx.doi.org/ 10.5220/0004329602200224](https://dx.doi.org/10.5220/0004329602200224).
- 107.VEERASINGAM, S. et al. Contributions of Fourier transform infrared spectroscopy in microplastic pollution research: A review. **Critical Reviews in Environmental Science and Technology**, Abingdon, v. 51, n. 22, p. 2681-2743, 2021. DOI: [10.1080/10643389.2020.1807450](https://doi.org/10.1080/10643389.2020.1807450)
 - 108.VELP SCIENTIFICA. **Dumas Method**. [S.l.], [s.d.]. Disponível em: <https://www.velp.com/en-ww/dumas-method-1.aspx>.
 - 109.VOET, Donald; VOET, Judith G. **Bioquímica**. 4. ed. Porto Alegre: Artmed, 2013.
 - 110.WANG, Y. *et al.* Recent advances in electrochemical gas sensors: A review. **Sensors**, v. 21, n. 24, p. 8452, 2021. DOI 10.3390/s21248452. Disponível em: <https://www.mdpi.com/1424-8220/21/24/8452>.
 - 111.WARREN, B. E. X-Ray Diffraction in Random Layer Lattices. **Physical Review**, v. 59, n. 9, p. 693-698, 1941. DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRev.59.693>
 - 112.WATTS, J. F.; WOLSTENHOLME, J. **An Introduction to Surface Analysis by XPS and AES**. 2. ed. Hoboken: Wiley, 2019.
 - 113.WILSON, A. D.; BAIETTO, M. Applications and Advances in Electronic-Nose Technologies. **Sensors**, v. 9, n. 7, p. 5098-5148, 2009. DOI: <https://doi.org/10.3390/s90705099>.
 - 114.WORKMAN JR., Jerome. A Review of the Latest Research Applications Using FT-IR Spectroscopy. **Spectroscopy**, Easton, v. 39, n. s8, p. 22–28, set. 2024. Suplemento: Advances in Infrared Spectroscopy for Today's Spectroscopists, <https://doi.org/10.56530/spectroscopy.ak9689m8>.
 - 115.WRAIGHT, C. A. Chance and design—Proton transfer in water, channels and bioenergetic proteins. *Biochimica et Biophysica Acta (BBA) - Bioenergetics*, [s. l.], v. 1757, n. 8, p. 886-912, 2006. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.bbabo.2006.06.017>
 - 116.Xu W, Zou X, Ding Y, Zhang J, Zheng L, Zuo H, et al. Rapid screen for ventilator associated pneumonia using exhaled volatile organic compounds. **Talanta**. Volume 253, 2023, ISSN: 0039-8140, <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2022.124069>.
 - 117.YANG, Ziyang; LIU, Yamin; CHEN, Di; MIAO, Jianmin; CHEN, Mingrui; LIU, Guan; GAO, Guo; GUO, Yiping; CUI, Daxiang; LI, Qichao. A battery-free, wireless, flexible bandlike e-nose based on MEMS gas sensors for precisely volatile organic compounds

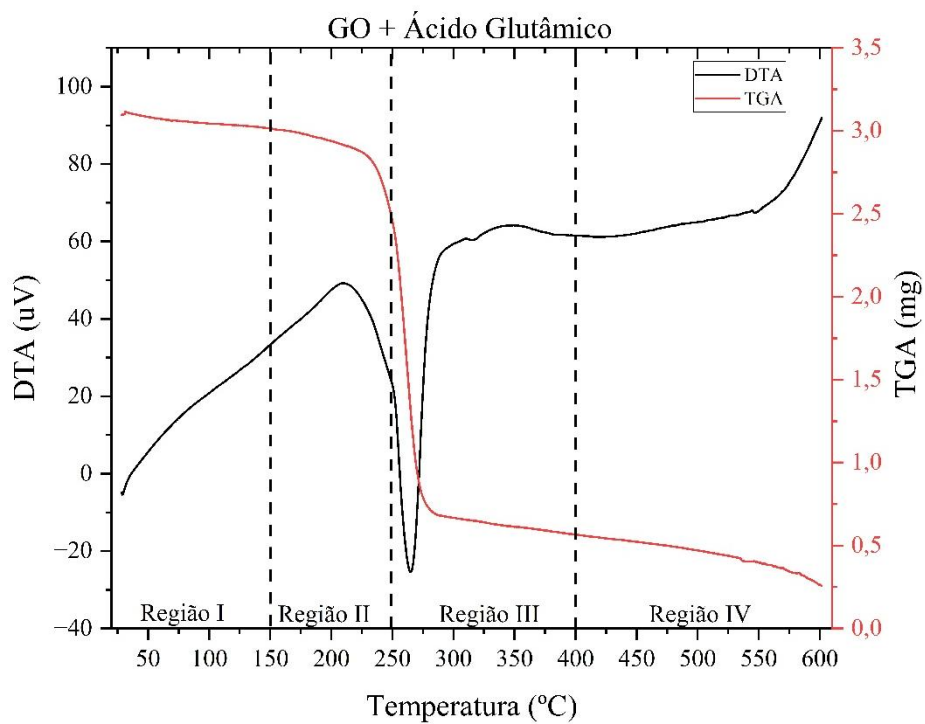
- detection, **Nano Energy**, Volume 127, 2024, 109711, ISSN 2211-2855, <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2024.109711>.
118. ZHANG, Y. et al. Phenylalanine-Rich Peptide Mediated Binding with Graphene Oxide and Bioinspired Synthesis of Silver Nanoparticles for Electrochemical Sensing. **Applied Sciences**, v. 7, n. 2, p. 160, 2017. DOI: <https://doi.org/10.3390/app7020160>
119. ZHOU, Jiemin; HUANG, Zi-Ao; KUMAR, Ujendra; CHEN, David D.Y. Review of recent developments in determining volatile organic compounds in exhaled breath as biomarkers for lung cancer diagnosis. **Analytica Chimica Acta**, volume 996, p. 1-9, dezembro, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.aca.2017.09.021>
120. ZHOU, Wenfeng; ZHUANG, Wei; GE, Lei; WANG, Zhenfu; WU, Jinglan; NIU, Huanqing; LIU, Dong; ZHU, Chenjie; CHEN, Yong; YING, Hanjie. Surface functionalization of graphene oxide by amino acids for *Thermomyces lanuginosus* lipase adsorption. **Applied Surface Science**, volume 546, p. 211-220, junho, 2019.

APÊNDICE A – CURVAS DE ANÁLISE TÉRMICA (TG/DTA)

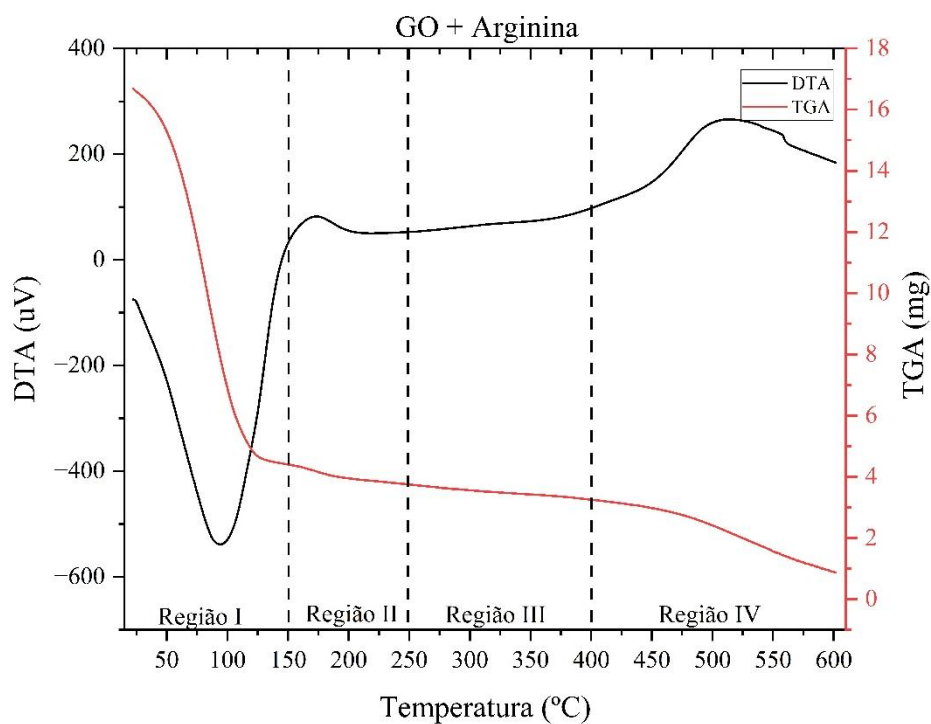
Termograma A.1 Gráfico do GO Puro em Atm de N₂



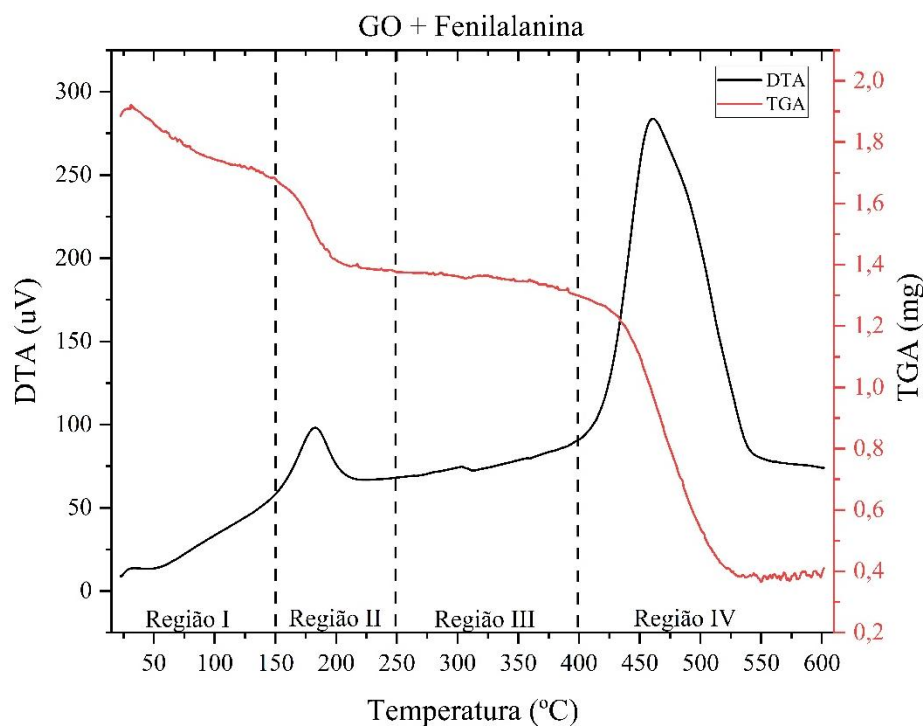
Termograma A.2 Gráfico do GO funcionalizado com Ácido Glutâmico em Atm de N₂



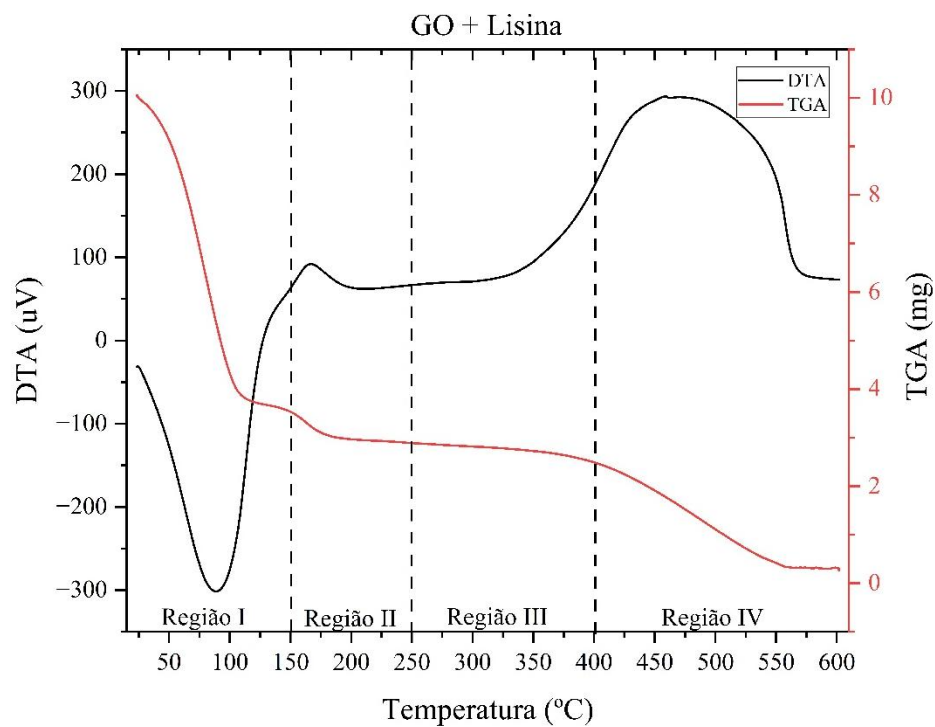
Termograma A.3 Gráfico do GO funcionalizado com Arginina em Atm de N₂



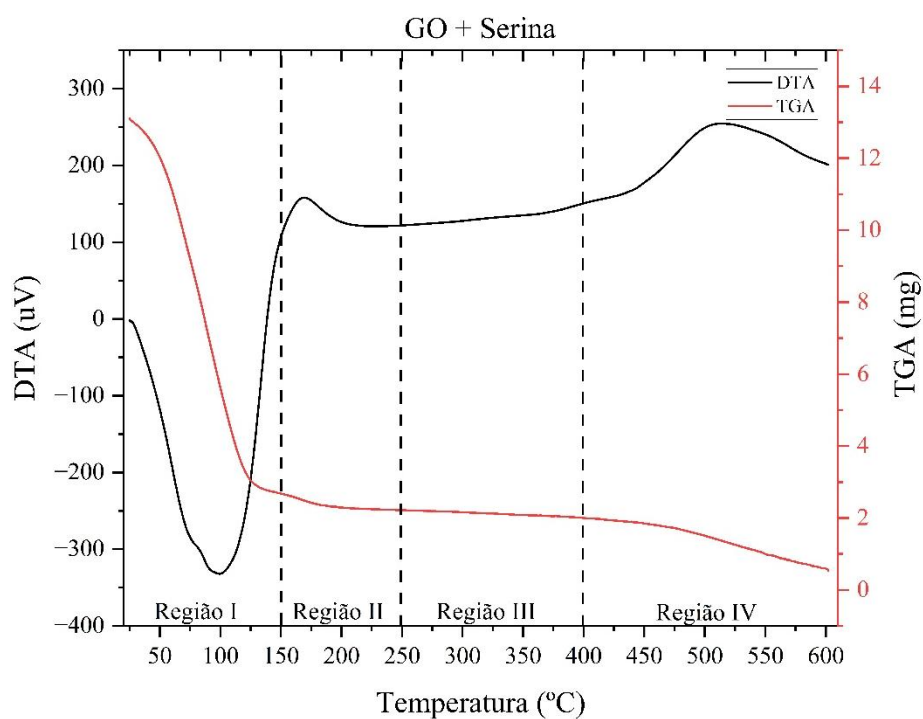
Termograma A.4 Gráfico do GO funcionalizado com Fenilalanina em Atm de N₂



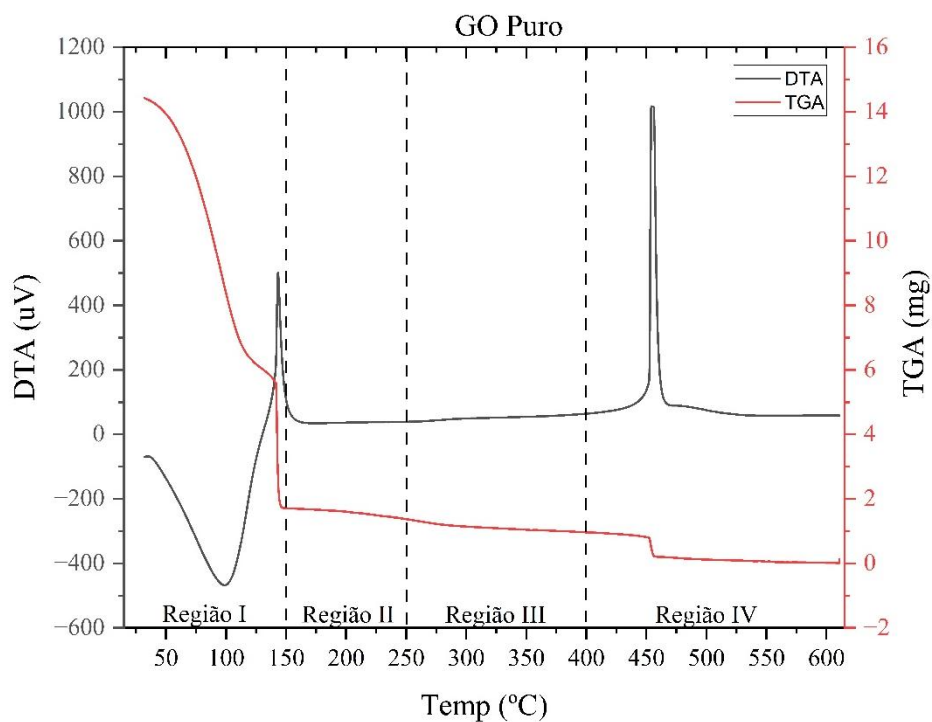
Termograma A.5 Gráfico do GO funcionalizado com Lisina em Atm de N₂



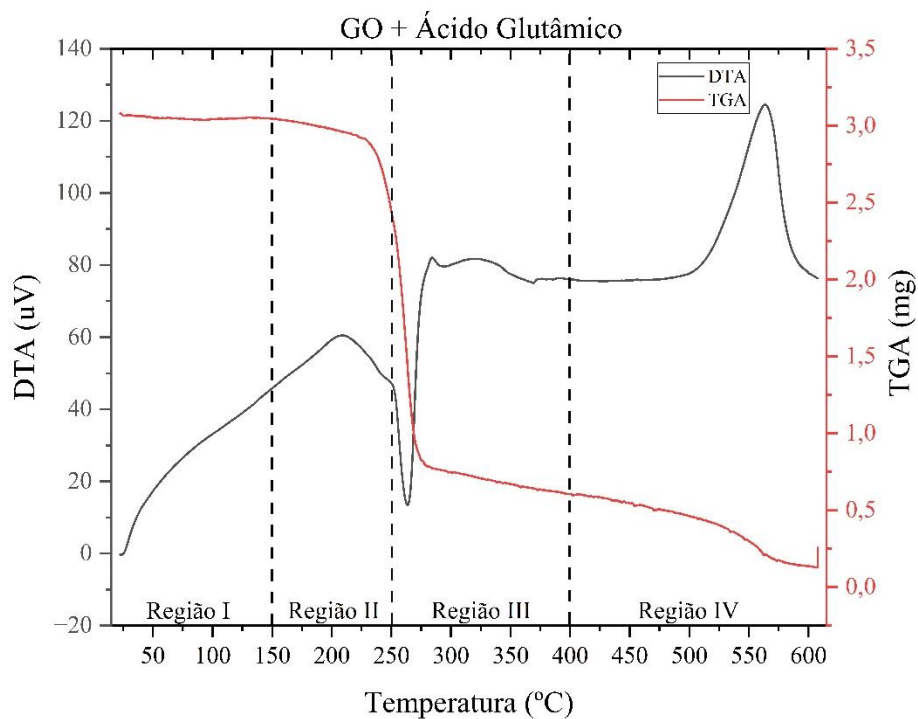
Termograma A.6 Gráfico do GO funcionalizado com Serina em Atm de N₂



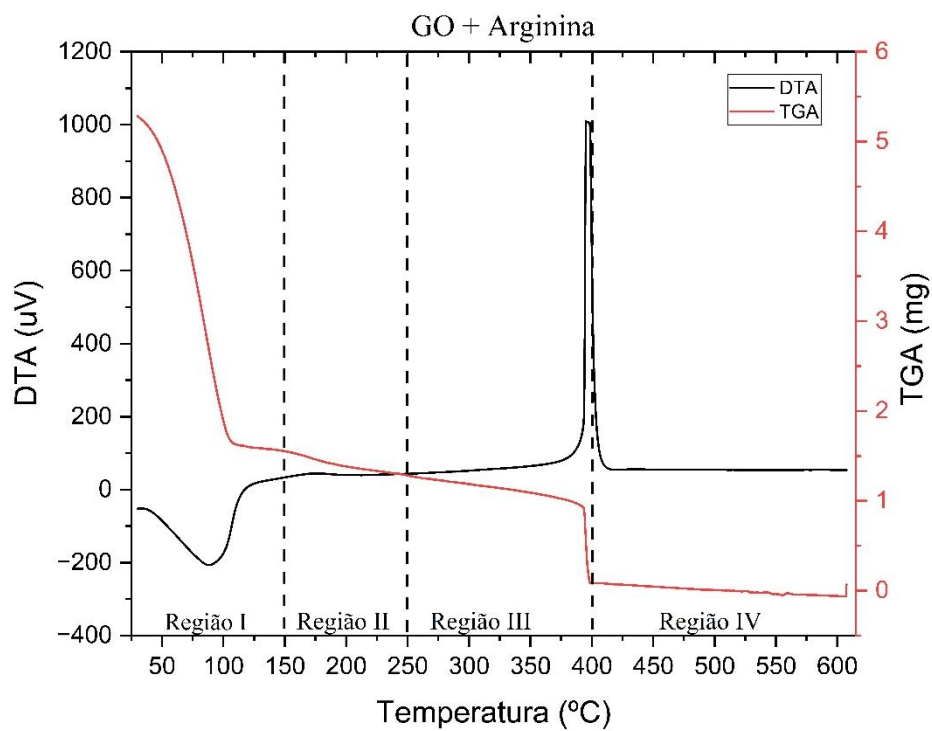
Termograma A.7 Gráfico do GO Puro em Atm de Ar Sintético



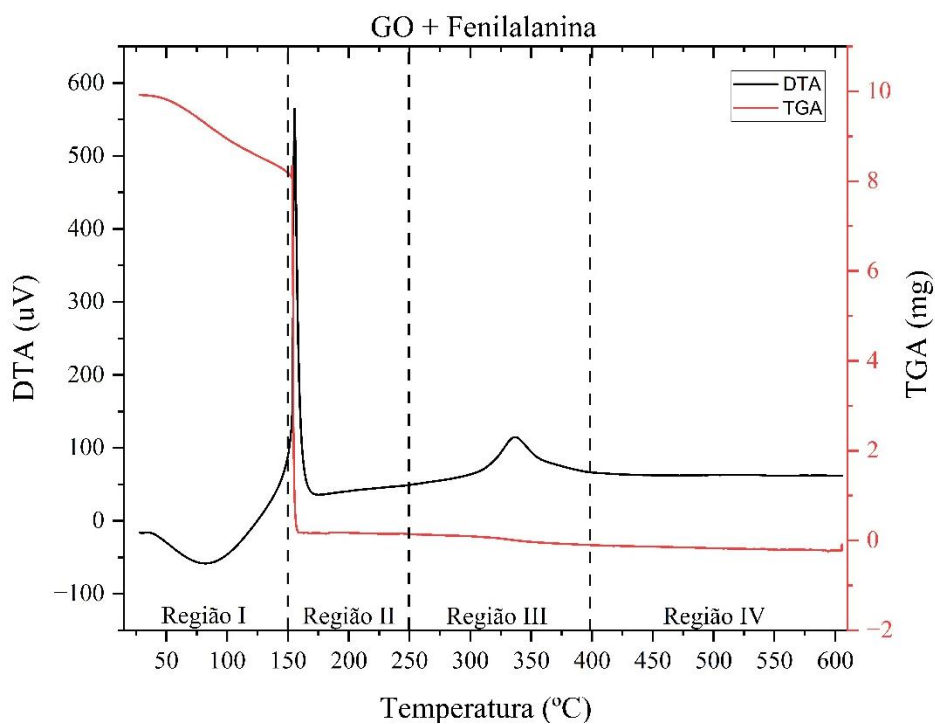
Termograma A.8 Gráfico do GO funcionalizado com Ácido Glutâmico em Atm de Ar Sintético



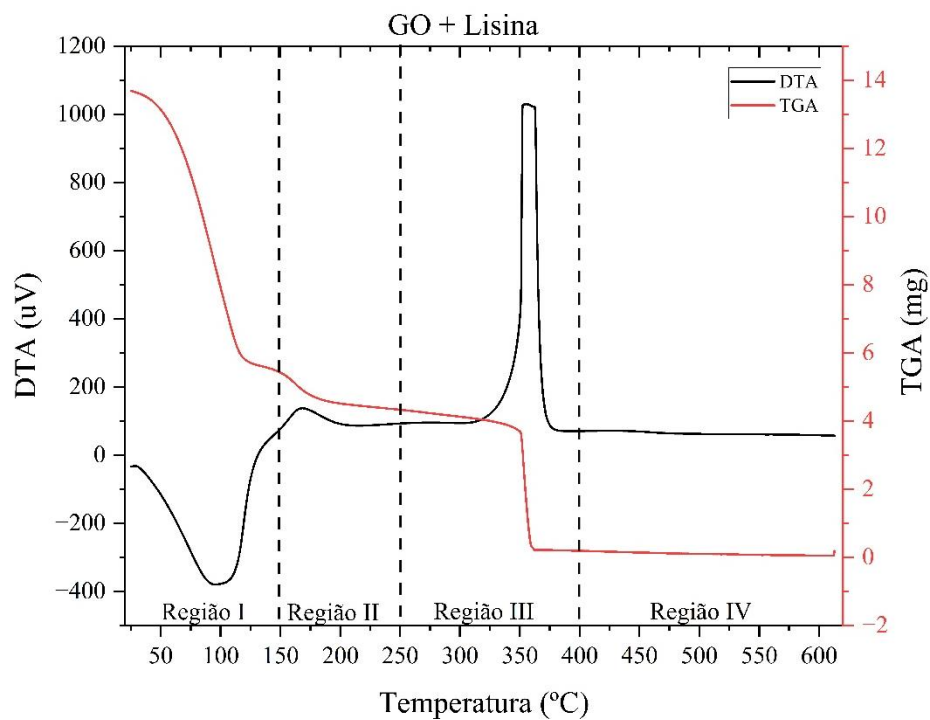
Termograma A.9 Gráfico do GO funcionalizado com Arginina em Atm de Ar Sintético



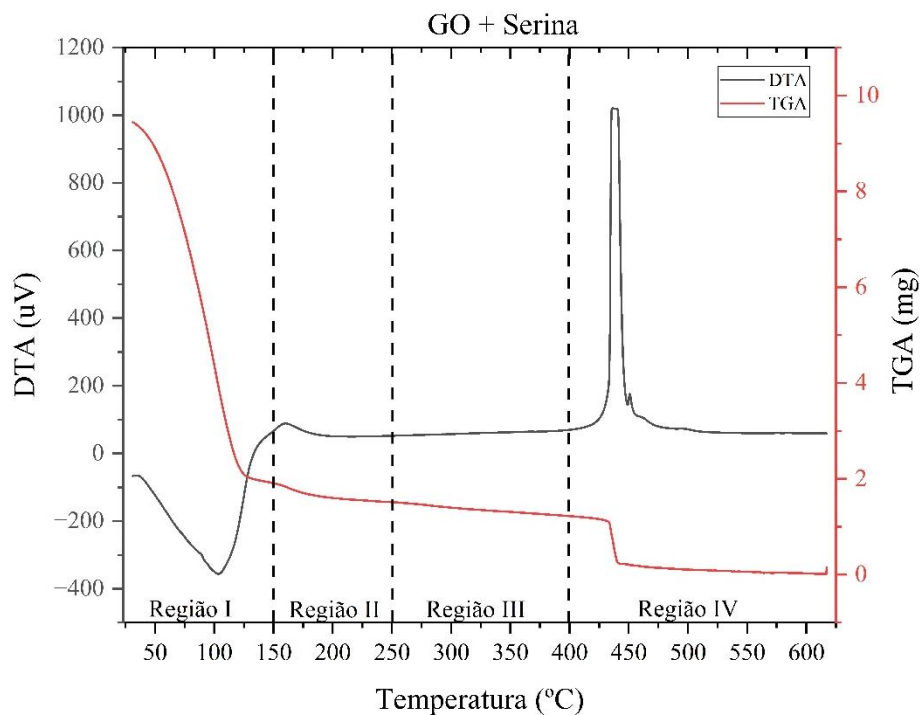
Termograma A.10 Gráfico do GO funcionalizado com Fenilalanina em Atm de Ar Sintético



Termograma A.11 Gráfico do GO funcionalizado com Lisina em Atm de Ar Sintético

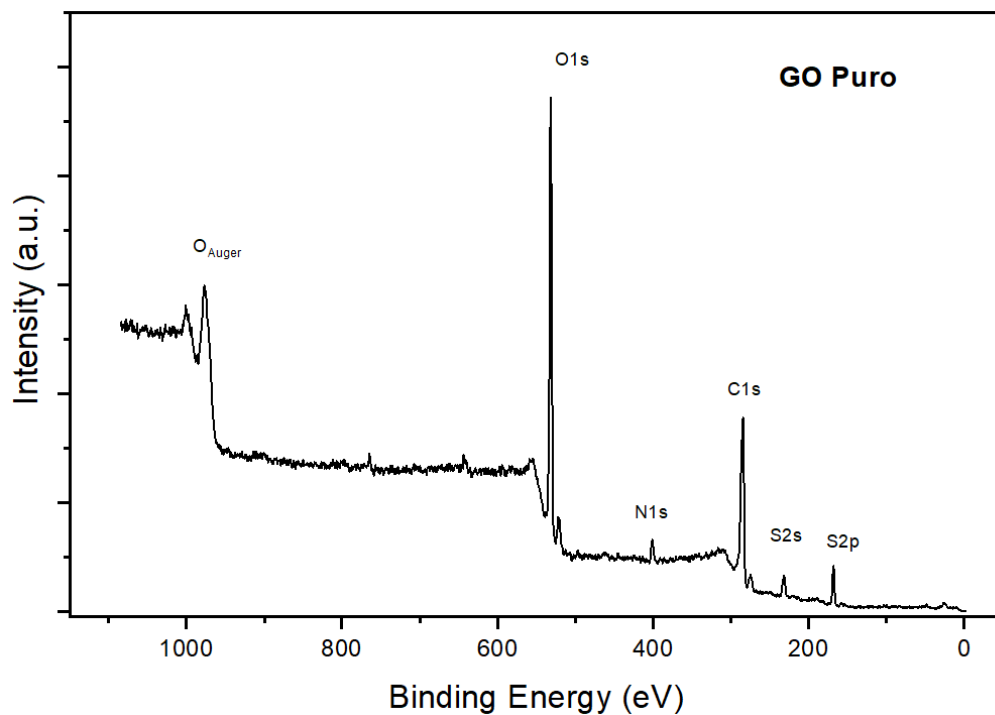


Termograma A.12 Gráfico do GO funcionalizado com Serina em Atm de Ar Sintético

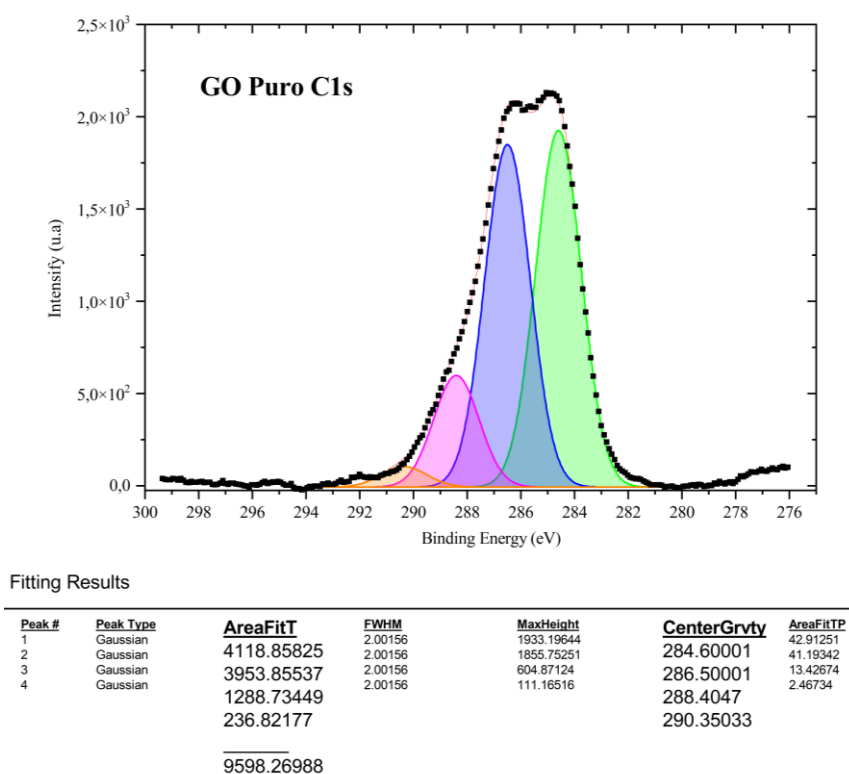


APÊNDICE B – ESPECTROS DE ESPECTROSCOPIA DE FOTOELÉTRONS EXCITADOS POR RAIOS X (XPS)

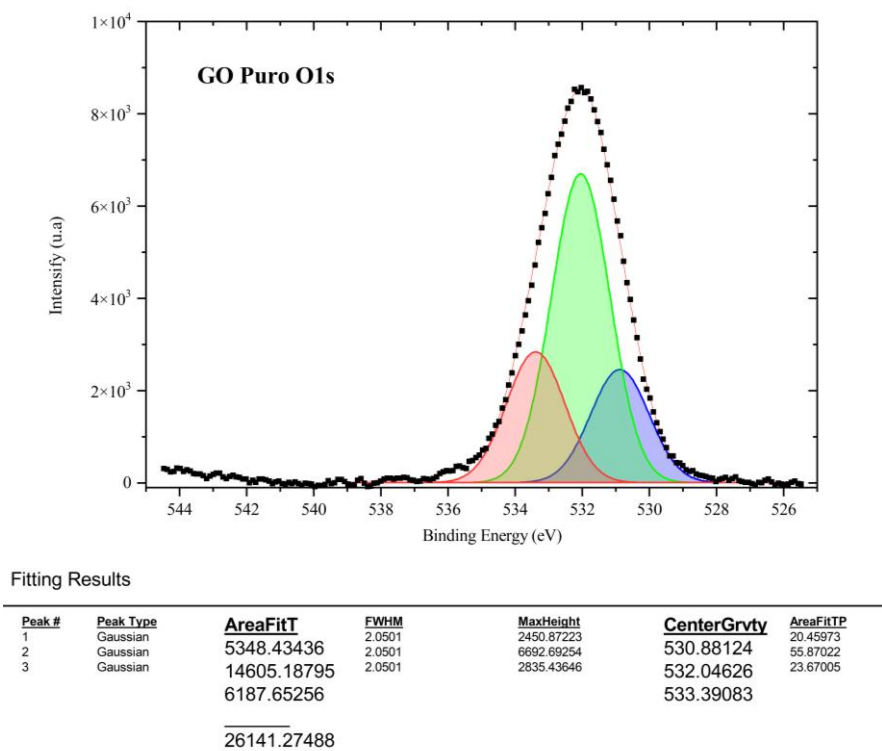
Espectro B.1 – Espectro de varredura (*survey*) da amostra GO



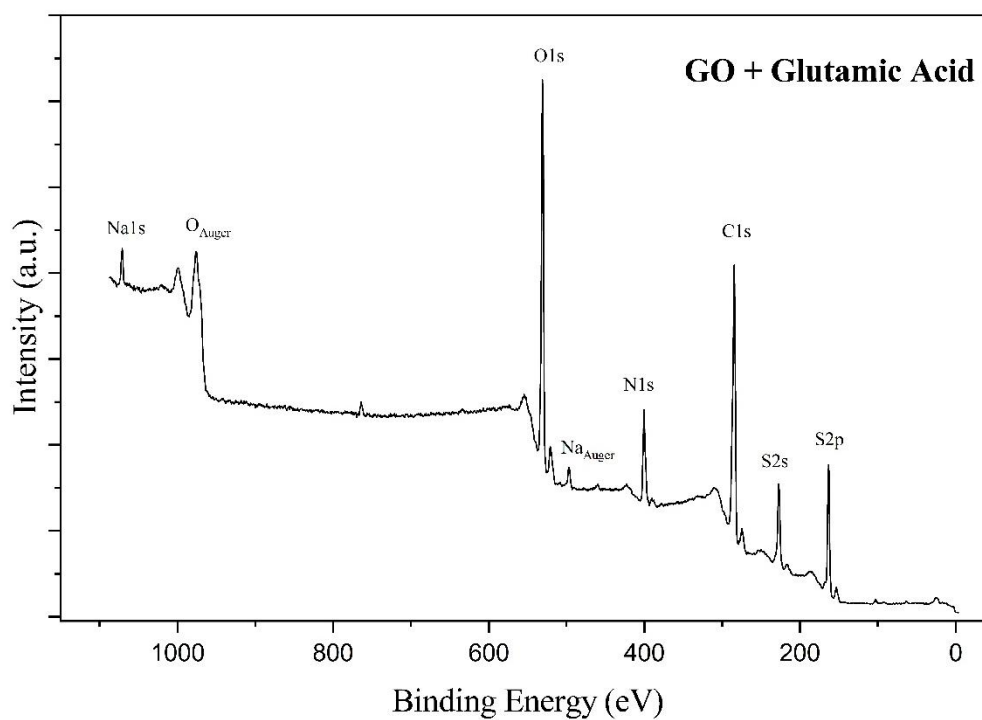
Espectro B.2 – Espectros de alta resolução do orbitai C1s



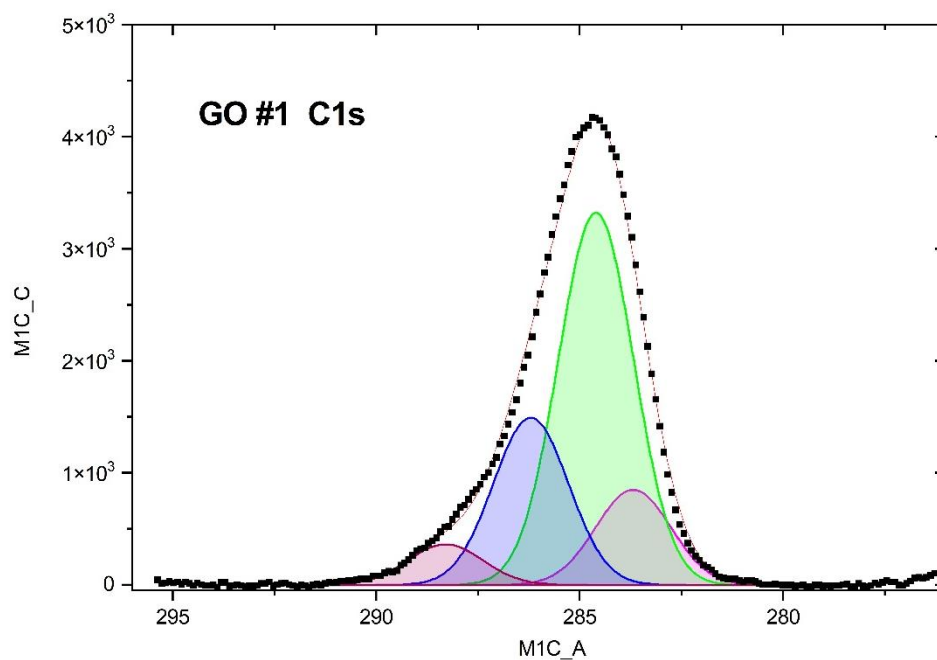
Espectro B.3 – Espectros de alta resolução do orbitai O1s



Espectro B.4 – Espectro de varredura (*survey*) da amostra GO funcionalizado com Ácido Glutâmico



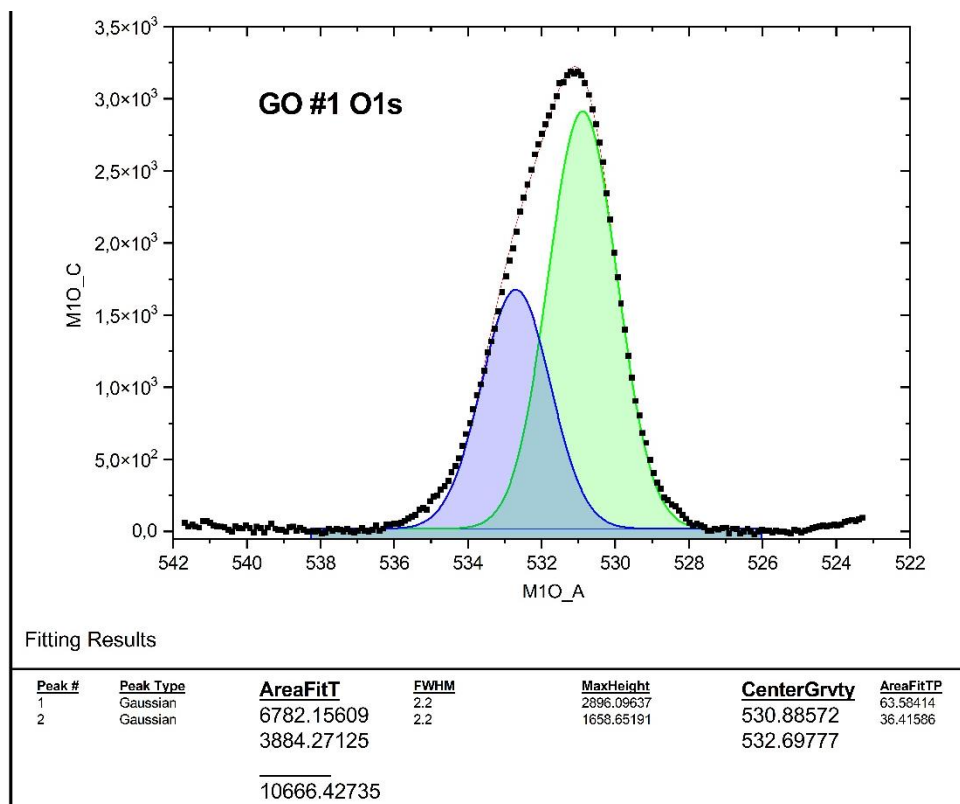
Espectro B.5 – Espectros de alta resolução do orbitai C1s do GO + Ácido Glutâmico



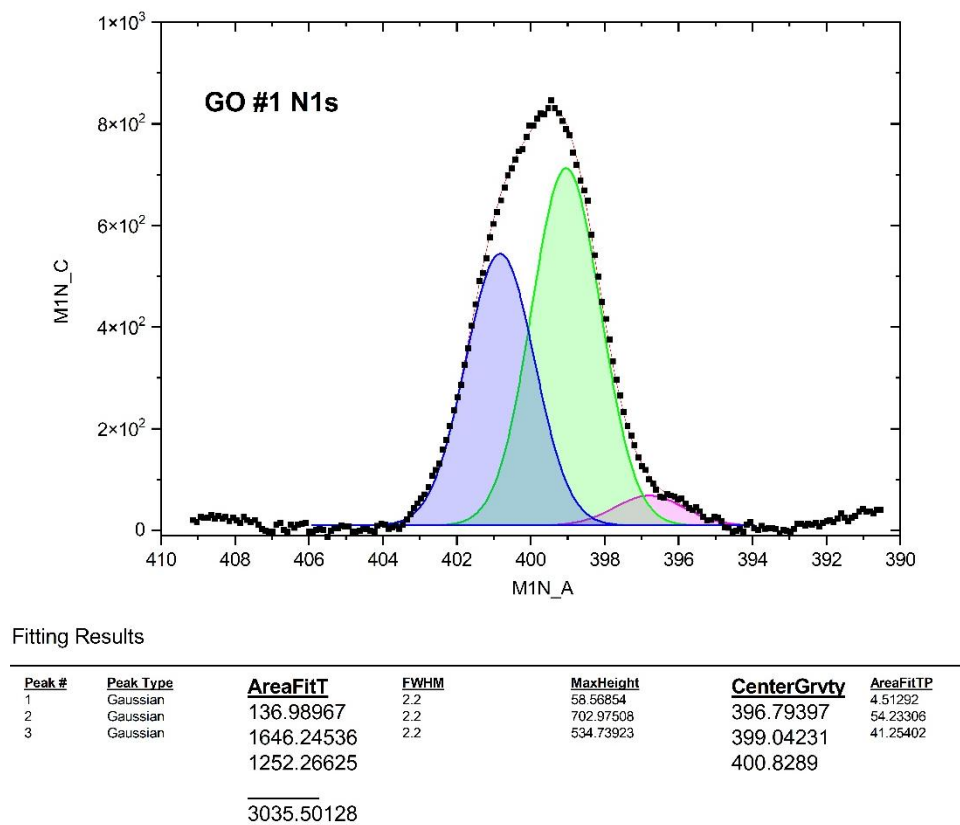
Fitting Results

Peak #	Peak Type	AreaFitT	FWHM	MaxHeight	CenterGrvty	AreaFitTP
1	Gaussian	2030.40894	2.10678	905.38135	283.63727	14.45951
2	Gaussian	7638.27335	2.10678	3405.99345	284.60001	54.39578
3	Gaussian	3489.32902	2.10678	1555.93121	286.22277	24.84917
4	Gaussian	884.02263	2.10678	394.197	288.40174	6.29555
		14042.03393				

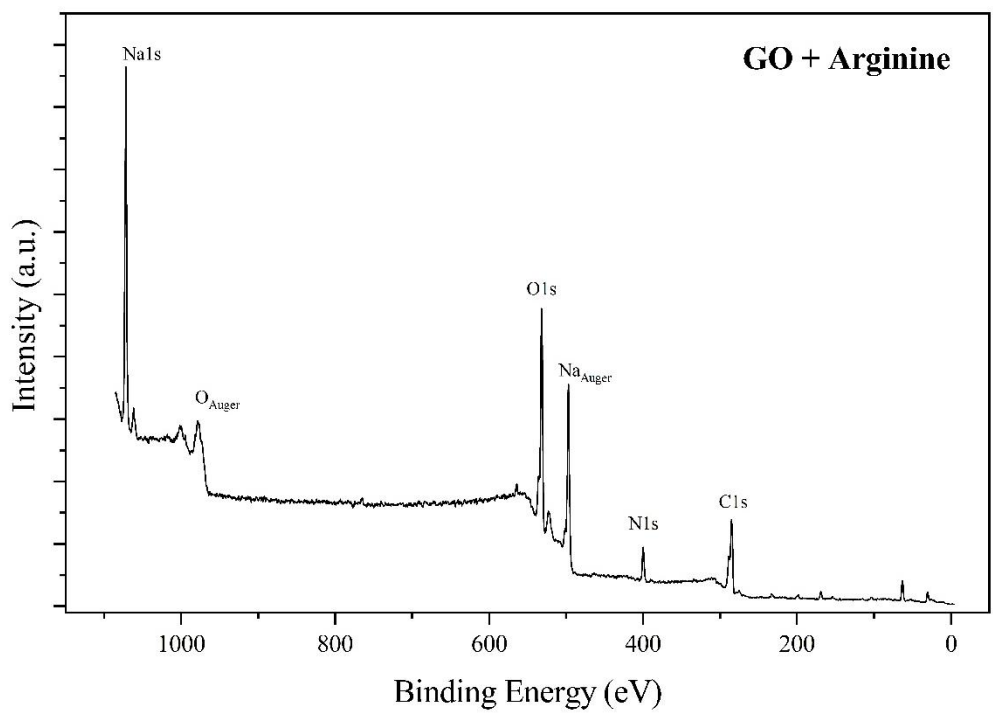
Espectro B.6 – Espectros de alta resolução do orbitai O1s do GO + Ácido Glutâmico



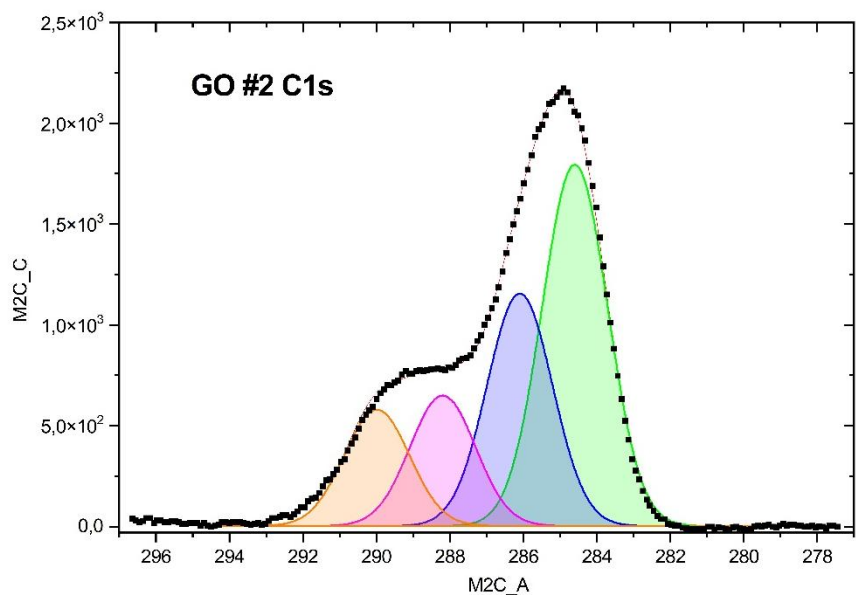
Espectro B.7 – Espectros de alta resolução do orbitai N1s do GO + Ácido Glutâmico



Espectro B.8 – Espectro de varredura (*survey*) da amostra GO funcionalizado com Arginina



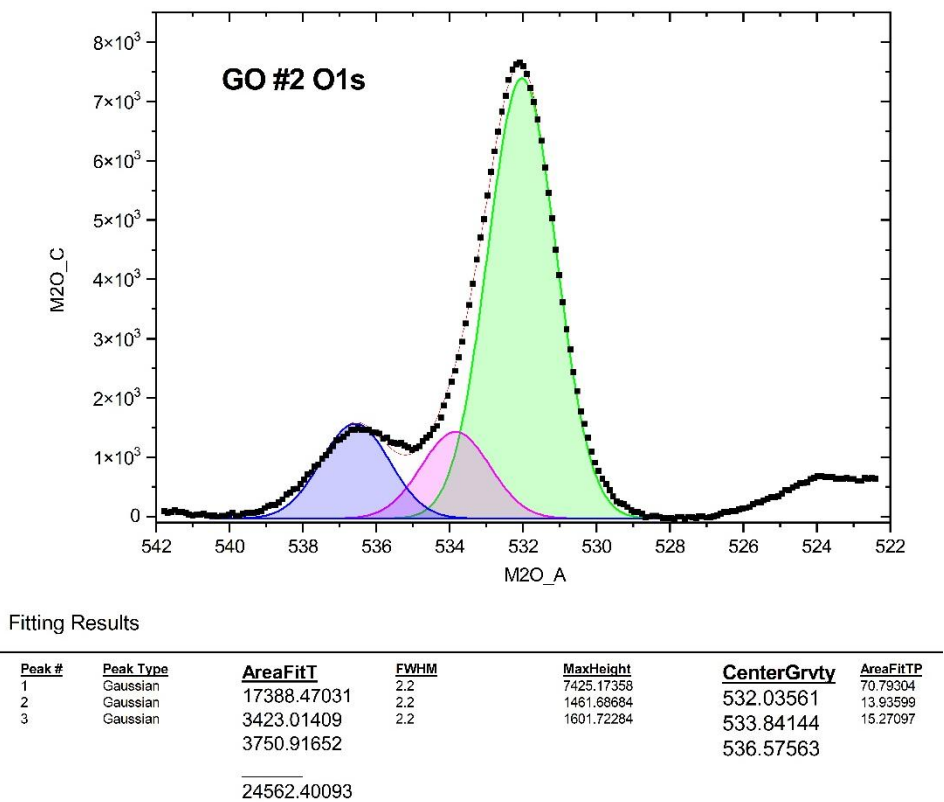
Espectro B.9 – Espectros de alta resolução do orbital C1s do GO com Arginina



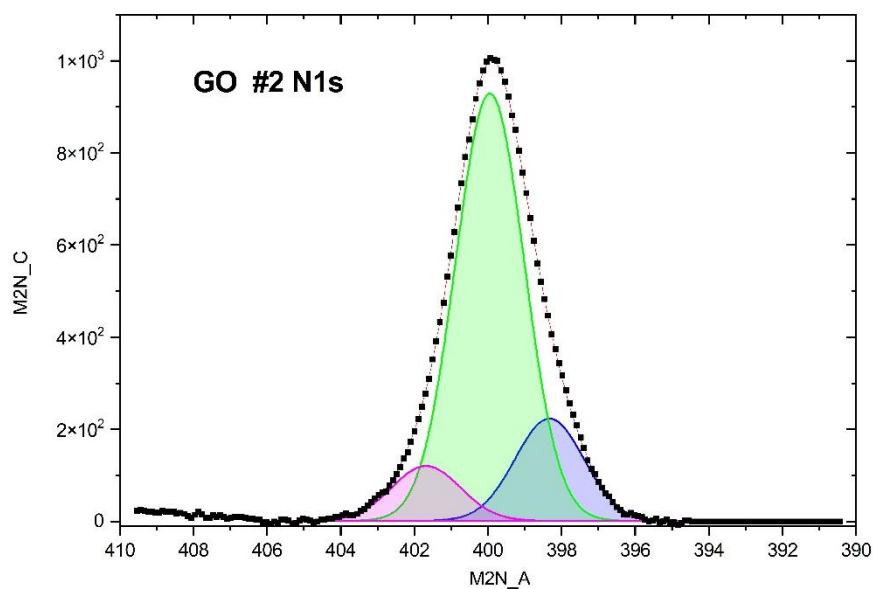
Fitting Results

Peak #	Peak Type	AreaFitT	FWHM	MaxHeight	CenterGrvty	AreaFitTP
1	Gaussian	4005.57812	2.1	1791.90133	284.60001	43.01234
2	Gaussian	2574.42415	2.1	1151.67257	286.09907	27.64445
3	Gaussian	1445.08863	2.1	646.46285	288.19665	15.51752
4	Gaussian	1287.53465	2.1	575.98044	289.9894	13.82569
		9312.62556				

Espectro B.10 – Espectros de alta resolução do orbitai O1s do GO com Arginina



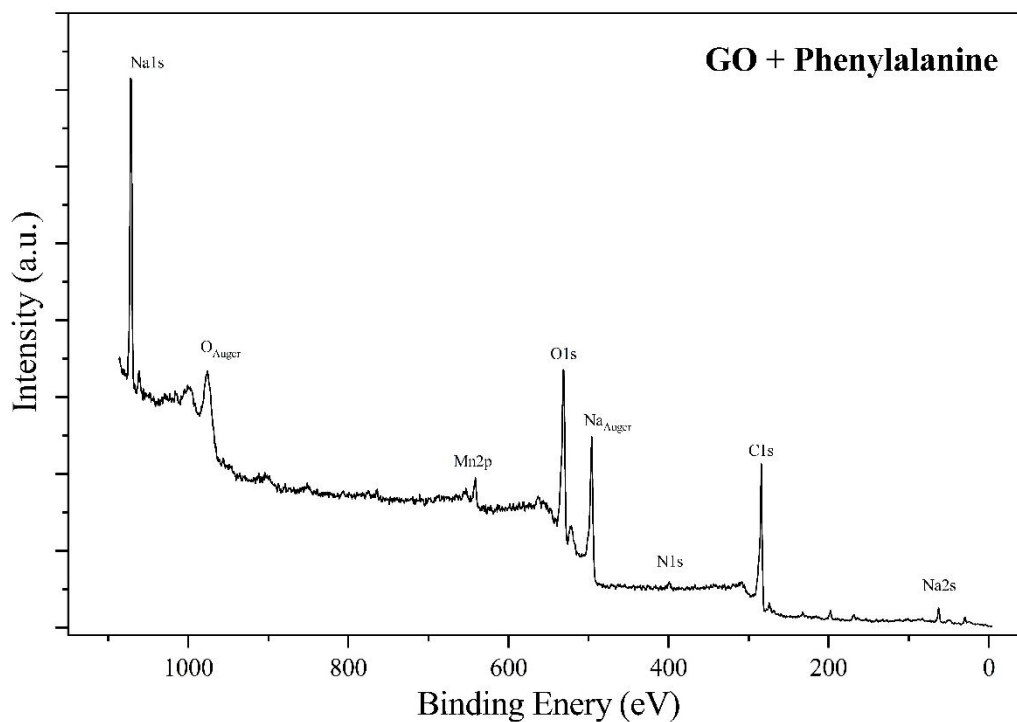
Espectro B.11 – Espectros de alta resolução do orbitai N1s do GO com Arginina



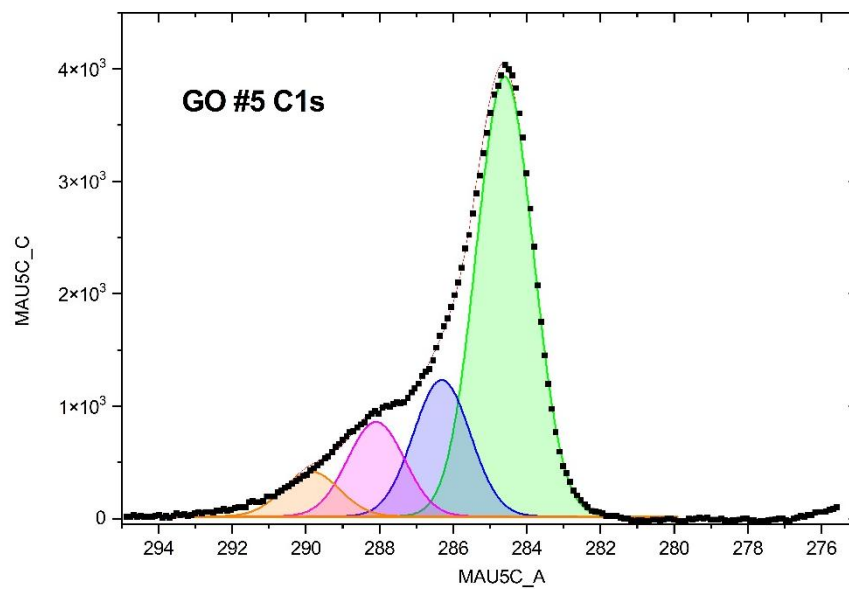
Fitting Results

Peak #	Peak Type	AreaFit	FWHM	MaxHeight	CenterGrvty	AreaFitTP
1	Gaussian	518.97328	2.2	221.63184	398.32999	17.48176
2	Gaussian	2171.30474	2.2	927.18497	399.94842	73.14102
3	Gaussian	278.37704	2.2	118.87397	401.683	9.37721
		2968.65506				

Espectro B.12 – Espectro de varredura (*survey*) da amostra GO funcionalizado com Fenilalanina



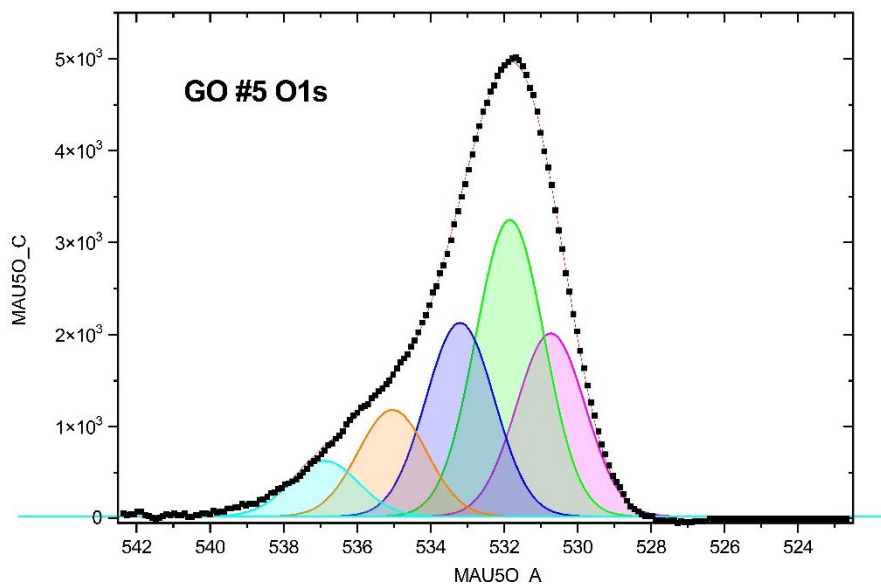
Espectro B.13 – Espectros de alta resolução do orbital C1s do GO com Fenilalanina



Fitting Results

Peak #	Peak Type	AreaFitT	FWHM	MaxHeight	CenterGrvty	AreaFitTP
1	Gaussian	7590.72314	1.82245	3912.8743	284.60001	61.43308
2	Gaussian	2357.19746	1.82245	1215.09062	286.30964	19.07722
3	Gaussian	1633.14693	1.82245	841.85629	288.09439	13.21735
4	Gaussian	775.01759	1.82245	399.50659	289.85463	6.27236
		12356.08511				

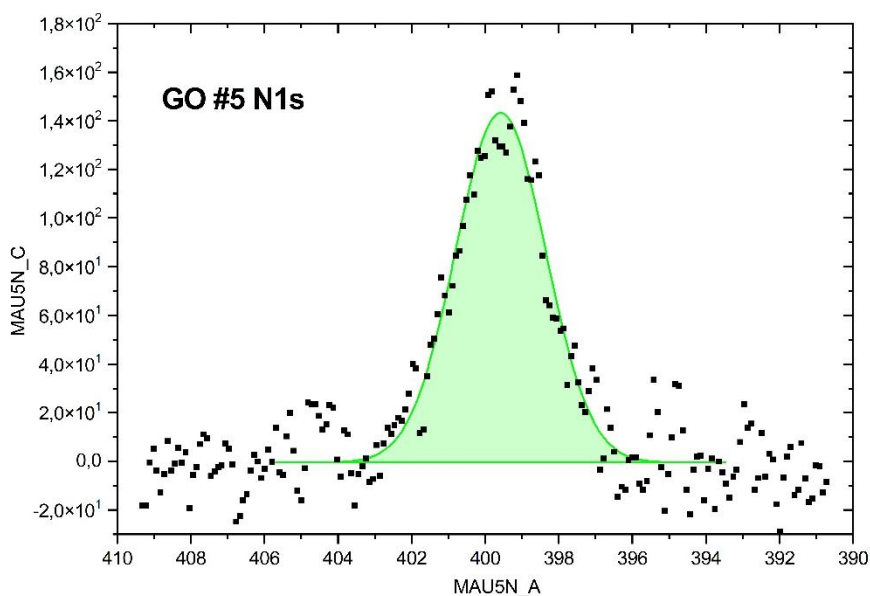
Espectro B.14 – Espectros de alta resolução do orbitai O1s do GO com Fenilalanina



Fitting Results

Peak #	Peak Type	AreaFitT	FWHM	MaxHeight	CenterGrvty	AreaFitTP
1	Gaussian	4665.65441	2.2	1992.31532	530.72768	21.92569
2	Gaussian		2.2	3223.98505		35.48038
3	Gaussian	7550.00974	2.2	2106.63626	531.83877	23.18381
4	Gaussian	4933.37409	2.2	1158.2657	533.19564	12.74686
5	Gaussian	2712.45592		605.46916	535.03652	6.66326
		1417.90252			536.88646	
		21279.39669				

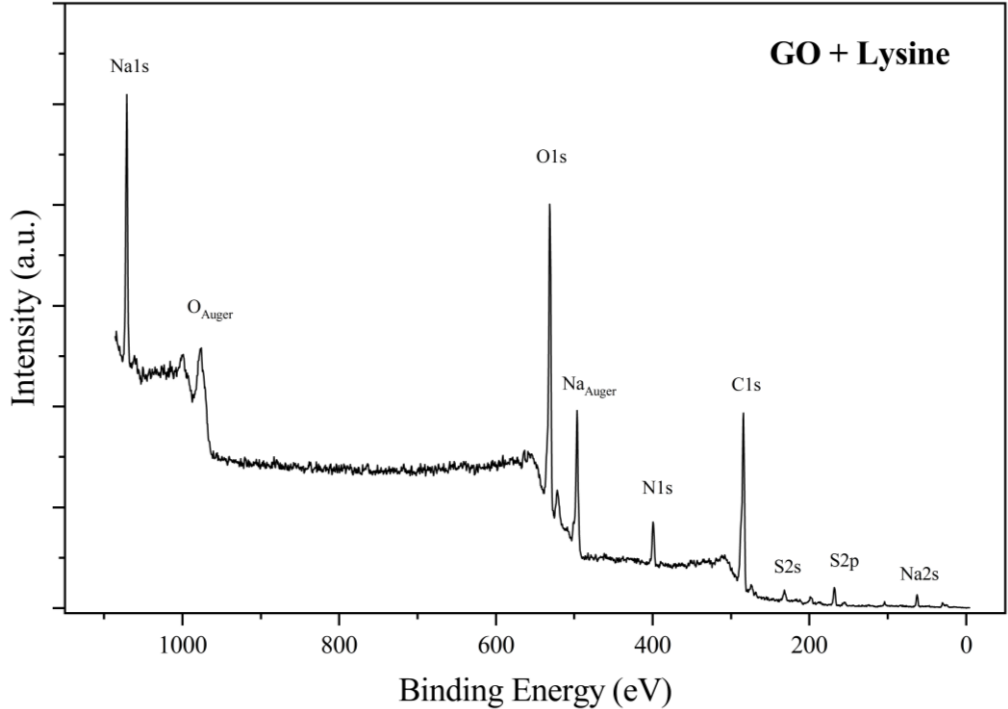
Espectro B.15 – Espectros de alta resolução do orbitai N1s do GO com Fenilalanina



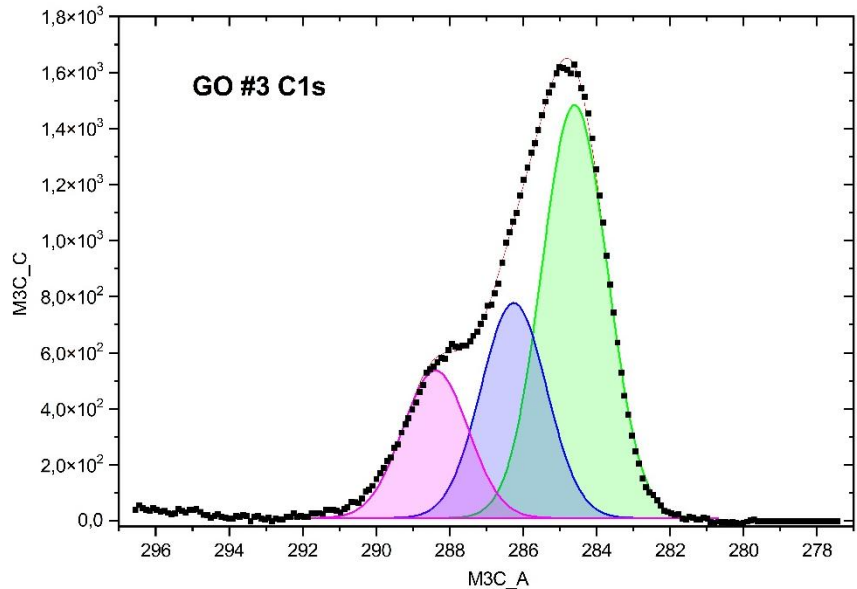
Fitting Results

Peak #	Peak Type	AreaFitT	FWHM	MaxHeight	CenterGrvty	AreaFitTP
1	Gaussian	440.89639	2.88013	143.81137	399.58173	100
		440.89639				

Espectro B.16 – Espectro de varredura (*survey*) da amostra GO funcionalizado com Lisina



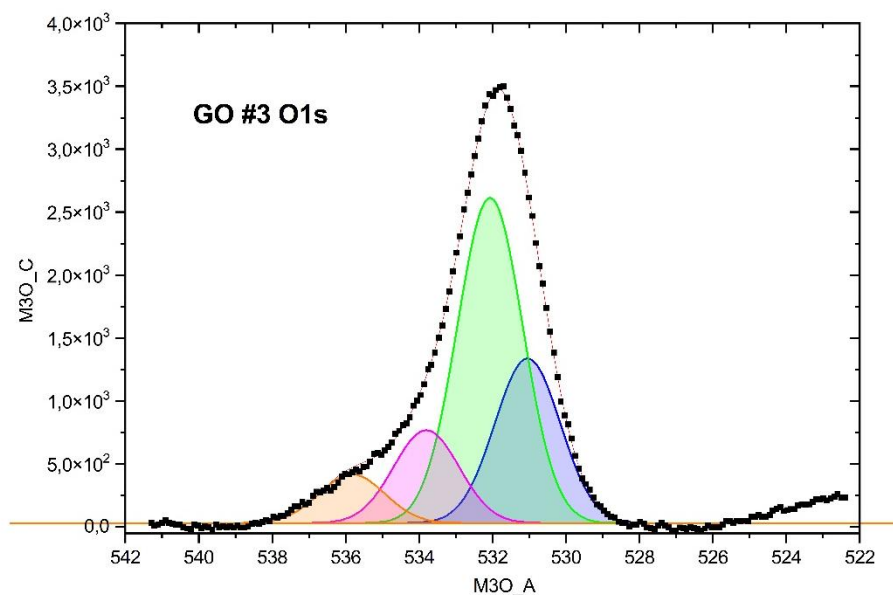
Espectro B.17 – Espectros de alta resolução do orbital C1s do GO com Lisina



Fitting Results

Peak #	Peak Type	AreaFitT	FWHM	MaxHeight	CenterGrvty	AreaFitTP
1	Gaussian	3296.66295	2.1	1474.77354	284.6028	53.25628
2	Gaussian	1716.3	2.1	767.78992	286.25623	27.72615
3	Gaussian	1177.2232	2.1	526.63224	288.38749	19.01757
		6190.18616				

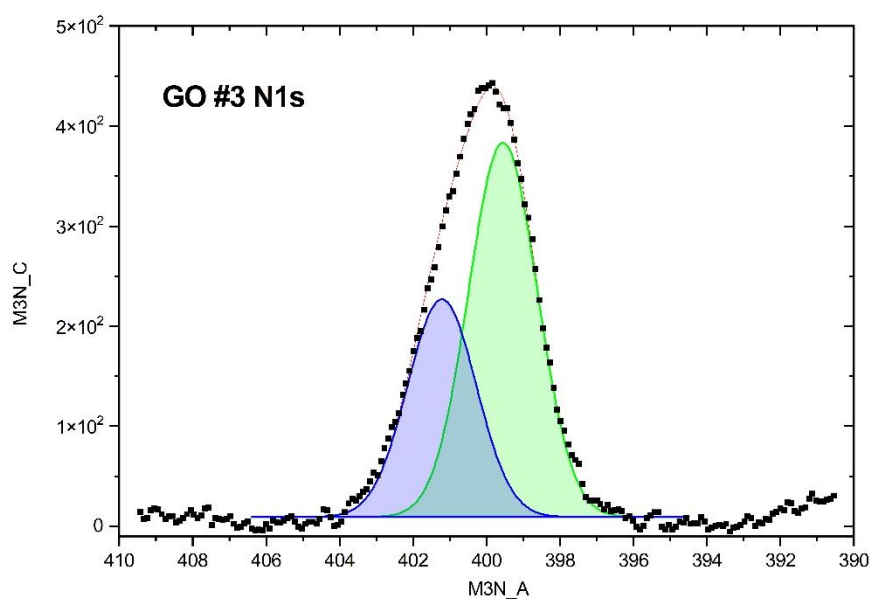
Espectro B.18 – Espectros de alta resolução do orbitais O1s do GO com Lisina



Fitting Results

Peak #	Peak Type	AreaFitT	FWHM	MaxHeight	CenterGrvty	AreaFitTP
1	Gaussian	2928.11008	2.1	1309.89451	531.05156	26.10805
2	Gaussian	5767.13887	2.1	2579.93837	532.07324	51.42182
3	Gaussian	1653.61553	2.1	739.74743	533.80729	14.74421
4	Gaussian	866.4882	2.1	387.62505	535.82902	7.72591
		11215.35268				

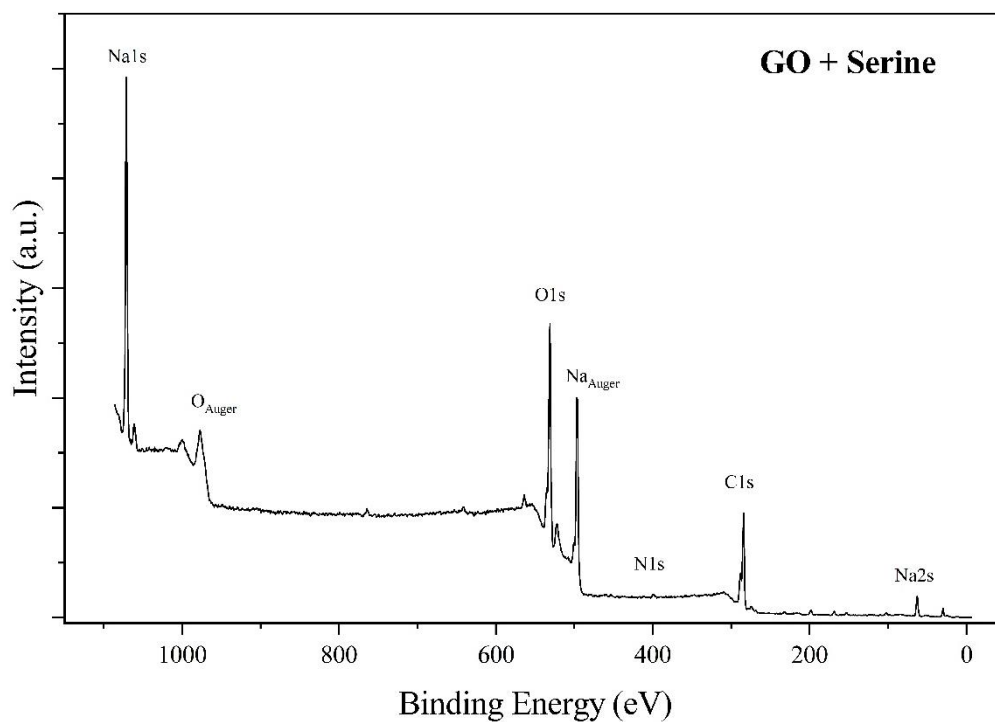
Espectro B.19 – Espectros de alta resolução do orbitais N1s do GO com Lisina



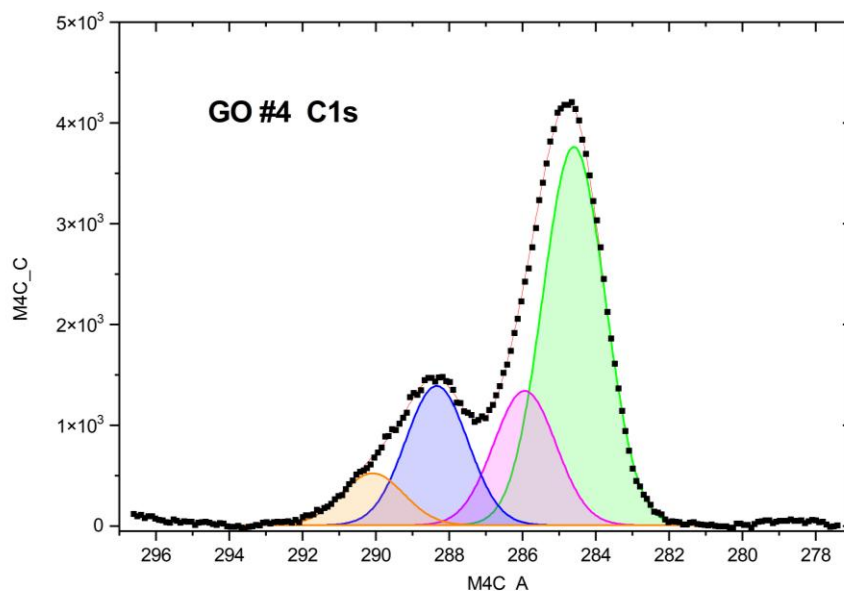
Fitting Results

Peak #	Peak Type	AreaFitT	FWHM	MaxHeight	CenterGrvty	AreaFitTP
1	Gaussian	875.90401	2.2	374.02603	399.55357	63.22084
2	Gaussian	509.56315	2.2	217.59227	401.21726	36.77916
		1385.46716				

Espectro B. 20 – Espectro de varredura (*survey*) da amostra GO funcionalizado com Serina



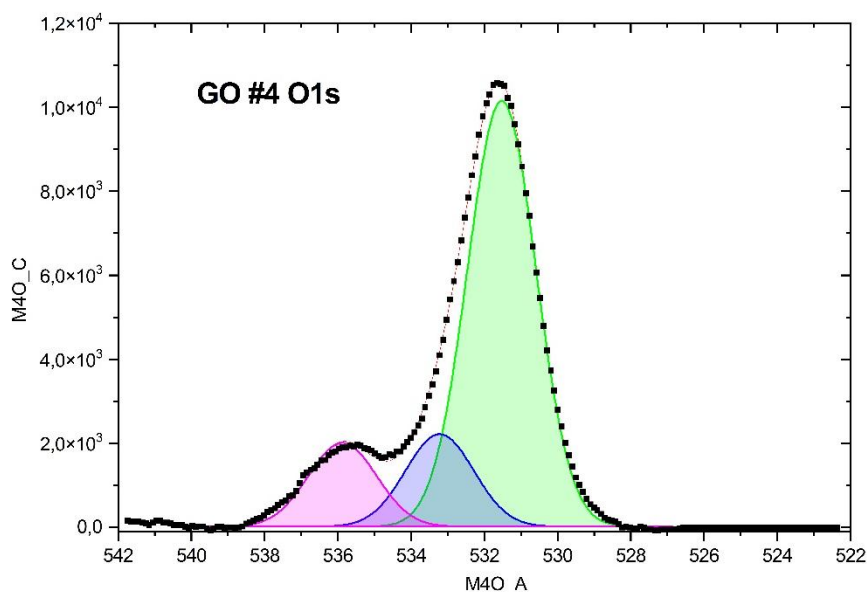
Espectro B.21 – Espectros de alta resolução do orbitais C1s do GO com Serina



Fitting Results

Peak #	Peak Type	AreaFitT	FWHM	MaxHeight	CenterGrvty	AreaFitTP
1	Gaussian	7990.7458	2	3753.40293	284.60001	53.74038
2	Gaussian	2838.74465	2	1333.41326	285.9389	19.09149
3	Gaussian	2942.08233	2	1381.95291	288.34289	19.78647
4	Gaussian	1097.59157	2	515.5602	290.08881	7.38166
		14869.16435				

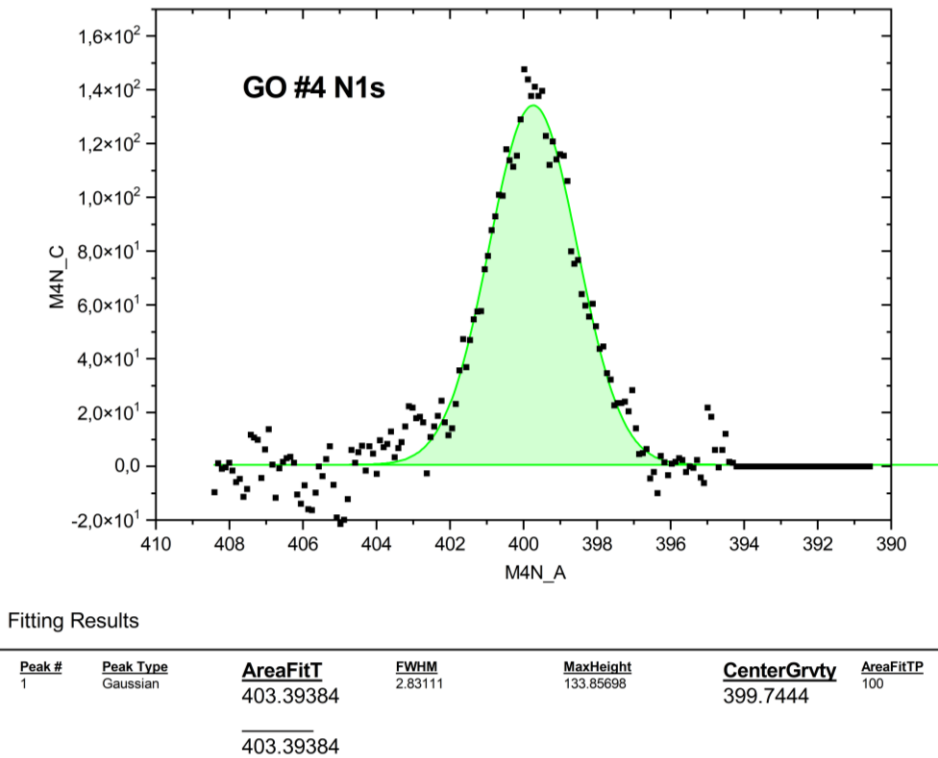
Espectro B.22 – Espectros de alta resolução do orbitai O1s do GO com Serina



Fitting Results

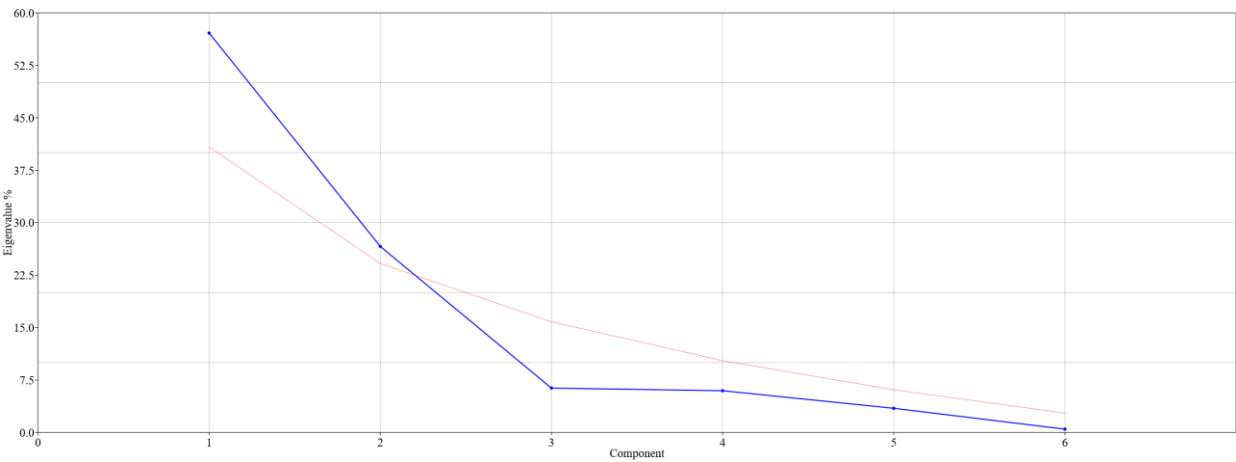
Peak #	Peak Type	AreaFitT	FWHM	MaxHeight	CenterGrvty	AreaFitTP
1	Gaussian	23728.03069	2.2	10132.27281	531.52601	70.72609
2	Gaussian	5153.54684	2.2	2200.65452	533.22188	15.36117
3	Gaussian	4667.61226	2.2	1993.14982	535.87483	13.91274
		33549.18978				

Espectro B.23 – Espectros de alta resolução do orbitai N1s do GO com Serina

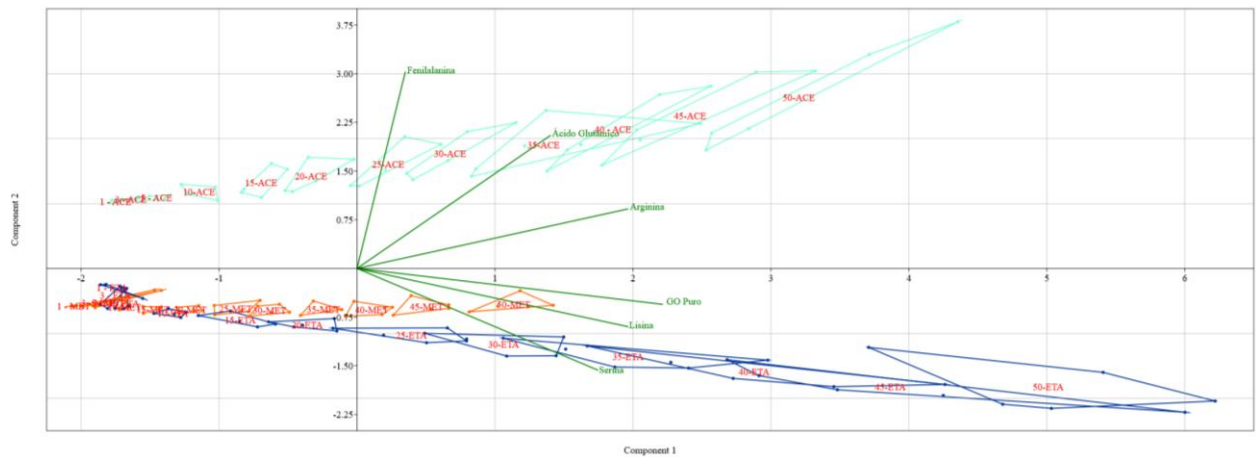


APÊNDICE C – ANÁLISE SENSORIAL COLETIVA

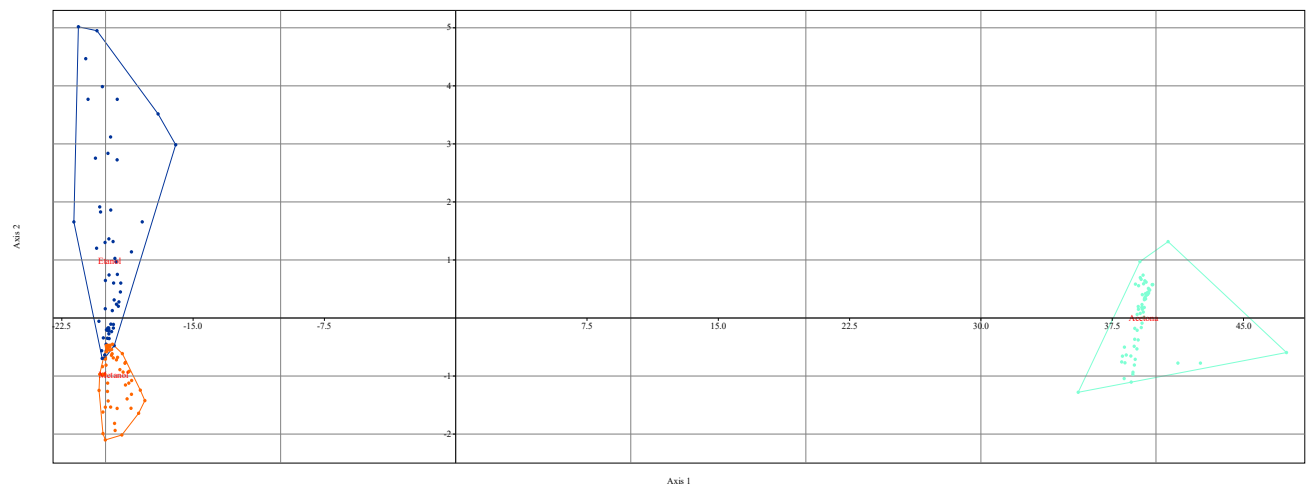
C.1 GRÁFICO DE SEDIMENTAÇÃO (SCREE PLOT)



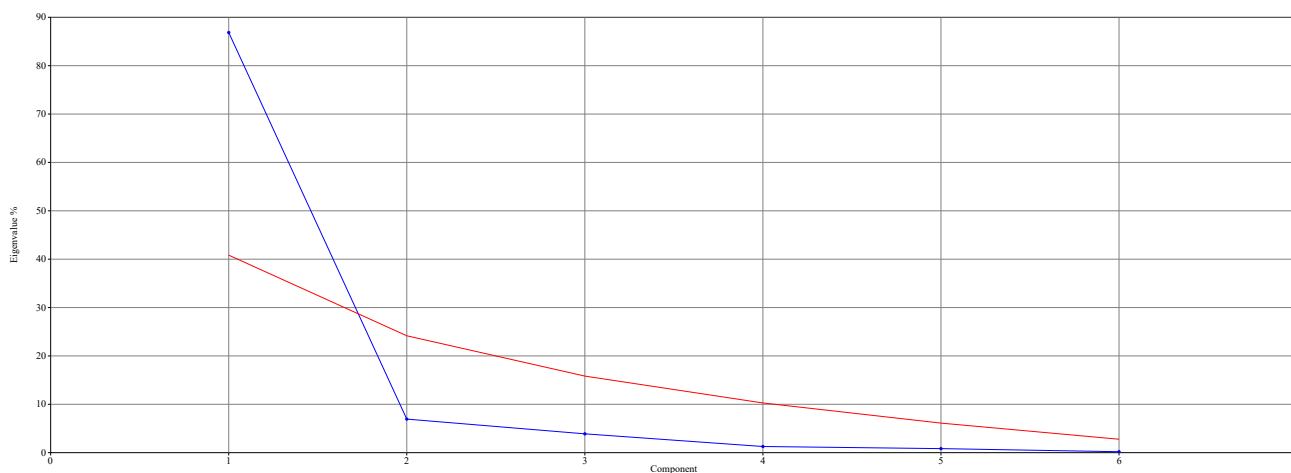
**C.2 PROJEÇÃO BIDIMENSIONAL (BIPLOT) DAS AMOSTRAS DE ACETONA E
ÁLCOOIS EM FUNÇÃO DA CONCENTRAÇÃO**



C.3 MAPA DE DISCRIMINAÇÃO OBTIDO VIA ANÁLISE LINEAR DISCRIMINANTE ACETONA E ÁLCOOIS



C.4 GRÁFICO DE SEDIMENTAÇÃO (SCREE PLOT) APRESENTANDO A VARIÂNCIA DOS COMPONENTES PRINCIPAIS E A VALIDAÇÃO ESTATÍSTICA PELO CRITÉRIO BROKEN STICK



C.5 PROJEÇÃO BIPLLOT DA ANÁLISE DE COMPONENTES PRINCIPAIS (PCA) CORRELACIONANDO OS ESCORES DAS AMOSTRAS DE ETANOL (ETA) E METANOL (MET)

