



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



LUIZA DE MARILAC PANTOJA FERREIRA

**DESENVOLVIMENTO DE “LÍNGUA ELETRÔNICA” NANOESTRUTURADA  
BASEADA EM *BUCKYPAPER* E SEU USO PARA AUTENTICAÇÃO DE BEBIDAS  
ETÍLICAS**

ANANINDEUA

2023

LUIZA DE MARILAC PANTOJA FERREIRA

**DESENVOLVIMENTO DE “LÍNGUA ELETRÔNICA” NANOESTRUTURADA  
BASEADA EM *BUCKYPAPER* E SEU USO PARA AUTENTICAÇÃO DE BEBIDAS  
ETÍLICAS**

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

Orientador: Newton Martins Barbosa Neto  
Coorientador: Marcos Allan Leite dos Reis

Área de concentração: Caracterização,  
Desenvolvimento e Aplicação de Materiais  
Linha de pesquisa: Materiais Nanoestruturados

ANANINDEUA

2023

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

---

F383d Ferreira, Luiza de Marilac Pantoja.  
Desenvolvimento de "língua eletrônica" nanoestruturada  
baseada em buckypaper e seu uso para autenticação de bebidas  
etílicas / Luiza de Marilac Pantoja Ferreira. — 2023.  
152 f. : il. color.

Orientador(a): Prof. Dr. Newton Martins Barbosa Neto  
Coorientador(a): Prof. Dr. Marcos Allan Leite dos Reis  
Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal do Pará,  
Campus Universitário de Ananindeua, Programa de Pós-Graduação  
em Ciência e Engenharia de Materiais, Ananindeua, 2023.

1. Nanotubos de carbono. 2. Buckypaper. 3. Sensor  
quimiorresistivo. 4. Adulteração . I. Título.

CDD 620.11

---

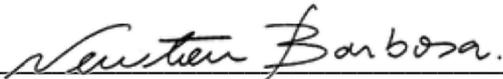


**“DESENVOLVIMENTO DE LÍNGUA ELETRÔNICA NANOESTRUTURADA  
BASEADA EM BUCKYPAPER E SEU USO PARA AUTENTICAÇÃO DE  
BEBIDAS ETÍLICAS”**

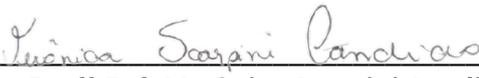
**Luiza de Marilac Pantoja Ferreira**

DISSERTAÇÃO SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS - PPGCEM/UFPA COMO PARTE DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS.

Aprovada por:

PRESIDENTE:   
Prof. Dr. Newton Martins Barbosa Neto  
Orientador - PPGCEM/UFPA

MEMBROS:   
Prof. Dr. Marcos Allan Leite dos Reis  
Coorientador - PPGCEM/UTFPR

  
Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup>. Verônica Scarpini Candido  
Examinadora Interna - PPGCEM/UFPA

  
Prof. Dr. Carlos Eduardo Cava  
Examinador Externo - PPGCEM/UTFPR

*Dedico este trabalho a meu pai (in memoriam) e à minha família (mãe, irmãs e namorado) que são meu alicerce.*

## AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus, pois sem Ele, nada seria possível!

À minha família que é a minha base. Ao meu pai (*in memoriam*), à minha mãe Benedita Pantoja por todo apoio, preocupação, zelo e carinho, fazendo o possível e o impossível para me auxiliar no que fosse preciso. Às minhas irmãs Luana Laira e Luane Ferreira que são minhas maiores incentivadoras e que mesmo diante de qualquer dificuldade que pudesse surgir, sempre disseram que iria dar tudo certo; obrigada de coração!

Ao meu namorado Eduardo Castilho, por sempre e sempre me incentivar e apoiar em todos os momentos, por fazer dos meus sonhos, seus sonhos também, e não medir esforços para que eles possam ser alcançados. Infinitamente obrigada!

Ao Prof. Dr. Newton Martins pela orientação, cujas sugestões e ideias foram essenciais para a execução e enriquecimento deste trabalho.

Ao meu coorientador Prof. Dr. Marcos Allan, pelo vasto conhecimento compartilhado desde a iniciação científica, pela orientação, confiança e carinho ao longo desses anos de convivência e, sobretudo pelas inúmeras oportunidades que, sem elas, eu não teria chegado até aqui. O sentimento de gratidão é eterno, muitíssimo obrigada!

Aos amigos do PPGCEM, Luciano Quaresma, Dhonata Oliveira, Leandro Santos e Dra. Kelly Costa, que também integram a equipe do LabNano3D juntamente com a Rosielem Dias, Pedro Paulo, Sabrina Magno, Débora Medeiros, Lene Santos, Adrya Cordeiro, Dorivane Cohen, Me. Fabrício Rodrigues e Drs. Mário Edson e Cristhian Loayza. Agradeço por toda ajuda, amizade, momentos de descontração, incentivo, troca de ideias e conhecimento. Vocês têm um lugar especial no meu coração!

À amiga e parceira de pesquisa do LabNano3D, Ma. Paula Fabíola agradeço por toda atenção e apoio durante a execução deste trabalho, sempre dividindo seus conhecimentos comigo com dedicação e paciência.

Agradeço aos Laboratórios de Química e LAMOSIC da UFPA - Campus de Abaetetuba, bem como aos demais laboratórios da UFPA, LABNANO-AMAZON, LCAM e LEVAP pelo auxílio nas caracterizações realizadas neste trabalho.

À UFAC pela colaboração ao ceder os nanotubos de carbono utilizados neste trabalho e a CAPES e PROPESP/UFPA pelo suporte financeiro fornecido a esta pesquisa.

Por último, agradeço ao PPGCEM, ao corpo docente por todo conhecimento compartilhado, aos demais colegas de turma e à secretaria Cláudia pela atenção e profissionalismo.

*“Em algum lugar, algo incrível esta esperando para ser descoberto.”*

(CARL SAGAN)

## RESUMO

O desenvolvimento de dispositivos eletrônicos tornou-se de grande relevância para detecção de fraudes em bebidas como o vinho, pois práticas ilegais que envolvem adição de substâncias exógenas como álcool e diluição com água trazem riscos à saúde humana bem como impactos econômicos. Assim, neste estudo, foram desenvolvidos filmes *Buckypapers* (BPs) baseados em Nanotubos de Carbono de Paredes Múltiplas puros (NTCPMs-puros) e funcionalizados com Ácido Carboxílico (NTCPMs-COOH) depositados através de filtração a vácuo em papel filtro celulósico para aplicação como elemento sensor na análise de bebidas etílicas baseadas em uva e açaí (não adulteradas e adulteradas com 1,0, 2,5, 5,0, 7,5 e 10% de água destilada e álcool etílico). A caracterização morfológica dos BPs por Microscopia Eletrônica de Varredura indica a formação de aglomerados de NTCPMs-COOH dispersos sobre a superfície e entre as fibras celulósicas do papel, bem como baixa adesão e deposição não uniforme de NTCPMs-puros altamente aglomerados. Medidas de resistência elétrica em função do tempo ( $R \times t$ ) foram realizadas pelo método de duas pontas, à temperatura ambiente adicionando-se os analitos à superfície das amostras do elemento sensor com o auxílio de uma micropipeta. A análise da resposta obtida por meio de curvas de resistência relativa normalizada demonstra comportamento distinto para o BP-NTCPMs-COOH, obtendo variação positiva na presença de vinhos do Porto e de Açaí adulterados com água e variação negativa para adulteração com álcool etílico. Tais comportamentos, não foram observados no BP-NTCPMs-puros, evidenciando que as respostas são originadas das interações polares estabelecidas entre os grupos COOH e as moléculas de adulterantes adicionadas aos vinhos, culminando em parâmetros de desempenho pronunciados para o BP-NTCPMs-COOH (resposta máxima de  $5,67 \pm 1,82$  para bebida etílica de açaí não adulterada e tempos de resposta e recuperação máximos de 37,33 min e 50,58 min, para vinho do Porto adulterado com 5,0 e 10% água destilada, respectivamente). O processamento dos dados por PCA evidenciaram a capacidade de discriminação e reconhecimento de analitos e adulterantes pelo BP-NTCPMs-COOH, indicando seu potencial de aplicação como elemento sensor quimiorresistivo, de baixo custo, fácil manuseio e resposta em tempo real em um dispositivo de “Internet das coisas” (IoT) compondo uma “língua eletrônica” nanoestruturada para autenticação de bebidas etílicas.

**Palavras-chave:** *Buckypaper*; elemento sensor quimiorresistivo; adulteração.

## ABSTRACT

The development of electronic gadgets has become of great relevance for the detection of fraud in beverages such as wine, as illegal practices involving the addition of exogenous substances such as alcohol and dilution with water pose risks to human health as well as economic impacts. Thus, in this study, Buckypapers (BPs) films were developed based on pure Multi-Walled Carbon Nanotubes (pure-MWCNTs) and functionalized with Carboxylic Acid (COOH-MWCNTs) deposited through vacuum filtration on cellulosic filter paper for application as an element sensor in the analysis of ethylic beverages based grapes and açai (unadulterated and adulterated with 1.0, 2.5, 5.0, 7.5 and 10% distilled water and ethyl alcohol). The morphological characterization of BPs by Scanning Electron Microscopy indicates the formation of dispersed COOH-MWCNTs agglomerates on the surface and between the cellulosic fibers of the paper, as well as poor adhesion and non-uniform deposition of highly agglomerated pure-MWCNTs. Electrical resistance measurements were performed as a function of time ( $R \times t$ ) using the two-tip method, at room temperature, adding the analytes to the surface of the sensor element samples using a micropipette. The analysis of the response obtained through normalized relative resistance curves demonstrates a different behavior for BP-COOH-MWCNTs, obtaining a positive variation in the presence of Port and Açai wines adulterated with water and a negative variation for adulteration with ethyl alcohol. Such behaviors were not observed in the BP-pure-MWCNTs, showing that the responses originate from the polar interactions established between the COOH groups and the adulterant molecules added to the wines, culminating in pronounced performance parameters for the BP-COOH-MWCNTs (response maximum of  $5.67 \pm 1.82$  for unadulterated açai ethyl beverage and maximum response and recovery times of 37.33 min and 50.58 min for Port wine adulterated with 5.0 and 10% distilled water, respectively). Data processing by PCA showed the ability of BP-COOH-MWCNTs to discriminate and recognize analytes and adulterants, indicating its potential application as a chemoresistive sensor element of low cost, easy handling and real-time response in an “Internet of Things” (IoT) device composing a nanostructured “electronic tongue” for ethyl beverage authentication.

**Keywords:** Buckypaper; chemoresistive sensor element; adulteration.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1	Exemplos de diferentes tipos de uvas e vinhos (branco, rosé e tinto) resultantes.....	7
Figura 2	(a) Palmeira da espécie <i>Euterpe oleracea</i> Mart. contendo frutos de açai e (b) bebida etílica resultante da fermentação da polpa do açai.....	8
Figura 3	Representação esquemática das estruturas cristalinas dos principais alótropos do C em (a) grafite, (b) diamante, (c) fulereno (C <sub>60</sub> ), (d) NTC e (e) grafeno. (f) Microscopia Eletrônica de Transmissão de Alta Resolução de uma folha de grafeno mostrando átomos de C (destacados em branco) formando um arranjo hexagonal planar.....	11
Figura 4	(a) Esquema ilustrativo da rede hexagonal 2D do grafeno mostrando o vetor <i>chiral</i> $\vec{C}_h$ e os vetores unitários $\vec{a}_1$ e $\vec{a}_2$ . (b) Tipos de NTCPS em função das classificações quanto a sua quiralidade.....	13
Figura 5	Microscopia Eletrônica de Transmissão em alta ampliação para os diferentes tipos de NTCs em função da quantidade de camadas que possuem em (a) NTCPS, (b) NTCPD e (c) NTCPMs.....	14
Figura 6	Diagrama esquemático de um reator empregado na técnica de CVD.....	15
Figura 7	Representação ilustrativa do mecanismo de crescimento de NTCs em (a) “crescimento pela ponta” e (b) “crescimento pela base”.....	16
Figura 8	Microscopia Eletrônica de Transmissão mostrando o mecanismo de crescimento de NTCPMs por CVD empregando NPs de Fe como catalisador em (a) “crescimento pela ponta” cultivado em substrato de Dióxido de Silício (SiO <sub>2</sub> ) e inserção em alta ampliação mostrando partículas de Fe no interior de múltiplas camadas no nanotubo e (b) “crescimento pela base” mostrando a conformação cônica alongada com múltiplas camadas, obtida pela extrusão a partir da NP e inserção de alta ampliação mostrando por Transformada de Fourier a possível formação de cementita (Fe <sub>3</sub> C) na interface metal/nanotubo.....	17
Figura 9	(a) Representação ilustrativa da adsorção de grupos funcionais COOH nas extremidades e defeitos estruturais na superfície de um NTCPS. MEV de NTCPMs em (b) sem funcionalização ( <i>pristine</i> ) com ampliação de 25.000× e (c) funcionalizados com COOH com um aumento de 20.000× evidenciando a modificação morfológica gerada pela adição do grupo funcional.....	19

Figura 10	Representação esquemática dos mecanismos de envolvimento superficial não seletivo de moléculas de surfactantes ao interagirem com NTCPS que poderá ocorrer por (i) encapsulamento de micelas cilíndricas, (ii) adsorção hemicelar ou (iii) adsorção aleatória.....	20
Figura 11	(a) Configuração espacial dos orbitais híbridos $sp^2$ coplanares dispostos ao longo do plano basal da rede cristalina do grafeno e orbitais $2p_z$ não hibridizado situado na direção perpendicular ao plano. (b) Primeira zona de Brillouin do grafeno mostrando a relação de dispersão eletrônica para as BV (banda $\pi$ ) e BC (banda $\pi^*$ ).....	23
Figura 12	Representação ilustrativa da Densidades de Estados Eletrônicos (DOS) (parte inferior) e linhas de corte na dispersão de energia da primeira zona de Brillouin do grafeno (parte superior) para NTCs (a) metálicos e (b) semicondutores.....	24
Figura 13	Arranjo ilustrativo de um sensor quimiorresistivo em que uma rede de NTCs aleatórios é depositada sobre um substrato em contato com eletrodos de Ouro (Au).....	29
Figura 14	(a) Curvas de respostas dinâmicas do conjunto de sensores quimiorresistivos baseado em NTCPMs funcionalizados para 75% e 100% de umidade relativa e (b) repostas médias, tempos de resposta e tempo de recuperação para cada analito.....	30
Figura 15	(a) Montagem experimental ilustrativa usada nas medidas de resistência elétrica do sensor PANI@CNC-NTCs na presença de vapor de vinho adulterado com metanol, etanol e mistura metanol/etanol. (b) MEV da seção transversal do sensor mostrando a espessura do filme fino de $\sim 6\mu\text{m}$ . (c) Ajuste linear mostrando a modificação da resistência elétrica após exposição à vapor de vinho adulterado com metanol. (d) Curvas de resposta mostrando a recuperação do sensor na presença de vinho adulterado com 5% de metanol.....	31
Figura 16	Representação ilustrativa dos aparatos experimentais empregados na produção de filmes BPs pelo método de filtração a vácuo.....	32
Figura 17	(a) BP produzido com NTCPMs-COOH e (b) MEV da superfície do filme mostrando a morfologia emaranhada dos NTCPMs-COOH onde as setas brancas e pretas indicam regiões de poros.....	33

Figura 18	(a) Diagrama esquemático do aparato utilizado na preparação do BP pelo método de filtração a vácuo. (b) MEV por emissão de campo mostrando a morfologia da rede de NTCPS de orientação aleatória. (c) Curvas de resposta em função do tempo para o sensor quimiorresistivo na presença de concentrações entre 62,5 – 1000 ppm de vapor de NH <sub>3</sub> . (d) Análise comparativa da resposta do sensor à concentração de 1000 ppm de acetona, IPA, metanol, etanol e NH <sub>3</sub> .....	34
Figura 19	(a) MEV da superfície do BP mostrando a morfologia baseada em feixes aglomerados de NTCPMs. (b) Medida de resistência elétrica em função do tempo (horas) para amostra de BP na presença de gotas de 0,05 ml de isopropanol. (c) Aumento da resistência elétrica do BP para soluções aquosas com concentrações entre 0 a 80% de isopropanol. (d) Variação da resistência elétrica na presença de bebidas comuns com teor alcoólico crescente.....	35
Figura 20	Analogia entre mecanismo de detecção (a) órgãos gustativos e (b) LEs.....	37
Figura 21	Gráfico de PCA <i>scores</i> para conjunto de amostras de vinho em (a) branco e (b) tinto.....	43
Figura 22	Gráficos de PCA <i>scores</i> para amostras de vinho adulteradas intencionalmente com 1, 5 e 10% vol. de metanol em comparação com vinho não adulterado e metanol individual em (a) vinho branco – <i>San Severo</i> , (b) vinho tinto – <i>Chianti</i> e (c) vinho rosé – <i>Mesagne</i> .....	44
Figura 23	Representação esquemática das etapas e aparatos utilizados na preparação dos BPs.....	46
Figura 24	(a) Amostras de BP confeccionadas com 1,0 cm <sup>2</sup> de área ativa e (b) amostras de elemento sensor preparadas em duas placas de baquelite contendo 6 amostras de BP-NTCPMs-puros (superior) e 6 amostras de BP-NTCPMs-COOH (inferior) que foram fixadas com auxílio de tinta condutiva de prata.....	47
Figura 25	Microscópio eletrônico Tescan® VEGA3 do LABNANO-AMAZON utilizado na caracterização morfológica dos NTCPMs-COOH e do BP-NTCPMs-COOH.....	48
Figura 26	Espectrômetro HORIBA modelo LabRAM HR EVOLUTION do LEVAP – PPGF/UFGA utilizado na caracterização por Espectroscopia Raman.....	49
Figura 27	Medidor de pH digital de bancada empregado nas medidas de pH dos analitos e destacados em vermelho na lateral direita, o vinho do Porto (superior) e bebida etílica “Açaínho” (inferior) utilizados neste trabalho.....	50

Figura 28	Representação ilustrativa do arranjo utilizado na medidas de $R \times t$ , onde os analitos foram adicionados sobre a superfície do elemento sensor com o auxílio de uma micropipeta monocal (quadro de ampliação).....	51
Figura 29	Interface gráfica do software de acesso livre PAST® v. 4.09 usado para análise estatística multivariada por PCA, cuja disposição dos dados (amostras e variáveis) para a composição da matriz de dados é apresentada por quadros em vermelho.....	54
Figura 30	Micrografia de MEV do “flocó” de NTCPMs-COOH (inserção à direita) mostrando em (a) a morfologia aglomerada dos NTCPMs ordenados aleatoriamente (ampliação 1.300×) que pode ser visualizada em (b) da zona destacada em vermelho de (a) (ampliação 6.600×).....	55
Figura 31	Micrografias de MEV dos NTCPMs-puros mostrando em (a) a morfologia granular resultante dos NTCPMs aglomerados (ampliação 833×) e em (b) a disposição aleatória dos NTCPMs altamente emaranhados que é característico de NTCs (ampliação 33.300×).....	56
Figura 32	(a) BP produzido com NTCPMs-COOH apresentando 11 cm de diâmetro e (b) micrografia de MEV da região superior do filme mostrando camada de NTCPMs-COOH sobre as fibras celulósicas que compõem o papel (ampliação 121×).....	57
Figura 33	Micrografias de MEV da região superior do BP-NTCPMs-COOH mostrando em (a) estrutura do filme como uma folha nanoestruturada composta por uma camada de NTCPMs-COOH dispersa sobre a superfície e entre as fibras celulósicas micrométricas (ampliação 518×), assim como evidenciado em (b) obtida da zona delimitada pelo quadro amarelo na micrografia (a) (ampliação de 11.000×).....	58
Figura 34	Micrografia de MEV da seção transversal do BP-NTCPMs-COOH obtida com ampliação de 7.000× mostrando que a região de interface apresenta uma camada de NTCPMs-COOH (seta em vermelho) com espessura base de $4,07 \pm 0,96 \mu\text{m}$ .....	59
Figura 35	(a) BP-NTCPMs-puros produzido apresentando 11 cm de diâmetro. Micrografias de MEV obtidas da região superior do filme mostrando em (b) região em que a camada de NTCPMs-puros (seta em vermelho) não dispersaram sobre as fibras celulósicas do papel (seta em branco) obtida da zona delimitada pelo quadro amarelo de (a) (ampliação 167×) e (c) deposição de NTCPMs-puros altamente aglomerados sobre o papel (ampliação 8.330×).....	59

Figura 36	Micrografia de MEV obtida da seção transversal do BP-NTCPMs-puros mostrando que o filme apresenta espessura de 171,21 $\mu\text{m}$ , bem como a região de interface entre a camada de aglomerados de NTCPMs-puros (seta em vermelho) com espessura de 83,33 $\mu\text{m}$ e as fibras celulósicas da membrana do papel (seta em branco) (ampliação 333 $\times$ ).....	60
Figura 37	Espectros Raman para NTCPMs-COOH e BP-NTCPMs-COOH mostrando sub-bandas resultantes de deconvoluções lorentzianas das bandas D e G.....	61
Figura 38	Espectros Raman para NTCPMs-puros e BP-NTCPMs-puros mostrando sub-bandas resultantes de deconvoluções lorentzianas das bandas D e G.....	63
Figura 39	Resposta dinâmica de amostras de elemento sensor produzidas com BP-NTCPMs-COOH na presença de volumes de álcool etílico em (a) 0,1 a 2,0 $\mu\text{L}$ , (b) 2,0 a 4,0 $\mu\text{L}$ e (c) 4,0 a 6,0 $\mu\text{L}$ . Análise comparativa da resposta média obtida dos ciclos para os demais volumes adicionados em (d) mostrando obtenção de maior resposta igual a $0,12 \pm 0,03$ para 4,0 $\mu\text{L}$ de álcool etílico.....	66
Figura 40	Curvas comparativas de resposta das amostras de elemento sensor de BP-NTCPMs-COOH à 4 $\mu\text{L}$ de álcool etílico, água destilada, mistura água/álcool a 19% e vinho do Porto não adulterado.....	67
Figura 41	Resposta do elemento sensor ao vinho do Porto adulterado (a) com 5% e 10% vol. de água destilada em comparação com o mesmo volume de água destilada, vinho do Porto não adulterado e mistura água/álcool a 19% e (b) com 5% e 10% vol. de álcool etílico em comparação com o mesmo volume de álcool etílico, vinho do Porto não adulterado e mistura água/álcool a 19%.....	68
Figura 42	(a) Método utilizado na determinação dos tempos de resposta e recuperação exemplificado em um ciclo completo do quimiorresistor baseado em BP-NTCPMs-COOH na presença de 4 $\mu\text{L}$ de álcool etílico. (b) Tempos médios de resposta e recuperação comparativos para 4 $\mu\text{L}$ de água destilada, álcool etílico, mistura água/álcool, vinho do Porto não adulterado e adulterado com 5% e 10% vol. de água destilada e álcool etílico.....	69
Figura 43	Respostas comparativas de amostras de elemento sensor produzidas com BP-NTCPMs-COOH na presença 4,0 $\mu\text{L}$ de (a) água destilada, mistura água/álcool a 19%, vinho do Porto não adulterado e adulterado com 1,0% água destilada, (b) vinho do Porto adulterado com 1,0, 2,5, 5,0, 7,5 e 10% de água destilada, (c) álcool etílico, mistura água/álcool a 19%, vinho do Porto não adulterado e adulterado com 1,0% álcool etílico e (d) vinho do Porto adulterado com 1,0, 2,5, 5,0, 7,5 e 10% de álcool etílico.....	71

Figura 44	Respostas comparativas de amostras de elemento sensor produzidas com BP-NTCPMs-puros na presença 4,0 $\mu$ L de (a) água destilada, mistura água/álcool a 19%, vinho do Porto não adulterado e adulterado com 1,0% água destilada, (b) vinho do Porto adulterado com 1,0, 2,5, 5,0, 7,5 e 10% de água destilada, (c) álcool etílico, mistura água/álcool a 19%, vinho do Porto não adulterado e adulterado com 1,0% álcool etílico e (d) vinho do Porto adulterado com 1,0, 2,5, 5,0, 7,5 e 10% de álcool etílico.....	73
Figura 45	Tempos médios de resposta e recuperação comparativos para 4 $\mu$ L de água destilada, álcool etílico, mistura água/álcool a 19%, vinho do Porto não adulterado e adulterado com 1,0, 2,5, 5,0, 7,5 e 10% vol. de água destilada e álcool etílico estimados para amostras de elemento sensor produzidas com (a) BP-NTCPMs-COOH e (b) BP-NTCPMs-puros.....	74
Figura 46	Respostas comparativas de amostras de elemento sensor produzidas com BP-NTCPMs-COOH na presença 4,0 $\mu$ L de (a) água destilada, mistura água/álcool a 12%, bebida etílica de açaí não adulterada e adulterada com 1,0% água destilada, (b) bebida etílica de açaí adulterada com 1,0, 2,5, 5,0, 7,5 e 10% de água destilada, (c) álcool etílico, mistura água/álcool a 12%, bebida etílica de açaí não adulterada e adulterada com 1,0% álcool etílico e (d) bebida etílica de açaí adulterada com 1,0, 2,5, 5,0, 7,5 e 10% de álcool etílico.....	75
Figura 47	Respostas comparativas de amostras de elemento sensor produzidas com BP-NTCPMs-puros na presença 4,0 $\mu$ L de (a) água destilada, mistura água/álcool a 12%, bebida etílica de açaí não adulterada e adulterada com 1,0% água destilada, (b) bebida etílica de açaí adulterada com 1,0, 2,5, 5,0, 7,5 e 10% de água destilada, (c) álcool etílico, mistura água/álcool a 12%, bebida etílica de açaí não adulterada e adulterada com 1,0% álcool etílico e (d) bebida etílica de açaí adulterada com 1,0, 2,5, 5,0, 7,5 e 10% de álcool etílico.....	77
Figura 48	Tempos médios de resposta e recuperação comparativos para 4 $\mu$ L de água destilada, álcool etílico, mistura água/álcool a 12%, bebida etílica de açaí não adulterada e adulterada com 1,0, 2,5, 5,0, 7,5 e 10% vol. de água destilada e álcool etílico estimados para amostras de elemento sensor produzidas com (a) BP-NTCPMs-COOH e (b) BP-NTCPMs-puros.....	79
Figura 49	Gráfico de PCA <i>Bi-plot</i> gerado com duas PCs (PC1: 62,0% e PC2: 23,6%) utilizando como dados de entrada: resposta, tempos de resposta e recuperação de amostras de elemento sensor de BP-NTCPMs-COOH na análise de vinho do Porto...	80

Figura 50	Gráfico de PCA <i>Bi-plot</i> gerado com duas PCs (PC1: 48,56% e PC2: 29,36%) utilizando como dados de entrada: resposta, tempos de resposta e recuperação de amostras de elemento sensor de BP-NTCPMs-COOH na análise de vinho do Porto...	82
Figura 51	Gráfico de PCA <i>Bi-plot</i> gerado com duas PCs (PC1: 44,66% e PC2: 36,12%) utilizando como dados de entrada: resposta, tempos de resposta e recuperação de amostras de elemento sensor de BP-NTCPMs-puros na análise de vinho do Porto.....	84
Figura 52	Gráfico de PCA <i>Bi-plot</i> gerado com duas PCs (PC1: 48,52% e PC2: 32,07%) utilizando como dados de entrada: resposta, tempos de resposta e recuperação de amostras de elemento sensor de BP-NTCPMs-COOH na análise da bebida etílica de açaí.....	85
Figura 53	Gráfico de PCA <i>Bi-plot</i> gerado com duas PCs (PC1: 57,85% e PC2: 28,37%) utilizando como dados de entrada: resposta, tempos de resposta e recuperação de amostras de elemento sensor de BP-NTCPMs-puros na análise da bebida etílica de açaí.....	87
Figura 54	(a) Resistência de amostras de elemento sensor produzidas com BP-NTCPMs-COOH e BP-NTCPMs-puros em função da área. (b) Resposta de amostra de elemento sensor de BP-NTCPMs-COOH com área ativa de 0,25 cm <sup>2</sup> à 4,0 µL de álcool etílico.....	88
Figura 55	Resposta de amostras de BP-NTCPMs-COOH e BP-NTCPMs-puros a volumes de 0,1, 4,0, 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90, 100, 150, 200, 250, 300, 350 e 400 µL de vinho do Porto e bebida etílica de açaí.....	90

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1	Razão entre as intensidades das bandas D e G relativas aos picos obtidos por deconvoluções de lorentzianas para as amostras de NTCPMs-COOH, BP-NTCPMs-COOH, NTCPMs-puros e BP-NTCPMs-puros.....	65
Tabela 2	Média dos tempos de resposta e recuperação e seus respectivos desvios padrões para amostras de elemento sensor produzidas com BP-NTCPMs-COOH na presença dos analitos.....	70
Tabela 3	Dados de pH dos analitos e resposta média obtida na presença de amostras de elemento sensor produzidas com BP-NTCPMs-COOH e BP-NTCPMs-puros na análise do vinho do Porto.....	72
Tabela 4	Dados de pH dos analitos e resposta média obtida na presença de amostras de elemento sensor produzidas com BP-NTCPMs-COOH e BP-NTCPMs-puros na análise da bebida etílica de açai.....	76
Tabela 5	Dados extraídos via matriz de covariância mostrando os autovalores e a variância explicada por cada PC.....	81
Tabela 6	Dados extraídos via matriz de covariância mostrando os autovalores e a variância explicada por cada PC.....	83
Tabela 7	Dados extraídos via matriz de covariância mostrando os autovalores e a variância explicada por cada PC.....	84
Tabela 8	Dados extraídos via matriz de covariância mostrando os autovalores e a variância explicada por cada PC.....	86
Tabela 9	Dados extraídos via matriz de covariância mostrando os autovalores e a variância explicada por cada PC.....	88
Tabela 10	Custo absoluto estimado dos insumos empregados na preparação de amostras de BP-NTCPMs-COOH neste trabalho em comparação à amostras preparadas com BP de NTCPMs-COOH comercializado.....	91

## LISTA DE SÍMBOLOS

Al	Alumínio
Au	Ouro
COOH	Ácido Carboxílico
H <sub>2</sub> NO <sub>3</sub>	Ácido Nítrico
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Ácido Sulfúrico
SiC	Carbeto de Silício
Fe <sub>3</sub> C	Carbeto de Ferro ( <i>Cementita</i> )
Co	Cobalto
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	Etileno
Fe	Ferro
CH <sub>4</sub>	Metano
Mo	Molibdênio
Ni	Níquel
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	Óxido de Ferro
SnO <sub>2</sub>	Dióxido de Estanho
SiO <sub>2</sub>	Dióxido de Silício
Pd	Paládio
Y	Ítrio
$\vec{C}_h$	Vetor <i>chiral</i>
$\vec{a}_1$ e $\vec{a}_2$	Vetores da célula unitária do grafeno
$n, m$	Índices de Hamada
$D_t$	Diâmetro do nanotubo de carbono
$d_{002}$	Distância interplanar das camadas de grafeno no grafite
L/D	Razão comprimento/diâmetro
$\theta$	Ângulo <i>chiral</i>
C-O-C	Éter
-COOCOC-	Anidrido carboxílico
-OH	Fenol
-COH	Aldeído

-COO	Éster
-CO-	Carbonil
C-C	Ligação Carbono-Carbono
$E_F$	Nível de Fermi
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O	Etanol
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O	Acetona
CH <sub>2</sub> O	Formaldeído
NO <sub>2</sub>	Dióxido de Nitrogênio
CuO	Óxido de Cobre
TiO <sub>2</sub>	Dióxido de Titânio
WO <sub>3</sub>	Trióxido de Tungstênio
In <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Óxido de Índio

## LISTA DE UNIDADES DE MEDIDAS

°C	Grau Celsius
Gpa	Gigapascal
Tpa	Terapascal
Cm	Centímetro
Nm	Nanômetro
µm	Micrômetro
MΩ	Megaohm
Kg/mm <sup>2</sup>	Quilograma por milímetro quadrado
W/mK	Watt por metro por Kelvin
A/cm <sup>2</sup>	Ampère por centímetro quadrado
S/cm	Siemens por centímetro
g/cm <sup>3</sup>	Grama por centímetro cúbico
Ev	Elétron-volt
S	Segundo
Min	Minuto

## NOMENCLATURA

BP	BUCKYPAPER
BP-NTCPMs-COOH	BUCKYPAPER DE NANOTUBOS DE CARBONO DE PAREDES MÚLTIPLAS FUNCIONALIZADO COM ÁCIDO CARBOXÍLICO
BP-NTCPMs-PUROS	BUCKYPAPER DE NANOTUBOS DE CARBONO DE PAREDES MÚLTIPLAS PUROS
BC	BANDA DE CONDUÇÃO
BV	BANDA DE VALÊNCIA
C	CARBONO
CFC	CÚBICA DE FACE CENTRADA
CNC	CELULOSE NANOCRYSTAL
CNTP	CONDIÇÕES NORMAIS DE TEMPERATURA E PRESSÃO
CVD	CHEMICAL VAPOR DEPOSITION
DC	DIRECT CURRENT
DOS	DENSITY OF STATES
EUIPO	EUROPEAN UNION INTELLECTUAL PROPERTY OFFICE
FET	FIELD EFFECT TRANSISTOR
HRTEM	HIGH-RESOLUTION TRANSMISSION ELECTRON MICROSCOPY
IoT	INTERNET OF THINGS
ISFET	ION SELECTIVE FIELD EFFECT TRANSISTOR
IPA	ÁLCOOL ISOPROPÍLICO
LABNANO-AMAZON	LABORATÓRIO DE NANOCIÊNCIA E NANOTECNOLOGIA DA AMAZÔNIA
LbL	LAYER-BY-LAYER
LCAM	LABORATÓRIO DE CARACTERIZAÇÃO DE MATERIAIS METÁLICOS
LABNANO3D	LABORATÓRIO DE NANOESTRUTURAÇÃO 3D
LE	LÍNGUA ELETRÔNICA
LEVAP	LABORATÓRIO DE ESPECTROSCOPIA VIBRACIONAL E ALTAS PRESSÕES
MET	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO
MEV	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

N&N	NANOCIÊNCIA E NANOTECNOLOGIA
NPs	NANOPARTÍCULAS
NTCs	NANOTUBOS DE CARBONO
NTCPMs	NANOTUBOS DE CARBONO DE PAREDES MÚLTIPLAS
NTCPMs- COOH	NANOTUBOS DE CARBONO DE PAREDE MÚLTIPLAS FUNCIONALIZADO COM ÁCIDO CARBOXÍLICO
NTCPMs- PUROS	NANOTUBOS DE CARBONO DE PAREDE MÚLTIPLAS PUROS
NTCPS	NANOTUBOS DE CARBONO DE PAREDE SIMPLES
ODS	OBJETIVOS DO DESENVOLVIMENTO SUSTENTÁVEL
OIV	ORGANIZAÇÃO INTERNACIONAL DA VINHA E DO VINHO
PANI	POLÍMERO POLIANILINA
PC	PRINCIPAL COMPONENT
PCA	PRINCIPAL COMPONENT ANALYSIS
PVA	ACETATO DE POLIVINILA
SPCE	SCREEN-PRINTED CARBON ELECTRODES
SVD	SINGULAR VALUE DECOMPOSITION
UFAC	UNIVERSIDADE FEDERAL DO ACRE
UFPA	UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ
VOC	VOLATILE ORGANIC COMPOUNDS

## SUMÁRIO

<b>CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO</b> .....	<b>1</b>
<b>1.1. Objetivos</b> .....	<b>3</b>
1.1.1. Objetivo geral.....	3
1.1.2. Objetivos específicos .....	4
<b>1.2. Organização do trabalho</b> .....	<b>4</b>
<b>CAPÍTULO 2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	<b>6</b>
<b>2.1. O vinho</b> .....	<b>6</b>
<b>2.2. Nanotubos de Carbono</b> .....	<b>9</b>
2.2.1. Estrutura geométrica e classificação .....	12
2.2.2. Síntese por Deposição Química de Vapor .....	14
2.2.3. Funcionalização.....	18
2.2.4. Propriedades e aplicações .....	21
2.2.4.1. <i>Propriedades eletrônicas</i> .....	22
2.2.4.2. <i>Sensores quimiorresistivos baseados em Nanotubos de Carbono</i> .....	25
2.2.5. <i>Buckypaper</i> .....	31
<b>2.3. “Língua eletrônica”</b> .....	<b>35</b>
2.3.1. Análise de Componentes Principais.....	39
<b>CAPÍTULO 3 – MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	<b>46</b>
<b>3.1. Produção dos <i>Buckypapers</i> e confecção do elemento sensor</b> .....	<b>46</b>
<b>3.2. Caracterização morfológica</b> .....	<b>48</b>
<b>3.3. Caracterização vibracional</b> .....	<b>49</b>
<b>3.4. Medidas de pH</b> .....	<b>50</b>
<b>3.5. Caracterização elétrica do elemento sensor</b> .....	<b>51</b>
<b>3.6. Análise Estatística Multivariada</b> .....	<b>53</b>
<b>CAPÍTULO 4 – RESULTADOS E DISCUSSÕES</b> .....	<b>55</b>
<b>4.1. Morfologia dos Nanotubos de Carbono e <i>Buckypapers</i></b> .....	<b>55</b>
<b>4.2. Espectroscopia vibracional dos Nanotubos de Carbono e <i>Buckypapers</i></b> .....	<b>61</b>
<b>4.3. Respostas elétricas do elemento sensor</b> .....	<b>66</b>
4.3.1. Etapa I .....	66
4.3.2. Etapa II .....	71
4.3.2.1. <i>Vinho do Porto</i> .....	71

4.3.2.2. <i>Bebida etílica de açaí</i> .....	75
<b>4.4. Análise de Componentes Principais</b> .....	<b>80</b>
4.4.1. Etapa I .....	80
4.4.2. Etapa II .....	82
4.4.2.1. <i>Vinho do Porto</i> .....	82
4.4.2.2. <i>Bebida etílica de açaí</i> .....	85
<b>4.5. Geometria do elemento sensor, limite de detecção e custo</b> .....	<b>88</b>
<b>CAPÍTULO 5 – CONCLUSÃO</b> .....	<b>93</b>
<b>5.1. Trabalhos futuros e sugestões</b> .....	<b>94</b>
<b>REFERÊNCIAS</b> .....	<b>96</b>
<b>APÊNDICE A – DADOS DETALHADOS OBTIDOS A PARTIR DA ANÁLISE DE ESPECTROSCOPIA RAMAN</b> .....	<b>114</b>
<b>APÊNDICE B – CURVAS DE RESPOSTA PARA BP-NTCPMs-COOH NA PRESENÇA DE VINHO DO PORTO ADULTERADO COM ÁLCOOL ETÍLICO (ETAPA II)</b> .....	<b>115</b>
<b>APÊNDICE C - DADOS DE TEMPOS DE RESPOSTA E RECUPERAÇÃO PARA BP-NTCPMs-COOH E BP-NTCPMs-PUROS NA ANÁLISE DE VINHO DO PORTO (ETAPA II)</b> .....	<b>116</b>
<b>APÊNDICE D - DADOS DE TEMPOS DE RESPOSTA E RECUPERAÇÃO PARA BP-NTCPMs-COOH E BP-NTCPMs-PUROS NA ANÁLISE DA BEBIDA ETÍLICA DE AÇAÍ (ETAPA II)</b> .....	<b>117</b>
<b>APÊNDICE E - DADOS DA ANÁLISE DE PCA DAS AMOSTRAS DE BP-NTCPMs-COOH PARA VINHO DO PORTO (ETAPA I)</b> .....	<b>118</b>
<b>APÊNDICE F - DADOS DA ANÁLISE DE PCA DAS AMOSTRAS DE BP-NTCPMs-COOH PARA VINHO DO PORTO (ETAPA II)</b> .....	<b>119</b>
<b>APÊNDICE G - DADOS DA ANÁLISE DE PCA DAS AMOSTRAS DE BP-NTCPMs-PUROS PARA VINHO DO PORTO (ETAPA II)</b> .....	<b>121</b>
<b>APÊNDICE H – DADOS DA ANÁLISE DE PCA DAS AMOSTRAS DE BP-NTCPMs-COOH PARA BEBIDA ETÍLICA DE AÇAÍ (ETAPA II)</b> .....	<b>123</b>
<b>APÊNDICE I – DADOS DA ANÁLISE DE PCA DAS AMOSTRAS DE BP-NTCPMs-PUROS PARA BEBIDA ETÍLICA DE AÇAÍ (ETAPA II)</b> .....	<b>125</b>
<b>APÊNDICE J – IMAGEM CONCEITUAL DO DISPOSITIVO “IoT”</b> .....	<b>127</b>
<b>APÊNDICE K – ARTIGO PUBLICADO</b> .....	<b>128</b>
<b>ANEXO A – PEDIDO DE PATENTE PUBLICADO</b> .....	<b>129</b>

# CAPÍTULO 1

## INTRODUÇÃO

O vinho é uma das bebidas alcoólicas de grande prestígio em todo o mundo há séculos. Segundo o relatório da Organização Internacional da vinha e do vinho (OIV), a produção mundial de vinho em 2021 foi estimada em 26,0 bilhões de litros, movimentando 34,3 milhões de euros no mercado de exportações. Deste modo, no cenário de consumo mundial estimado em 23,6 bilhões de litros no referido ano, um fator de crescente preocupação para a indústria mundial de vinho é a ocorrência de fraudes (OIV, 2022).

A autenticidade do vinho é protegida por regulamentações específicas e rigorosas. Contudo, devido seu elevado valor econômico para algumas regiões no mundo e razões históricas e socioculturais associadas, é uma das bebidas mais sujeitas a atividades fraudulentas envolvendo adulteração (GEANĂ *et al.*, 2020a). A adulteração é a designação atribuída a um produto alimentício que não atende às normas legais de saúde e segurança (PERIS e ESCUDER-GILABERT, 2016).

Falsa declaração de origem geográfica, variedade, ano de produção, diluição com água, adição de substâncias exógenas (álcool, açúcares, conservantes e corantes), utilização de métodos de envelhecimento proibidos, mistura com vinho de qualidade inferior e indução de aumento do grau alcoólico pela adição de agentes adulterantes como álcool (álcool etílico, metanol, etc.) - produzindo um teor alcoólico aprimorado enganoso que não é resultante de um processo normal de fermentação das uvas – representam as práticas comuns de adulteração na indústria vitivinícola (GEANĂ *et al.*, 2020a; ZAUUU *et al.*, 2019).

Todavia, o vinho é uma solução que apresenta inúmeros compostos bioativos, como por exemplo, os polifenóis que são classificados como poderosos antioxidantes, a destacar o resveratrol que desempenha efeito cardioprotetor prevenindo doenças cardiovasculares (SNOPEK *et al.*, 2018). Assim, a presença desses inúmeros compostos e seus benefícios para a saúde humana, destacados em vários estudos ao longo das décadas, popularizaram o consumo diário moderado de vinho para a prevenção de doenças crônicas. Logo, práticas de adulteração do vinho oferecem riscos diretos à saúde de seus consumidores (GOLAN *et al.*, 2019; POPÎRDĂ *et al.*, 2021).

Do ponto de vista comercial, a relação qualidade/preço é melhorada ilegalmente com um vinho adulterado vendido como vinho de alta qualidade, prática que acarretará, conseqüentemente, impactos econômicos (ROMANO *et al.*, 2021). Estudo divulgado por Romano *et al.* (2021) sobre a evolução das fraudes na cadeia de valor do vinho na Itália no período de 2007 a 2015 usando uma matriz de contabilidade social, indicou perdas de produção total na economia Italiana em 2009 de até 406 milhões de euros, 6 mil unidades de trabalho e na renda potencial das famílias de 9 a 119 milhões de euros.

No que tange aos Objetivos de Desenvolvimento Sustentável (ODS), o monitoramento da qualidade de bebidas promove contribuições via ODS 2 (Fome zero e agricultura sustentável) e ODS 9 (Indústria, inovação e infraestrutura) (ODS BRASIL, 2023), principalmente quanto à autenticação de bebidas como o vinho, uma vez que os mesmos são relacionados à segurança alimentar e inovação, respectivamente. Desta forma, a investigação da autenticidade de alimentos e bebidas é uma das questões de maior relevância no campo do controle de qualidade e segurança alimentar, pois os produtos genuínos protegem a saúde do consumidor, como também, protegem o produtor honesto da concorrência desleal no mercado. Assim, devido à recorrência cada vez maior de práticas de adulteração, a indústria alimentícia está mais rigorosa no que se refere à qualidade de seus produtos alimentares (GUTIÉRREZ-CAPITÁN *et al.*, 2014; POPÎRDĂ *et al.*, 2021).

Nos últimos anos, diversas técnicas analíticas modernas baseadas em espectroscopia (massa, infravermelho ou infravermelho próximo) e cromatografia (gasosa ou líquida de alta eficiência) estão sendo aplicadas na análise do vinho. Contudo, apesar de apresentarem confiabilidade e precisão, tais métodos são não portáteis, relativamente caros e, em muitos casos, exigem preparação de amostras em laboratórios químicos especializados e execução por operadores qualificados, despertando assim o interesse na implementação de pesquisas para o desenvolvimento de sistemas paramétricos portáteis, de fácil operação, baixo custo e consumo de energia e que também permitam medições *in situ* (GUTIÉRREZ-CAPITÁN *et al.*, 2014).

Sistemas multissensores para análise em fase líquida, como exemplo as “línguas eletrônicas” (LEs), surgiram como ferramentas de fácil manuseio e rápida resposta que podem ser aplicados no controle de qualidade do vinho realizando análises qualitativas e/ou quantitativas. Para isso, ferramentas avançadas de processamento quimiométrico como Análise de Componentes Principais (PCA – do inglês, *Principal Component Analysis*) são comumente empregadas na interpretação dos sinais químicos obtidos (GEANĂ *et al.*, 2020a).

O desempenho desses sistemas pode ser melhorado com o uso de eletrodos ou camadas de reconhecimento manipuladas quimicamente, a partir da inserção de modificadores/catalisadores altamente sensíveis, como materiais carbonáceos (nanotubos de carbono, microesferas de carbono, grafeno, etc.), polímeros (condutores ou de impressão molecular), nanopartículas (NPs), nanocompósitos, metalofalocianinas e enzimas (GEANĂ *et al.*, 2020a). Neste contexto, os nanotubos de carbono (NTCs) destacam-se devido a sua estrutura unidimensional (1D) que lhes confere propriedades mecânicas, térmicas e elétricas excelentes, além de baixa densidade e alta razão comprimento/diâmetro que origina sua grande área superficial. Assim, essas características combinadas são responsáveis pela elevada sensibilidade dos NTCs, tornando-os materiais promissores para o desenvolvimento de sensores altamente sensíveis, portáteis e que operam com baixo consumo de energia (GIORDANO *et al.*, 2019; GUPTA *et al.*, 2019; ZAPOROTSKOVA *et al.*, 2016).

Para explorar as características únicas dos NTCs, muita atenção tem sido dada aos arranjos macroscópicos desse nanomaterial sob a forma de filmes, denominados *Buckypapers* (BPs) (ADHIKARI *et al.*, 2015; DEGRAFF *et al.*, 2017; FAELLA *et al.*, 2020; GIORDANO *et al.*, 2019; HER e HSU, 2020; PANDEY *et al.*, 2017). BPs são filmes finos planares flexíveis, de baixo custo e fácil manuseio, que apresentam uma estrutura de rede emaranhada porosa que lhes possibilita aplicações promissoras em sensoriamento (DALINA *et al.*, 2015).

Neste trabalho, filmes BPs baseados em Nanotubos de Carbono de Paredes Múltiplas (NTCPMs) puros e funcionalizados com ácido carboxílico (-COOH) e papel filtro celulósico foram empregados como elemento sensor na análise de bebidas etílicas baseadas em uva e açaí adulteradas intencionalmente pela adição de agentes exógenos como água destilada e álcool etílico. Os dados obtidos foram processados por estatística multivariada por meio da técnica de PCA para avaliar a viabilidade de aplicação dos BPs como elemento sensor em uma LE nanoestruturada para autenticação de bebidas etílicas.

## **1.1. Objetivos**

### **1.1.1. Objetivo geral**

Desenvolver uma “língua eletrônica” empregando como elemento sensor um filme *Buckypaper* para autenticação de bebidas etílicas baseadas em uva e açaí.

### 1.1.2. Objetivos Específicos

- Desenvolver filmes *Buckypapers* com Nanotubos de Carbono puros e funcionalizados com COOH para utilização como elemento sensor;
- Avaliar a morfologia dos Nanotubos de Carbono e dos *Buckypapers* por meio de Microscopia Eletrônica de Varredura;
- Analisar a resposta vibracional dos Nanotubos de Carbono e dos *Buckypapers* por meio de Espectroscopia Raman;
- Analisar a resposta do elemento sensor na presença de diferentes analitos por meio de medidas de Resistência elétrica versus tempo ( $R \times t$ );
- Avaliar a capacidade de discriminação do elemento sensor por meio de estatística multivariada via técnica de Análise de Componentes Principais (PCA).

## 1.2. Organização do trabalho

O capítulo 1 apresenta os conceitos introdutórios que norteiam o presente trabalho referentes a fraudes em bebidas etílicas como o vinho, principais técnicas empregadas no controle de qualidade do vinho e suas desvantagens, sistemas multissensores para análise em fase líquida, como por exemplo, as LEs que aliadas à utilização de nanomateriais como NTCs podem gerar sensores altamente sensíveis e portáteis que podem ser aplicados no controle de qualidade do vinho, apresentando ainda, a justificativa e os objetivos geral e específicos do presente estudo.

O capítulo 2 aborda uma breve revisão bibliográfica sobre os vinhos, NTCs acerca de sua estrutura e classificação, rota de síntese por Deposição Química de Vapor, processos de funcionalização covalente e não-covalente, suas principais propriedades e aplicações (com ênfase em propriedades eletrônicas e aplicações em sensores quimiorresistivos), filmes BPs e sua preparação por filtração a vácuo e exemplos de aplicações, as LEs e processamento de dados por PCA.

O capítulo 3 expõe os materiais e métodos empregados na preparação de filmes BPs (utilizando Nanotubos de Carbono de Paredes Múltiplas puros e funcionalizados com COOH), confecção de amostras de elemento sensor, medidas de pH dos analitos e caracterização morfológica por Microscopia Eletrônica de Varredura, vibracional por Espectroscopia Raman e elétrica por medidas de Resistência elétrica versus tempo.

O capítulo 4 apresenta os resultados obtidos neste trabalho e sua discussão acerca da morfologia dos Nanotubos de Carbono (como recebidos) e filmes BPs produzidos, as resposta elétrica das amostras de elemento sensor na presença de diferentes analitos individuais e bebidas etílicas baseadas em uva e açaí (adulterados intencionalmente pela adição de água destilada e álcool etílico) e o processamento dos dados obtidos pela técnica de PCA.

O capítulo 5 sumariza as considerações finais sobre os principais resultados alcançados neste trabalho, apresentando também trabalhos futuros e sugestões, apêndices e anexo.

## CAPÍTULO 2

### REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

O presente capítulo apresenta os principais fundamentos que norteiam o desenvolvimento deste trabalho, mostrando na seção 2.1 uma breve revisão bibliográfica sobre vinhos, na seção 2.2 são apresentados os nanotubos de carbono, sua estrutura geométrica e classificação, síntese por Deposição Química de Vapor, processos de funcionalização, principais propriedades e aplicações com ênfase em sensores quimiorresistivos e a produção de filmes *buckypapers*. Na seção 2.3 são abordados tópicos referentes às “línguas eletrônicas” e processamento de dados por meio da técnica de Análise de Componentes Principais.

#### 2.1. O vinho

Dentre as diversas bebidas etílicas, o vinho é a que acompanha contextos culturais, políticos e religiosos da história da humanidade. É uma bebida natural, produzida a partir da fermentação do mosto de uvas realizada por meio de leveduras - micro-organismos formados na pele das uvas – que convertem o açúcar do mosto em álcool etílico e gás carbônico (CO<sub>2</sub>). O produto resultante é uma solução composta principalmente por água (80% do seu volume), carboidratos, ácidos orgânicos, minerais, álcool etílico, compostos fenólicos e aromáticos que são derivados das uvas e formados durante o processo de fermentação alcoólica ou maturação e envelhecimento do vinho (GUTIÉRREZ-ESCOBAR, 2021; SNOPEK *et al.*, 2018; VIANNA *et al.*, 2019).

Os compostos fenólicos são responsáveis por alterações nas características organolépticas, na adstringência e nas propriedades antimicrobianas dos vinhos. Tais compostos são caracterizadas pela presença de hidroxilas ligadas a um anel benzênico, de forma que, os fenóis incluem compostos que possuem apenas um anel aromático ligado a um ou mais agrupamentos de hidroxilas, ao passo que, os polifenóis compreendem os compostos com múltiplos anéis fenólicos em sua estrutura. Neste aspecto, os polifenóis são os antioxidantes mais eficazes presentes nos vinhos (sejam brancos, tintos ou rosés, exemplificados na Figura 1), porém encontrados em maior concentração nos vinhos tintos, como por exemplo, resveratrol, antocianinas, catequinas, taninos (proantocianidinas e elagitaninos), etc. (ARCHELA e DALL’ANTONIA, 2013; SNOPEK *et al.*, 2018).

Figura 1 – Exemplos de diferentes tipos de uvas e vinhos (branco, rosé e tinto) resultantes.



Fonte: SRINIVAS (2022).

O resveratrol, como relatado anteriormente, apresenta desempenho cardioprotetor prevenindo doenças cardiovasculares pela melhora da função endotelial e do metabolismo da glicose, reduzindo a inflamação e regulando os lipídios no sangue. É um componente que se destaca por suas propriedades bioquímicas e fisiológicas com ações estrogênicas, antiplaquetária e anti-inflamatória. Logo, devido à presença desses compostos bioativos, o consumo moderado do vinho está diretamente relacionado à longevidade prevenindo doenças cardiovasculares, diabetes, alguns tipos de câncer e outras doenças relacionadas ao envelhecimento (ARCHELA e DALL'ANTONIA, 2013; ARTERO *et al.*, 2015; SNOPEK *et al.*, 2018).

Todavia, as potenciais respostas biológicas do vinho são dependentes da vasta gama de componentes que o constituem e dos múltiplos mecanismos de ação de cada um. A proporção de componentes é dependente da variedade de uva, da região e método de cultivo, produção e processo de envelhecimento. Tais fatores, associados também a fatores humanos e histórico-culturais (formação, tradição, técnicas de inovação, adaptação de castas, modelos de regulação das atividades econômicas, etc.) indicam a complexidade do setor vitivinícola (ARTERO *et al.*, 2015).

Historicamente, o vinho é um dos produtos agroindustriais que se tornaram objeto de comércio a longa distância, correspondendo a um dos setores mais globalizados em termos de estratégias de gestão, *marketing*, informações sobre mercados, etc. A evolução do setor marcado por elementos de tradição, também é resultante de investimentos em projetos científicos e tecnológicos ligados à biotecnologia, análise química, enologia e etc., voltadas ao

desenvolvimento de equipamentos sofisticados para aplicação em grande parte do sistema de vinificação (PEREIRA, 2014).

Dentre as diferentes marcas comercializadas, o vinho do Porto – nas suas diversas designações: *tawnies*, *rubies* e *vintages* - corresponde a um dos vinhos clássicos mais famosos e de grande prestígio mundial. Apresenta um sistema produtivo caracterizado por uma estreita articulação entre elementos de tradição históricos e de modernidade. É um produto agroindustrial com forte vocação mercantil e concorrência no mercado internacional, em função de suas características específicas que são determinadas pelas condições naturais do seu território de origem (relevo, solo, clima, variações anuais e etc.), a Região Demarcada do Douro (nordeste de Portugal), a qual apresenta condições geo-climáticas excepcionais, propícias ao cultivo da vinha, como clima de feição mediterrânea, a exposição das encostas íngremes e solos cascalhentos de xisto (INHAN *et al.*, 2013; PEREIRA, 2014).

Recentemente, uma bebida etílica resultante da fermentação da polpa do açai (*Euterpe oleracea* Mart.), empregando processo de vinificação semelhante ao da uva, começou a ser divulgado na região norte do Brasil. A bebida comercializada como “vinho de Açai” é uma bebida alcoólica de fabricação artesanal que utiliza processos químicos laboratoriais na fermentação alcoólica da polpa do fruto, resultando em uma solução que apresenta coloração e sabor adocicado semelhante ao de vinhos tintos (Figura 2(b)) (G1 PA, 2022; G1 AC, 2022).

Figura 2 – (a) Palmeira da espécie *Euterpe oleracea* Mart. contendo frutos de açai e (b) bebida etílica resultante da fermentação da polpa do açai.



Fonte: Adaptado de FERREIRA (2022) e G1 AC (2022).

O açai é o fruto do açazeiro, palmeira do táxon *Euterpe* que ocorre de forma espontânea na região Amazônica (distribuída na floresta de várzea no estuário amazônico que

estende-se até Venezuela e Guianas). Contudo, na região da Amazônia Oriental Brasileira ocorre predominância da espécie *Euterpe oleracea* Mart. (espécie açaí de touceira – Figura 2(a)), cuja bebida não alcoólica obtida após o processamento da polpa do fruto é tradicionalmente consumida como alimento, geralmente acompanhado de farinhas de mandioca (farinha d'água ou de tapioca) (CARVALHO, QUARESMA e REIS, 2022; DE MOURA ROCHA, 2015).

É um fruto que apresenta alto valor nutricional em função de seu elevado teor de lipídios (ácidos graxos insaturados), proteínas, fibras e minerais, além da presença de compostos bioativos com propriedades antioxidantes, entre eles as antocianinas e os caratenoides – a coloração roxa intensa do fruto é devida à presença destes pigmentos antociânicos – que estão associados à redução de doenças cardiovasculares, neurodegenerativas, câncer e outras doenças crônicas. Assim, o potencial antioxidante, anti-inflamatório, anti-proliferativo e cardioprotetor aliado às propriedades nutricionais da polpa do açaí, relatado ao longo dos anos, impulsionou a comercialização do fruto, tornando-o um produto de exportação nacional e internacional. Logo, a dinâmica do açaí (associado também ao uso dos elementos de sua palmeira) integra o patrimônio sociocultural tangível e intangível das comunidades tradicionais amazônicas (AUGUSTI *et al.*, 2016; CHAVES, 2015; DE MOURA ROCHA, 2015; PORTINHO *et al.*, 2012).

## 2.2. Nanotubos de Carbono

A última década do século XX foi marcada pela consolidação e crescimento vertiginoso nas áreas de nanociência e nanotecnologia (N&N) ao trazer em seu cerni promessas de uma verdadeira revolução científica e tecnológica ao evidenciar que as propriedades da matéria dependem não somente de sua composição e estrutura, mas também de sua dimensionalidade. A nanotecnologia consiste em um campo científico multi e interdisciplinar apontado como um dos domínios tecnológicos mais atrativos e de maior crescimento na atualidade, baseado no desenvolvimento, caracterização, produção e aplicação de estruturas, dispositivos e sistemas em dimensões que variam de 0,1 a 100 nanômetros, onde um nanômetro corresponde a bilionésima parte de um metro ( $1 \text{ nm} = 1 \times 10^{-9} \text{ m}$ ) (MADKOUR, 2019; ZARBIN e OLIVEIRA, 2013).

Os materiais que possuem dimensões nanométricas, os ditos nanomateriais, apresentam propriedades ópticas, térmicas, eletrônicas e químicas que se diferem das propriedades obtidas para o mesmo material em escala microscópica ou macroscópica em

função de dois fatores: (1) efeitos de escala, ou seja, é em objetos com essas dimensões que os efeitos quânticos se manifestam de maneira mais evidente, e (2) efeitos de superfície, pois quanto menor for o tamanho da amostra, tais efeitos se tornam ainda mais significativos pelo aumento da razão entre o número de átomos que estão em sua superfície relativamente àqueles dispersos em seu volume (MADKOUR, 2019; MELO e PIMENTA, 2010).

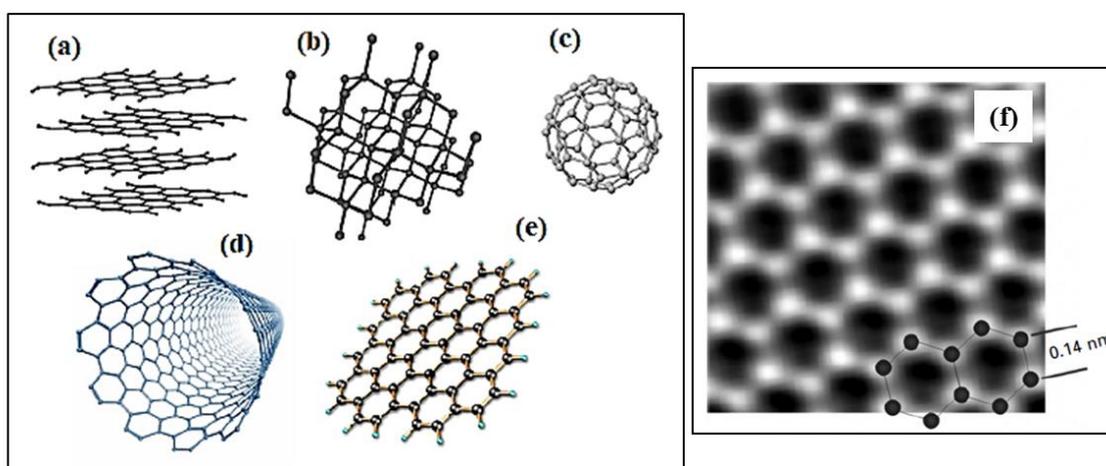
Nesta perspectiva, os Nanotubos de Carbono (NTCs), os fulerenos e mais recentemente o grafeno, são considerados os materiais mais exclusivos no campo da nanotecnologia. Esses nanomateriais são derivados da versatilidade do elemento químico Carbono (C) em formar vários compostos moleculares e sólidos cristalinos. O C é um dos elementos químicos mais abundantes no universo e essencial para a existência da vida, possuindo número atômico igual a seis ( $Z = 6$ ) e quatro elétrons na camada de valência que na forma elementar ocupam os orbitais atômicos  $2s^2$  e  $2p^2$  [ $2p_x$   $2p_y$ ]. Contudo, no processo de interação dos átomos de C com outros vizinhos para formação do cristal, um dos elétrons do orbital  $2s$  é excitado ao orbital  $2p_z$  (que não continha elétrons) por meio da energia recebida de um núcleo vizinho, ocasionando uma sobreposição dos orbitais  $2s$  e  $2p$  – uma vez que a energia total para formação de tais ligações é menor que a existente no átomo isolado – resultando em três orbitais híbridos  $sp^2$  e um orbital  $p$  “puro”. Logo, diferentes configurações de sobreposição dos orbitais podem originar hibridizações  $sp$ ,  $sp^2$  e  $sp^3$  que resultam em estruturas alotrópicas do C com propriedades físicas e químicas distintas (AVILA *et al.*, 2016; GONÇALVES, AZEVEDO e MACHADO, 2013; GUPTA *et al.*, 2019).

O C é o único elemento cujos alótropos podem existir em dimensões zero (0D), unidimensional (1D), bidimensional (2D) e tridimensional (3D) (GUPTA *et al.*, 2019). A Figura 3 mostra a representação esquemática das principais formas alotrópicas cristalinas do C e uma Microscopia Eletrônica de Transmissão de Alta Resolução (HRTEM – do inglês, *High-Resolution Transmission Electron Microscopy*) de uma camada de grafeno mostrando átomos de C regularmente ordenados interligados covalentemente formando uma estrutura hexagonal planar.

O grafite e o diamante são exemplos clássicos de formas alotrópicas do C termodinamicamente estáveis sob condições ambiente e pressões acima de 6 GPa, respectivamente. O Grafite é um sólido macio de estrutura lamelar hexagonal baseado em monocamadas 2D, constituídas por átomos de C interligados em um arranjo tipo “favo de mel” por meio de ligações covalentes em hibridização  $sp^2$ , assim como mostra a Micrografia

de HRTEM da Figura 3(f). Essas monocamadas 2D individuais são chamadas de grafeno constituindo-se como outro alótropo do C reportado em 2004 (NOVOSELOV *et al.*, 2004), os quais também compõem a estrutura básica de constituição dos fulerenos e NTCs. O empilhamento dessas camadas de grafeno via atrações de van der Waals (por meio dos elétrons nos orbitais p “puros” de cada átomo de C) leva à estrutura 3D que forma o grafite (ZARBIN e OLIVEIRA, 2013).

Figura 3 – Representação esquemática das estruturas cristalinas dos principais alótropos do C em (a) grafite, (b) diamante, (c) fulereno (C<sub>60</sub>), (d) NTC e (e) grafeno. (f) Microscopia Eletrônica de Transmissão de Alta Resolução de uma folha de grafeno mostrando átomos de C (destacados em branco) formando um arranjo hexagonal planar.



Fonte: Adaptado de ZARBIN e OLIVEIRA (2013) e WONG e AKINWANDE (2011).

O diamante se cristaliza em uma estrutura cúbica formada por duas redes cúbicas de face centrada (CFC) interpenetrantes compostas por átomos de C em hibridização  $sp^3$  que se ligam covalentemente a outros três átomos, estendendo-se tridimensionalmente com uma matriz tetraédrica que é responsável pela elevada dureza do material (módulo de Young de 10.000 Kg/mm<sup>2</sup>, sendo o material de ocorrência natural com maior dureza conhecido) (FALCAO e WUDL, 2007). Todavia, a descoberta dos fulerenos por Harold W. Kroto, Robert F. Curl e Richard E. Smalley em 1985 (KROTO *et al.*, 1985) impulsionou pesquisas sobre a possibilidade de ocorrência de outras nanoestruturas baseada em C. Os fulerenos são nanomoléculas esferoidais 0D estáveis, cuja molécula de alta simetria (grupo  $I_h$ ) chamada de “*buckminsterfullerene*” ou fulereno C<sub>60</sub> é a forma mais abundante e representativa composta por sessenta átomos de C em hibridização  $sp^2$  formando um icosaedro truncado não regular de trinta e duas faces, semelhante a estrutura de uma bola de futebol (DE MENEZES *et al.*, 2012; DINADAYALANE e LESZCZYNSKI, 2016; SANTOS *et al.*, 2010).

Os NTCs, por sua vez, desde que foram reportados e caracterizados em 1991 pelo Microscopista da NEC Corporation Sumio Iijima (IIJIMA, 1991) são indicados como materiais 1D que oferecem uma excitante e vasta área de pesquisa científica. Do ponto de vista de geometria, os NTCs podem ser descritos genericamente como camadas de grafeno enroladas formando cilindros com cavidade interna oca que podem apresentar extremidades abertas ou fechadas – por exemplo, com terminações fechadas pela metade de uma molécula de fulereno - e diâmetros da ordem de nanômetros e comprimentos de muitos micrômetros ( $\mu\text{m}$ ) podendo alcançar até centímetros (cm) (GUPTA *et al.*, 2019; RAFIQUE *et al.*, 2016).

### 2.2.1. Estrutura geométrica e classificação

A formação de um único Nanotubo de Carbono de Parede Simples (NTCPS) pode originar três configurações distintas com base na orientação do eixo do tubo em relação à rede hexagonal no processo de enrolamento de uma camada de grafeno. Logo, a estrutura de um NTC pode ser completamente especificada por meio de um vetor *chiral* ( $\vec{C}_h$ ) descrito por uma combinação linear entre os vetores unitários  $\vec{a}_1$  e  $\vec{a}_2$  da rede hexagonal do grafeno - conectando dois sítios cristalograficamente equivalentes - e os índices de Hamada ( $n, m$ ) que são um par de números inteiros que representam o seu comprimento e devem satisfazer a relação  $0 \leq |m| \leq n$ . O vetor  $\vec{C}_h$  é definido por meio da relação dada na equação 1 (DINADAYALANE e LESZCZYNSKI, 2012).

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

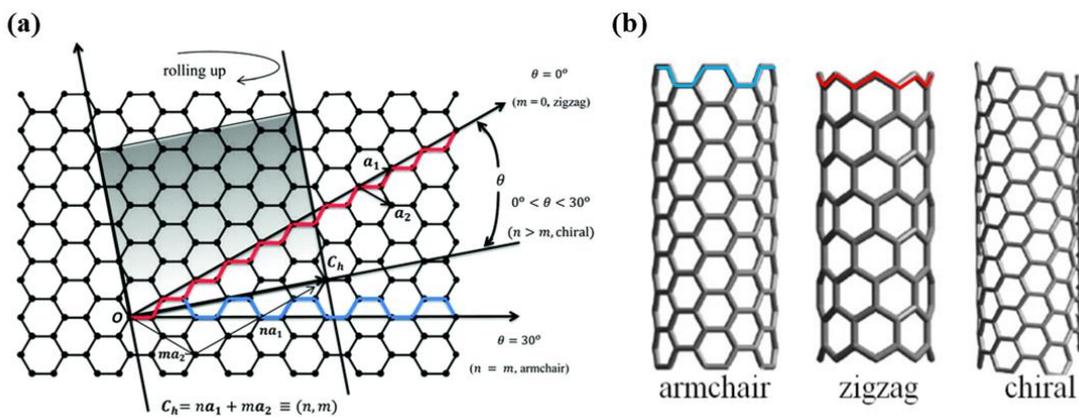
Por meio dos índices  $n, m$  é possível determinar: o diâmetro do nanotubo ( $D_t$ ) que prediz o número de átomos de C na seção transversal circular de sua camada e o ângulo *chiral*  $\theta$  que define a quiralidade dos NTCs, caracterizado como o ângulo compreendido entre o vetor  $\vec{C}_h$  e o vetor unitário  $\vec{a}_1$  variando de  $0^\circ$  a  $30^\circ$ , assim como mostra a Figura 4(a). O diâmetro do tubo e o ângulo *chiral* podem ser escritos em termos de  $n, m$  por meio das equações 2 e 3, respectivamente (DRESSELHAUS *et al.*, 1998).

$$D_t = \frac{|\vec{C}_h|}{\pi} = \frac{a\sqrt{n^2 + m^2 + nm}}{\pi} \quad (2)$$

$$\theta = \cos^{-1} \frac{\vec{C}_h \cdot \vec{a}_1}{|\vec{C}_h||\vec{a}_1|} = \frac{2n + m}{2\sqrt{n^2 + m^2 + nm}} \quad (3)$$

Onde  $a = a_{cc}\sqrt{3}$  corresponde ao parâmetro de rede do grafeno relacionado ao comprimento da ligação C-C dado por  $a_{cc} \approx 1,42 \text{ \AA}$ . Assim, alterações nos índices  $n, m$  geram modificações tanto no diâmetro dos tubos como no ângulo *chiral*, resultando em propriedades eletrônicas distintas de acordo com a quiralidade dos NTCs. Neste sentido, se um NTCPS possui: (1)  $n \neq 0, m = 0$  com um ângulo *chiral*  $\theta = 0^\circ$ , o mesmo é denominado “zig-zag”, (2) se  $n = m \neq 0$  e  $\theta = 30^\circ$  o mesmo é classificado como “armchair” (devido apresentar um formato semelhante a poltrona), mas se (3)  $n \neq m \neq 0$  com  $0^\circ < \theta < 30^\circ$  os mesmos são chamados de “chiral” (DRESSELHAUS *et al.*, 1998; YENGEJEH *et al.*, 2015). A figura 4(b) mostra uma representação ilustrativa das diferentes classificações de NTCs quanto sua quiralidade.

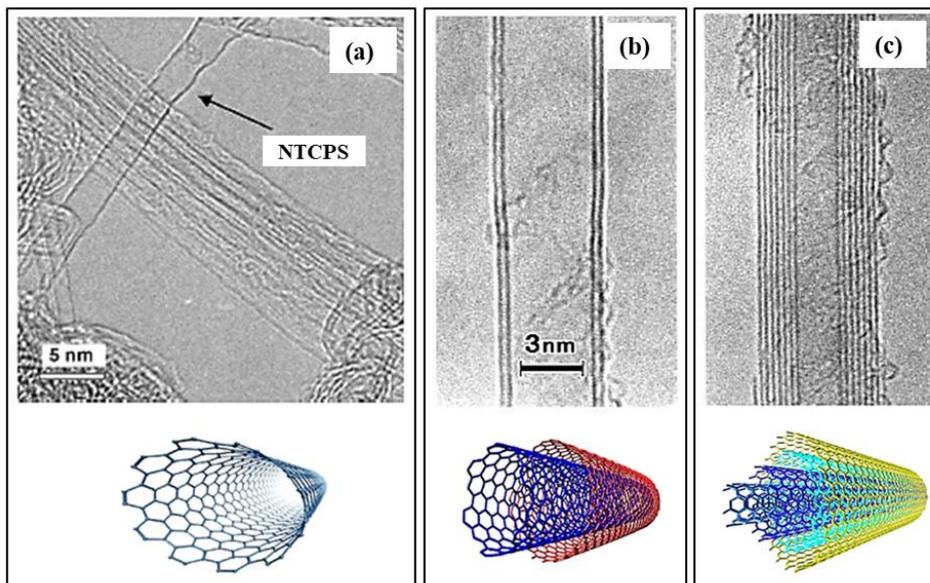
Figura 4 – (a) Esquema ilustrativo da rede hexagonal 2D do grafeno mostrando o vetor *chiral*  $\vec{C}_h$  e os vetores unitários  $\vec{a}_1$  e  $\vec{a}_2$ . (b) Tipos de NTCPS em função das classificações quanto a sua quiralidade.



Fonte: Adaptado de GHOSH (2017) e YENGEJEH *et al.* (2015).

Em termos estruturais, os NTCs também são classificados em função do número de camadas que possuem como (a) Nanotubo de Carbono de Parede Simples (NTCPS), que são constituídos por apenas uma camada cilíndrica de grafeno enrolada, (b) Nanotubo de Carbono de Parede Dupla (NTCPD), que são formados por duas camadas cilíndricas concêntricas ou (c) Nanotubo de Carbono de Paredes Múltiplas (NTCPMs) que são compostos por múltiplas camadas coaxiais com um espaçamento interplanar de aproximadamente 0,34 nm que é ligeiramente maior que a distância entre duas camadas consecutivas de grafeno na estrutura cristalina do grafite ( $d_{002} = 0,3354 \text{ nm}$ ), cujo aumento é derivado da tensão gerada pelo efeito de curvatura dos tubos (DINADAYALANE e LESZCZYNSKI, 2016; KARIMI *et al.*, 2015). A Figura 5 mostra imagens de Microscopia Eletrônica de Transmissão de alta ampliação dos diferentes tipos de NTCs.

Figura 5 –Microscopia Eletrônica de Transmissão em alta ampliação para os diferentes tipos de NTCs em função da quantidade de camadas que possuem em (a) NTCPS, (b) NTCPD e (c) NTCPMs.



Fonte: Adaptado de IJIMA (2002); RAFIQUE *et al.* (2016) e VIZUETE *et al.* (2012).

Os NTCPS podem apresentar diâmetros que variam de 0,4 a 3 nm e comprimentos entre 20 e 1000 nm, ao passo que, NTCPMs dependendo do número de paredes podem apresentar diâmetros variando de 2 a 100 nm e comprimentos de 1 a 50  $\mu\text{m}$ . Assim, os NTCs em geral apresentam uma relação de aspecto comprimento/diâmetro (L/D) de cerca de 1000:1 caracterizando-os como sistemas 1D (KARIMI *et al.*, 2015; LORENÇON *et al.*, 2014).

### 2.2.2. Síntese por Deposição Química de Vapor

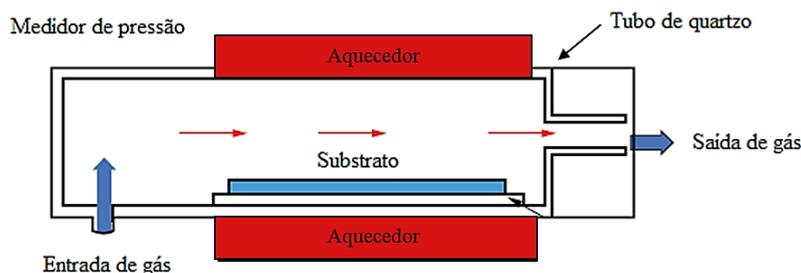
Os NTCs são alótropos do C que não possuem ocorrência natural, ou seja, são obtidos sinteticamente por rotas como: descarga por arco elétrico, ablação a laser, descarga por arco voltaico DC assistido por pirólise de acetona e deposição química de vapor (CVD – do inglês, *Chemical Vapor Deposition*).

Os métodos de descarga por arco elétrico - empregado por Sumio Ijima em 1991 para a síntese dos primeiros NTCs sob a forma de NTCPMs – e ablação a laser – mesmo método utilizado por Kroto *et al.* para obtenção de fulerenos em 1985 - são baseados na vaporização de um precursor sólido de grafite em altas temperaturas (de 1200 °C a 4000 °C) em atmosfera inerte por meio de plasma gerado entre dois eletrodos cilíndricos de grafite (anodo e catodo) e irradiação de um feixe de laser pulsado de alta potência, respectivamente. Os dois métodos permitem a produção tanto de NTCPS como NTCPMs, contudo, para a síntese de NTCPS necessitam que o alvo de grafite seja dopado com uma pequena quantidade

de catalisadores metálicos (Fe, Co, Ni, Y ou Mo) (GUPTA *et al.*, 2019; LIMA, 2017). O terceiro método desenvolvido por Reis e Del Nero (2010) é baseado em um plasma gerado entre dois eletrodos (anodo: constituído por uma haste de grafite pura preenchida por pó de alumínio (Al) e catodo: placa de Al em atmosfera pressurizada com gás inerte na presença de acetona, o qual permite a produção de nanocompósito de aglomerados de NTCPMs extrudados diretamente a partir da matriz de Al em apenas uma única etapa (REIS *et al.*, 2012a).

Nesta perspectiva, as limitações nas técnicas de descarga por arco elétrico e ablação a laser resultaram no desenvolvimento da técnica de CVD, a qual é baseada na decomposição térmica de hidrocarbonetos, ou seja, vapores ou gases precursores (pirólise) que são fontes de C (em fase gasosa ou líquida) como, por exemplo, metano (CH<sub>4</sub>), etileno (C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>) ou outras moléculas orgânicas a pressão atmosférica ambiente sob temperaturas entre 600 – 1200 °C. Na síntese por CVD, a passagem do vapor de hidrocarboneto ocorre em um reator tubular de quartzo na presença de NPs de catalisadores metálicos como Fe, Co ou Ni – que podem ser gerados *in situ* no processo ou suportados em substratos - que atuam como sítios iniciais para nucleação e crescimento dos NTCs (GONÇALVES, AZEVEDO e MACHADO, 2013; GUPTA *et al.*, 2019; SHAH e TALI, 2016). A Figura 6 mostra um diagrama esquemático de um reator empregado na síntese de NTCs por CVD.

Figura 6 – Diagrama esquemático de um reator empregado na técnica de CVD.



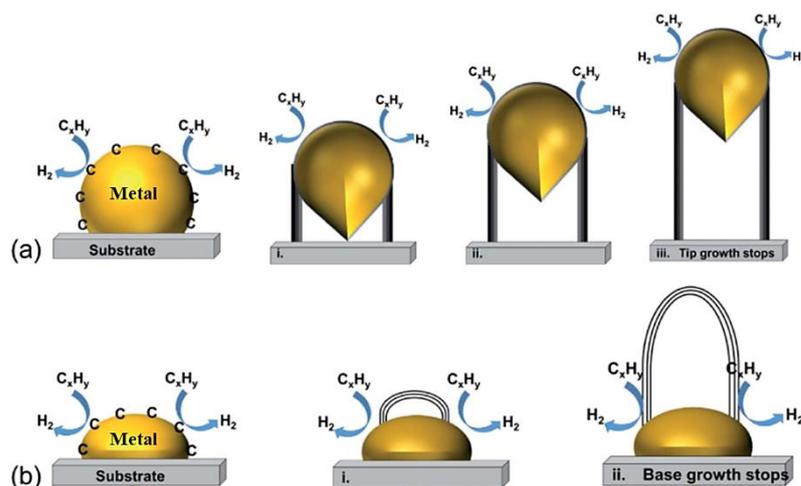
Fonte: Adaptado de AL-DOURI *et al.* (2020).

Como material catalisador, em geral, são utilizadas NPs metálicas, pois as mesmas conseguem realizar a quebra das moléculas de hidrocarbonetos em temperaturas mais baixas. Assim, a obtenção de NTCs com maior qualidade está relacionada à maior decomposição de hidrocarbonetos no catalisador. Os metais de transição Fe, Co e Ni são os mais utilizados, devido sua grande solubilidade e difusão do C em altas temperaturas (LOPEZ, ABE e PEREYRA, 2015).

CVD é a técnica mais utilizada na produção de NTCs, levando à obtenção tanto de NTCPMs como também NTCPS com qualidade, uniformidade e alto grau de pureza levando em consideração, sobretudo, sua simplicidade, custo acessível, temperaturas relativamente mais baixas e pressão ambiente. Além disso, permite a produção em larga escala podendo ser operado continuamente em decorrência da alimentação da fonte de C pelo fluxo de gás, viabilizando também, o controle de diversos parâmetros durante a síntese que permitem a otimização do resultado final como: fonte de hidrocarboneto, tempo de processo, temperatura, fluxo de gases, tipo de catalisador, geometria do forno e etc. (LOPEZ, ABE e PEREYRA, 2015; GUPTA *et al.*, 2019).

Outra vantagem desta técnica é a possibilidade de crescimento de nanotubos organizados, alinhados e/ou isolados diretamente em substratos contendo NPs de catalisadores. Logo, CVD é especialmente interessante no que se refere à construção de dispositivos eletrônicos, viabilizando o controle da posição de crescimento de NTCs em escala nanométrica (SHAH e TALI, 2016). Vale ressaltar ainda que, o crescimento dos NTCs em função da interação de hidrocarbonetos decompostos e catalisadores metálicos com substratos podem seguir dois processos distintos, como mostrado ilustrativamente na Figura 7: modelo de “crescimento pela ponta” e “crescimento pela base”.

Figura 7 – Representação ilustrativa do mecanismo de crescimento de NTCs em (a) “crescimento pela ponta” e (b) “crescimento pela base”.

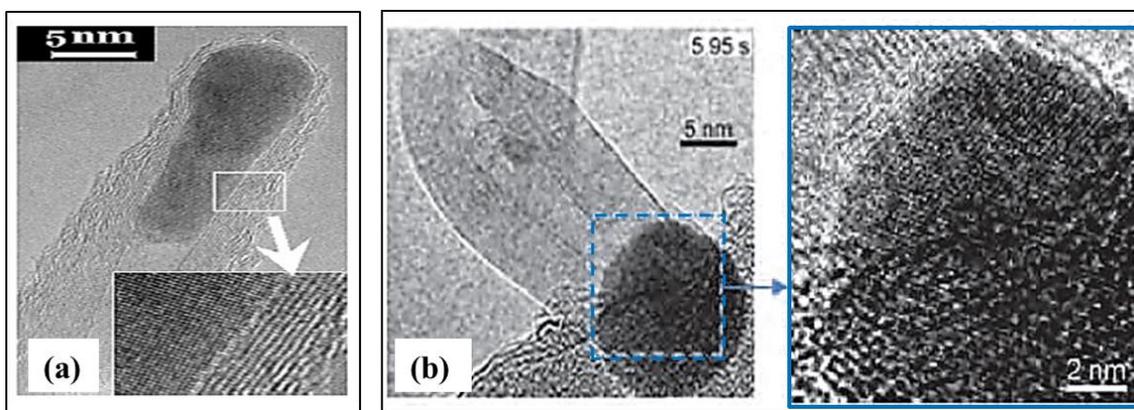


Fonte: Adaptado de ZHANG *et al.* (2021).

No “crescimento pela ponta” (Figura 7(a)) ocorre uma fraca interação entre o catalisador e o substrato, de forma que o hidrocarboneto se decompõe na superfície superior da NP catalisadora e, após a difusão de átomos de C para o interior do metal ocorre à saturação do mesmo, precipitando-se na parte inferior da NP (retirando-a do substrato). O

crescimento dos NTCs segue enquanto houver difusão de átomos de C no processo, até seu término, onde a NP de catalisador recobre uma camada de excesso de C. Diferentemente deste, o “crescimento pela base” (Figura 7(b)) ocorre quando há forte interação entre o catalisador e o substrato, seguindo o mesmo processo inicial descrito para o “tipo-ponta”, porém o C que sofreu precipitação, não consegue promover o deslocamento da NP do catalisador (pois está fortemente aderida ao substrato), sendo então emergido na superfície do mesmo. Assim, o excesso de C recobre a NP extrudando sucessivas camadas de átomos de C em uma forma cônica que posteriormente alonga-se até o término de seu crescimento. Logo, o tamanho da NP utilizada como catalisador determinará o tipo do NTC e o diâmetro do mesmo (LOPEZ, ABE e PEREYRA, 2015). A Figura 8 mostra imagens de Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) dos mecanismos de crescimento de NTCPMs por CVD utilizando Fe como metal catalisador.

Figura 8 – Microscopia Eletrônica de Transmissão mostrando o mecanismo de crescimento de NTCPMs por CVD empregando NPs de Fe como catalisador em (a) “crescimento pela ponta” cultivado em substrato de Dióxido de Silício ( $\text{SiO}_2$ ) e inserção em alta ampliação mostrando partículas de Fe no interior de múltiplas camadas no nanotubo e (b) “crescimento pela base” mostrando a conformação cônica alongada com múltiplas camadas, obtida pela extrusão a partir da NP e inserção de alta ampliação mostrando por Transformada de Furier a possível formação de cementita ( $\text{Fe}_3\text{C}$ ) na interface metal/nanotubo.



Fonte: Adaptado de GOHIER *et al.* (2008) e KUMAR (2011).

Neste contexto, a síntese de NTCs pelos diferentes métodos descritos leva a produção de materiais com diferentes graus de pureza e qualidade estrutural, uma vez que, o produto resultante da síntese (*material as grown*) é baseado em um pó ou “fuligem” constituído por NTCs, fragmentos grafíticos como fulerenos, carbono amorfo (outra forma alotrópica do C, porém não cristalina), NPs de C e partículas de catalisadores metálicos e óxidos derivados que afetam significativamente as propriedades dos NTCs – diretamente relacionadas à sua estrutura - limitando suas aplicações (HU e GUO, 2011). Desta forma, para

aumentar a fase cristalina do material são empregados tratamentos químicos e/ou físicos para a remoção de tais impurezas, caracterizando processo denominado de purificação, empregando principalmente abordagens como: (1) oxidação térmica e/ou (2) oxidação ácida.

Os tratamentos químicos utilizando concentrações de ácidos como ácido nítrico ( $\text{HNO}_3$ ) e ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) ou uma mistura de ambos (proporção em volume de 1:3) são considerados mais eficientes na remoção de carbono amorfo e partículas de catalisador. Entretanto, possuem a desvantagem de provocarem danos estruturais aos NTCs no processo de remoção das impurezas. Logo, a abordagem utilizando tratamento térmico em temperaturas de 500 – 575 °C permitem a remoção do carbono amorfo preservando a integridade física dos NTCs. Também existem rotas físicas empregando ultrassom, filtração e centrifugação, considerados métodos leves e menos eficazes, entretanto, são não destrutivos (BORTOLAMIOL *et al.*, 2014; HAMMADI *et al.*, 2020).

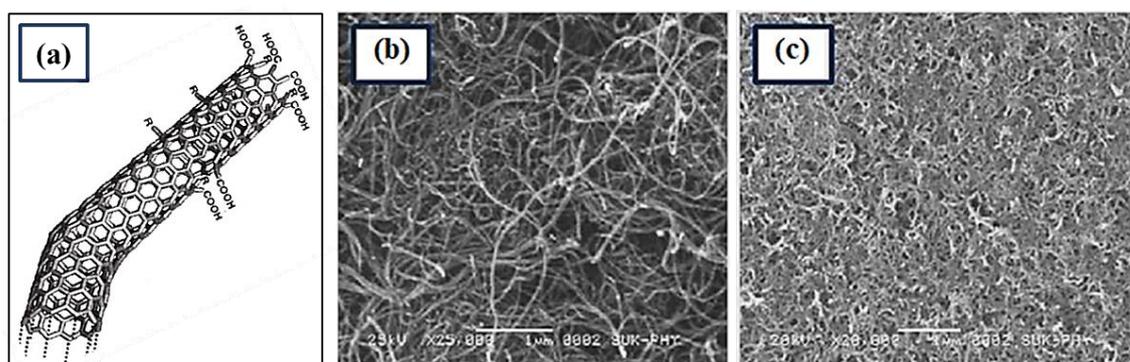
### 2.2.3. Funcionalização

Os NTCs são materiais versáteis com características intrínsecas únicas que são atrativas para o desenvolvimento de inúmeras aplicações como, por exemplo, em sensoriamento. Contudo, a grande barreira à plena aplicação dos NTCs - NTCs que foram obtidos após a síntese, os chamados NTCs *pristine* ou puros que já foram submetidos a processos de purificação - reside na sua insolubilidade em suspensões aquosas e na maioria dos solventes comuns. Tal comportamento é decorrente das fortes forças de van der Waals (forças intermoleculares) existentes entre as camadas concêntricas de grafeno que condicionam os NTCs a formarem inerentemente feixes ou aglomerados para minimização de sua energia livre superficial, resultando em estruturas emaranhadas altamente hidrofóbicas (ZHOU *et al.*, 2019).

A melhoria da dispersão dos NTCs tem sido realizada por meio de processos utilizando ultrassons, agentes tensoativos e modificações via introdução de grupos funcionais na superfície dos NTCs, ocasionando uma modificação estrutural que lhes confere especificidade química (MONTES *et al.*, 2014). Duas abordagens são empregadas na anexação desses grupos funcionais que são derivadas da presença ou não de ligações covalentes chamadas de funcionalização covalente e funcionalização não-covalente, respectivamente.

Na funcionalização covalente, grupos funcionais são adsorvidos covalentemente nas paredes laterais e extremidades ou em defeitos estruturais que são locais de alta reatividade nos NTCs – defeitos de curvatura do tipo Stone-Wales, vacâncias com ligações incompletas, C em hibridização  $sp^3$  e etc. – por meio, principalmente de processos oxidativos em meios ácidos, empregando-se geralmente  $HNO_3$  e/ou  $H_2SO_4$  em sistemas de refluxo ou por ultrassom. Desta forma, dependendo dos agentes oxidativos utilizados, diferentes grupos funcionais podem ser introduzidos nos nanotubos durante a oxidação, como por exemplo, ácido carboxílico (-COOH), éter (-C-O-C), anidrido carboxílico (-COOCOC-), fenol (-OH), aldeído (-COH), éster (-COO) e carbonil (-CO-). Entretanto, o grupo COOH é considerado um grupo padrão neste tipo de abordagem de forma que, a reação de carboxilação promove a ligação covalente dos átomos de C do grupo COOH com os átomos de C dos nanotubos. A vantagem desse método é a possibilidade de anexação de outros grupos ou moléculas complexas (como aminoácidos, DNA e etc.) mediante outra reação que permite o deslocamento da hidroxila (OH) contido na carboxila (ROSA, 2021). A Figura 9(a) mostra uma representação ilustrativa de grupos COOH adsorvidos nas extremidades laterais e defeitos estruturais de um NTCPS e imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) das Figuras 9(b) e 9(c) mostram a morfologia de NTCPMs antes (*pristine*) e após a funcionalização com COOH, respectivamente.

Figura 9 – (a) Representação ilustrativa da adsorção de grupos funcionais COOH nas extremidades e defeitos estruturais na superfície de um NTCPS. MEV de NTCPMs em (b) sem funcionalização (*pristine*) com ampliação de 25.000× e (c) funcionalizados com COOH com um aumento de 20.000× evidenciando a modificação morfológica gerada pela adição do grupo funcional.



Fonte: Adaptado de JEON *et al.* (2011) e PISAL *et al.* (2014).

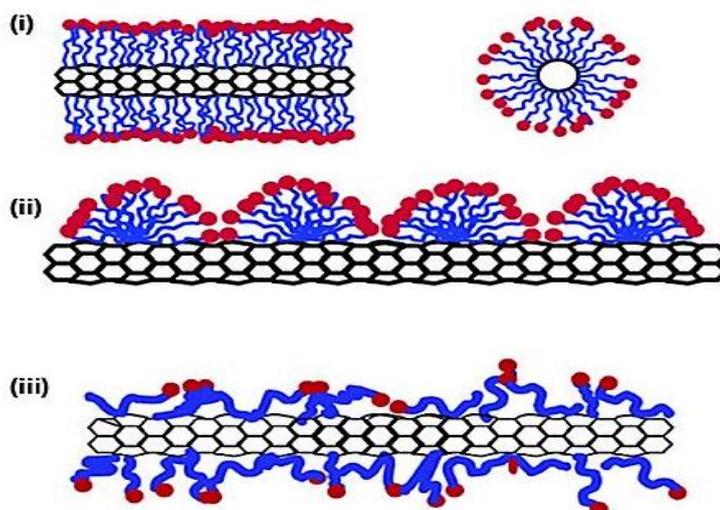
Neste aspecto, a reação de oxidação ácida possui dupla aplicação, ou seja, é empregada para remoção de impurezas, levando ao aumento da fase cristalina dos NTCs, bem como na melhoria de sua dispersão. Todavia, tais tratamentos podem ocasionar erosão estrutural pela introdução de um número significativo de defeitos indesejáveis na estrutura

dos NTCs impactando suas propriedades, principalmente resistência mecânica e propriedades elétricas (AVILA *et al.*, 2016; ROSA, 2021).

Por outro lado, a inserção dos grupos funcionais pela reação oxidativa promove a melhoria da solubilidade/dispersão dos NTCs prevenindo a formação de aglomerados na presença de solventes (polares e apolares) devido à formação de um sistema coloidal estabilizado em função da repulsão eletrostática gerada entre os nanotubos e o meio dispersor ocasionada pela adição de carga superficial nos NTCs como resultado da ionização do grupo funcional ao interagir com solventes (CLARK e KRISHNAMOORTI, 2009).

A funcionalização não-covalente é baseada nas interações referentes às partes hidrofóbicas das espécies adsorvidas nos NTCs, as quais podem ocorrer por meio de interações secundárias de empilhamentos  $\pi - \pi$  ou eletrostática e ligações de hidrogênio (H) empregando compostos aromáticos conjugados, surfactantes e polímeros. Assim, por meio dessas interações é possível desenvolver estratégias eficientes de imobilização de biomoléculas na superfície dos NTCs, bem como, adsorção de biopolímeros biocompatíveis por meio de empilhamentos  $\pi - \pi$  e surfactantes solúveis em água como Dodecil sulfato de sódio e brometo de cetiltrimetilamônio que ocasionam a melhoria da solubilidade e a estabilidade de NTCs em várias suspensões (ZHOU e FANG, 2019), conforme os mecanismos representados ilustrativamente na Figura 10.

Figura 10 – Representação esquemática dos mecanismos de envolvimento superficial não seletivo de moléculas de surfactantes ao interagirem com NTCPS que poderá ocorrer por (i) encapsulamento de micelas cilíndricas, (ii) adsorção hemicelar ou (iii) adsorção aleatória.



Fonte: Adaptado de GILLEN e BOGHOSSIAN (2019).

Os métodos de funcionalização não-covalente são em geral considerados simples e rápidos, podendo envolver etapas de sonicação ou ultrassom, centrifugação e filtração, correspondendo às condições mais brandas que não afetam a integridade física dos NTCs. Contudo, sua principal desvantagem é associada à fraca força entre as espécies modificadoras e os NTCs e a baixa eficiência de transferência de carga. Assim, a funcionalização química torna-se altamente vantajosa ampliando a versatilidade dos NTCs, permitindo um maior controle de sua pureza, estrutura e solubilidade, viabilizando a obtenção de materiais adequados à confecção de dispositivos de alta sensibilidade e seletividade e com maior capacidade de interação com sistemas biológicos, orgânicos e inorgânicos (ROSA, 2021).

#### 2.2.4. Propriedades e aplicações

O crescente interesse voltado para a aplicação de NTCs em diferentes áreas do conhecimento atualmente é derivada do seu conjunto de propriedades físicas e químicas excepcionais que são originadas da combinação de sua estrutura e dimensionalidade, ou seja, relacionadas ao seu diâmetro, comprimento, morfologia da superfície, bem como ao arranjo de átomos que o constitui e sua simetria (PEREIRA e MENDES, 2019).

Resultados teóricos e experimentais demonstraram a obtenção de propriedades mecânicas como módulo de elasticidade ou módulo de Young atingindo até 1,2 TPa para NTCPS de alta qualidade e resistência à tração entre 50 a 200 GPa para NTCPMs, ambos superiores aos obtidos para nanobastões de carbetto de Silício (SiC) e o aço (JEON *et al.*, 2011; KARIMI *et al.*, 2015). Os NTCs apresentam alta flexibilidade na direção transversal ao eixo do tubo permitindo com que os mesmos sejam tensionados, flexionados e dobrados sem que ocorram alterações em sua estrutura. Quanto às propriedades térmicas possuem estabilidade térmica de até 2800 °C no vácuo e elevada condutividade térmica alcançando valores de até 6000 W/mK a temperatura ambiente, superior à de materiais conhecidos por serem excelentes condutores térmicos como o diamante (2000 W/mK) e o Cobre (385 W/mK) (ZARBIN e OLIVEIRA, 2013).

Outro ponto interessante refere-se à baixa densidade deste nanomaterial em torno de 1,86 a 1,94 g/cm<sup>3</sup> (LAURENT *et al.*, 2010) e alta relação de aspecto comprimento/diâmetro (mencionada anteriormente), que é responsável por sua elevada área superficial, caracterizando os NTCs como estruturas de superfície, uma vez que seu peso total é centrado em suas camadas superficiais. Desta forma, os nanotubos são atrativos para inúmeras aplicações químicas e biológicas graças a sua suscetibilidade para interações químicas,

decorrentes de sua elevada área superficial e geometria curva, pois para nanotubos com extremidades fechadas ocorre um deslocamento da densidade eletrônica para a região externa dos tubos, promovendo modificações nos orbitais moleculares dos átomos de C, correspondendo a uma reatividade superficial realçada. Logo, tais parâmetros proporcionam aos NTCs alta sensibilidade à presença de moléculas adsorvidas em sua superfície tornando-os materiais de partida promissores para o desenvolvimento de sensores químicos e biológicos superminiaturizados (DE MENEZES *et al.*, 2012; ZAPOROTSKOVA *et al.*, 2016).

Neste sentido, esses materiais são explorados em um vasto leque de potenciais aplicações como em emissão de campo, condutores térmicos, armazenamento de energia, materiais de interface térmica, suporte de catalisadores, biomedicina, farmacologia, desenvolvimento de diagnósticos clínicos, *drug delivery*, engenharia de tecidos, segurança alimentar, monitoramento ambiental e, principalmente no desenvolvimento de sensores e biossensores eletroquímicos (JEON *et al.*, 2011; ROSA, 2021).

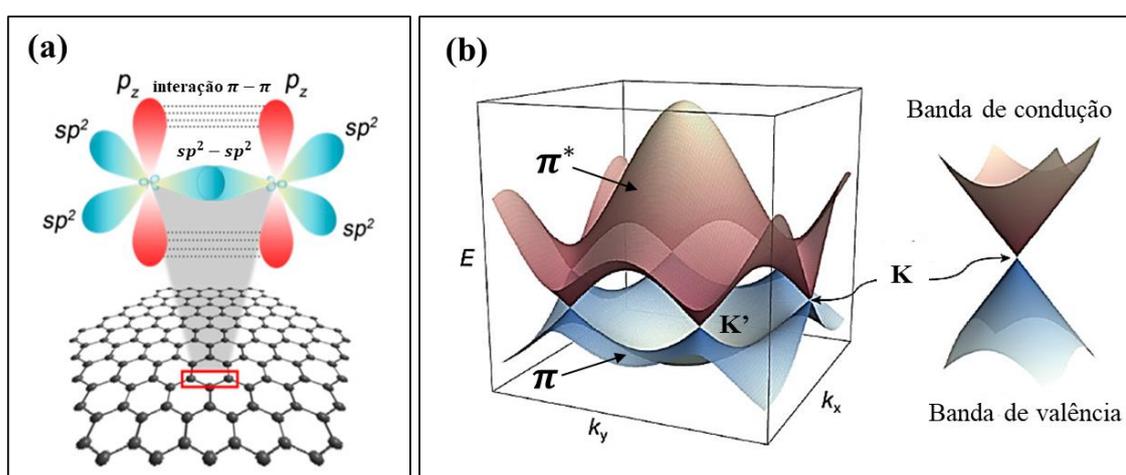
#### 2.2.4.1. Propriedades eletrônicas

Como o processo de formação de um único NTCPS corresponde genericamente ao enrolamento de uma folha de grafeno, suas propriedades eletrônicas podem ser previstas, em primeira aproximação, a partir da estrutura de bandas eletrônicas do grafeno (SILVA *et al.*, 2019). Assim, como mencionado anteriormente, os processos de hibridização do C por meio da interação dos orbitais  $2s$  e  $2p$  [ $2p_x$   $2p_y$ ] formando três orbitais híbridos  $sp^2$  resultam nas chamadas ligações sigma ( $\sigma$ ) coplanares (com ângulo de  $120^\circ$  entre as ligações) que são responsáveis pelas fortes ligações covalentes no plano basal da rede cristalina do grafeno, das quais originam as propriedades mecânicas e elásticas aprimoradas dos NTCs. O orbital  $2p_z$  que não sofre hibridização (orbital  $p$  “puro”) origina o chamados orbitais pi ( $\pi$ ) dispostos em direção perpendicular ao plano basal, como mostra a Figura 11(a), onde os elétrons fracamente ligados aos núcleos atômicos formam uma nuvem eletrônica deslocalizada que é responsável pelas propriedades eletrônicas desse nanomaterial, atuando diretamente na condução elétrica e transições ópticas na região do visível, uma vez que os elétrons das ligações  $\sigma$  são fortemente ligados (GONÇALVES *et al.*, 2017; GONÇALVES, AZEVEDO e MACHADO, 2013).

Neste aspecto, a superposição dos orbitais  $p_z$  dos três átomos vizinhos gera uma banda de orbitais  $\pi$  “ocupada”, chamada de banda de valência (BV), e uma banda de orbitais

$\pi^*$  “vazia”, denominada de banda de condução (BC), assim como representado no diagrama ilustrativo da Figura 11(b), o qual mostra a partir de aproximação - por meio de método de ligações fortes (“*tight binding*”) - a relação de dispersão de energia dos elétrons na primeira zona de Brillouin<sup>1</sup> do grafeno medidas no nível de Fermi ( $E_F = 0$ ), onde as BV (banda  $\pi$ ) e BC (banda  $\pi^*$ ) tocam-se em seis pontos (definidos como K e K’ chamados de pontos de Dirac) ao longo da zona (GONÇALVES, AZEVEDO e MACHADO, 2013; SILVA *et al.*, 2019).

Figura 11 – (a) Configuração espacial dos orbitais híbridos  $sp^2$  coplanares dispostos ao longo do plano basal da rede cristalina do grafeno e orbital  $2p_z$  não hibridizado situado na direção perpendicular ao plano. (b) Primeira zona de Brillouin do grafeno mostrando a relação de dispersão eletrônica para as BV (banda  $\pi$ ) e BC (banda  $\pi^*$ ).



Fonte: Adaptado de SUARNAPHAET e PECHPRASARN (2017) e WEISS *et al.* (2012).

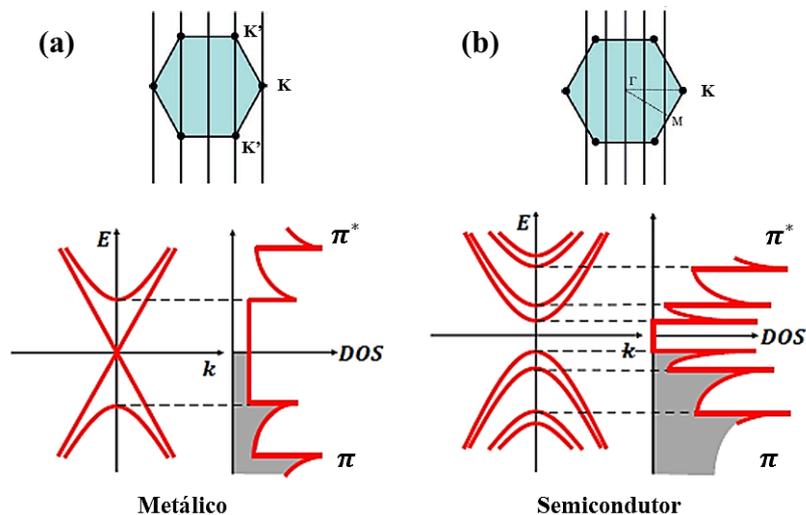
Para o grafeno, essa relação de dispersão eletrônica classifica-o como um semicondutor de *gap* nulo, uma vez que mostra as BV e BC tocando-se nos pontos de Dirac (CRACIUN *et al.*, 2011). Entretanto, para os NTCs, os estados eletrônicos permitidos são restritos, pois devido à alta razão de aspecto ( $L/D$ ) e o efeito da curvatura circunferencial dos tubos, a mobilidade eletrônica é confinada ao longo do eixo do tubo caracterizando-os como sistemas 1D, cujos processos ocasionam uma rehibridização  $\sigma - \pi$  tornando o orbital  $\pi$  mais deslocalizado para fora do tubo. Assim, as condições de contorno que resultam nessa quantização dos estados eletrônicos na direção circunferencial, permitem com que os NTCs apresentem comportamento metálico ou semicondutor se houverem bandas de energia - resultantes de um conjunto de relações de dispersão de energia unidimensionais que são

<sup>1</sup> A primeira zona de Brillouin é a denominação dada à célula primitiva de Wigner-Seitz aplicada no espaço dos vetores de onda  $\vec{k}$  (ASHCROFT e MERMIN, 2011).

seções transversais às bandas de energia para o grafeno - cruzando o nível de Fermi ou não, respectivamente (GONÇALVES, AZEVEDO e MACHADO, 2013).

Quando as linhas de corte<sup>2</sup> que são paralelas ao eixo do tubo, cruzam os pontos K na zona de Brillouin do grafeno, as bandas  $\pi$  e  $\pi^*$  tocam-se promovendo, conseqüentemente um cruzamento de bandas, caracterizando o NTC como metálico, assim como mostrado ilustrativamente na Figura 12(a). Logo, para nanotubos metálicos, a Densidade de Estados Eletrônicos (DOS – do inglês, *Density of States*) possui um nível Fermi  $E_F$  ocupado, não apresentando um intervalo de energia (*band gap*) entre os primeiros estados preenchidos da BV e os primeiros estados vazios da BC. Todavia, se não é observada nenhuma linha de corte passando por um dos pontos K, o nanotubo possui carácter semiconductor, com um *gap* de energia limitado entre as BV (estados preenchidos abaixo do nível  $E_F = 0$ ) e BC como indicado na DOS da Figura 12(b) (DE MENEZES *et al.*, 2012).

Figura 12 – Representação ilustrativa da Densidades de Estados Eletrônicos (DOS) (parte inferior) e linhas de corte na dispersão de energia da primeira zona de Brillouin do grafeno (parte superior) para NTCs (a) metálicos e (b) semicondutores.



Fonte: Adaptado de BAYDIN *et al.* (2022) e LÉONARD (2008).

Desta forma, os NTCPS do tipo “*armchair*” ( $n, n$ ) são sempre metálicos, enquanto que os classificados como “*zigzag*” ( $n, 0$ ) e “*chiral*” ( $n, m$ ) são semicondutores, onde os “*zigzag*” são semicondutores de *gap* quase nulo (DRESSELHAUS *et al.*, 1998). Contudo, os NTCPS podem assumir comportamento metálico ao satisfazerem a relação dada na equação 4 (MICHEL *et al.*, 2011).

<sup>2</sup> Linhas de corte são linhas equidistantes resultantes da quantização circunferencial dos NTCs que cortam a relação de dispersão de energia 2D do grafeno para a obtenção da dispersão de energia 1D dos NTCs (DE MENEZES *et al.*, 2012).

$$n - m = 3q \quad (4)$$

Onde  $q$  corresponde a um número inteiro. Os NTCPS “zigzag” serão semicondutores se  $n$  não for um múltiplo de 3. O *band gap* dos nanotubos semicondutores apresenta uma dependência com o inverso do seu diâmetro, variando de aproximadamente 1,8 eV para nanotubos de diâmetro muito pequeno a 0,18 eV para o NTCPS estáveis de maiores diâmetros. Para os semicondutores de *gap* quase nulo, o efeito de curvatura provoca distorções nas ligações entre os átomos de C, as quais promovem uma abertura no *gap* da ordem de  $1/d^2$  em função da redução da sobreposição (*overlap*) entre os orbitais  $\pi$  (JEON *et al.*, 2011; DE MENEZES *et al.*, 2012).

Os NTCPMs, assim como os NTCPDs, apresentam um carácter metálico, uma vez que são constituídos por múltiplas camadas com diferentes quiralidades, as quais acarretam sobreposição de suas bandas de energia, processo que conseqüentemente, provoca a redução e ausência de *band gap*, apresentando uma condutividade elétrica da ordem de  $10^3$  e  $10^5$  S/cm (EARP *et al.*, 2020). Wei *et al.* (2001) mostraram que os NTCPMs conseguem transportar uma densidade de corrente  $>10^9$  A/cm<sup>2</sup>, sendo 1000 vezes superior à de metais como o cobre, indicando esse nanomaterial para aplicações em grande escala em dispositivos nanoeletrônicos integrados.

Tal comportamento é derivado do movimento eletrônico quantizado baseado em um regime de transporte balístico<sup>3</sup>, onde os nanotubos atuam como “fios quânticos” (*quantum wires*), uma vez que seus elétrons movem-se elasticamente pela nanoestrutura sem sofrer colisões com outros elétrons ou impurezas (para um nanotubo perfeito), com uma probabilidade de transmissão eletrônica igual a 1 ao longo do tubo (DE MENEZES *et al.*, 2012; SILVA *et al.*, 2019).

#### 2.2.4.2. Sensores quimiorresistivos baseados em Nanotubos de Carbono

Em função das propriedades únicas dos NTCs relatadas anteriormente, este nanomaterial é indicado como plataforma para inúmeras aplicações, em particular, no campo de sensores químicos, atuando em diversas áreas como no monitoramento ambiental, setor de alimentos e agricultura, sensores biológicos, segurança nacional, etc. (SCHROEDER *et al.*, 2018).

---

<sup>3</sup> No regime de transporte balístico, a condutância é independente do comprimento do fio, uma vez que a região de espalhamento é menor que o livre caminho médio eletrônico (DE MENEZES *et al.*, 2012).

Sensores são dispositivos que possuem a capacidade de reconhecer e responder a um estímulo físico ou químico convertendo-o em um sinal mensurável (óptico, elétrico, magnético, etc.) que será enviado a um detector. Logo, em sensores químicos o sinal é gerado a partir de um estímulo químico obtido pela interação de um analito (moléculas de gás, íons, líquidos ou sólidos dissolvidos) com materiais sensores ativos, que pode ser utilizado diretamente ou após amplificação adequada para sua qualificação e/ou quantificação (KAUR *et al.*, 2020).

Neste aspecto, estes dispositivos são constituídos essencialmente por três componentes que atuam seguindo etapas sistêmicas: (1) elemento sensor ou elemento de detecção que corresponde à camada quimicamente ativa que reconhece de maneira seletiva a presença do analito, sendo responsável pela geração do sinal em resposta ao estímulo químico recebido; (2) transdutor que realiza a conversão do sinal obtido (na interação do analito com a camada de reconhecimento) em uma grandeza que pode ser processada pelo detector (sinal mensurável), de forma que, se o sinal de entrada possuir uma amplitude baixa, o mesmo é submetido à amplificação que o estende a níveis que possam ser processados e (3) detector que realiza o processamento do sinal transduzido e/ou amplificado convertendo-o em um parâmetro que represente o analito e/ou sua concentração, caracterizando um processo de digitalização (PRADEEF, 2007).

Dentre estes componentes, o elemento sensor é caracterizado como o constituinte principal de um sensor, o qual deve satisfazer alguns requisitos, como ter a capacidade de: (a) especificar qualitativa e quantitativamente o analito (por exemplo, grau de distinguibilidade do sinal gerado e a relação entre a concentração de analito e o sinal de resposta obtido, respectivamente); (b) detectar mínimas concentrações de suas moléculas; (c) produzir sinal reproduzível após diferentes ciclos de análise, implicando que o mesmo não possua forte afinidade com o analito, evitando sua passivação e (d) apresentar alta seletividade em sua detecção (PRADEEF, 2007).

Os sensores químicos atuam na detecção de analitos que são de vital importância para a saúde humana. Por exemplo, para análise da qualidade do ar, em função da presença de emissores de gases industriais e da exaustão de automóveis. Na área médica, realizando monitoramento de uma variedade de biomoléculas que auxiliam no diagnóstico de doenças. Outro campo de atuação é a de defesa nacional e militar, permitindo a detecção de materiais perigosos como explosivos e agentes nervosos (TANG *et al.*, 2017).

A resposta ao estímulo químico gerado pode ser decorrente de adsorção, em um processo de adesão de moléculas do analito na superfície da camada de reconhecimento, ou pode estar associada à absorção do mesmo ao ser inserido no volume do material. Assim, sua análise pode ser efetuada por diferentes mecanismos de transdução, os quais originam diferentes classificações de sensores químicos como: amperométricos, potenciométricos, condutimétricos, impedimétricos, entre outros (SILVA *et al.*, 2014). Quando o sinal de resposta é decorrente de uma mudança de resistência elétrica (ou condutância) do elemento de detecção na presença do analito alvo, o sensor químico é classificado como quimiorresistivo (*chemoresistive sensor*) (MONTAZER e HARIFI, 2018).

Assim, a validação das respostas obtidas em função dos diferentes tipos de transdução pode ser efetuada a partir da análise de parâmetros que caracterizam o desempenho de um sensor como: resposta, sensibilidade, seletividade, tempo de resposta e tempo de recuperação, estabilidade e reprodutibilidade, bem como consumo de energia e vida útil (KAUR *et al.*, 2020; TANG *et al.*, 2017).

A resposta de um sensor é caracterizada como o sinal de saída obtido em função do mensurando aplicado à sua entrada. A sensibilidade refere-se à concentração mínima ou variação da concentração que pode ser determinada com êxito e de maneira reprodutiva pelo dispositivo, enquanto que, a seletividade é definida como a habilidade de um sensor em responder a apenas um único analito na presença de uma amostra constituída por mais de um composto (D'AMICO e DI NATALE, 2001; GONÇALVES *et al.*, 2010).

Os tempos de resposta e recuperação, que caracterizam o “tempo de reação” de um sensor, correspondem aos tempos necessários para o sensor atingir 90% da resposta total do sinal na presença de um analito alvo e retornar a 90% do sinal de linha de base original após a remoção do analito, respectivamente. A estabilidade por sua vez, define a capacidade de um sensor em fornecer resultados reprodutíveis por um determinado período de tempo (ARAFAT *et al.*, 2012; HÜBERT *et al.*, 2013).

Outro fator comumente avaliado é o limite de detecção, o qual determina a concentração mínima de analito que pode ser detectada sob condições otimizadas. Logo, idealmente, um sensor deve ser altamente sensível, seletivo e estável, com baixo limite de detecção e curto tempo de resposta, embora na prática, o alcance de todos esses parâmetros ainda continua sendo um desafio para o desenvolvimento de sensores (KAUR *et al.*, 2020; SCHROEDER *et al.*, 2018).

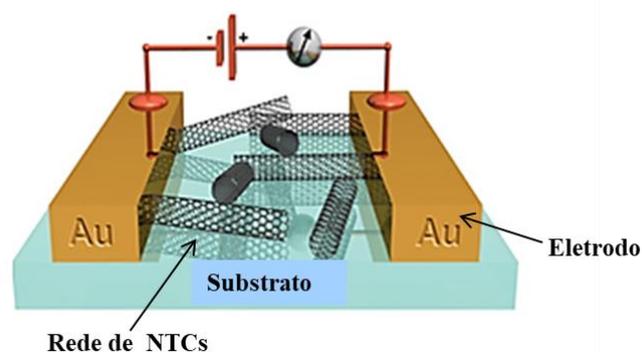
Abbeg *et al.* (2020) desenvolveram um dispositivo portátil formado por uma coluna de partículas de Tenax (para pré-separação de gases) e um sensor quimiorresistivo altamente sensível (resistência na faixa de 1 – 30 M $\Omega$ ) baseado em NPs de óxido de Estanho (SnO<sub>2</sub>) dopadas com Paládio (Pd) para determinação rápida de metanol e quantificação de etanol em bebidas alcoólicas como cerveja, saquê, vinho, licor Baileys, araca, rum Stroh e aguardente de pêra e cereja puras ou contaminadas com metanol. O dispositivo de baixo custo, totalmente integrado e compatível com *smartphone* (sistemas Android e iOS) por meio de comunicação sem fio (*wi-fi* e *bluetooth*), detecta de forma seletiva a concentração de metanol (0,01 – 10% vol.) na faixa de limite que enquadra concentrações prejudiciais à saúde humana acima de 2%.

Nas últimas décadas, sensores quimiorresistivos têm sido investigados pra detecção de um grande número de analitos químicos como compostos orgânicos voláteis (VOC – do inglês, *Volatile Organic Compounds*), gases tóxicos, explosivos, e poluentes ambientais. O desempenho desses dispositivos depende em grande parte das propriedades microestruturais do material sensor ativo (KANAN *et al.*, 2009; KAUR *et al.*, 2018; KAUR *et al.*, 2020; KOTSIKAU e IVANOVSKAYA, 2001; OBEREGGER *et al.*, 2017).

Neste sentido, os NTCs como são considerados materiais de detecção ideais estão sendo aplicados em sensores quimiorresistivos, oferecendo vantagens significativas em relação aos sensores quimiorresistivos convencionais baseados em óxido metálicos em termos de versatilidade de fabricação como, por exemplo: operação em temperatura ambiente, elevada resposta e fácil miniaturização, permitindo a construção de matrizes de sensores massivos (compondo sensores como “línguas” e “narizes eletrônicos”) e possibilidade de inúmeros processos de funcionalização e baixo consumo de energia (FELLER *et al.*, 2014; TANG *et al.*, 2017).

Um quimiorresistor baseado em NTCs consiste em um ou vários pares de eletrodos em contato elétrico com um filme fino ou uma rede de NTCs (aleatória ou alinhada), assim como mostrado ilustrativamente no arranjo da Figura 13. Logo, seu princípio de detecção é decorrente da alteração da resistência elétrica (ou condutância) dos nanotubos individuais ou da rede de NTCs após a exposição a um analito.

Figura 13 – Arranjo ilustrativo de um sensor quimiorresistivo em que uma rede de NTCs aleatórios é depositada sobre um substrato em contato com eletrodos de Ouro (Au).



Fonte: Adaptado de WANG e SWAGER (2011).

Todavia, diferentes mecanismos de detecção resultantes da interação entre os analitos e os NTCs são relatados na literatura, levando em consideração o tipo de analito (gás, solução, etc), NTC e sua quiralidade (por exemplo, NTCPS: semiconductor ou NTCPMs: metálico), modulação da barreira Schottky<sup>4</sup> nas junções eletrodo-NTC, transferência de carga entre os NTCs e os analitos, aumento da distância da junção NTC-NTC e interações dipolares (GIORDANO *et al.*, 2019; KAR e CHOUDHURY, 2013; SAETIA *et al.*, 2014; SLOBODIAN, 2014; TANG *et al.*, 2017; VERMA *et al.*, 2015; WANG e SWAGER, 2011).

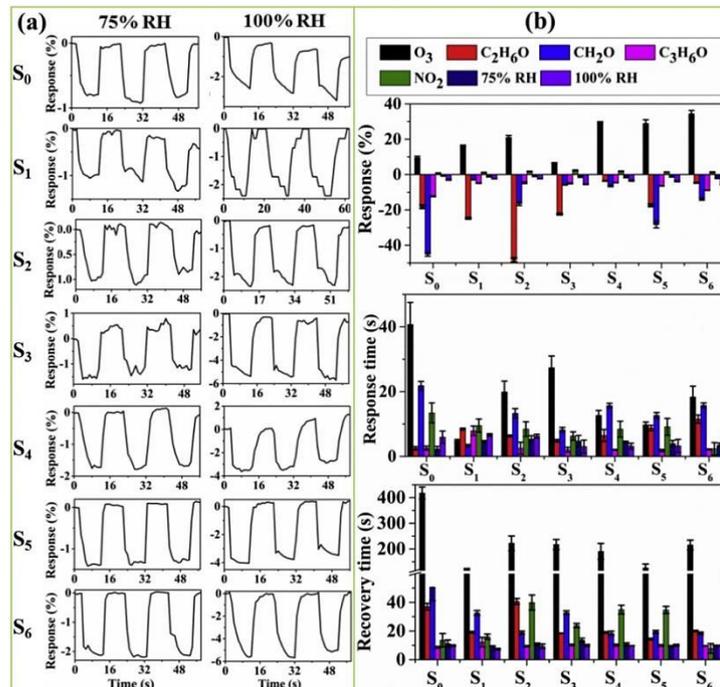
Sun *et al.* (2019) relataram a produção de uma matriz de sensores quimiorresistivos utilizando NTCPMs funcionalizados de forma não-covalente com seis tipos de modificadores funcionais (cloridrato de hidroxilamina, ácido aminoacético, ácido succínico, brometo de cetiltrimetilamônio, 8-hidroxiquinaldina e quinolona) para detecção de Ozônio (O<sub>3</sub>). O conjunto de sensores utilizando NTCPMs funcionalizados apresentou melhoria de resposta de 68,8 – 258,3% na presença de 5 ppm (partes por milhão) de O<sub>3</sub> em comparação com NTCPMs sem funcionalização, mostrando ainda resposta máxima de 5,6% a 100% de umidade relativa, demonstrando sua excelente resistência à umidade e boa estabilidade a longo prazo, como mostrado na Figura 14.

Além disso, a avaliação discriminativa do trabalho de Sun *et al.* (2019) por meio de PCA evidenciou a capacidade da matriz quimiorresistiva em detectar analitos como dióxido de nitrogênio (NO<sub>2</sub>), etanol (C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>O), acetona (C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>O) e formaldeído (CH<sub>2</sub>O) em 30 s à temperatura ambiente, indicando o seu potencial de aplicação como sensor para monitoramento de poluentes gasosos de baixo custo baseado em “Internet das coisas” (IoT –

<sup>4</sup> Uma barreira Schottky corresponde a uma barreira de energia potencial formada na junção metal-semicondutor (ALDAO, 2020).

do inglês, *Internet of Things*), uma vez que se difere dos sensores à base de semicondutores de óxido metálico (como  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{CuO}$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{WO}_3$  e  $\text{In}_2\text{O}_3$ ), como descrito anteriormente, pois estes necessitam de elevadas temperatura de trabalho (entre 150 – 600 °C que pode levar à decomposição do analito alvo) necessitando de aquecedores externos que aumentam o consumo de energia e, conseqüentemente o tamanho do dispositivo, requerendo também maior controle da umidade relativa.

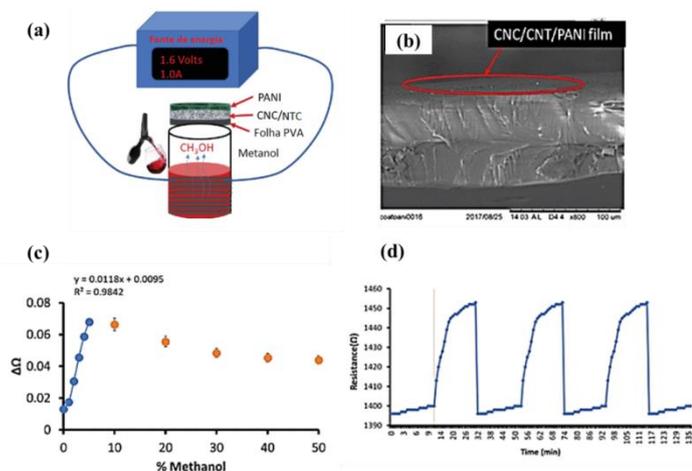
Figura 14 – (a) Curvas de respostas dinâmicas do conjunto de sensores quimiorresistivos baseado em NTCPMs funcionalizados para 75% e 100% de umidade relativa e (b) repostas médias, tempos de resposta e tempo de recuperação para cada analito.



Fonte: SUN *et al.* (2019).

No campo de análise de adulteração, também é relatada a aplicação de quimiorresistores baseados em NTCs como, por exemplo, o desenvolvido por Mugo *et al.* (2020) composto por um filme fino multicamadas flexível com estrutura nanoporosa fibrosa produzido pelo método de deposição camada-por-camada (LbL – do inglês, *Layer-by-Layer*) de nanocompósito de nanocristais de celulose (CNC - do inglês, *cellulose nanocrystals*), NTCPMs funcionalizados com COOH incorporados em polianilina (PANI) e dispersos em uma folha de 1,5 cm<sup>2</sup> de acetato de polivinila (PVA), como demonstra a Figura 15.

Figura 15 – (a) Montagem experimental ilustrativa usada nas medidas de resistência elétrica do sensor PANI@CNC-NTCs na presença de vapor de vinho adulterado com metanol, etanol e mistura metanol/etanol. (b) MEV da seção transversal do sensor mostrando a espessura do filme fino de aproximadamente 6µm. (c) Ajuste linear mostrando a modificação da resistência elétrica após exposição à vapor de vinho adulterado com metanol. (d) Curvas de resposta mostrando a recuperação do sensor na presença de vinho adulterado com 5% de metanol.



Fonte: MUGO *et al.* (2020)

O sensor PANI@CNC/NTCs, ao ser exposto ao vapor de amostras (aquecidas a 60 °C por 10 minutos) de vinho tinto Carbenet Sauvignon (12,5% de teor alcoólico) adulteradas com concentrações entre 0 - 50% de metanol, apresentou um aumento de mudança de resistência linear entre 0 – 7% de concentração de metanol adicionada. Os autores também relataram a análise do desempenho do sensor na presença de concentrações entre 0 – 10% de metanol, etanol e misturas metanol/etanol, o qual demonstrou ser 46 vezes mais sensível e seletivo ao metanol em relação ao etanol, indicando seu potencial como sensor dosimétrico para uso em monitoramento da qualidade do ar e na detecção de adulteração em bebidas.

### 2.2.5. Buckypaper

Apesar das diversas propriedades físicas e químicas únicas dos NTCs, a dimensionalidade deste nanomaterial ainda restringe severamente suas aplicações. Assim, no intuito de explorar tais características, grande atenção tem sido dada ao desenvolvimento de uma rede macroscópica contínua e interconectada de NTCs por meio da formação de filmes denominados *Buckypapers* (BPs) (ADHIKARI *et al.*, 2015; MIRABOOTALEBI, 2020). Logo, um BP é um filme fino planar de espessura micrométrica baseado em um agregado de NTCs (ou outro nanomaterial ou nanocompósito baseado em Carbono) formado a partir de forças de van der Waals, exibindo uma estrutura de rede emaranhada porosa que são depositadas sobre membranas de filtração ou substratos, podendo ainda se apresentar na

forma de sustentação livre, constituindo filmes autossustentados (DALINA *et al.*, 2015; HER e HSU, 2020).

Estes filmes são flexíveis, leves, porosos, de fácil manuseio, com estruturas uniformes de qualquer formato e diâmetro, os quais podem ser preparados por duas rotas: úmida e seca. A rota úmida constitui a principal abordagem de preparação de BPs com NTCs ordenados aleatoriamente, que inclui, por exemplo, os métodos de *drop casting* e filtração a vácuo. A rota seca, porém, permite a preparação de filmes com NTCs alinhados sobre substratos, como por exemplo, por meio das técnicas de CVD ou *domino pushing* (KHAN, 2017).

O método de filtração a vácuo é o processo comumente empregado na preparação de BPs, o qual foi utilizado por Smalley e colaboradores (RINZLER *et al.*, 1998) para a produção do primeiro filme BP reportado em 1998. Neste método, vários tipos de solventes orgânicos apropriados, surfactantes ou outros produtos químicos são utilizados para solubilizar os NTCs altamente emaranhados – em função das forças de van der Waals – para formação de uma solução bem dispersa. A mistura é então filtrada através de uma membrana porosa como papel filtro, politetrafluoretileno (PTFE), policarbonato, óxido de alumínio anódico altamente ordenado e etc. Ao final do processo, o filme formado é submetido à secagem e, posteriormente tratado com solventes, caso seja necessária remoção da membrana de deposição (DALINA *et al.*, 2015). A figura 16 mostra uma representação ilustrativa do aparato experimental comumente utilizado na preparação de BPs por filtração a vácuo.

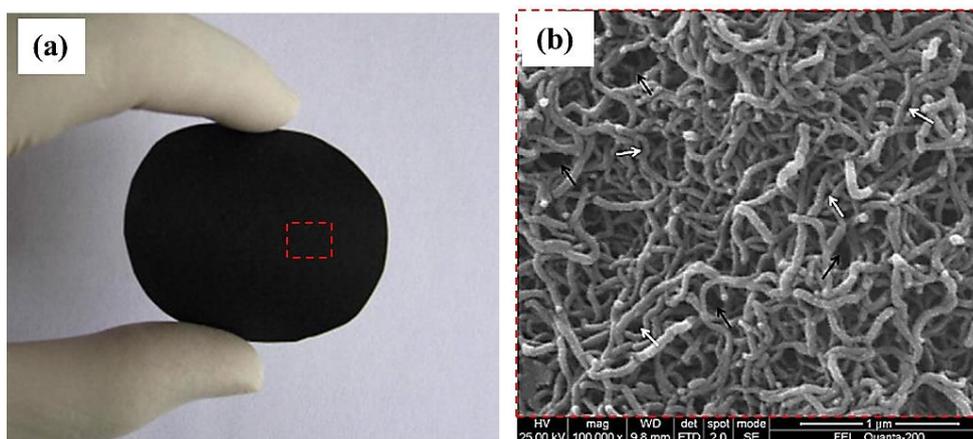
Figura 16 – Representação ilustrativa dos aparatos experimentais empregados na produção de filmes BPs pelo método de filtração a vácuo.



Fonte: Adaptado de PINHEIRO *et al.* (2022).

Zhang e Jiang (2012) produziram um filme BP utilizando NTCPMs funcionalizados com COOH - grupo funcional gerado após sonicação em mistura de ácido nítrico e ácido sulfúrico (proporção em volume 3:1) por 30 minutos - os quais foram solubilizados em água destilada na presença de um surfactante não-iônico Triton X-100 usando ultrassom, levando a formação de uma suspensão estável em função da presença dos grupos funcionais que promovem a estabilização dos nanotubos no solvente, evitando a formação de feixes, que em seguida, foi filtrada sob vácuo constante através de uma membrana de celulose mista (tamanho de poro: 0,4  $\mu\text{m}$ ). O filme BP formado foi lavado com água destilada para remoção do tensoativo e, após a secagem, foi imerso em banho de acetona para remoção da membrana de filtração gerando um filme BP autossustentado, assim como mostra a Figura 17(a). A morfologia dos NTCs no BP é mostrada micrografia da Figura 17(b).

Figura 17 – (a) BP produzido com NTCPMs-COOH e (b) MEV da superfície do filme mostrando a morfologia emaranhada dos NTCPMs-COOH onde as setas brancas e pretas indicam regiões de poros.



Fonte: Adaptado de ZHANG e JIANG (2012).

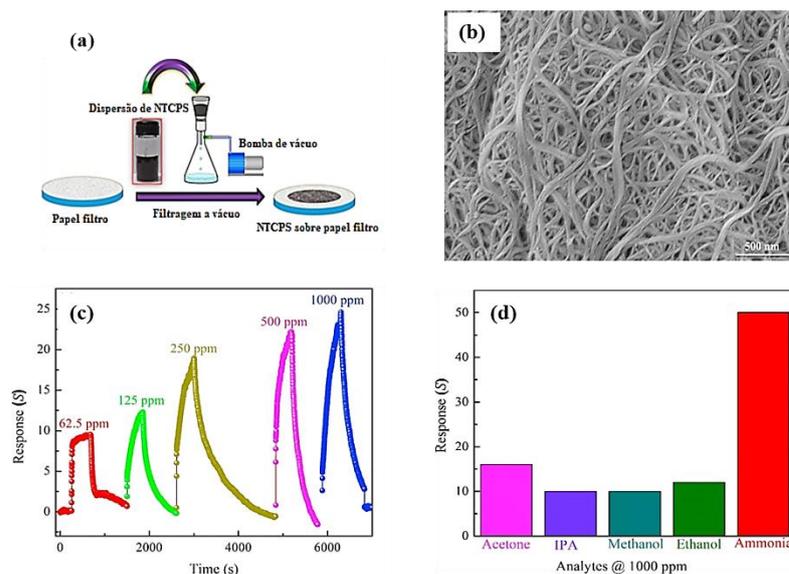
A versatilidade deste método consiste na possibilidade de ajuste de diversos parâmetros empregados no processo como, por exemplo: tipo de meio dispersor (solvente, surfactante, etc.), concentração da suspensão de NTCs, o nível e tempo de sonicação, pressão da bomba de vácuo e tempo de dispersão, bem como, topologia e condições da superfície pela qual o filme é depositado, os quais resultam em filmes com diferentes microestruturas e propriedades mecânicas, térmicas e elétricas (ALDALBAHI e PANHUIS, 2012; DALINA *et al.*, 2015; ZHANG e JIANG, 2012).

Como reportado por Mirabootalebi (2020), os filmes BP são altamente porosos (70-91%) - que viabiliza inúmeras aplicações de sensoriamento (HER e HSU, 2020) -, apresentam elevada área superficial específica (até 2200  $\text{m}^2/\text{g}$ ), estabilidade química e térmica e elevada

condutividade elétrica que os tornam interessantes a uma ampla gama de aplicações como, por exemplo, em: células de combustível, dispositivos de armazenamento de energia, membrana e filtros químicos, aplicações biológicas, materiais compósitos, supercapacitores, eletrodos, *display* de emissão, atuadores e uma variedade de sensores de baixo custo, alta sensibilidade e rápida resposta (KHAN, 2017) como sensor de movimento (DEGRAFF *et al.*, 2017), temperatura, pressão e umidade (FAELLA *et al.*, 2021), compostos biológicos e farmacêuticos (ADHIKARI *et al.*, 2015), entre outros.

Shobin e Manivannan (2015) relataram a produção de um sensor quimiorresistivo baseado em BP produzido com NTCPSs puros dispersos em álcool isopropílico (IPA) e depositados por filtração a vácuo sobre papel filtro celulósico (tamanho de poro: 11  $\mu\text{m}$ ) para detecção altamente seletiva de vapor de amônia ( $\text{NH}_3$ ). O sensor apresentou resposta logarítmica para concentrações entre 62,5 e 1000 ppm de  $\text{NH}_3$  em temperatura ambiente, com tempos de resposta e recuperação de 30 s e limite de detecção teórico de 80 ppb (partes por bilhão). A análise da resposta do sensor à concentração de 1000 ppm de  $\text{NH}_3$  em comparação com outros gases como acetona, IPA, metanol e etanol, demonstrou que a resposta do mesmo é 3 vezes maior na presença de  $\text{NH}_3$  em comparação à acetona, indicando sua alta seletividade ao vapor de  $\text{NH}_3$ . A Figura 18 apresenta os principais resultados reportados no estudo.

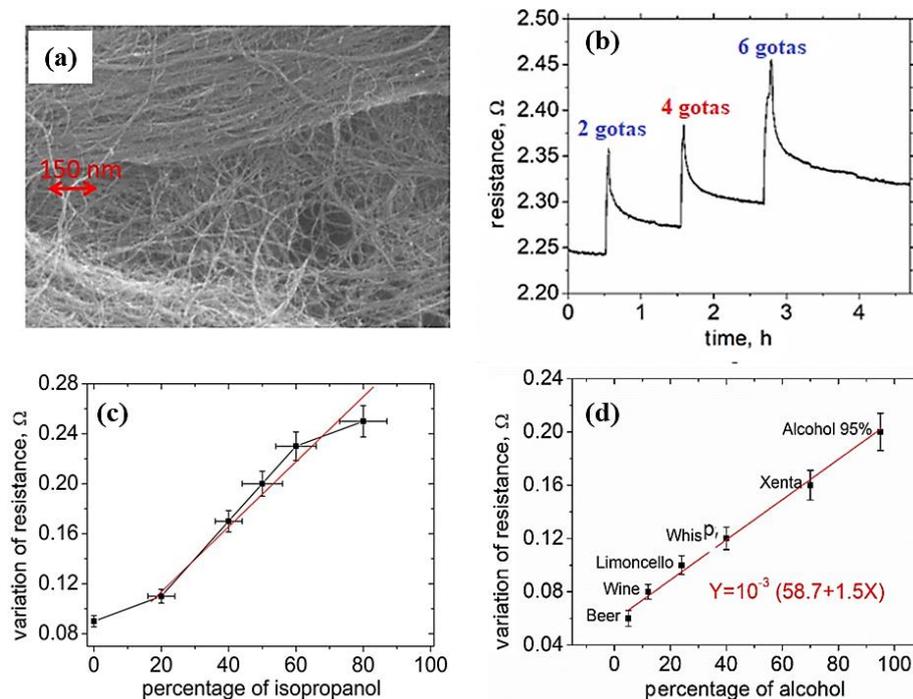
Figura 18 – (a) Diagrama esquemático do aparato utilizado na preparação do BP pelo método de filtração a vácuo. (b) MEV por emissão de campo mostrando a morfologia da rede de NTCPS de orientação aleatória. (c) Curvas de resposta em função do tempo para o sensor quimiorresistivo na presença de concentrações entre 62,5 – 1000 ppm de vapor de  $\text{NH}_3$ . (d) Análise comparativa da resposta do sensor à concentração de 1000 ppm de acetona, IPA, metanol, etanol e  $\text{NH}_3$ .



Fonte: Adaptado de SHOBIN E MANIVANNAN (2015).

Giordano *et al.* (2019) também empregaram filtração a vácuo para a preparação de um filme BP, contudo, depositaram NTCPMs puros (dispersos em água) sobre uma membrana de filtração que, posteriormente foi removida, levando a formação de um filme autossustentado. Os autores relataram a aplicação de amostras do filme (3,0 cm de comprimento  $\times$  0,5 cm de largura) como elemento sensor para análise discriminativa de concentrações entre 0,1 a 3,0 ml de isopropanol (álcool isopropílico) e soluções isopropanol/água (0 a 80% de isopropanol) e, também para análise de bebidas com teor alcoólico crescente (5 a 95%). Os resultados mostrados na Figura 19 demonstraram uma variação da resistência elétrica proporcional à concentração de soluções de isopropanol e, também ao aumento da graduação alcoólica das bebidas, evidenciando o potencial do BP como sensor quimiorresistivo para monitoramento de concentração alcoólica diretamente em soluções líquidas.

Figura 19 – (a) MEV da superfície do BP mostrando a morfologia baseada em feixes aglomerados de NTCPMs. (b) Medida de resistência elétrica em função do tempo (horas) para amostra de BP na presença de gotas de 0,05 ml de isopropanol. (c) Aumento da resistência elétrica do BP para soluções aquosas com concentrações entre 0 a 80% de isopropanol. (d) Variação da resistência elétrica na presença de bebidas comuns com teor alcoólico crescente.



Fonte: Adaptado de GIORDANO *et al.* (2019).

### 2.3. “Língua Eletrônica”

O desenvolvimento de novos e portáteis sensores químicos voltados para a indústria de alimentos e bebidas é de primordial importância no que se refere à qualidade e segurança

alimentar (SCAGION *et al.*, 2017). Neste contexto, os sistemas de sensores, como “línguas eletrônicas” (LE) estão sendo indicados como uma das formas mais promissoras para o desenvolvimento de métodos rápidos e de baixo custo aplicável ao controle da qualidade dos produtos alimentares, pois permitem a medição reprodutível de um grande número de parâmetros de qualidade com boa confiabilidade (GUTIÉRREZ-CAPITÁN *et al.*, 2014).

Uma LE pode ser definida como um sistema multissensorial para análise em fase líquida, baseada em uma matriz de sensores químicos com seletividade cruzada acoplada a uma ferramenta avançada de processamento quimiométrico baseado em métodos de reconhecimento de padrões como a Análise de Componentes Principais (PCA), comumente empregada na interpretação dos sinais químicos obtidos, fornecendo informações amplas e completas das amostras analisadas, extraindo informações significativas da resposta complexa obtida com a matriz de sensores (GUTIÉRREZ *et al.*, 2010).

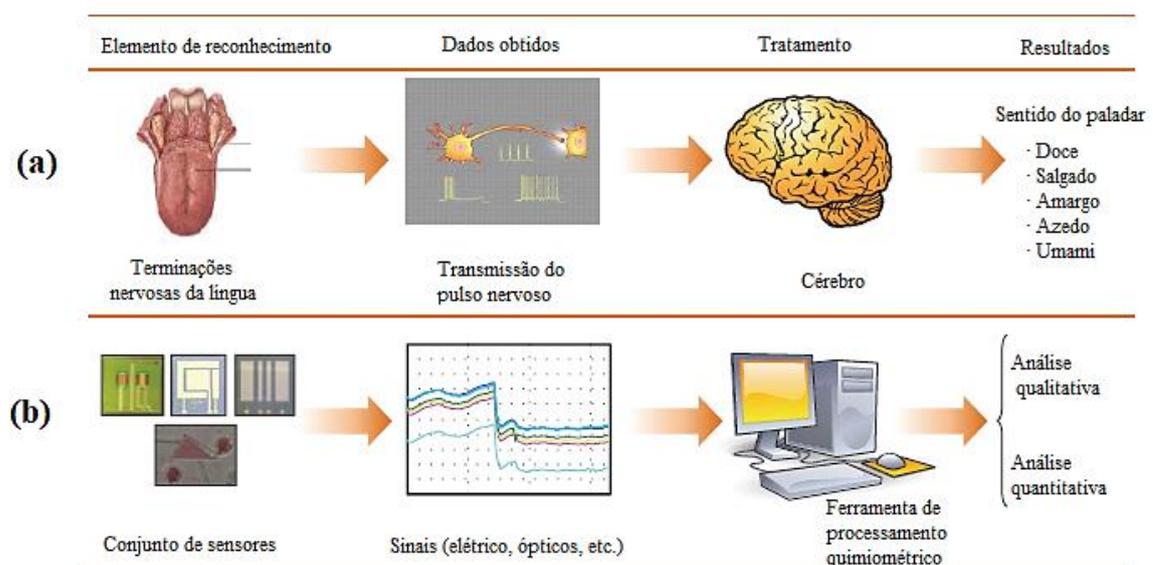
O princípio de funcionamento de uma LE é baseado na mimetização dos mecanismos biológicos da língua humana. Em um sistema gustativo, substâncias que produzem sabor são recebidas pela membrana biológica das células gustativas em papilas gustativas – cada uma contém de 50 a 100 células gustativas - não específicas que correspondem aos órgãos gustativos humano. Assim, estas células gustativas possuem receptores que se ligam às moléculas e íons dos alimentos (estímulos), os quais são formados por células nervosas capazes de converter os estímulos recebidos, em um sinal elétrico que é transmitido ao longo da fibra nervosa – por meio da liberação de neurotransmissores - até o cérebro, onde serão processados e analisados (BRAGA, PATERNO e FONSECA, 2012; ESCUDER-GILABERT e PERIS, 2010).

De forma geral, a língua humana não realiza a discriminação individual de cada substância química presente em um determinado alimento, porém, consegue executar o reconhecimento dos cinco gostos básicos do paladar: salgado, doce, azedo, amargo e umami. Logo, tal característica é decorrente da sua chamada seletividade global, uma vez que a língua humana não identifica substâncias específicas, pois apresenta receptores não específicos que respondem a uma grande variedade de compostos. Portanto, o reconhecimento do sabor dos alimentos pelo cérebro é derivado da interpretação dos inúmeros estímulos advindo de todos os receptores, reunindo todas as informações em padrões que são comparadas com as informações já armazenadas, permitindo com que o ser humano reconheça o sabor de

determinado alimento já conhecido por ele (BRAGA, PATERNO e FONSECA, 2012; NOVAKOWSKI *et al.*, 2011).

Uma LE funciona de forma semelhante fornecendo uma resposta global, isto é, uma impressão digital de uma determinada amostra em análise, onde a função de interpretação realizada pelo cérebro é efetuada por uma ferramenta de processamento quimiométrico (Análise de Componentes Principais, Redes Neurais Artificiais, Mínimos Quadrados Parciais, Análise Discriminante Linear, entre outros), que decodifica a informação e classifica padrões para o reconhecimento. Assim, o sinal de saída do conjunto de sensores não específicos (elétrico, óptico etc.) que emulam as terminações nervosas da língua humana mostra padrões diferentes para substâncias distintas (ESCUDEIR-GILABERT e PERIS, 2010; NOVAKOWSKI *et al.*, 2011; SHIMIZU *et al.*, 2020). A Figura 20 ilustra os mecanismos de detecção do sistema de órgãos gustativo humano em comparação com as LEs.

Figura 20 – Analogia entre mecanismo de detecção (a) órgãos gustativos e (b) LEs.



Fonte: Adaptado de GUTIÉRREZ-CAPITÁN *et al.* (2014).

O grande diferencial destes dispositivos “artificiais” reside na sua capacidade de execução de tarefas que seriam nocivas à saúde de painelistas sensoriais treinados, como por exemplo: monitoramento de processos industriais, análise de substâncias desagradáveis ou tóxicas, amostras perigosas (vírus, drogas, bactérias, poluentes), detecção de adulterantes nos mais diversos produtos, etc. Além disso, as LEs podem apresentar sensibilidade aprimorada, alcançando mínimos traços de substâncias que seriam indetectáveis por suas contrapartes naturais. Desta forma, podem ser aplicados no reconhecimento, classificação e determinação

qualitativa e quantitativa de múltiplos componentes (ESCUDER-GILABERT e PERIS, 2010; SHIMIZU *et al.*, 2020).

Atualmente, existem duas LEs disponíveis no mercado, a Astre II *e-tongue sensor* fabricado pela empresa francesa Alpha MOS que utiliza sensores baseado em transistores de efeito de campo seletivos a íons (ISFET – do inglês, *Ion Selective Field Effect Transistor*) para discriminação de soluções líquidas pela indústria farmacêutica, atuando no estudo de formulações de medicamentos do ponto de vista de sabor. A outra LE corresponde aos “sistemas de sabor” AS 402B e TS-5000Z que são comercializados pela empresa japonesa Intelligent Sensor Technology, como resultado da pesquisa liderada por Toko e colaboradores (HAYASHI *et al.*, 1990) que foram responsáveis pelo desenvolvimento da primeira LE em 1990, denominada de “sensor de sabor”, a qual era baseada em oito eletrodos multicanais potenciométricos usando membranas lipídico-poliméricas como material transdutor. Assim, estes sistemas de sabor são empregados principalmente para a quantificação da intensidade de cada tipo de sabor identificado pela língua humana por meio de uma “escala” de sabor, atuando no controle de qualidade de alimentos e bebidas (GUTIÉRREZ-CAPITÁN *et al.*, 2014; TAHARA e TOKO, 2013).

As LEs estão sendo aplicadas no monitoramento contínuo e controle de qualidade de gêneros alimentícios, bebidas como café, vinho, chá, água e etc., análise da presença de adulterantes orgânicos e inorgânicos em água, pesticidas e fármacos em amostras líquidas, etc (GEANĂ *et al.*, 2020a; KIRSANOV *et al.*, 2012). Cada tipo de aplicação envolve a utilização de diferentes tipos de sensores, em geral, baseados em métodos elétricos, eletroquímicos (voltametria, potenciometria, espectroscopia de impedância, medidas impedimétricas, etc.), transistores de efeito de campo (FET – do inglês, *Field Effect Transistor*), entre outros, os quais estão diretamente relacionados à escolha do material de detecção (elemento sensor) que é essencial para a obtenção de sensores de alto desempenho com parâmetros de detecção aprimorados (BRAGA, PATERNO e FONSECA, 2012; SHIMIZU *et al.*, 2020).

Para a análise de bebidas como vinho, materiais carbonáceos como NTCPS e NTCPMs estão sendo empregados como modificadores de eletrodos em LEs para determinação de inúmeros compostos como polifenóis, índices polifenólicos, atividade antioxidante, acidez total e volátil, pH, descritores de sabor individual e para o controle de qualidade e segurança do vinho (GEANĂ *et al.*, 2020a; KIRSANOV *et al.*, 2012; RUDNITSKAYA *et al.*, 2010; SCHMIDTKE *et al.*, 2010).

Geană *et al.* (2020b) utilizaram um conjunto de sensores híbridos para discriminação e classificação de diferentes vinhos brancos (*Riesling Italian, Columna, Sauvignon Blanc e Muscat Ottonel*) de acordo com a origem varietal das uvas. O conjunto proposto baseado em três eletrodos de carbono serigrafados (SPCE – do inglês, *Screen-Printed Carbon Electrodes*) e NTCPS - NTCPS/SPCE, NTCPMs - NTCPMs/SPCE e polímero condutor Polipirrol (Ppy) dopado com sal de sódio do ácido decano-1-sulfônico (DAS) – Ppy/DAS/SPCE mostraram por análise estatística multivariada, a capacidade de discriminação de vinhos brancos de 86,72%, 92,31% e 78,17%, respectivamente, viabilizando sua combinação como um arranjo de sensores com seletividade cruzada para aplicação em uma LE para autenticação de vinhos.

O painel sensorial composto por degustadores treinados é caracterizado como a mais antiga técnica aplicável na avaliação do gosto, sabor e aroma dos alimentos. Contudo, uma avaliação sensorial é subjetiva, dependente da condição física, saúde e humor do painelista, podendo assim, levar a resultados irreprodutíveis; outra questão é o rápido bloqueio dos receptores gustativos da língua humana durante uma sessão sensorial que resulta em um número limitado de análises por dia. Vale ressaltar ainda que, tanto o treinamento quanto a preparação de especialistas são etapas demoradas e de custo elevado (KIRSANOV *et al.*, 2012).

Neste contexto, as LEs surgiram como ferramentas promissoras alternativas aos painéis sensoriais ou métodos tradicionais, pois não são subjetivas e podem ser usadas em uma ampla gama de amostras (inclusive tóxicas), possuindo a capacidade de detecção de mínimos traços de substâncias que seriam indetectáveis pela língua humana, sendo adequadas para fins de triagem e desenvolvimento de metodologias de autenticação de vinhos (ESCUDE-GILABERT e PERIS, 2010).

### 2.3.1. Análise de Componentes Principais

A Análise de Componentes Principais (PCA) é um dos métodos mais importantes em quimiometria<sup>5</sup>, bem como em muitas outras áreas. É uma técnica de análise estatística multivariada caracterizada como uma ferramenta poderosa para o reconhecimento de padrões, por meio da qual, um conjunto de dados de entrada multidimensional é transformado linearmente em um espaço de coordenadas que geram um gráfico 2D ou 3D, processo que

---

<sup>5</sup> Quimiometria é a aplicação de métodos estatísticos e matemáticos a problemas químicos para viabilizar a coleta e extração máxima de informações úteis (HOPKE, 2003).

permite a interpretação dos dados a partir da visualização dos padrões de similaridade e diferenças (HAFAlEDH *et al.*, 2013; MUGO *et al.*, 2019).

Na transformação linear ocorre uma redução da dimensionalidade dos dados originais por meio de uma metodologia matemática que visa encontrar relações redundantes entre as variáveis, identificando aquelas que representam de maneira equivalente, um mesmo princípio que determina a conduta do sistema. Logo, um novo grupo reduzido de variáveis chamadas de Componentes Principais (PCs – do inglês, *Principal Components*) é gerado pela combinação linear da matriz de dados originais, por meio de um processo de decomposição onde não ocorre perda significativa de informações químicas (GAJJAR, KULAHCI e PALAZOGLU, 2018).

Neste sentido, no processamento por PCA, os dados originais - dispostos em uma matriz  $n \times p$ , onde  $n$  corresponde às amostras (linhas) e  $p$  as variáveis analisadas (colunas) – são projetados em um novo sistema de coordenadas, onde o primeiro eixo, chamado de primeiro eixo principal representa a direção ao longo da qual os dados obtêm maior variância (quantidade de informações relevantes), ao passo que, o segundo eixo, denominado de segundo eixo principal, caracteriza a direção de segunda maior variância e, assim, o terceiro eixo, a terceira maior variância, seguindo uma ordem decrescente (KHERIF e LATYPOVA, 2020).

A primeira componente principal (PC1) obtida é a projeção da transformação linear dos dados no primeiro eixo principal que explica (ou extrai) a maior variância e, a segunda componente principal (PC2) ortogonal à primeira é a projeção dos dados para o segundo eixo principal, a qual possuirá a segunda maior variância explicada, e assim, a terceira componente principal (PC3) possuindo a terceira maior variância, e assim, sucessivamente, as quais são não correlacionadas e devem ser ortogonais entre si (KHERIF e LATYPOVA, 2020; PAULINO NETO, 2021). Todavia, formalmente, esse processo de obtenção de PCs é decorrente da decomposição da matriz de dados em autovetores e autovalores, onde os autovetores correspondem a essa direção com maior variância dos dados e os autovalores são escalares que expressam o quanto de variância é explicada pelo seu autovetor (cada autovetor possui um autovalor correspondente). Portanto, PC1 é o autovetor com maior autovalor e a PC2, o autovetor com segundo maior autovalor, etc. (KHERIF e LATYPOVA, 2020).

O número total de PCs a serem geradas será definido em função da quantidade de colunas de  $p$  variáveis da matriz de dados. Desta forma, as últimas PCs obterão a menor

variação dos dados, o que notavelmente viabiliza a interpretação dos resultados a partir das PCs como maior variância explicada. Logo, segundo Jolliffe (2002), a representação do conjunto dos dados é delimitada pelas PCs que explicam juntas uma porcentagem de variância total superior a 80%. Um sistema que seja reduzido a três PCs (PC1, PC2 e PC3) assemelham-se comparativamente ao sistema de coordenadas cartesiano em um espaço 3D, onde todos os eixos são linearmente independentes.

Matematicamente, a compreensão do processo de decomposição da matriz de dados por ser entendido, assumindo-se, como relatado por Kherif e Latypova (2020) que uma matriz de dados  $Y$  de tamanho  $(n \times p)$  - onde  $n$  corresponde às amostras e  $p$  às variáveis analisadas -, pode ser decomposta em vetores posto 1  $U$  e  $V$  por meio de um método de decomposição de valores singulares (SVD – do inglês, *Singular Value Decomposition*) originando a relação dada na equação 5.

$$Y = U S V^T \quad (5)$$

Onde o símbolo  $T$  ( $T$  sobrescrito) é o operador de transposição da matriz (LYRA *et al.*, 2010).  $U$  é uma matriz ortonormal  $n \times p$ , onde cada coluna  $p$  representa os autovetores, isto é, os eixos principais de  $Y$ ; todos ortogonais entre si, isto é:

$$U U^T = U^T U = I \quad (6)$$

Onde  $I$  é a matriz identidade e  $U^{-1} = U^T$ .  $V$  corresponde a uma matriz ortonormal  $p \times p$ . De forma que, cada uma de suas colunas  $p$  representa os autovetores ou eixos principais de  $Y^T$  (também, todas ortogonais entre si), assim:

$$V V^T = V^T V = I \quad (7)$$

$I$  é a matriz identidade, sendo  $V^{-1} = V^T$ .

$S$  é uma matriz diagonal também originada pelo método SVD, onde todos os elementos não pertencentes a sua diagonal são nulos e os situados na mesma, chamados de valores singulares, são ordenados segundo a relação  $\lambda_1 > \lambda_2 > \dots > \lambda_p$ . Neste aspecto, o número de vetores decompostos é igual aos números de valores singulares não nulos da matriz  $S$ . Logo:

$$S = \begin{bmatrix} \lambda_1 & 0 & \cdots & 0 \\ 0 & \lambda_2 & \cdots & 0 \\ \cdots & \cdots & \ddots & \cdots \\ 0 & 0 & \cdots & \lambda_p \end{bmatrix} \quad (8)$$

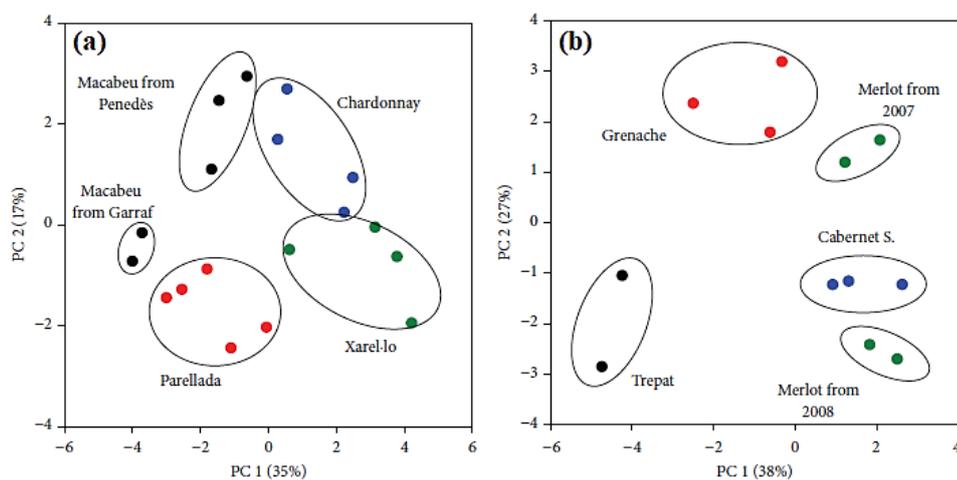
Desta forma, PCA representa uma técnica exploratória linear não supervisionada que fornece uma visualização da variabilidade dos dados, permitindo a verificação das inter-relações entre dados amostrais, a relação entre dados amostrais e variáveis e a correlação global das variáveis. Assim, as principais características de uma PCA são suas coordenadas dos dados originais na nova base, chamadas de pontuações (*scores*) e a contribuição para cada componente, denominada de cargas (*loads*) (ABDI e WILLIAMS, 2010; GEANĂ *et al.*, 2020a; KHERIF e LATYPOVA, 2020; PENZA e CASSANO, 2004).

O processamento dos dados pode ser realizado empregando uma grande variedade de *softwares* de análise estatística, dentre os quais *Unscrambler*®, *Statistica*®, *Minitab*® e *Pirouette*®, bem como, pode-se escrever rotinas PCA empregando *Matlab*®. Dentre os *softwares* de acesso livre, destacam-se o *GNU Octave*® e o *PAST*® (LYRA *et al.*, 2010). Neste contexto, a geração das PCs pode ser efetuada por meio de matriz de covariância ou matriz de correlação. A extração por matriz de covariância é indicada quando os dados de entrada são autoescalados, processo que reduz as discrepâncias nos dados, uma vez que os mesmos podem apresentar significados físicos, magnitudes e unidades distintas, evitando com que as variáveis de maior peso influenciem as PCs, caso contrário, para dados que possuem mesmas unidades, utiliza-se a matriz de correlação (JOLLIFFE e CADIMA, 2016; LYRA *et al.*, 2010).

O reconhecimento dos padrões de similaridade ou diferenças nos gráficos 2D ou 3D obtidos podem ser visualizados de diferentes formas, contudo, os métodos mais usuais envolvem a análise de gráficos de *scores* por meio da dispersão de pontos, em que a interpretação é realizada pela observação da formação ou não de agrupamento de dados e, sua proximidade e distanciamento que indicam relações de semelhanças e diferenças, respectivamente. O gráfico de *loadings* é caracterizado pela presença de vetores de carregamento - vetores unitários com origem no centro dos eixos principais – que representam as variáveis de entrada dos dados originais. Outra forma de interpretação dos resultados pode ser efetuada por meio da análise conjunta de informações de *scores* e *loadings* em um gráfico resultante *Bi-plot* permitindo avaliar a correlação dos dados e variáveis e suas influências em cada PC (BRO e SMILDE, 2014).

Gutiérrez-Capitán *et al.* (2014) desenvolveram uma LE híbrida baseada em um conjunto de microssores eletroquímicos (ISFET com superfície modificada por membranas poliméricas, 4-eletrodos de Pt, microeletrodo amperométrico de Au e sensor óptico baseado em polímero polidimetilsiloxano (PDMS)) fabricados com tecnologia microeletrônica e técnicas de litografia suave para classificação de vinhos brancos (18 amostras monovarietais – 100% de uma casta: (5) *Macabaeu*, (5) *Parellada*, (4) *Chardonnay* e (4) *Xarel-lo*) e vinhos tintos (12 amostras monovarietais: (4) *Merlot*, (3) *Carbenet Sauvignon*, (3) *Grenache* e (2) *Trepat*) de acordo com a origem varietal. Os resultados obtidos pela matriz de sensores foram interpolados por PCA utilizando como variáveis de entrada dados de pH, intensidades dos picos de voltametria cíclica e espectro de absorbância derivados dos diferentes materiais de detecção da LE híbrida, onde estes dados amostrais são situados em um espaço 2D que coincide com as direções de máxima variância entre eles. A Figura 21 mostra os gráficos de *scores* 2D obtidos após processamento por PCA mostrando as duas PCs (PC1 e PC2) para vinhos brancos (Figura 21(a)) explicando 52% da variância dos dados e vinhos tintos (Figura 21(b)) explicando 65%, demonstrando que o sistema consegue diferenciar diferentes variedades de uvas com boa capacidade de separação (agrupamentos de dados).

Figura 21 – Gráfico de PCA *scores* para conjunto de amostras de vinho em (a) branco e (b) tinto.



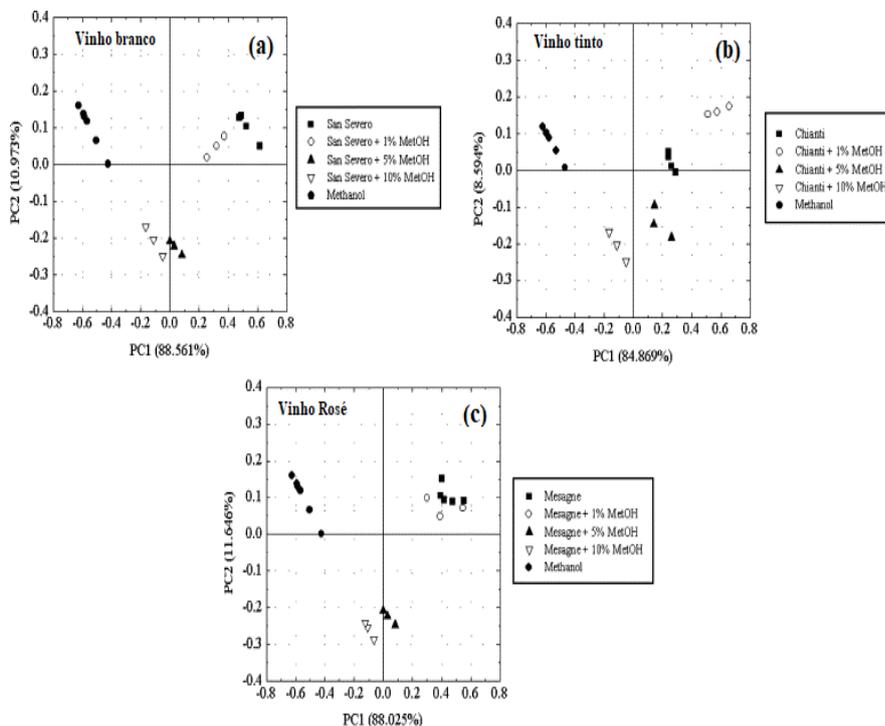
Fonte: GUTIÉRREZ-CAPITÁN *et al.* (2014).

Para vinhos brancos *Macabaeu*, o sistema proposto permite ainda a distinção quanto à origem de diferentes regiões da Catalunha (Penedès e Garraf) onde seus *scores* formam *clusters* de amostras (aglomerados) em grupos distintos. No caso dos vinhos tintos, possibilita uma diferenciação de amostras de *Merlot* quanto ao ano de safra (2007 e 2008), demonstrando

a capacidade da matriz de sensores da LE em discriminar vinhos quanto à origem geográfica e ano de safra.

Penza e Cassano (2004) reportaram uma das primeiras aplicações de uma matriz multissensor quimiorresistiva à detecção de fraudes em vinhos italianos, a qual era constituída por um arranjo de quatro sensores de WO<sub>3</sub> recobertos por uma película fina ativada de Pt, Au, Pd e Bi (elemento de detecção). O dispositivo foi empregado no reconhecimento do *headspace* de amostras de vinhos italianos brancos (*San Severo* e *Canterino*), tintos (*Soletto*, *Chianti*, *Matino*, *Poseydon*) e rosés (*Mesagne* e *Salento-Mottura*) adulterados intencionalmente pela adição de agentes adulterantes com metanol e etanol em concentrações de 1, 5 e 10% em volume. Em relação à adulteração com metanol, os dados de resistência elétrica normalizada dos quatro sensores que compõem o arranjo do dispositivo na presença de vinho não adulterado, adulterado e metanol individual foram processados por PCA (utilizados como dados de entrada). O resultado para amostras de vinho branco *San Severo*, vinho tinto *Chianti* e vinho rosé *Mesagne* não adulterado e adulterados intencionalmente com 1, 5 e 10 % em volume de metanol em comparação com metanol individual é mostrado nos gráficos 2D de PCA *scores* da Figura 22.

Figura 22 – Gráficos de PCA *scores* para amostras de vinho adulteradas intencionalmente com 1, 5 e 10% vol. de metanol em comparação com vinho não adulterado e metanol individual em (a) vinho branco – *San Severo*, (b) vinho tinto – *Chianti* e (c) vinho rosé – *Mesagne*.



Fonte: Adaptado de PENZA e CASSANO (2004).

Os resultados relatados mostraram que as amostras de vinho branco – *San Severo* (Figura 22(a)), vinho tinto – *Chianti* (Figura 22(b)) e vinho rosé – *Mesagne* (Figura 22(c)), apresentam boa separação dos *scores* no quadrante superior direito para os vinhos não adulterados e adulterados com 1% vol. em comparação ao metanol individual situado no lado oposto, bem como as adulterações com 5 e 10% vol. localizadas no quadrante inferior direito, mostrando a capacidade de discriminação do dispositivo ao vinho não adulterado em comparação com maiores percentuais de adulteração (5 e 10% vol.) e também, ao metanol individual.

Desta forma, em virtude do exposto acerca do advento das nanoestruturas baseadas em carbono, evidencia-se o crescimento vertiginoso de projetos e pesquisas destinados ao desenvolvimento de dispositivos multifuncionais portáteis, com custo acessível e que operem com baixo consumo de energia. Quanto à aplicabilidade, a literatura apresenta resultados promissores, bem como, potencialidades em diversas áreas, principalmente às relacionadas à saúde e bem-estar. No campo de controle de qualidade e segurança alimentar, por exemplo, a compreensão das propriedades de materiais como os NTCs, bem como, das rotas de síntese, processos de funcionalização e estratégias de manipulação macroscópica desse nanomaterial por meio da formação de BPs, demonstram seu potencial de aplicação em sensores quimiorresistivos altamente sensíveis para o reconhecimento e detecção seletiva de substâncias exógenas adicionadas ilegalmente em bebidas.

## CAPÍTULO 3

### MATERIAIS E MÉTODOS

Este capítulo aborda os procedimentos experimentais empregados nas etapas de preparação dos *buckypapers* utilizando nanotubos de carbono puros e funcionalizados com COOH, confecção das amostras de elemento sensor, medidas de pH dos analitos, caracterização elétrica do elemento sensor na presença dos mesmos, bem como as técnicas aplicadas nas caracterizações morfológica e vibracional dos nanotubos de carbono e *buckypapers* produzidos (com e sem a presença de analitos) e o processamento de dados por PCA.

#### 3.1. Produção dos *Buckypapers* e confecção do elemento sensor

Para a preparação dos BPs foram utilizados NTCPMs-COOH (99,80% de pureza - sintetizados pelo método de CVD a 750 °C e, posteriormente, tratados em refluxo de HNO<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> na proporção em volume 3:1) e NTCPMs-puros (pureza ≥ 99,80% - sintetizados por CVD e, posteriormente, submetidos à purificação por oxidação térmica a 550 °C) obtidos em parceria com o Prof. Dr. José Carlos da Silva Oliveira do Centro de Ciências Biológicas e da Natureza (CCBN) da Universidade Federal do Acre (UFAC). A produção dos BPs foi realizada no Laboratório de Modelagem, Simulação e Controle (LAMOSIC) na Universidade Federal do Pará (UFPA) - Campus Abaetetuba, por meio do método de filtração a vácuo utilizando os aparatos e equipamentos mostrados esquematicamente na Figura 23.

Figura 23 – Representação esquemática das etapas e aparatos utilizados na preparação dos BPs.



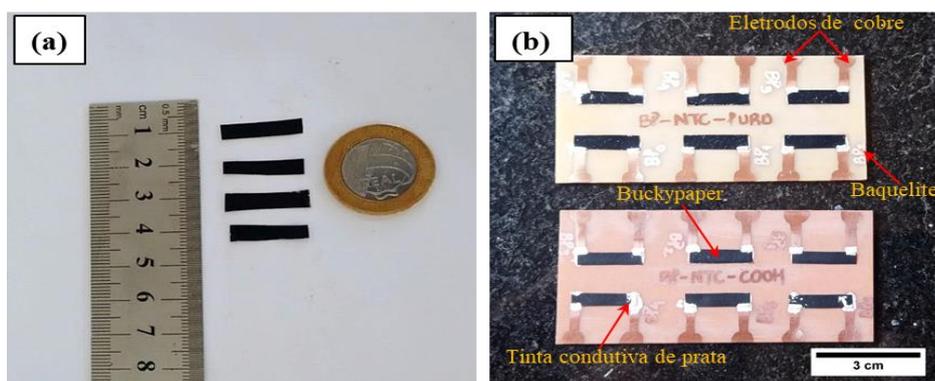
Fonte: Autoria própria.

Inicialmente, (1) NTCPMs-COOH e NTCPMs-puros foram dispersos individualmente (na forma como foram recebidos da UFAC, sem utilização de nenhum tratamento adicional) em álcool isopropílico (60,1 g/mol e 99,50% de pureza) utilizando uma lavadora ultrassônica SCHUSTER modelo L100 a 40 kHz por 60 min em Condições Normais de Temperatura e Pressão (CNTP), formando soluções de concentração 1:1 (gramas/litros) que foram (2) depositadas em papel filtro qualitativo (marca QUALY - peso: 80 g/m<sup>2</sup>, espessura nominal: 205 µm, tamanho do poro: 14 µm e diâmetro: 11 cm) por meio de filtração em um funil de Buchner (diâmetro: 12 cm) fixado em um Kitasato de 500 mL sob vácuo nominal de 2,0 x 10<sup>-2</sup> mmHg. Ao final do processo, os dois filmes formados foram (3) colocados em uma estufa a 100 °C por 1 h para completa secagem do solvente e remoção de umidade.

O papel filtro foi aplicado como membrana de filtração neste trabalho, devido sua biodegradabilidade, baixo custo, flexibilidade, ação capilar e qualificação como tecnologia verde, características que o classificam como uma escolha valiosa para aplicações eletrônicas, sensores e plataformas microfluídicas (MEYYAPPAN, 2016; NERY e KUBOTA, 2016).

Para a fabricação de amostras de elemento sensor foram confeccionadas 48 amostras (24 amostras de cada BP produzido) com dimensões de 2,0 cm de comprimento × 0,5 cm de largura (área ativa: 1,0 cm<sup>2</sup>) retiradas de regiões entre o centro e a borda dos filmes. Em seguida, as mesmas foram fixadas em substratos de baquelite de 10 cm de comprimento × 5,0 cm de largura (6 amostras por substrato, totalizando 8 substratos utilizados) e conectadas a eletrodos de cobre (distância de 1,5 cm - criados no substrato após ataque químico corrosivo com Percloroeto de Ferro) com o auxílio de tinta condutiva de prata pura, conforme mostrado na Figura 24.

Figura 24 – (a) Amostras de BPs confeccionadas com 1,0 cm<sup>2</sup> de área ativa e (b) amostras de elemento sensor preparadas em duas placas de baquelite contendo 6 amostras de BP-NTCPMs-puros (superior) e 6 amostras de BP-NTCPMs-COOH (inferior) que foram fixadas com auxílio de tinta condutiva de prata.



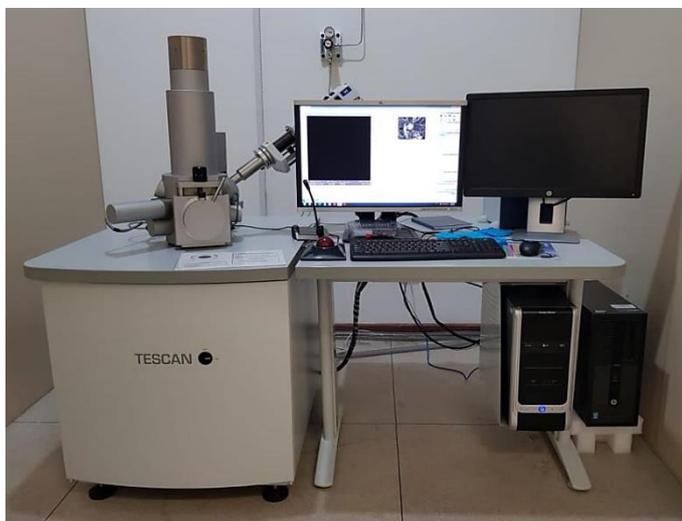
Fonte: Autoria própria.

Para avaliação da geometria utilizada nas amostras de elemento sensor neste trabalho, foi medida a resistência elétrica de amostras dos BPs de NTCPMs-COOH e NTCPMs-puros com geometrias de  $0,5 \times 0,5$  cm (área ativa:  $0,25$  cm<sup>2</sup>),  $1,0 \times 0,5$  cm (área ativa:  $0,5$  cm<sup>2</sup>),  $3,0 \times 0,5$  cm (área ativa:  $1,5$  cm<sup>2</sup>) e  $2,0 \times 1,0$  cm (área ativa:  $2,0$  cm<sup>2</sup>), para investigação do impacto que alterações na área ativa das amostras podem ocasionar na resistência elétrica das mesmas.

### 3.2. Caracterização morfológica

A caracterização morfológica dos NTCPMs-COOH (como recebidos, sob a forma de “flocos” semelhante a placas que são resultantes do processo de funcionalização covalente ao qual o nanomaterial foi submetido, conforme descrito por OLIVEIRA *et al.* (2016) -, e do filme BP-NTCPMs-COOH (como produzido) foi realizada no Laboratório de Nanociência e Nanotecnologia da Amazônia (LABNANO-AMAZON) do Programa de Pós-Graduação em Física (PPGF) da UFPA – Campus Guamá, por meio de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) utilizando o Microscópio Tescan® modelo VEGA3 mostrado na Figura 25.

Figura 25 – Microscópio eletrônico Tescan® VEGA3 do LABNANO-AMAZON utilizado na caracterização morfológica dos NTCPMs-COOH e do BP-NTCPMs-COOH.



Fonte: Autoria própria.

A caracterização foi efetuada com o MEV operando no modo de detecção de elétrons secundários (SE – do inglês, *Secondary Electrons*) utilizando voltagem de aceleração de 20 kV, onde as micrografias dos NTCPMs-COOH foram obtidas com distâncias de trabalho de 5,0 mm e as micrografias da região superior do BP-NTCPMs-COOH com 14,92 mm, 15,02 mm e 15,03 mm.

A caracterização por MEV dos NTCPMs-puros (como recebidos, na forma de “pó”) e do BP-NTCPMs-puros (como produzido) foi realizada no Laboratório de Caracterização de Materiais Metálicos (LCAM) da Faculdade de Engenharia Mecânica da UFPA – Campus Guamá utilizando um Microscópio Tescan® modelo VEGA3, semelhante ao apresentado na Figura 25. As micrografias foram obtidas com o MEV operando no modo de detecção de SE, empregando voltagem de aceleração de 20 kV e distâncias de trabalho de 5,13 mm para os NTCPMs-puros, 4,92 mm e 4,98 mm para a região superior do BP-NTCPMs-puros.

Para análise da região de interface entre os NTCs e as fibras de celulose que compõem o papel filtro, foi realizada a investigação da seção transversal dos BPs utilizando um processo de “fratura criogênica” onde as amostras dos mesmos foram imersas em Nitrogênio líquido por 10 s e, posteriormente, seccionadas ao meio manualmente com o auxílio de pinças. As micrografias da seção transversal foram geradas com distâncias de trabalho de 14,25 mm e 18,18 mm para o BP-NTCPMs-COOH e de 4,21 mm para o BP-NTCPMs-puros.

### 3.3. Caracterização vibracional

A caracterização vibracional dos NTCPMs-COOH e NTCPMs-puros (como recebidos) e dos BP-NTCPMs-COOH e BP-NTCPMs-puros (como produzidos) foi realizada no Laboratório de Espectroscopia Vibracional e Altas Pressões (LEVAP) do PPGF da UFPA – Campus Guamá, por meio de Espectroscopia Raman, utilizando o espectrômetro HORIBA modelo LabRAM HR EVOLUTION mostrado na Figura 26.

Figura 26 – Espectrômetro HORIBA modelo LabRAM HR EVOLUTION do LEVAP – PPGF/UFPA utilizado na caracterização por Espectroscopia Raman.



Fonte: Autoria própria.

Neste trabalho, a caracterização por Espectroscopia Raman foi realizada em temperatura ambiente empregando linha de laser de comprimento de onda de 633 nm, lente objetiva de  $\times 100$ , tempo de aquisição de 200s em 2 acumulações, filtro de potência calibrado em 5%, potência do laser de 0,39 mW e *range* de  $900 - 1800 \text{ cm}^{-1}$ .

### 3.4. Medidas de pH

O pH dos analitos utilizados neste trabalho foi medido no Laboratório de Química da UFPA – Campus Abaetetuba, usando o medidor de pH digital de bancada modelo PHS-3E-BI com calibração automática mostrado na Figura 27.

Figura 27 – Medidor de pH digital de bancada empregado nas medidas de pH dos analitos e destacados em vermelho na lateral direita, o vinho do Porto (superior) e bebida etílica “Açaíno” (inferior) utilizados neste trabalho.



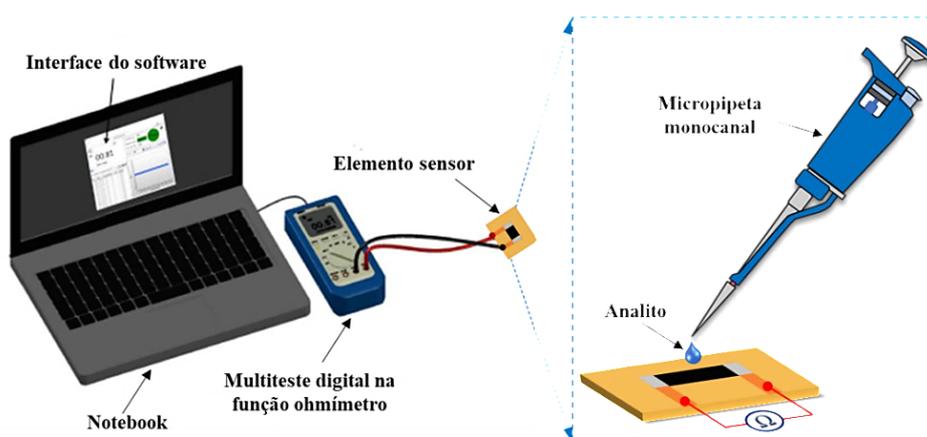
Fonte: A autoria própria.

Amostras de 10 mL de água destilada, álcool etílico (Absoluto 99,8% PA, Êxodo Científica, São Paulo, Brasil), mistura água destilada/álcool etílico a 19% vol. e 12% vol., vinho do Porto tinto tipo Tawny com 19% de teor alcoólico (como adquirido, produzido por Gran Porto Cruz, Vila Nova de Gaia, Portugal), bebida etílica de açaí “Açaíno” com 12% de teor alcoólico (como adquirida, produzida por Açaí da BR Comércio e Ind. de Alimentos Eirelli, Ananindeua, Brasil) e vinho do Porto e bebida etílica de açaí adulterados com 1,0, 2,5, 5,0, 7,5 e 10% vol. de água destilada e álcool etílico foram testados. Ao término de cada medida, a sonda do equipamento foi lavada com água destilada para completa remoção de resíduos dos analitos.

### 3.5. Caracterização elétrica do elemento sensor

A caracterização elétrica do elemento sensor foi realizada por meio de medidas de Resistência elétrica em função do tempo ( $R \times t$ ) pelo método de duas pontas<sup>6</sup> no LAMOSIC (UFPA – Campus Abaetetuba). A coleta de dados foi executada por um *notebook* por meio do *software* de um multímetro digital Minipa modelo ET-2232 utilizado na função ohmímetro, conforme mostrado no arranjo ilustrativo da Figura 28.

Figura 28 – Representação ilustrativa do arranjo utilizado na medidas de  $R \times t$ , onde os analitos foram adicionados sobre a superfície do elemento sensor com o auxílio de uma micropipeta monocal (quadro de ampliação).



Fonte: Autoria própria.

Durante as medidas, efetuadas em CNTP, os analitos individuais (água destilada, álcool etílico, misturas água/álcool a 19% e 12% vol., vinho do Porto como adquirido e bebida etílica de açaí como adquirida) e vinho do Porto e bebida etílica de açaí adulterados (1,0, 2,5, 5,0, 7,5 e 10% vol. de água destilada e álcool etílico) foram adicionados na superfície do elemento sensor via gotejamento com o auxílio de uma micropipeta monocal modelo Labmate (volume variável: 0,1 - 10  $\mu\text{L}$ ) em um procedimento similar ao descrito por Yakhno *et al.* (2020), que permite adição de pequenos volumes dos analitos avaliados, como mostra a ilustração do quadro de ampliação da Figura 28.

Os analitos foram adicionados utilizando intervalos entre 12 – 24 h a cada nova medida, tempo necessário para a evaporação natural dos analitos e secagem do elemento sensor sem a utilização de estufa. A caracterização elétrica foi realizada em duas etapas: (a) Na etapa I foi realizada uma única medida em amostras de elemento sensor produzidas com

<sup>6</sup> A resistência elétrica de contato dos eletrodos com o BP é inferior à resistência elétrica do *bulk*, bem como análise comparativa com o método de quatro pontas mostraram valores de resistência elétricas semelhantes aos obtidos com duas pontas. Logo, esses fatores viabilizaram a aplicação do método de duas pontas neste trabalho.

BP-NTCPMs-COOH na presença de água destilada, álcool etílico, mistura água/álcool a 19%, vinho do Porto não adulterado e adulterado (5,0 e 10% vol. de água destilada e álcool etílico), (b) Na etapa II, foram realizadas 3 medidas em amostras de elemento sensor produzidas com BP-NTCPMs-COOH e BP-NTCPMs-puros na presença de água destilada, álcool etílico, misturas água/álcool a 19% e 12% vol., vinho do Porto e bebida etílica de açaí não adulterados e adulterados (1,0, 2,5, 5,0, 7,5 e 10% vol. de água destilada e álcool etílico).

Para avaliação da resposta do elemento sensor às bebidas adulteradas, as análises com vinho do Porto e bebida etílica de açaí foram realizadas em um conjunto de amostras distintas. Logo, 24 amostras de BP-NTCPMs-COOH (12 amostras para água destilada, álcool etílico, mistura água/álcool a 19%, vinho do Porto não adulterado e adulterado e, 12 amostras para mistura água/álcool a 12% e bebida etílica de açaí não adulterada e adulterada) e 24 amostras de BP-NTCPMs-puros (12 amostras para água destilada, álcool etílico, mistura água/álcool a 19%, vinho do Porto não adulterado e adulterado e, 12 amostras para mistura água/álcool a 12% e bebida etílica de açaí não adulterada e adulterada). Contudo, dentre as 12 amostras de cada grupo, foram efetivamente utilizadas nas medidas de  $R \times t$  de 6 – 8 amostras com resistência elétrica inicial ( $R_0$ ) semelhante: amostras de BP-NTCPMs-COOH com  $R_0$  entre 504,3 – 579,7  $\Omega$  e amostras de BP-NTCPMs-puros com  $R_0$  de 212,7 – 294,5  $\Omega$ .

As bebidas adulteradas medidas foram preparadas a partir da adulteração intencional de amostras de 10 mL de vinho do Porto e bebida etílica de açaí pela adição de 0,1 mL, 0,25 mL, 0,5 mL, 0,75 mL e 1,0 mL de agentes adulterantes como água destilada e álcool etílico, compondo misturas de 1,0% vol., 2,5% vol., 5,0% vol., 7,5% vol. e 10% vol., respectivamente. As misturas de água destilada/álcool etílico foram preparadas para obtenção de álcool etílico com mesmo teor alcoólico do vinho do Porto (19% vol.) e bebida etílica de açaí (12% vol.), no intuito de avaliar a influência do álcool etílico no sinal de resposta do elemento sensor, assim como realizado para o sensor desenvolvido por Sysoev *et al.* (2010).

A resposta (*response*) do elemento sensor aos analitos foi estimada a partir da mudança de resistência relativa normalizada de acordo com a relação especificada na equação 9 (D'AMICO e DI NATALE, 2001).

$$Resposta = \left( \frac{R_f - R_0}{R_0} \right) \quad (9)$$

Onde,  $R_f$  é a resistência elétrica final medida na presença dos analitos e  $R_0$  é a resistência elétrica inicial do elemento sensor, ambas medidas à temperatura ambiente.

Para análise do limite de detecção das amostras de elemento sensor, as respostas médias de amostras de BP-NTCPMs-COOH e BP-NTCPMs-puros expostas a volumes de 0,1 a 400 uL de vinho do Porto e bebida etílica de açaí foram avaliadas.

### 3.6. Análise Estatística Multivariada

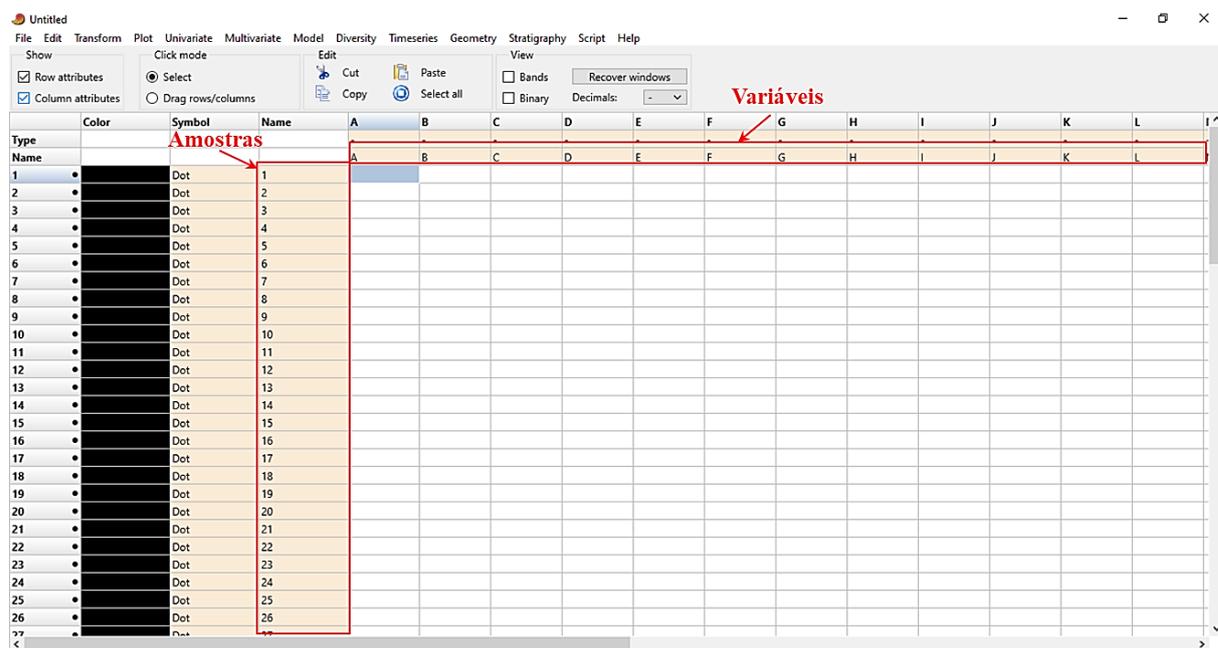
Neste trabalho, os resultados obtidos a partir da exposição das amostras de elemento sensor aos analitos foram processados por análise estatística multivariada utilizando o método de PCA, empregando para isso, o software estatístico de acesso livre PAST® v. 4.09 desenvolvido por Hammer *et al.* (2001). Dados médios de resposta, tempo de resposta e tempo de recuperação obtidos, a partir da média dos ciclos de cada medida na presença dos analitos investigados - que são classificados, segundo Arafat *et al.* (2012), como os principais parâmetros de desempenho de um sensor - foram utilizados como variáveis de entrada em conjunto com os dados amostrais obtidos para cada analito, compondo uma matriz de dados originais  $n \times p$ , onde  $n$  corresponde às amostras (linhas) e  $p$  às variáveis de entrada analisadas (colunas), assim como descrito por Kherif e Latypova (2020).

Inicialmente, devido os dados apresentarem significados físicos com unidades distintas, os mesmos foram submetidos a um pré-processamento para a redução da influência dos dados com maior peso, nas PCs geradas. Logo, o pré-processamento foi realizado usando a relação dada na equação 10 (ZILLI e HOCHHEIM, 2019).

$$z = \frac{X - X'}{s} \quad (10)$$

Onde  $z$  é o chamado *score-z* resultante da transformação linear,  $X$  é o *score-bruto* medido para cada amostra (dados obtidos),  $X'$  é a média aritmética dos *scores-brutos* e  $s$  é o desvio padrão da distribuição amostral. As PCs foram extraídas via matriz de covariância (a seleção do tipo de matriz de extração é realizada no *software* antes do processamento), uma vez que os dados foram pré-processados. A Figura 29 apresenta a interface gráfica do *software* PAST® e a disposição dos dados amostrais para composição da matriz de dados a serem processados.

Figura 29 – Interface gráfica do software de acesso livre PAST® v. 4.09 usado para análise estatística multivariada por PCA, cuja disposição dos dados (amostras e variáveis) para a composição da matriz de dados é apresentada por quadros em vermelho.



Fonte: Autoria própria.

## CAPÍTULO 4

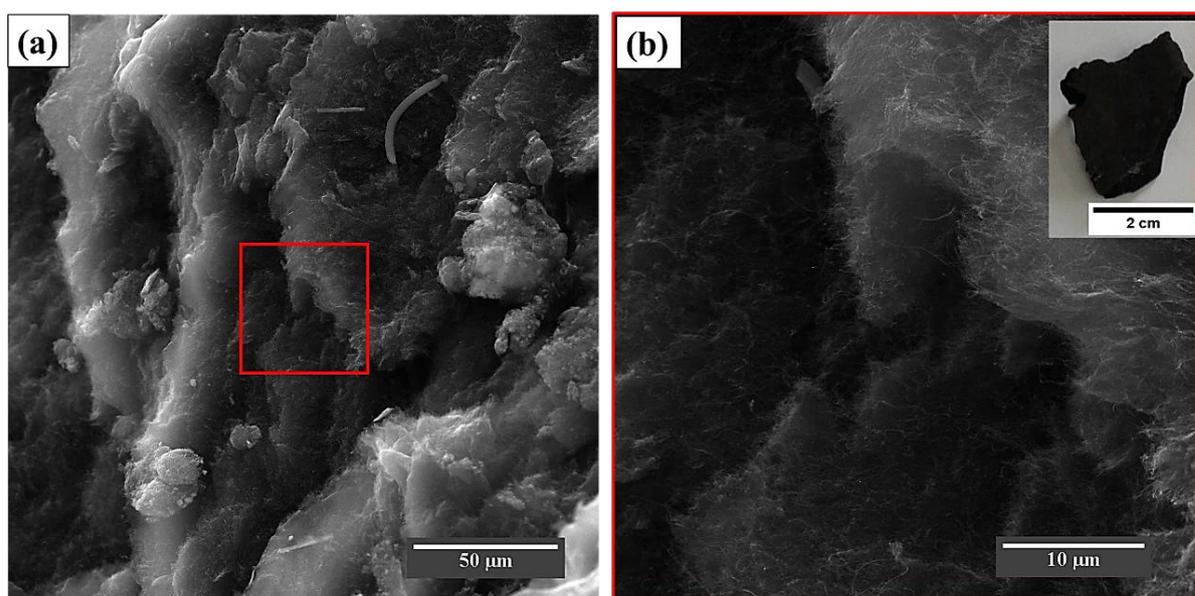
### RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo são apresentados os resultados obtidos do ponto de vista de caracterização morfológica e vibracional dos NTCPMs (COOH e puros) e *Buckypapers* produzidos, avaliação comparativa de resposta, tempos de resposta e recuperação e Análise de Componentes Principais do elemento sensor na presença dos analitos e de vinho do Porto e bebida etílica de açaí adulterados.

#### 4.1. Morfologia dos Nanotubos de Carbono e *Buckypapers*

A morfologia dos NTCPMs-COOH pode ser observada nas micrografias mostradas na Figura 30, evidenciando na Figura 30(a) aglomerados de NTCPMs-COOH ordenados aleatoriamente, assim como mostrado na Figura 30(b). A inserção da Figura 30(b) mostra o “floco” de NTCPMs-COOH que foi utilizado na caracterização por MEV, cujo aspecto macroscópico é resultante do processo de funcionalização dos NTCPMs em refluxo ácido para indexação dos grupos funcionais COOH.

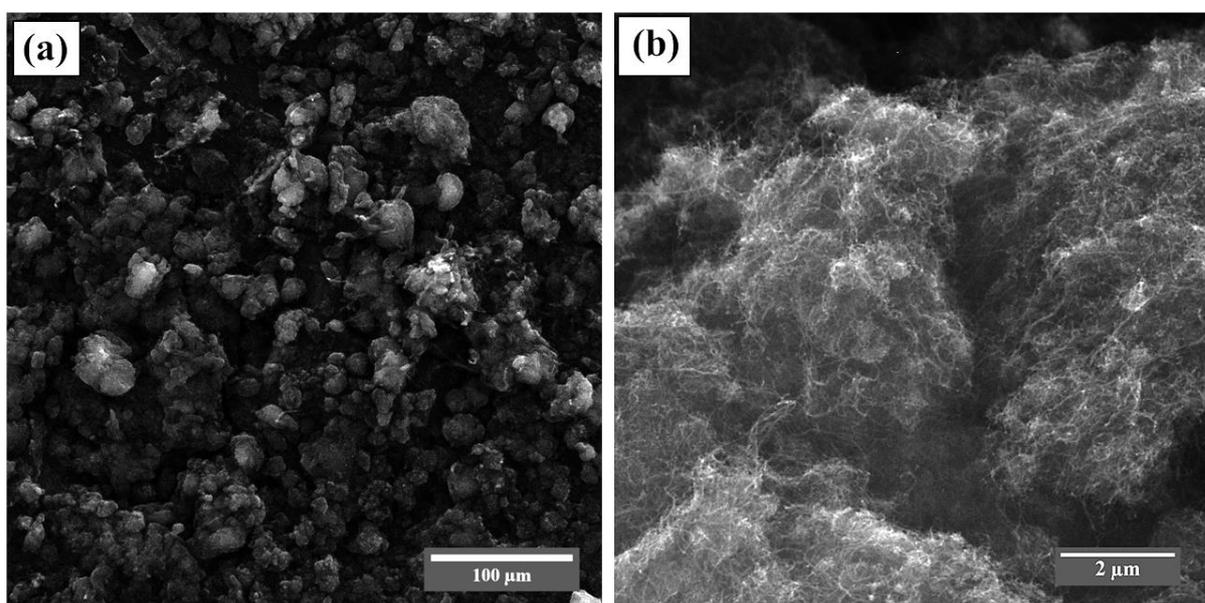
Figura 30 – Micrografia de MEV do “floco” de NTCPMs-COOH (inserção à direita) mostrando em (a) a morfologia aglomerada dos NTCPMs ordenados aleatoriamente (ampliação 1.300×) que pode ser visualizada em (b) na zona destacada em vermelho de (a) (ampliação 6.600×).



Fonte: Autoria própria.

Morfologia semelhante é mostrada na Figura 31, nas micrografias dos NTCPMs-puros, onde observa-se NTCPMs de distribuição aleatória altamente aglomerados (Figura 30(b)) que é característico dos NTCs (quando estes não são sintetizados de forma alinhada), em função da sua tendência de formação de *bundles* (feixes) devido às forças de atração intermoleculares (van der Waals), que os condicionam a formar agregações para minimização de sua energia livre superficial (Figura 30(a)), sob influência também do tratamento térmico oxidativo que promove o aumento da fase cristalina do nanomaterial (JOGI *et al.*, 2012).

Figura 31 – Micrografias de MEV dos NTCPMs-puros mostrando em (a) a morfologia granular resultante dos NTCPMs aglomerados (ampliação 833×) e em (b) a disposição aleatória dos NTCPMs altamente emaranhados que é característico de NTCs (ampliação 33.300×).



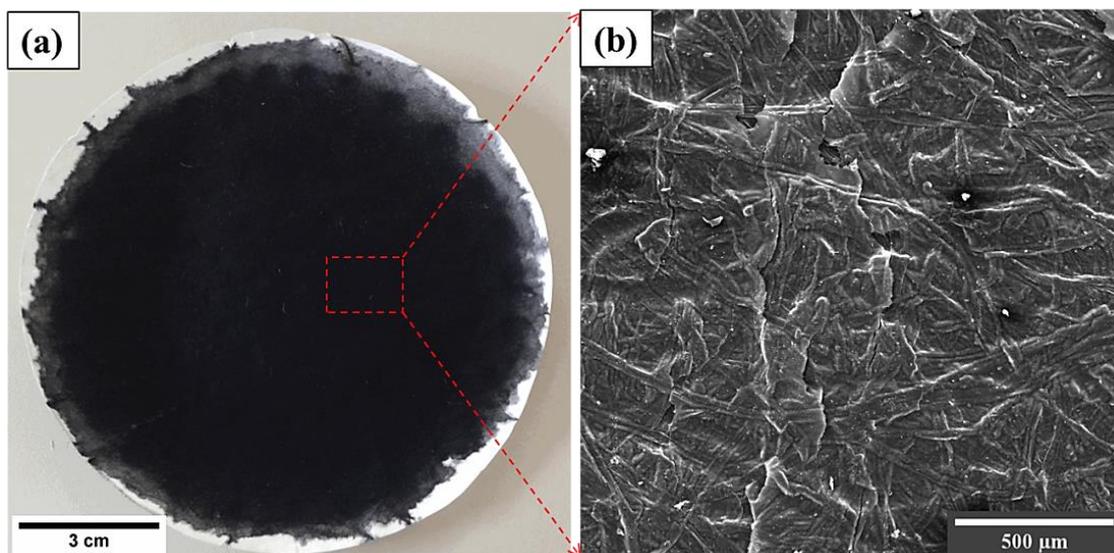
Fonte: Autoria própria.

Contudo, como reportado anteriormente, o processo de formação de feixes, resulta em alta hidrofobicidade, inviabilizando a solubilidade eficiente dos NTCs em suspensões aquosas e na maioria dos solventes comuns. Assim, a ligação covalente de grupos funcionais como o COOH ao longo das paredes laterais/extremidades e em defeitos estruturais nos NTCs, conforme relatado por Clark e Krishnamoorti (2009) e Ma *et al.* (2011) permitem melhorar sua solubilidade/dispersão, proporcionando inibição estérica contínua, evitando a reformulação dos agregados, devido à formação de um sistema coloidal estabilizado decorrente da repulsão eletrostática gerada entre os grupos funcionais presentes na estrutura dos nanotubos e o meio dispersante. Essa repulsão é causada pela adição de carga superficial nos NTCs devido à ionização do grupo funcional ao interagir com solventes (derivada da eletronegatividade gerada pelo O).

Desta forma, tal processo de estabilização possibilita a preparação de filmes BPs com deposição dos NTCs unificada e aderente à membrana de filtração, corroborada ainda, pelo meio dispersante empregado. Neste aspecto, o álcool isopropílico utilizado neste trabalho, é um solvente polar facilmente absorvido pelo papel filtro (hidrofilico) e, posteriormente, evaporado durante o processo de filtração a vácuo, viabilizando uma ligação efetiva entre os nanotubos e as fibras celulósicas do papel, principalmente devido a presença de grupos –OH (hidroxilas) nas cadeias de celulose, os quais podem interagir fortemente por meio de ligações de Hidrogênio com o grupo carboxílico dos NTCs funcionalizados (MARIA, 2005; NAIR *et al.*, 2012). Outro ponto, associa-se as forças capilares experimentadas pelos NTCs através dos poros durante a filtragem - devido a pressão negativa exercida pela bomba de vácuo – e da forte tendência de adsorção dos nanotubos pelas fibras porosas do papel (REIS *et al.*, 2012b; SHOBIN e MANIVANNAN, 2015).

A Figura 32(a) mostra o BP produzido com NTCPMs-COOH (diâmetro de 11 cm). A micrografia da região superior do filme mostrada na Figura 32(b) exibe uma camada de NTCPMs-COOH dispersa sobre as fibras celulósicas que compõem o papel.

Figura 32 – (a) BP produzido com NTCPMs-COOH apresentando 11 cm de diâmetro e (b) micrografia de MEV da região superior do filme mostrando camada de NTCPMs-COOH sobre as fibras celulósicas que compõem o papel (ampliação 121×).

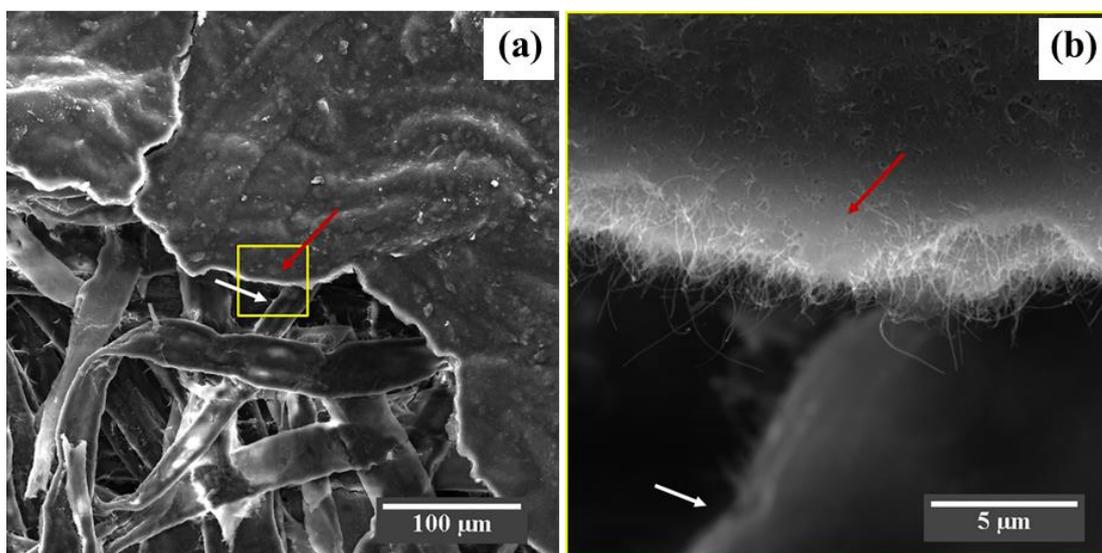


Fonte: Autoria própria.

As micrografia da Figura 33, obtidas da vista superior da região de “fratura criogênica” do BP-NTCPMs-COOH demonstram na Figura 33(a) que essa camada de NTCPMs-COOH (seta vermelha) distribui-se não somente sobre a superfície, mas também entre as fibras de celulose do papel (seta branca), assim como indicado na micrografia de alta

ampliação da Figura 33(b) (efetuada na região delimitada em amarelo na Figura 33(a)) evidenciando que o filme corresponde a uma folha nanoestruturada, similar ao resultado reportado por Pinheiro *et al.* (2019) - empregando os mesmos parâmetros e materiais adotados neste trabalho -, com uma camada de NTCPMs-COOH dispersa sobre as fibras celulósicas e entre as mesmas, permeando cerca de 40% do papel filtro.

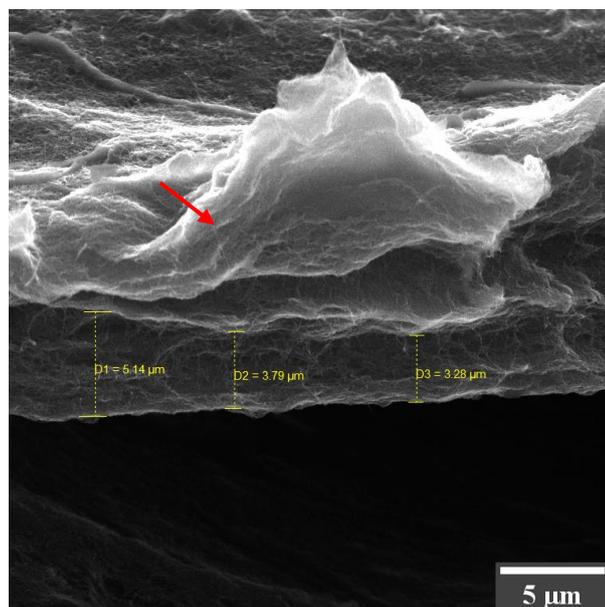
Figura 33 – Micrografias de MEV da região superior do BP-NTCPMs-COOH mostrando em (a) estrutura do filme como uma folha nanoestruturada composta por uma camada de NTCPMs-COOH dispersa sobre a superfície e entre as fibras celulósicas micrométricas (ampliação 518×), assim como evidenciado em (b) obtida da zona delimitada pelo quadro amarelo na micrografia (a) (ampliação de 11.000×).



Fonte: Autoria própria.

A morfologia da seção transversal do BP-NTCPMs-COOH apresentada na micrografia da Figura 34 demonstra a camada de NTCPMs-COOH possui uma espessura base de  $4,07 \pm 0,96 \mu\text{m}$ , relativamente menor que a relatada por Pinheiro *et al.* (2019), que pode ser decorrente da maior adsorção dos NTCs às fibras celulósicas na região analisada. Logo, os resultados indicam que o filme BP desenvolvido com NTCPMs-COOH difere-se do reportado por Shobin e Manivannan (2015), em que as fibras de celulose do papel atuaram apenas como substrato para a deposição de NTCPs. No BP produzido neste trabalho, as mesmas atuam como um suporte estrutural para a camada de NTCPMs-COOH que aderem à sua superfície e impregnam seus poros, modificando as características morfológicas do papel e alterando sua natureza como isolante elétrico.

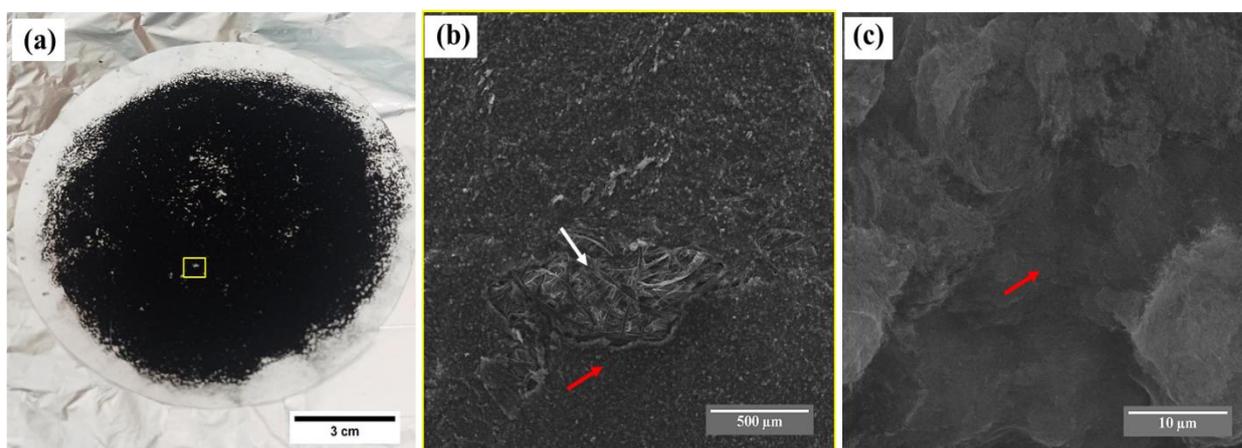
Figura 34 – Micrografia de MEV da seção transversal do BP-NTCPMs-COOH mostrando que a região de interface apresenta uma camada de NTCPMs-COOH (seta em vermelho) com espessura base de  $4,07 \pm 0,96 \mu\text{m}$  (ampliação 7.000 $\times$ ).



Fonte: Autoria própria.

O filme BP-NTCPMs-puros (diâmetro: 11cm) é mostrado na Figura 35(a), onde observa-se uma camada de NTCPMs-puros (seta em vermelho) com dispersão não uniforme e baixa aderência com as fibras celulósicas do papel (seta em branco), em diversos pontos do filme, assim como evidenciado na ampliação da Figura 35(b) mostrando região em que a camada de NTCPMs-puros não dispersaram sobre as fibras de celulose.

Figura 35 – (a) BP-NTCPMs-puros produzido apresentando 11 cm de diâmetro. Micrografias de MEV obtidas da região superior do filme mostrando em (b) região em que a camada de NTCPMs-puros (seta em vermelho) não dispersaram sobre as fibras celulósicas do papel (seta em branco) obtida da zona delimitada pelo quadro amarelo de (a) (ampliação 167 $\times$ ) e (c) deposição de NTCPMs-puros altamente aglomerados sobre o papel (ampliação 8.330 $\times$ ).

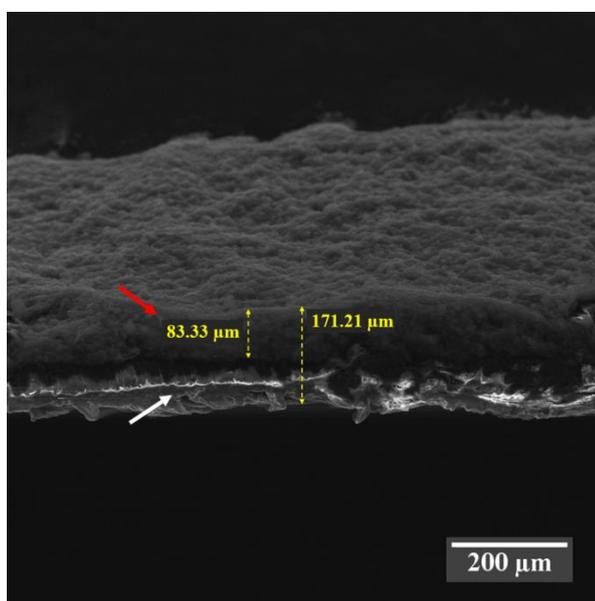


Fonte: Autoria própria.

Tais fatores são resultado das fortes interações de van der Waals que superam a força de adesão interfacial entre os NTCPMs e as fibras celulósicas (dificultando a impregnação dos NTCs nos poros e fibras vegetais), corroborada ainda pela baixa solubilidade do NTCPMs-puros altamente hidrofóbicos no meio dispersante, ocasionando a deposição de aglomerados de NTCPMs-puros sobre o papel, assim como demonstra a Figura 35(c) evidenciando a morfologia emaranhada altamente aglomerada dos NTCPMs-puros depositados sobre o papel filtro.

A morfologia da seção transversal do BP-NTCPMs-puros, mostrada na micrografia da Figura 36, apresenta a região interfacial formada pela camada de aglomerados de NTCPMs-puros (seta em vermelho) de espessura 83,33  $\mu\text{m}$  depositada sobre a superfície das fibras celulósicas do papel (seta em branco), compondo um filme de espessura total igual a 171,21  $\mu\text{m}$ . Todavia, a camada de NTCPMs-puros no filme é superior à obtida para o BP-NTCPMs-COOH (95,1%) que pode ser derivada da fraca adesão e dificuldade de impregnação dos NTCPMs-puros nas fibras porosas do papel.

Figura 36 – Micrografia de MEV obtida da seção transversal do BP-NTCPMs-puros mostrando que o filme apresenta espessura de 171,21  $\mu\text{m}$ , bem como a região de interface entre a camada de aglomerados de NTCPMs-puros (seta em vermelho) com espessura de 83,33  $\mu\text{m}$  e as fibras celulósicas da membrana do papel (seta em branco) (ampliação 333 $\times$ ).



Fonte: Autoria própria.

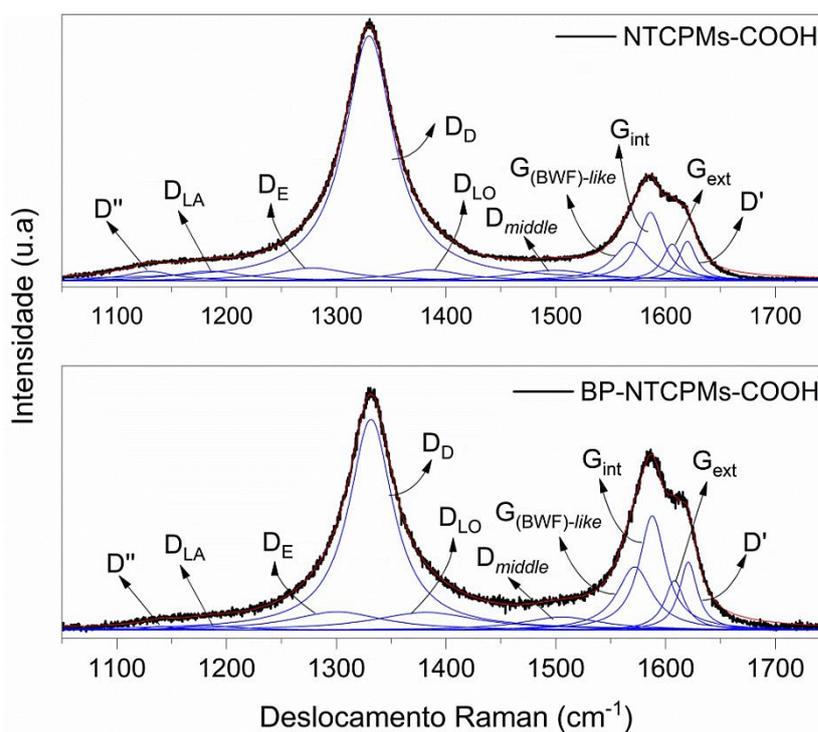
Patole *et al.* (2018) relataram a produção de um filme BP híbrido por filtração de uma solução de grafeno/NTCPMs puros por meio de um papel filtro, contudo, ao final do processo, a fraca interação entre os nanotubos puros e as cadeias poliméricas de celulose permitiu a remoção do papel, resultando em um filme autossustentado. Processo semelhante

de remoção de membrana de filtração resultando em BP autossustentado foi reportado por Giordano *et al.* (2019) (como relatado anteriormente). Neste aspecto, os trabalhos relatados reforçam que a adesão interfacial e dispersão em membranas de filtração para produção de BPs está associada à aplicação de rotas de funcionalização química nos NTCs.

## 4.2. Espectroscopia vibracional dos Nanotubos de Carbono e dos *Buckypapers*

Os espectros Raman obtidos para amostras de NTCPMs-COOH (sob a forma de “flocos”) e BP-NTCPMs-COOH são mostrados na Figura 37, os quais foram ajustados utilizando deconvoluções lorentzianas, conforme relatado nos trabalhos de Rebelo *et al.* (2016) e Reis *et al.* (2018). Assim, os espectros obtidos apresentam picos característicos para estruturas gráficas, neste caso, para NTCPMs, designados por bandas D e G, situados nas regiões entre  $1100 - 1450 \text{ cm}^{-1}$  e  $1525 - 1700 \text{ cm}^{-1}$ , respectivamente.

Figura 37 – Espectros Raman para NTCPMs-COOH e BP-NTCPMs-COOH mostrando sub-bandas resultantes de deconvoluções lorentzianas das bandas D e G.



Fonte: Autoria própria.

A banda D, é decorrente de um espalhamento de segunda ordem, a qual é ativada na presença de defeitos, como por exemplo, desordem estrutural, vacâncias, esfoliações das paredes mais externas ou funcionalizações que ocasionam a perda de simetria da estrutura cristalina dos NTCs (DRESSELHAUS *et al.*, 2010; REIS *et al.*, 2018). No que tange às

deconvoluções lorentzianas, os espectros da Figura 37, apresentam em torno da banda D, as sub-bandas: D'' associada ao modo de respiração do anel aromático, D<sub>LA</sub> e D<sub>LO</sub> referentes às componentes de fônons acústicos e ópticos longitudinais, respectivamente, D<sub>E</sub> e D<sub>D</sub> que são sub-bandas situadas à esquerda e à direita, respectivamente, e D<sub>middle</sub> (*middle* – “meio”) localizada no centro entre as bandas D e G (em torno de 1450 - 1500 cm<sup>-1</sup>) correspondendo a assinatura vibracional do carbono amorfo no nanomaterial. A observação de tais sub-bandas, também chamadas de “bandas satélites” têm sido relacionadas a mudanças estruturais na superfície dos NTCPMs induzidas por processos de funcionalização química (BRITO *et al.*, 2021; REIS *et al.*, 2018).

A banda G é derivada do espalhamento Raman de primeira ordem, ocorrendo em função dos modos vibracionais ativos em todas as formas sp<sup>2</sup> – associadas às vibrações tangenciais dos átomos de C nas direções axial e circunferencial -, ou seja, caracteriza a assinatura vibracional da cristalinidade ou grafitação do material. Para os espectros obtidos, compondo a banda G, são apresentadas as sub-bandas: G<sub>(BWF)-like</sub> (BWF – do inglês, *Breit-Wigner-Fano*), G<sub>int</sub> e G<sub>ext</sub> que são relacionadas com a aglomeração, deformação radial e proximidade e distribuições de diâmetros para os nanotubos mais internos e mais externos, respectivamente. Deslocamentos nas sub-bandas G<sub>int</sub> e G<sub>ext</sub> permitem inferir sobre processos de deformação sofridos pelo material (compressões, estiramentos, deformações plásticas, etc.) – uma vez que a frequência de vibração de sua banda principal G é sensível às alterações nas distâncias interatômicas C-C -, bem como da ocorrência de transferência de carga (*doping*). Os espectros mostram ainda D', que é decorrente de um processo de dupla ressonância do espalhamento de segunda ordem, o qual é relacionado à desordem (REIS *et al.*, 2018; ARAÚJO *et al.*, 2017; BRITO *et al.*, 2021).

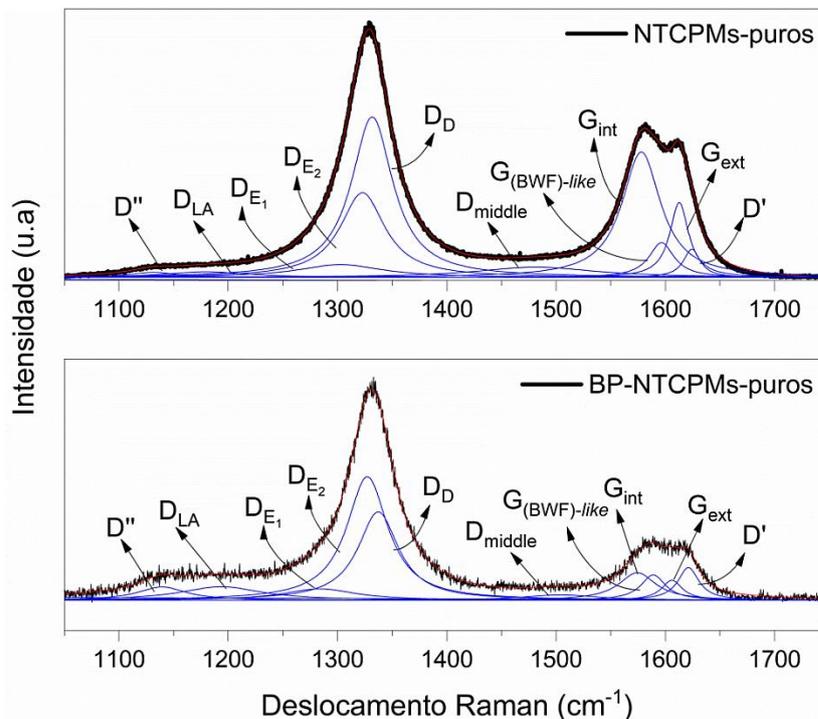
A posição, a intensidade, a largura à meia altura (FWHM – do inglês, *Full Width at Half Maximum*) e a área das deconvoluções lorentzianas para as amostras de NTCPMs-COOH e BP-NTCPMs-COOH são listadas detalhadamente na Tabela A.1 do APÊNDICE A. Neste sentido, os resultados demonstram deslocamentos para direita (denominado *blueshift*, devido ao deslocamento para a região do espectro de alta frequência – baixos comprimentos de onda) de aproximadamente 1 cm<sup>-1</sup> e 2 cm<sup>-1</sup> na posição das sub-bandas G<sub>int</sub> e G<sub>ext</sub>, respectivamente, para o BP-NTCPMs-COOH em comparação aos NTCPMs-COOH.

Desta forma, o *blueshift* observado pode ser atribuído à migração de elétrons para as camadas mais externas dos nanotubos, em função da atração de Coulomb gerada pela eletronegatividade do Oxigênio contido no grupo funcional carboxílico. Assim, os elétrons ao

serem deslocados deixam lacunas (promovendo *doping* do tipo-*p*) que, atraem eletrostaticamente os elétrons das camadas adjacentes mais internas, ocasionando uma contração local nas camadas dos NTCs. Tal contração promove a redução da distância interatômica C-C e aumento da força de ligação, processo que altera, conseqüentemente, a frequência dos modos vibracionais relativos à banda G, deslocando-os para regiões de maior frequência, assim como demonstrado nos trabalhos de Kim e colaboradores (2005) e Maria (2007). Os autores reportaram que a assinatura espectral Raman é sensível às modificações químicas nos NTCs, em função, principalmente, de processos de transferência de carga estabelecidos entre os NTCs e os grupos funcionais (por meio de doação ou aceitação de elétrons) que modificam as frequências dos modos vibracionais do Raman para valores superiores ou inferiores, dependendo do grau de funcionalização covalente do material.

A Figura 38 apresenta os espectros Raman obtidos para as amostras de NTCPMs-puros e BP-NTCPMs-puros, onde são apresentadas as bandas D e G e suas respectivas sub-bandas derivadas de deconvoluções lorentzianas: D'', D<sub>LA</sub>, D<sub>E1</sub>, D<sub>E2</sub>, D<sub>D</sub>, D<sub>middle</sub>, G<sub>(BWF)-like</sub>, G<sub>int</sub>, G<sub>ext</sub> e D'. Os dados detalhados de Posição, Intensidade, FWHM e Área desses picos lorentzianos para as amostras são mostrados na Tabela A.2 do APÊNDICE A.

Figura 38 – Espectros Raman para NTCPMs-puros e BP-NTCPMs-puros mostrando sub-bandas resultantes de deconvoluções lorentzianas das bandas D e G.



Fonte: Autoria própria.

Neste aspecto, os dados comparativos indicam a ocorrência de deslocamentos para direita (denominado *redshift*, devido ao deslocamento para a região do espectro de baixa frequência – altos comprimentos de onda) de aproximadamente  $4\text{ cm}^{-1}$  e  $7\text{ cm}^{-1}$  na posição das sub-bandas  $G_{\text{int}}$  e  $G_{\text{ext}}$ , respectivamente, para a amostra de BP-NTCPMs-puros em comparação aos NTCPMs-puros. Tal comportamento, distinto do observado para o BP-NTCPMs-COOH pode estar relacionado ao processo inicial de preparação dos BPs, por meio da solubilização dos NTCPMs-puros em banho ultrassônico que ocasionam a expansão das camadas dos nanotubos. Neste sentido, devido à ausência de grupos funcionais adsorvidos, não ocorre diferença de eletronegatividade no nanomaterial, bem como formação de zonas de deslocamento de elétrons. Logo, as camadas sofrem apenas influência da repulsão eletrostática gerada pelas eletrosferas dos átomos de Carbono que compõem as redes hexagonais, de forma que, após a filtração/deposição em papel filtro, as mesmas mantêm a expansão. Assim, essa expansão resulta em aumento no comprimento das ligações C-C, ocasionando a redução da força de ligação e, conseqüentemente, deslocamento nos modos vibracionais da banda G para menores valores de frequência, assim como indicado por Barros *et al.* (2005).

O resultado da análise comparativa da razão entre as intensidades dos picos das bandas D e G dos NTCPMs-COOH, BP-NTCPMs-COOH, NTCPMs-puros e BP-NTCPMs-puros, isto é,  $I_{D(D)}/I_{G(\text{int})}$ ,  $I_{D(D)}/I_{G(\text{ext})}$  e  $I_{D(D)}/I_D$  - que caracterizam indicadores da cristalinidade estrutural dos NTCs e da concentração de defeitos internos e externos - é mostrado na Tabela 1. Logo, em relação ao BP-NTCPMs-COOH os dados apresentam redução das razões entre essas intensidades, obtendo valores inferiores aos apresentados para os NTCPMs-COOH, evidenciando um aumento da cristalinidade dos NTCs que compõem o filme, que pode ser resultante da reibridização  $sp^2$  dos NTCPMs-COOH, durante a solubilização em banho ultrassônico (compondo um sistema coloidal estabilizado). A observação de redução na intensidade do pico  $D_{\text{middle}}$  para o BP-NTCPMs-COOH corrobora para a ratificação dessa afirmativa, uma vez que o mesmo está associado à assinatura espectral do carbono amorfo. Ambos os resultados relatados foram similares aos reportados para o BP de NTCPMs-COOH produzido por Pinheiro *et al.* (2022), indicando um alinhamento de características resultantes dos BPs em relação ao tipo de NTC, método e parâmetros de preparação adotados.

Tabela 1 – Razão entre as intensidades das bandas D e G relativas aos picos obtidos por deconvoluções de lorentzianas para as amostras de NTCPMs-COOH, BP-NTCPMs-COOH, NTCPMs-puros e BP-NTCPMs-puros.

Amostra	$I_{D(D)}/I_{G(int)}$	$I_{D(D)}/I_{G(ext)}$	$I_{D(D)}/I_{D'}$
NTCPMs-COOH	3,59	6,69	6,24
BP-NTCPMs-COOH	1,84	4,27	3,10
NTCPMs-puros	1,27	2,14	5,69
BP-NTCPMs-puros	3,22	4,44	2,71

Fonte: Autoria própria.

Quanto aos NTCPMs-puros e BP-NTCPMs-puros, os resultados indicam a obtenção de maiores razões dessas intensidades para o BP-NTCPMs-puros, que correspondem a um indicativo de perda de cristalinidade dos NTCPMs-puros ao serem depositados no papel filtro. Contudo, a observação de redução de 89,53% e 37,31% na intensidade e FWHM do pico  $D_{middle}$ , respectivamente, para o BP-NTCPMs-puros (Intensidade = 18 e FWHM = 84) em comparação aos NTCPMs-puros (Intensidade = 172 e FWHM = 134) sugerem a diminuição do carbono amorfo, devido à rehibridização  $sp^2$  dos NTCPMs-puros decorrente do processo de solubilização em ultrassom, semelhante ao ocorrido para o BP-NTCPMs-COOH, corroborado ainda pela diminuição da razão  $I_{D(D)}/I_{D'}$  que refere-se à contagem de ligações  $sp^3$  no material.

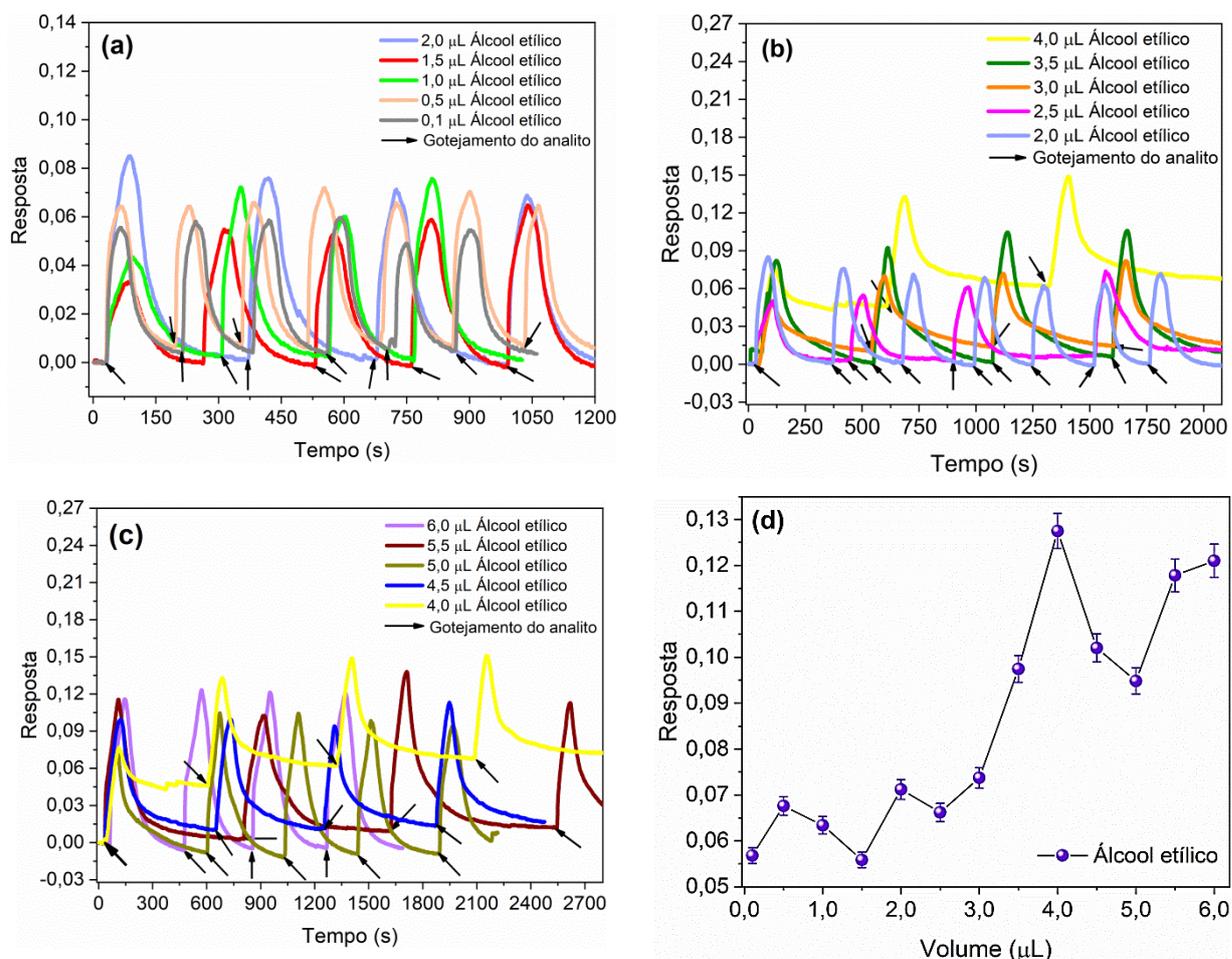
A análise da resposta vibracional dos BPs na presença de vinho do Porto e bebida etílica de açaí não adulterados e adulterados, bem como dos analitos individuais, não pôde ser realizada devido à detecção de fluorescência nos espectros Raman obtidos nas medidas iniciais para o vinho do Porto, bebida etílica de açaí e álcool etílico. Sobre tal problemática, Qian *et al.* (2013) realizaram medidas comparativas em amostras de vinho tinto utilizando espectrômetros Raman com linhas de laser de 785 nm e 1064 nm, contudo, somente obtiveram espectros claros e com supressão da incidência de fluorescência – gerada pelos pigmentos presentes nos vinhos tintos que inviabilizam a aquisição do espectro vibracional dos mesmos – para a linha de laser 1064 nm. Logo, necessita-se da utilização de um espectrômetro FT-Raman (FT - do inglês, *Fourier Transform*) com linha de laser de comprimento de onda 1064 nm. O LEVAP do PPGF/ UFPA – Campus Guamá possui um espectrômetro FT-Raman (1064 nm), porém, o mesmo não pôde ser utilizado (em tempo hábil), devido à falta de Nitrogênio Líquido para refrigeração do equipamento.

### 4.3. Respostas elétricas do elemento sensor

#### 4.3.1. Etapa I

Na primeira etapa de análises desenvolvidas neste trabalho, inicialmente amostras do elemento sensor de BP-NTCPMs-COOH foram expostas a volumes de 0,1 a 6,0  $\mu\text{L}$  de álcool etílico (pH 5,97). A Figura 39 apresenta as curvas de resposta dinâmica em função do tempo obtidas para o elemento sensor no estado ON (as setas em preto exemplificam alguns pontos de gotejamento do analito), evidenciando obtenção de maior resposta média igual a  $0,12 \pm 0,03$  para o volume de 4,0  $\mu\text{L}$  de álcool etílico, assim como mostrado na Figura 39(d). A resposta média para cada volume foi obtida, a partir dos dados de resposta retirados dos pontos máximos de cada ciclo completo.

Figura 39 – Resposta dinâmica de amostras de elemento sensor produzidas com BP-NTCPMs-COOH na presença de volumes de álcool etílico em (a) 0,1 a 2,0  $\mu\text{L}$ , (b) 2,0 a 4,0  $\mu\text{L}$  e (c) 4,0 a 6,0  $\mu\text{L}$ . Análise comparativa da resposta média obtida dos ciclos para os demais volumes adicionados em (d) mostrando obtenção de maior resposta igual a  $0,12 \pm 0,03$  para 4,0  $\mu\text{L}$  de álcool etílico.

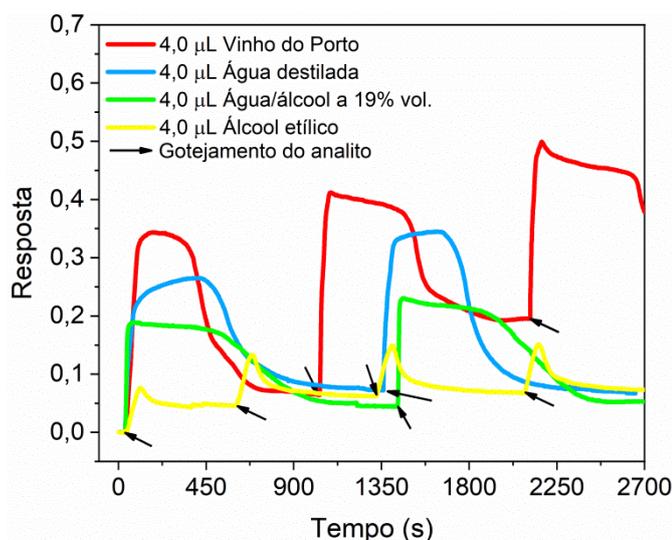


Fonte: Autoria própria.

Neste sentido, a Figura 39(d) apresenta uma tendência de crescimento em função do aumento do volume de álcool etílico adicionado, em conformidade com os resultados reportados por Giordano *et al.* (2019) para a adição de volumes de 100 a 300  $\mu\text{L}$  de álcool isopropílico sobre seu sensor baseado em BP autossustentado. Contudo, o BP-NTCPMs-COOH possui uma resposta pronunciada para o volume de 4,0  $\mu\text{L}$ , que pode estar associada à grande interação química dos NTCPMs/grupos funcionais com o solvente nessa faixa de concentração, resultando em uma maior alteração na condutividade do nanomaterial.

A análise da resposta das amostras para água destilada (pH  $5,22 \pm 0,07$ ), mistura água/álcool a 19% vol. (pH  $5,10 \pm 0,007$ ) e vinho do Porto não adulterado (pH 3,26) em comparação a esse mesmo volume de 4,0  $\mu\text{L}$  de álcool etílico, mostrada na Figura 40, demonstra respostas de  $0,31 \pm 0,05$  para água destilada,  $0,20 \pm 0,02$  para mistura água/álcool a 19% e  $0,48 \pm 0,10$  para o vinho do Porto não adulterado.

Figura 40 – Curvas comparativas de resposta das amostras de elemento sensor de BP-NTCPMs-COOH à 4  $\mu\text{L}$  de álcool etílico, água destilada, mistura água/álcool a 19% e vinho do Porto não adulterado.



Fonte: Autoria própria.

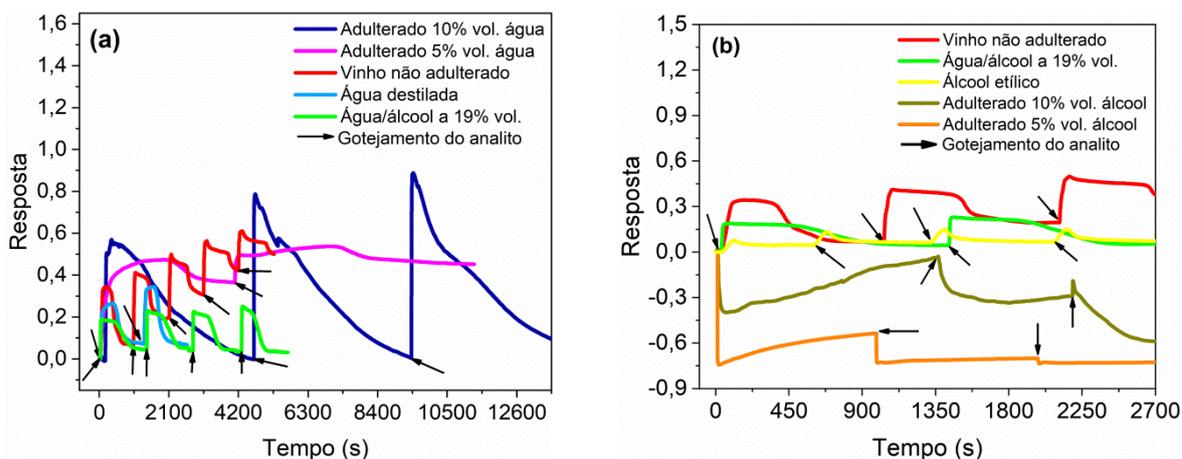
Tal resultado evidencia a aquisição de um sinal de resposta do vinho do Porto não adulterado (contendo 19% de álcool etílico) distinto do álcool etílico diluído em água destilada na mesma concentração (19% vol.), indicando que o álcool etílico não é determinante no sinal de resposta, permitindo a diferenciação dos analitos pelo elemento sensor.

A resposta ao vinho do Porto adulterado (para o mesmo volume de 4  $\mu\text{L}$  dos resultados anteriores) é mostrado na Figura 41. A Figura 41(a) apresenta a resposta comparativa para vinho do Porto adulterado com água destilada em relação ao mesmo volume

de água destilada, vinho do Porto não adulterado e mistura água/álcool a 19%, em que são observadas respostas de  $0,50 \pm 0,04$  para adulteração 5% vol. ( $\text{pH } 3,70 \pm 0,007$ ) e  $0,75 \pm 0,16$  para adulteração 10% vol. ( $\text{pH } 3,59 \pm 0,007$ ), as quais indicam um aumento da resistência elétrica das amostras após a adsorção dessas misturas. Entretanto, a resposta ao vinho do Porto adulterado com álcool etílico apresentada na Figura 41(b) evidencia a obtenção de respostas de  $-0,65 \pm 0,10$  para adulteração com 5% vol. ( $\text{pH } 3,90 \pm 0,06$ ) e  $-0,21 \pm 0,26$  para adulteração com 10% vol. ( $\text{pH } 3,78$ ), demonstrando a redução da resistência elétrica na presença dessas misturas.

Os resultados anteriormente expostos demonstram a capacidade de detecção das amostras de BP-NTCPMs-COOH aos analitos, exibindo uma resposta em função da variação da resistência elétrica normalizada, caracterizando-as como um material quimiorresistivo. Além disso, as curvas de resposta das Figuras 39, 40 e 41 apresentam um comportamento periódico de aumento (diminuição) da variação da resistência relativa normalizada na presença dos analitos (após a evaporação dos mesmos), correspondendo a uma resposta reversível e reproduzível após diferentes ciclos de análise, fornecendo um sinal quimiorresistivo seletivo distinto para cada analito.

Figura 41 – Resposta do elemento sensor ao vinho do Porto adulterado (a) com 5% e 10% vol. de água destilada em comparação com o mesmo volume de água destilada, vinho do Porto não adulterado e mistura água/álcool a 19% e (b) com 5% e 10% vol. de álcool etílico em comparação com o mesmo volume de álcool etílico, vinho do Porto não adulterado e mistura água/álcool a 19%.



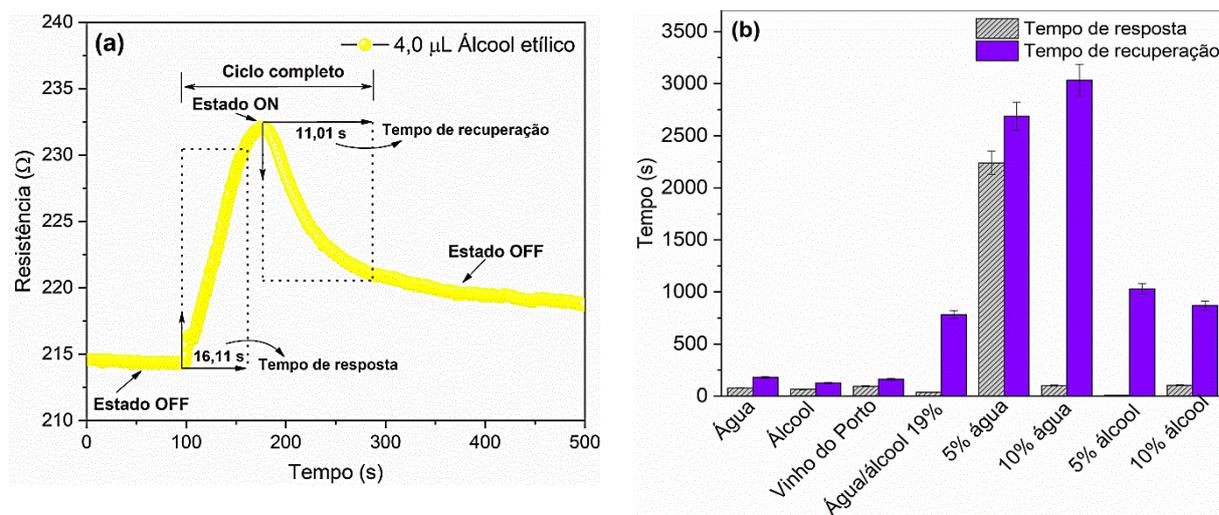
Fonte: Autoria própria.

O mecanismo de detecção do BP pode estar associado às modificações nas propriedades elétricas induzidas por processos como mudanças no espalhamento de elétrons, efeitos de contato e alterações na capacitância entre analitos e NTCs no processo de interação química (KAR e CHOUDHURY, 2013; LÉONARD, 2009). Assim, em uma análise prévia

estimou-se que os analitos ao serem adicionados à superfície do BP são adsorvidos pela rede porosa de NTCPMs-COOH/fibras de celulose. Essa adsorção gera uma mudança na condutividade elétrica dos nanotubos em função de interações polares (dipolo-dipolo e ligações de Hidrogênio) entre os grupos funcionais COOH com as moléculas dos analitos, como indicado nos trabalhos de Kar e Choudhury (2013) e Slobodian *et al.* (2014) resultando em alterações no espalhamento de elétrons e, conseqüentemente, na resistência elétrica do filme.

Por meio das curvas de resposta dos resultados anteriores, obteve-se os tempos de reação das amostras avaliadas - tempo de resposta ( $\tau_{Res}$ ) e tempo de recuperação ( $\tau_{Rec}$ ) – empregando o procedimento mostrado na Figura 42(a). A Figura 42(b) apresenta os tempos médios de resposta-recuperação para os analitos individuais e vinho do Porto não adulterado e adulterado (resumidos na Tabela 2), demonstrando  $\tau_{Res}$  e  $\tau_{Rec}$  de  $78,0 \pm 12,72$  s e  $181,5 \pm 9,19$  s para água destilada,  $65,5 \pm 5,74$  s e  $126,5 \pm 12,23$  s para o álcool etílico,  $38,92 \pm 17,09$  s e  $784,12 \pm 112,35$  s para mistura água/álcool a 19% e  $95,5 \pm 31,29$  s e  $163,0 \pm 61,11$  s para o vinho do Porto não adulterado, respectivamente. Os tempos de resposta e recuperação para cada analito foram estimados a partir da média dos dados de tempo de resposta e recuperação retirados de cada ciclo completo para todas as medidas.

Figura 42 – (a) Método utilizado na determinação dos tempos de resposta e recuperação exemplificado em um ciclo completo do quimiorresistor baseado em BP-NTCPMs-COOH na presença de 4  $\mu$ L de álcool etílico. (b) Tempos médios de resposta e recuperação comparativos para 4  $\mu$ L de água destilada, álcool etílico, mistura água/álcool, vinho do Porto não adulterado e adulterado com 5% e 10% vol. de água destilada e álcool etílico.



Fonte: Autoria própria.

Conforme mostra a Figura 42(b), a adulteração do vinho do Porto gerou modificações no tempo de reação das amostras de elemento sensor. De forma que, a adição de

água destilada provocou aumento nos  $\tau_{Res}$  e  $\tau_{Rec}$ , exibindo  $2.240,0 \pm 763,67$  s e  $2.688,0 \pm 876,81$  s para 5% água e  $103,3 \pm 70,94$  s e  $3.035,0 \pm 404,75$  s para 10% água, respectivamente. O  $\tau_{Res}$  e  $\tau_{Rec}$  para vinho do Porto adulterado 10% álcool aumentou, obtendo  $105,0 \pm 95,0$  s e  $870,5 \pm 377,0$  s, respectivamente. No entanto,  $\tau_{Res}$  para adulteração com 5% álcool diminuiu para  $10,0 \pm 3,60$  s, embora o  $\tau_{Rec}$  tenha aumentado para  $1.030,6 \pm 116,86$  s. Todavia, em ambos os percentuais, o  $\tau_{Rec}$  para adulteração com álcool foi menor do que para água.

O comportamento distinto do  $\tau_{Rec}$  do elemento sensor ao interagir com o vinho do Porto adulterado com água e álcool, pode ser derivado diretamente do mecanismo de interação das moléculas de adulterantes com as moléculas do vinho do Porto. Logo, a obtenção de  $\tau_{Res}$  máximo de aproximadamente 37,3 min e  $\tau_{Rec}$  de aproximadamente 50,6 min para a adulteração com água destilada indica a ocorrência de aprisionamento de moléculas de água na rede porosa dos NTCPMs-COOH, culminando em um aumento do tempo de reação, em função do aprisionamento de elétrons na mesma, o que explica a obtenção da variação de resistência relativa normalizada positiva. O processo contrário para o vinho do Porto adulterado com álcool etílico, pode estar associado a não ocorrência de aprisionamento molecular na rede do nanomaterial corroborando assim, para um maior espalhamento de elétrons, o qual promove a diminuição da resistência elétrica na presença deste analito e, conseqüentemente, uma variação negativa da resistência relativa normalizada.

Tabela 2 – Média dos tempos de resposta e recuperação e seus respectivos desvios padrões para amostras de elemento sensor produzidas com BP-NTCPMs-COOH na presença dos analitos.

<b>Analito</b>	<b><math>\overline{\tau_{Res}}</math> (s)</b>	<b>Desvio padrão</b>	<b><math>\overline{\tau_{Rec}}</math> (s)</b>	<b>Desvio padrão</b>
Água destilada	78,0	12,72	181,5	9,19
Álcool etílico	65,5	5,74	126,5	12,23
Água/álcool a 19%	38,92	17,09	784,12	112,35
Vinho do Porto	95,5	31,29	163,0	61,11
Adulterado 5% água	2.240,0	763,67	2.688,0	876,81
Adulterado 10% água	103,3	70,94	3.035,0	404,75
Adulterado 5% álcool	10,0	3,60	1.030,6	116,86
Adulterado 10% álcool	105,0	95,0	870,5	377,0

Fonte: Autoria própria.

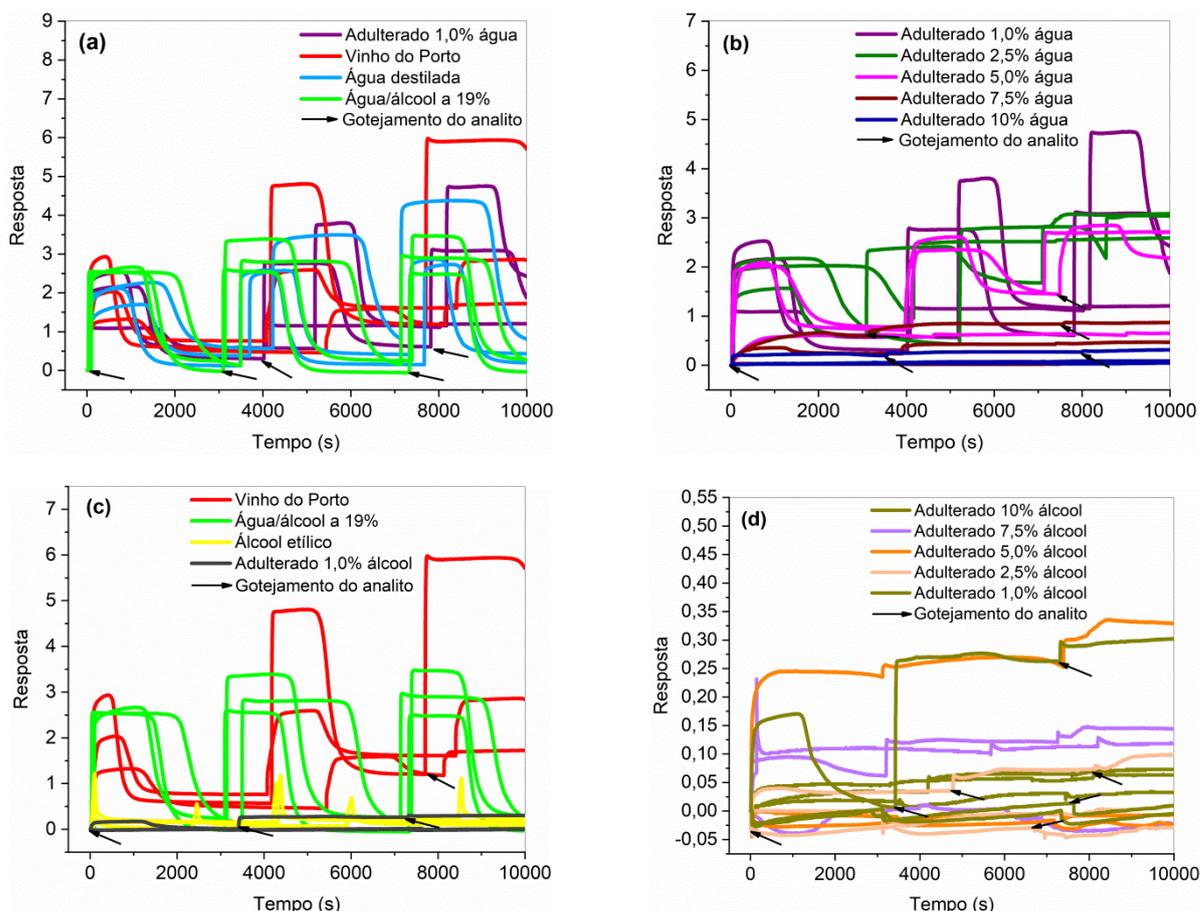
### 4.3.2. Etapa II

Na segunda etapa de análises desenvolvidas neste trabalho, novas amostras de elemento sensor produzidas com BP-NTCPMs-COOH e BP-NTCPMs-puros foram expostas a 3 medidas para cada analito: água destilada, álcool etílico, misturas água/álcool a 19% e 12% vol., vinho do Porto e bebida etílica de açaí não adulterados e adulterados com 1,0, 2,5, 5,0, 7,5 e 10% vol. de água destilada e álcool etílico.

#### 4.3.2.1. Vinho do Porto

Os resultados replicados para amostras de BP-NTCPMs-COOH na presença de vinho do Porto adulterado com água destilada e álcool etílico são mostrados na Figura 43.

Figura 43 – Respostas comparativas de amostras de elemento sensor produzidas com BP-NTCPMs-COOH na presença 4,0  $\mu$ L de (a) água destilada, mistura água/álcool a 19%, vinho do Porto não adulterado e adulterado com 1,0% água destilada, (b) vinho do Porto adulterado com 1,0, 2,5, 5,0, 7,5 e 10% de água destilada, (c) álcool etílico, mistura água/álcool a 19%, vinho do Porto não adulterado e adulterado com 1,0% álcool etílico e (d) vinho do Porto adulterado com 1,0, 2,5, 5,0, 7,5 e 10% de álcool etílico.



Fonte: Autoria própria.

As Figuras 43(a) e 43(b) mostram as curvas de resposta em função do tempo comparativas para 4 µL de água destilada, mistura água/álcool a 19%, vinho do Porto não adulterado e adulterado com 1,0, 2,5, 5,0, 7,5 e 10% vol. de água destilada. As curvas comparativas para 4 µL de álcool etílico, mistura água/álcool a 19%, vinho do Porto não adulterado e adulterado com 1,0, 2,5, 5,0, 7,5 e 10% vol. de álcool etílico são apresentadas nas Figuras 43(c) e 43(d).

A Tabela 3 apresenta os dados de pH e a resposta média obtidos para água destilada, mistura água/álcool a 19%, vinho do Porto não adulterado e adulterado com 1,0, 2,5, 5,0, 7,5 e 10% vol. de água destilada e álcool etílico na presença de BP-NTCPMs-COOH e BP-NTCPMs-puros.

Tabela 3 – Dados de pH dos analitos e resposta média obtida na presença de amostras de elemento sensor produzidas com BP-NTCPMs-COOH e BP-NTCPMs-puros na análise do vinho do Porto.

<b>Analito</b>	<b>pH</b>	<b>Desvio padrão</b>	<b>Resposta BP-NTCPMs-COOH</b>	<b>Desvio padrão</b>	<b>Resposta BP-NTCPMs-puros</b>	<b>Desvio padrão</b>
Água destilada	5,22	0,007	2,74	0,77	0,19	0,08
Álcool etílico	5,97	0,01	0,84	0,34	0,64	0,15
Água/álcool a 19%	5,1	0,007	2,82	0,36	0,31	0,05
Vinho do Porto	3,26	-	2,53	1,24	0,11	0,07
Adulterado 1,0% água	3,19	0,16	2,24	0,99	0,21	0,05
Adulterado 2,5% água	3,04	0,02	2,25	0,4	0,15	0,06
Adulterado 5,0% água	3,7	0,007	1,87	0,9	0,06	0,06
Adulterado 7,5% água	3,0	0,06	0,35	0,3	0,06	0,07
Adulterado 10% água	3,59	0,007	0,11	0,1	0,25	0,008
Adulterado 1,0% álcool	3,01	0,02	0,04	0,1	0,17	0,06
Adulterado 2,5% álcool	3,07	3,01	0,002	0,05	0,03	0,05
Adulterado 5,0% álcool	3,9	0,06	0,07	0,14	0,02	0,008
Adulterado 7,5% álcool	3,11	0,01	0,09	0,08	0,05	0,07
Adulterado 10% álcool	3,78	-	0,04	0,02	0,02	0,01

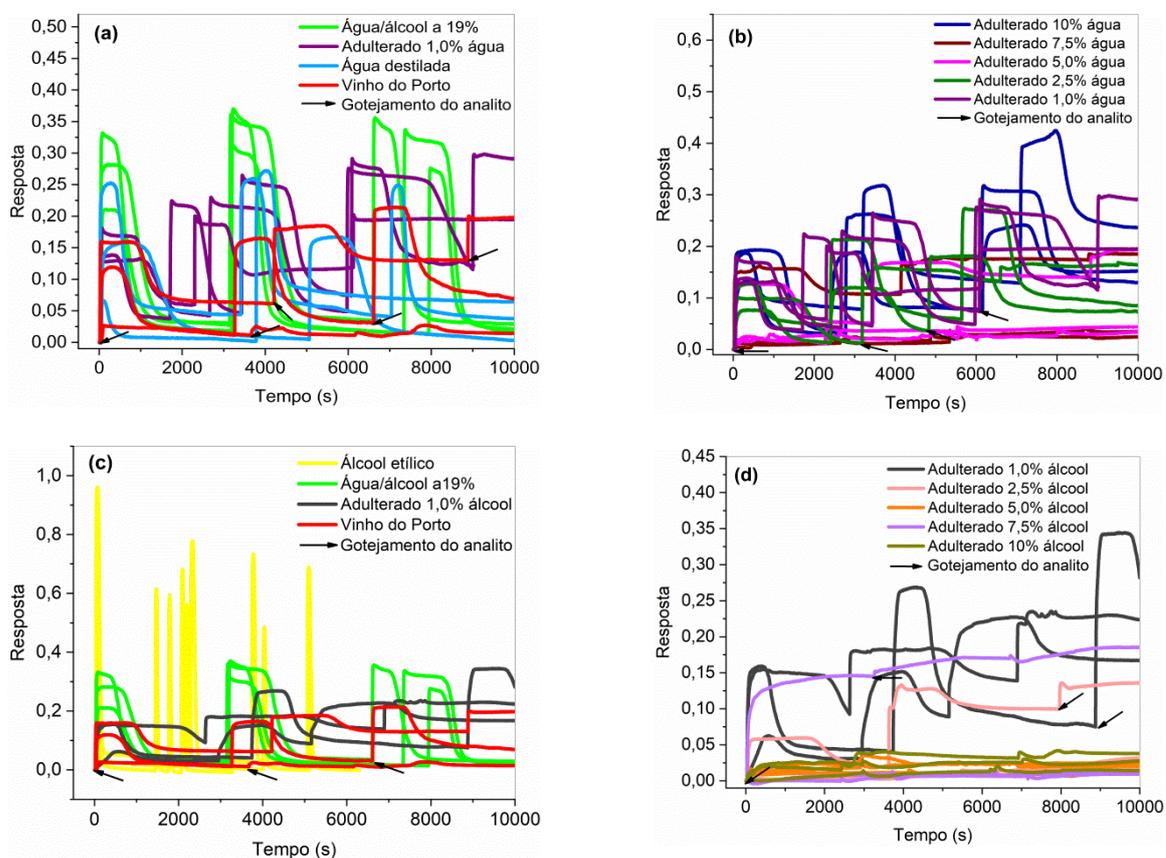
Fonte: A autoria própria.

Desta forma, as curvas de resposta da Figura 43 demonstram a obtenção de maior resposta para o vinho do Porto não adulterado, assim como relatado nas análises da etapa I.

Contudo, devido a resposta ser estimada a partir da média dos dados de resposta retirados dos pontos máximos de cada ciclo para as 3 medidas, a média resultante, indicou maior resposta para mistura água/álcool a 19% (como listado na Tabela 3). Diferentemente da etapa I, durante a etapa II a aquisição dos valores médios das respostas para vinho do Porto adulterado com álcool etílico não resultou em valores negativos, contudo, nota-se nas curvas de resposta da Figura B.1 do APÊNDICE B que, algumas medidas para adulteração com 1,0, 2,5, 5,0 e 7,5% vol. de álcool etílico demonstram a redução na resistência elétrica do BP-NTCPMs-COOH na presença desse analito.

Os resultados comparativos efetuados em amostras de elemento sensor produzidas com BP-NTCPMs-puros na presença de 4  $\mu\text{L}$  de água destilada, mistura água/álcool a 19%, vinho do Porto não adulterado e adulterado com 1,0, 2,5, 5,0, 7,5 e 10% vol. de água destilada são apresentados nas Figuras 44(a) e 44(b).

Figura 44 – Respostas comparativas de amostras de elemento sensor produzidas com BP-NTCPMs-puros na presença 4,0  $\mu\text{L}$  de (a) água destilada, mistura água/álcool a 19%, vinho do Porto não adulterado e adulterado com 1,0% água destilada, (b) vinho do Porto adulterado com 1,0, 2,5, 5,0, 7,5 e 10% de água destilada, (c) álcool etílico, mistura água/álcool a 19%, vinho do Porto não adulterado e adulterado com 1,0% álcool etílico e (d) vinho do Porto adulterado com 1,0, 2,5, 5,0, 7,5 e 10% de álcool etílico.

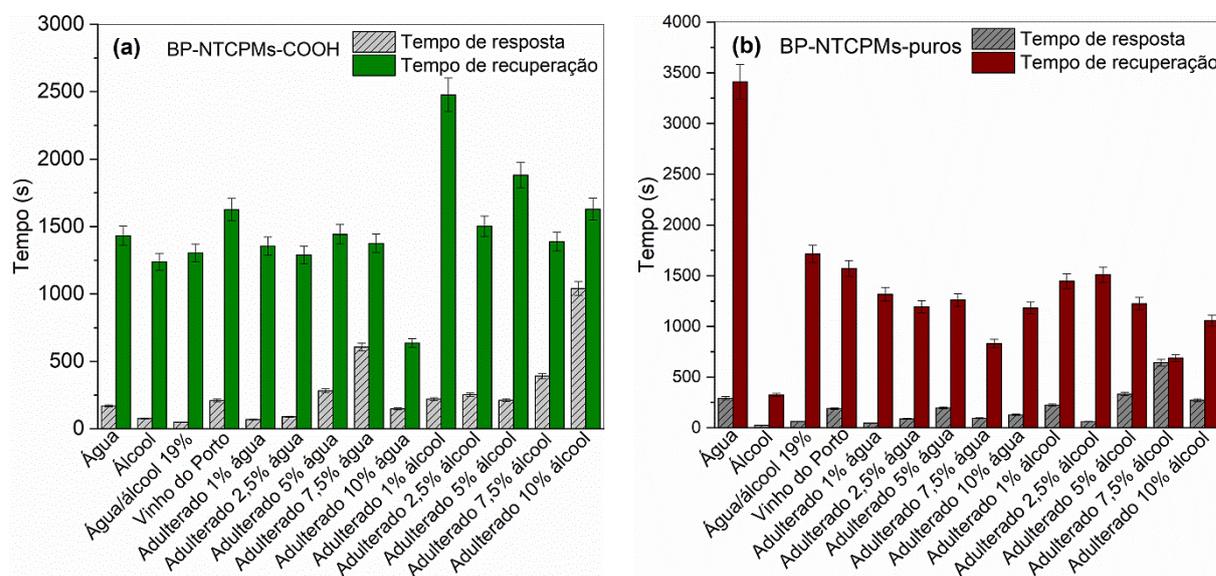


Fonte: Autoria própria.

As Figuras 44(c) e 44(d), apresentam curvas de resposta comparativas para 4  $\mu\text{L}$  de álcool etílico, mistura água/álcool a 19%, vinho do Porto não adulterado e adulterado com 1,0, 2,5, 5,0, 7,5 e 10% vol. de álcool etílico. Assim, nota-se maior resposta para o álcool etílico, assim como apresentado nos dados de resposta da Tabela 3, contudo, tal valor, assim como os dos demais analitos, são inferiores aos estimados para as amostras de BP-NTCPMs-COOH na presença dos analitos individuais e vinho do Porto adulterado com água destilada.

A Figura 45 apresenta os tempos de reação medidos para as amostras dos filmes avaliados. Na Figura 45(a) são observados tempos de resposta e recuperação para amostras de BP-NTCPMs-COOH na presença dos analitos individuais e vinho do Porto adulterado. Os valores médios de  $\tau_{Res}$  e  $\tau_{Rec}$  estimados para as amostras de BP-NTCPMs-puros são mostrados na Figura 45(b). Os dados detalhados de  $\tau_{Res}$  e  $\tau_{Rec}$  para as amostras de BP-NTCPMs-COOH e BP-NTCPMs-puros são listados na Tabela C.1 do APÊNDICE C.

Figura 45 – Tempos médios de resposta e recuperação comparativos para 4  $\mu\text{L}$  de água destilada, álcool etílico, mistura água/álcool a 19%, vinho do Porto não adulterado e adulterado com 1,0, 2,5, 5,0, 7,5 e 10% vol. de água destilada e álcool etílico estimados para amostras de elemento sensor produzidas com (a) BP-NTCPMs-COOH e (b) BP-NTCPMs-puros.



Fonte: Autoria própria.

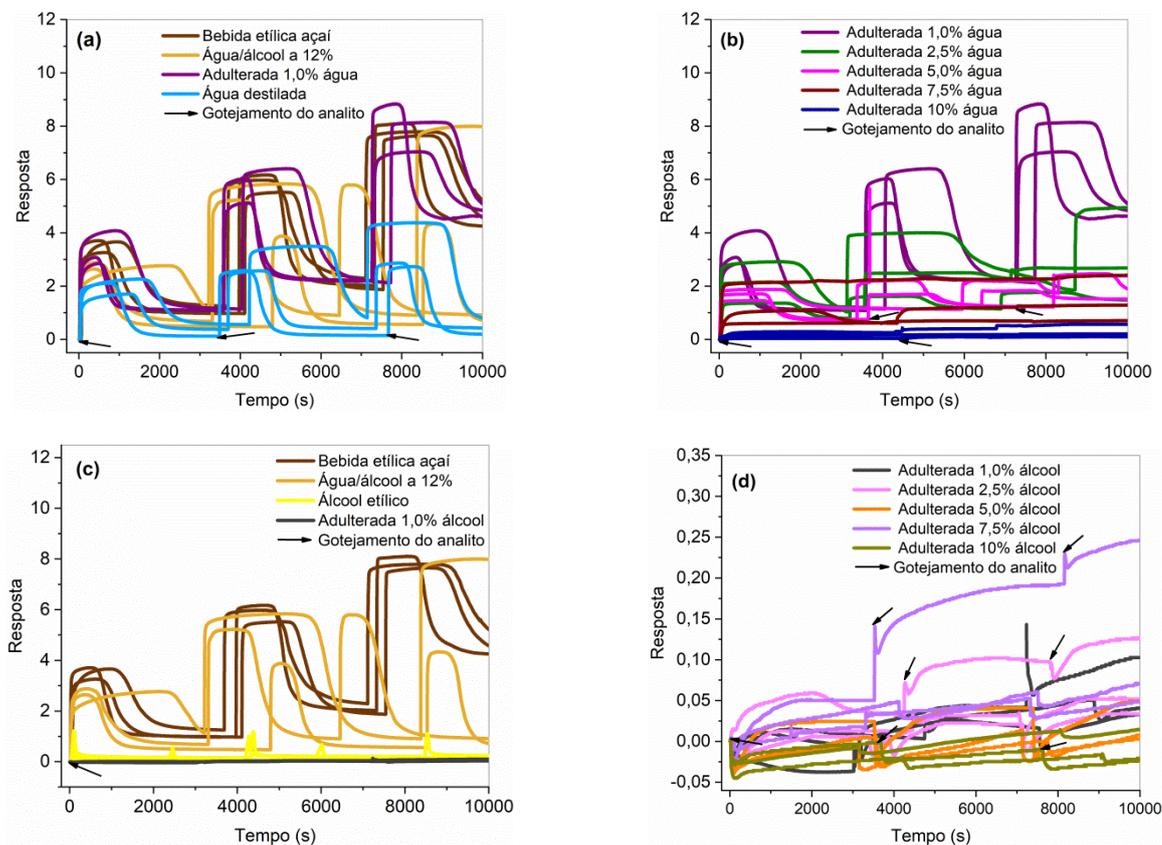
A partir dos resultados, nota-se maiores  $\tau_{Res}$  e  $\tau_{Rec}$  para amostras de BP-NTCPMs-COOH em comparação às de BP-NTCPMs-puros. Os  $\tau_{Res}$  de BP-NTCPMs-COOH para os analitos individuais e vinho do Porto adulterado com água, assemelham-se aos obtidos na etapa I, porém os valores de  $\tau_{Res}$  e  $\tau_{Rec}$  são relativamente superiores para adulteração com álcool etílico.

Todavia, os dados para o BP-NTCPMs-puros indicam  $\tau_{Rec}$  máximo de  $\sim 56,86$  min na presença de água destilada, que pode ser decorrente da dificuldade de interação da água com os NTCPMs-puros que são altamente hidrofóbicos (cujas análises de  $R \times t$ , somente foram viáveis realizando-se o gotejamento desse analito na região próxima à borda das amostras e avaliação da ruptura de sua tensão superficial após um dado intervalo de tempo entre 40 – 50 min) ocasionando o aumento do tempo de dessorção no nanomaterial.

#### 4.3.2.2. Bebida etílica de açaí

As respostas para amostras de BP-NTCPMs-COOH na presença da bebida etílica de açaí adulterada com água destilada e álcool etílico são mostrados na Figura 46. As Figuras 46(a) e 46(b) mostram as curvas de resposta em função do tempo comparativas para 4  $\mu$ L de água destilada, mistura água/álcool a 12%, bebida etílica de açaí não adulterada e adulterada com 1,0, 2,5, 5,0, 7,5 e 10% vol. de água destilada.

Figura 46 – Respostas comparativas de amostras de elemento sensor produzidas com BP-NTCPMs-COOH na presença 4,0  $\mu$ L de (a) água destilada, mistura água/álcool a 12%, bebida etílica de açaí não adulterada e adulterada com 1,0% água destilada, (b) bebida etílica de açaí adulterada com 1,0, 2,5, 5,0, 7,5 e 10% de água destilada, (c) álcool etílico, mistura água/álcool a 12%, bebida etílica de açaí não adulterada e adulterada com 1,0% álcool etílico e (d) bebida etílica de açaí adulterada com 1,0, 2,5, 5,0, 7,5 e 10% de álcool etílico.



Fonte: Autoria própria.

As Figuras 46(c) e 46(d) mostram as curvas de resposta para álcool etílico, mistura água/álcool a 12%, bebida etílica de açaí não adulterada e adulterada com 1,0, 2,5, 5,0, 7,5 e 10% vol. de álcool etílico. Os resultados indicam maior resposta de  $5,67 \pm 1,82$  para a bebida etílica de açaí não adulterada em comparação aos demais analitos, assim como mostrado nos dados de resposta média obtidos para amostras de BP-NTCPMs-COOH na Tabela 4.

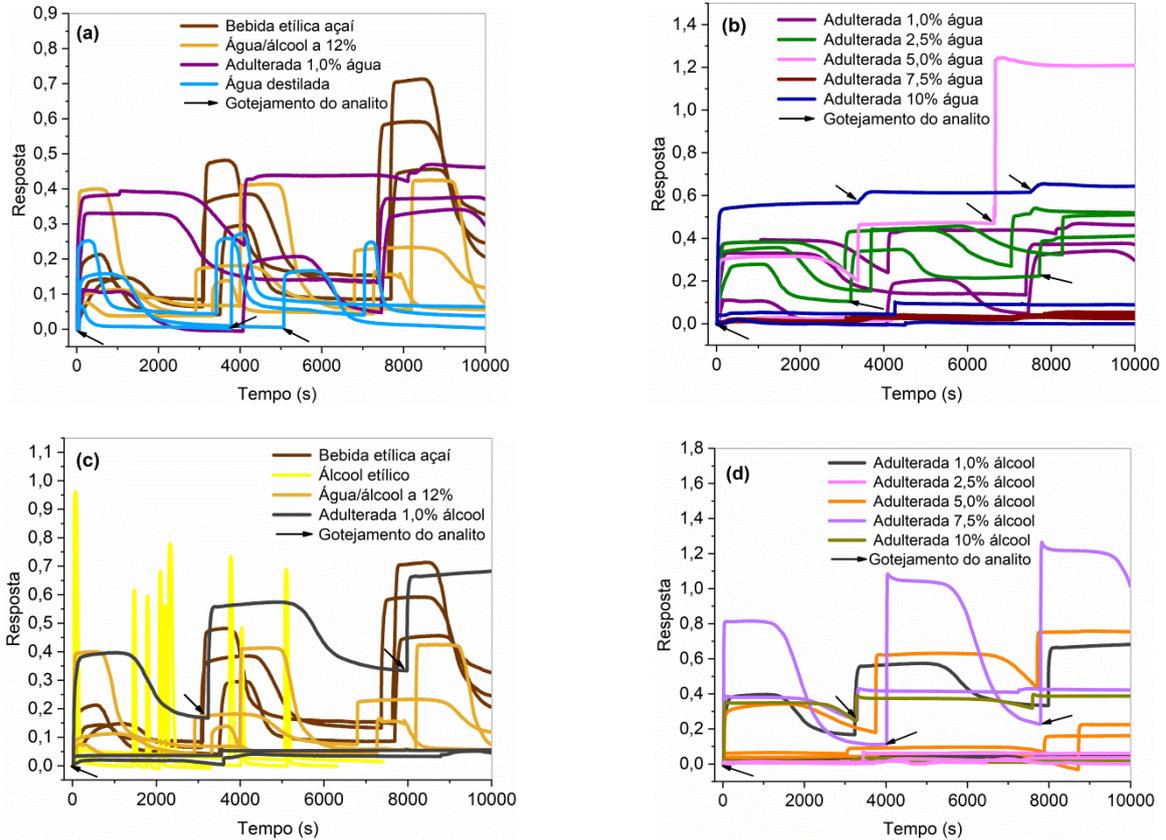
Tabela 4 – Dados de pH dos analitos e resposta média obtida na presença de amostras de elemento sensor produzidas com BP-NTCPMs-COOH e BP-NTCPMs-puros na análise da bebida etílica de açaí.

<b>Analito</b>	<b>pH</b>	<b>Desvio padrão</b>	<b>Resposta BP-NTCPMs-COOH</b>	<b>Desvio padrão</b>	<b>Resposta BP-NTCPMs-puros</b>	<b>Desvio padrão</b>
Água destilada	5,22	0,007	2,74	0,77	0,19	0,08
Álcool etílico	5,97	0,01	0,84	0,34	0,64	0,15
Água/álcool a 12%	4,81	0,12	4,03	1,40	0,23	0,14
Bebida etílica açaí	2,97	-	5,67	1,82	0,37	0,19
Adulterado 1,0% água	2,89	0,02	5,12	2,02	0,29	0,13
Adulterado 2,5% água	2,94	0,05	2,27	0,86	0,38	0,07
Adulterado 5,0% água	2,92	0,02	1,82	0,27	0,24	0,40
Adulterado 7,5% água	2,91	-	1,30	0,72	0,03	0,01
Adulterado 10% água	2,93	0,005	0,24	0,16	0,26	0,28
Adulterado 1,0% álcool	2,95	0,02	-0,006	0,03	0,16	0,21
Adulterado 2,5% álcool	2,92	0,05	0,01	0,04	0,03	0,02
Adulterado 5,0% álcool	2,97	0,01	-0,03	0,04	0,26	0,27
Adulterado 7,5% álcool	3,07	0,03	0,03	0,06	0,94	0,39
Adulterado 10% álcool	3,09	0,02	-0,02	0,01	0,12	0,16

Fonte: Autoria própria.

As curvas de resposta em função do tempo comparativas para amostras de elemento sensor de BP-NTCPMs-puros na presença de 4 $\mu$ L de água destilada, água/álcool a 12%, bebida etílica de açaí não adulterada e adulterada com 1,0, 2,5, 5,0, 7,5 e 10% vol. de água destilada são apresentadas nas Figuras 47(a) e 47(b). As Figuras 47(c) e 47(d) exibem as curvas de resposta dinâmica comparativas para álcool etílico, água/álcool a 12%, bebida etílica de açaí não adulterada e adulterada com 1,0, 2,5, 5,0, 7,5 e 10% vol. de álcool etílico.

Figura 47 – Respostas comparativas de amostras de elemento sensor produzidas com BP-NTCPMs-puros na presença 4,0  $\mu\text{L}$  de (a) água destilada, mistura água/álcool a 12%, bebida etílica de açaí não adulterada e adulterada com 1,0% água destilada, (b) bebida etílica de açaí adulterada com 1,0, 2,5, 5,0, 7,5 e 10% de água destilada, (c) álcool etílico, mistura água/álcool a 12%, bebida etílica de açaí não adulterada e adulterada com 1,0% álcool etílico e (d) bebida etílica de açaí adulterada com 1,0, 2,5, 5,0, 7,5 e 10% de álcool etílico.



Fonte: Autoria própria.

Desta forma, os resultados anteriores demonstram obtenção de maiores respostas para amostras de BP-NTCPMs-COOH em comparação as de BP-NTCPMs-puros, assim como mostrado na Tabela 4, semelhante ao observado na análise do vinho do Porto (etapa II). Deste modo, os resultados obtidos para amostras de BP-NTCPMs-COOH na etapa II, evidenciam respostas pronunciadas para o vinho do Porto e bebida etílica de açaí em comparação aos analitos individuais e bebidas adulteradas com água destilada.

Guo *et al.* (2022) relataram em seu trabalho de revisão que defeitos estruturais atuam como locais de adsorção de baixa energia e de condensação adicional de moléculas de analitos. De forma que, a adesão de um adsorbato a um local defeituoso ocasiona transferência de carga e alteração da resistência elétrica do nanomaterial. Os autores reportaram ainda que, a resistência de um NTC é alterada em três ordens de magnitude após a introdução de defeitos, bem como, que a adsorção nesses locais pode promover um

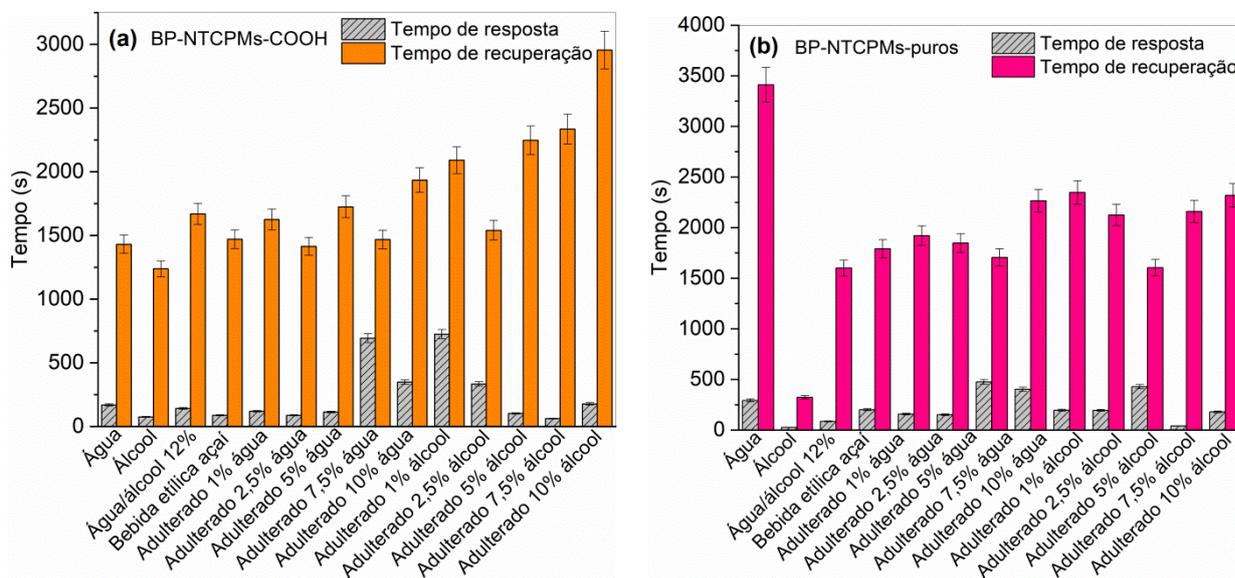
incremento na resposta do nanomaterial em função do aumento da energia de ligação do adsorbato e da transferência de carga resultante da adsorção (assim como indicado nas análises vibracionais por Espectroscopia Raman). Diante do exposto, pode-se inferir que a resposta pronunciada para amostras de BP-NTCPMs-COOH aos analitos pode ser derivada do processo de funcionalização covalente que introduz defeitos estruturais para anexação dos grupos COOH.

Quanto às amostras de BP-NTCPMs-puros, não observa-se comportamento de redução da resistência elétrica na presença de ambas as bebidas adulteradas com álcool etílico, diferentemente do observado para as amostras de BP-NTCPMs-COOH na etapa I - vinho do Porto adulterado com 5,0 e 10% vol. álcool etílico - e etapa II – para algumas medidas de vinho do Porto adulterado com 1,0, 2,5, 5,0 e 7,5% vol. álcool etílico e de bebida etílica de açaí adulterada com 1,0, 2,5, 5,0, 7,5 e 10% vol. álcool etílico). Logo, tal resultado indica que para o BP-NTCPMs-COOH, a resposta à adulteração com álcool etílico tende a apresentar sinal negativo, enquanto que, para água destilada apresenta variação positiva, processo que pode estar associado às interações estabelecidas entre os grupos funcionais COOH, as moléculas de adulterantes e as bebidas por meio de processos de aprisionamento molecular ou não que alteram a condutividade elétrica da rede porosa dos NTCPMs-COOH, assim como estimado nas análises prévias da etapa I.

Neste aspecto, ressalta-se que os resultados descritos demonstram que as amostras de BP-NTCPMs-puros exibem uma resposta em função da variação da resistência elétrica normalizada, assim como as de BP-NTCPMs-COOH, em função da natureza quimiorresistiva dos NTCs. Contudo, as amostras de BP-NTCPMs-COOH possuem a capacidade de detectar a variação de resistência nas bebidas etílicas, bem como discriminar entre os dois processos de adulteração, permitindo ratificar os resultados obtidos na etapa I.

No que refere-se aos tempos de reação das amostras avaliadas para a bebida etílica de açaí, a Figura 48(a) apresenta os  $\tau_{Res}$  e  $\tau_{Rec}$  estimados para as amostras de BP-NTCPMs-COOH e a Figura 48(b) apresenta os tempos de reação para as amostras de BP-NTCPMs-puros. Os dados detalhados de  $\tau_{Res}$  e  $\tau_{Rec}$  para as amostras pode ser conferido na Tabela D.1 do APÊNDICE D.

Figura 48 – Tempos médios de resposta e recuperação comparativos para 4  $\mu\text{L}$  de água destilada, álcool etílico, mistura água/álcool a 12%, bebida etílica de açaí não adulterada e adulterada com 1,0, 2,5, 5,0, 7,5 e 10% vol. de água destilada e álcool etílico estimados para amostras de elemento sensor produzidas com (a) BP-NTCPMs-COOH e (b) BP-NTCPMs-puros.



Fonte: Autoria própria.

Os resultados expostos demonstram para o BP-NTCPMs-COOH, obtenção de  $\tau_{Res}$  e  $\tau_{Rec}$  (na presença de analitos individuais e bebida etílica de açaí adulterada com água destilada) semelhantes aos relatados para a análise do vinho do Porto nas etapas I e II, contudo, alcançando valores de  $\tau_{Rec}$  relativamente superiores para adulteração com álcool etílico, assim como obtido na etapa II. O aumento do  $\tau_{Rec}$  pode estar relacionado à redução de sítios de adsorção no filme após muitas medidas, uma vez que a cada nova análise, novos sítios de adsorção são acionados em função da retenção residual dos analitos no material, dificultando sua capacidade de dessorção (recuperação).

Neste aspecto, comparativamente, os  $\tau_{Res}$  e  $\tau_{Rec}$  para o BP-NTCPMs-COOH são superiores aos alcançados para o BP-NTCPMs-puros em ambas as análises, com exceção  $\tau_{Rec}$  máximo de 56,86 min do mesmo, obtido para água destilada. Todavia, os  $\tau_{Res}$  e  $\tau_{Rec}$  estimados nas etapas I e II para os BPs são inferiores aos relatados para o sensor quimiorresistivo desenvolvido por Giordano *et al.* (2019), os quais obtiveram  $\tau_{Res}$  de aproximadamente 60 min e  $\tau_{Rec}$  entre 6 - 8 horas, que poder ser resultante da morfologia do BP produzido por eles, com uma resposta associada à interação de soluções de álcool isopropílico/água com as redes emaranhadas de NTCPMs autossustentados, que não utilizaram fibras celulósicas como estrutura de suporte.

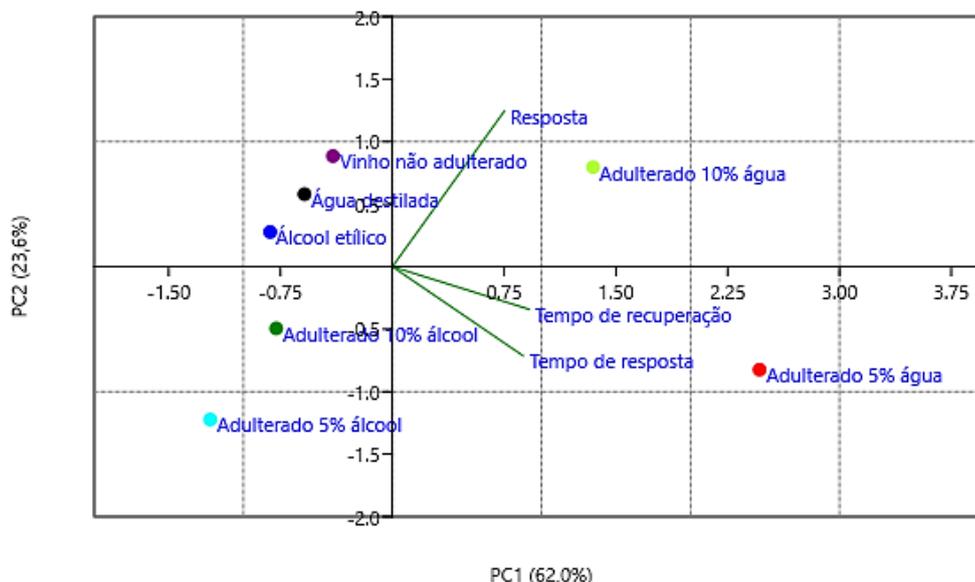
Desta forma, os resultados indicam que o BP contendo NTCPMs-COOH apresenta parâmetros de desempenho (resposta, tempos de resposta e recuperação) pronunciados em função da presença dos grupos funcionais e da interação dos mesmos com as moléculas de adulterantes adicionadas às bebidas etílicas.

#### 4.4. Análise de Componentes Principais

##### 4.4.1. Etapa I

O resultado do processamento dos dados (resposta, tempos de resposta e recuperação obtidos na etapa I para amostras de BP-NTCPMs-COOH na análise de vinho do Porto) por PCA, é mostrado no gráfico de PCA *Bi-plot* da Figura 49, o qual foi gerado com duas PCs, PC1 que explica 62,0% variância dos dados (situada no primeiro eixo principal – horizontal) e PC2 que explica 23,6% da variância (situada no segundo eixo principal – vertical), que juntas explicam 85,6% da variância total dos dados. Os dados pré-processados de resposta, tempos de resposta e recuperação (obtidos a partir das médias dos ciclos de cada medida) utilizados na análise de PCA são mostrados na Tabela E.1 do APÊNDICE E.

Figura 49 – Gráfico de PCA *Bi-plot* gerado com duas PCs (PC1: 62,0% e PC2: 23,6%) utilizando como dados de entrada: resposta, tempos de resposta e recuperação de amostras de elemento sensor de BP-NTCPMs-COOH na análise de vinho do Porto.



Fonte: Autoria própria.

No processamento pelo *software* foram extraídas 3 PCs (PC1, PC2 e PC3), contudo o gráfico de PCA foi gerado pelo mesmo, utilizando as duas primeiras PCs. Os dados de

autovalores e a variância explicada por cada PC extraídos via matriz de covariância são listados na Tabela 5.

Tabela 5 – Dados extraídos via matriz de covariância mostrando os autovalores e a variância explicada por cada PC.

<b>Componente Principal</b>	<b>Autovalor</b>	<b>Variância (%)</b>
1	186,013	62,004
2	0,707915	23,597
3	0,431954	14,398

Fonte: Autoria própria.

Neste aspecto, o PCA *Biplot* apresenta *scores* que correspondem às amostras de cada analito investigado e vetores de carregamento (*loadings*) que representam as variáveis de entrada analisadas (resposta, tempos de resposta e recuperação). Logo, observa-se separação dos *scores* referentes ao vinho do Porto não adulterado (situado no quadrante superior esquerdo) em relação ao de vinho do Porto adulterado com 5,0 e 10% vol. de água destilada (situados nos quadrantes superior e inferior direito, respectivamente) e de vinho do Porto adulterado com 5,0 e 10% vol. de álcool etílico (situado no quadrante inferior esquerdo), os quais encontram-se dispostos em quadrantes distintos no gráfico. Logo, a disposição dos *scores* apresenta um indicativo da capacidade de distinção das amostras de elemento sensor de BP-NTCPMs-COOH ao vinho do Porto não adulterado e adulterado com água destilada e álcool etílico, uma vez que na análise dos padrões, o distanciamento dos pontos correspondem à diferenças entre os dados avaliados.

Em relação à adulteração com água destilada, a análise evidencia ainda a distinguibilidade das amostras de elemento sensor aos percentuais de água adicionados na adulteração (situados no mesmo quadrante direito, mas em regiões distintas). Quanto aos vetores de carregamento, nota-se que o *score* para adulteração com 5 vol.% de água destilada, localizado no PCA próximo aos vetores referentes aos tempos de resposta e recuperação, demonstra que essas variáveis possuem maior influência e correlação com seus resultados, assim como demonstrado na Figura 42(b).

O *score* referente à adulteração com 10 vol.% de água destilada demonstra que a sua proximidade com o vetor de resposta, evidencia sua forte correlação com o mesmo, conforme mostrado na Figura 42(b). Assim, tais resultados permitem inferir previamente, que as amostras de BP-NTCPMs-COOH conseguem diferenciar o vinho do Porto não adulterado

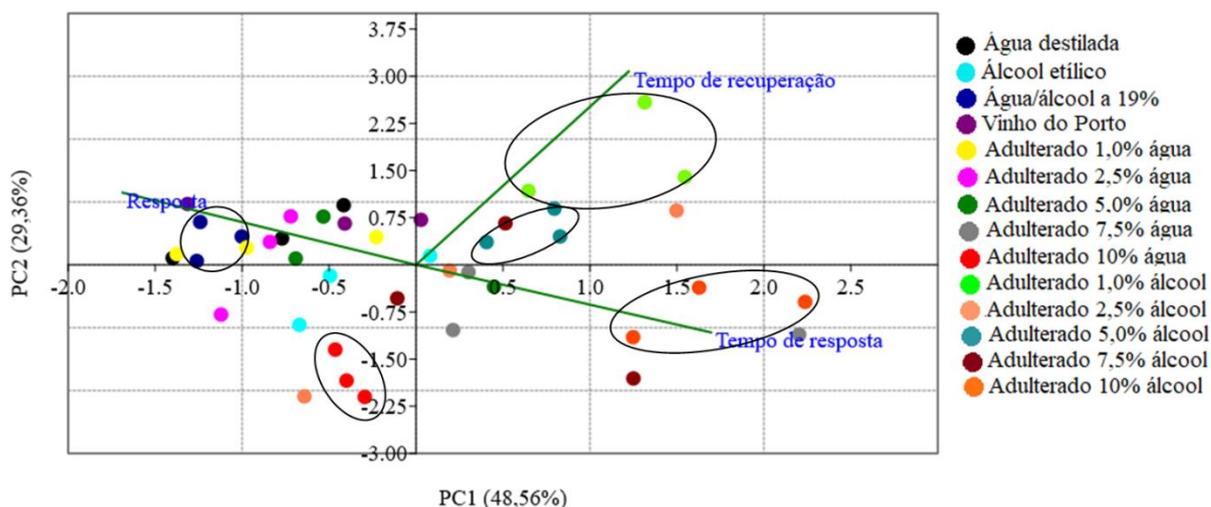
das amostras adulteradas com uma capacidade de discriminação de 85,6% (esses resultados em conjunto com as análises de respostas elétricas para o vinho do Porto na etapa I, foram publicados em Ferreira *et al.* (2022)).

#### 4.4.2. Etapa II

##### 4.4.2.1. Vinho do Porto

O resultado do processamento por PCA dos dados obtidos na etapa II para amostras de BP-NTCPMs-COOH, é mostrado no gráfico de PCA *Biplot* da Figura 50, o qual foi gerado com duas PCs, PC1 explicando 48,56% da variância dos dados e PC2 com uma variância de 29,36%, totalizando um percentual de variância de 77,92% (os autovalores e as respectivas variâncias explicadas por cada PC são listados na Tabela 6). Os dados pré-processados de resposta, tempos de resposta e recuperação utilizados na análise (obtidos a partir da média dos ciclos de cada uma das 3 medidas) são apresentados na Tabela F.1 do APÊNDICE F.

Figura 50 – Gráfico de PCA *Bi-plot* gerado com duas PCs (PC1: 48,56% e PC2: 29,36%) utilizando como dados de entrada: resposta, tempos de resposta e recuperação de amostras de elemento sensor de BP-NTCPMs-COOH na análise de vinho do Porto.



Fonte: Autoria própria.

Assim, observa-se a disposição de agrupamentos ou *clusters* de *scores* para amostras de vinho do Porto adulterado 1,0% e 5,0% álcool, bem como, amostras individuais de vinho do Porto adulterado 2,5% e 7,5% álcool e álcool etílico no quadrante superior direito. No quadrante inferior direito, é mostrado um *cluster* de *scores* para vinho do Porto adulterado 10% álcool e *scores* individuais para adulterado 2,5% e 7,5% álcool, bem como, para adulterado 5,0% e 7,5% água. Dispostos no quadrante superior esquerdo, encontram-se *scores*

relativamente dispersos de vinho do Porto não adulterado, água destilada, vinho do Porto adulterado com 1,0%, 2,5% e 5,0% de água, como ainda um *cluster* para água/álcool a 19%. No quadrante inferior esquerdo destaca-se formação de *cluster* de *scores* para vinho do Porto adulterado 10% água e *scores* dispersos para adulterado 2,5% água, álcool etílico e adulterado 2,5% e 7,5% álcool.

Tabela 6 – Dados extraídos via matriz de covariância mostrando os autovalores e a variância explicada por cada PC.

<b>Componente Principal</b>	<b>Autovalor</b>	<b>Variância (%)</b>
1	149,234	48,56
2	0,902254	29,359
3	0,678576	22,081

Fonte: Autoria própria.

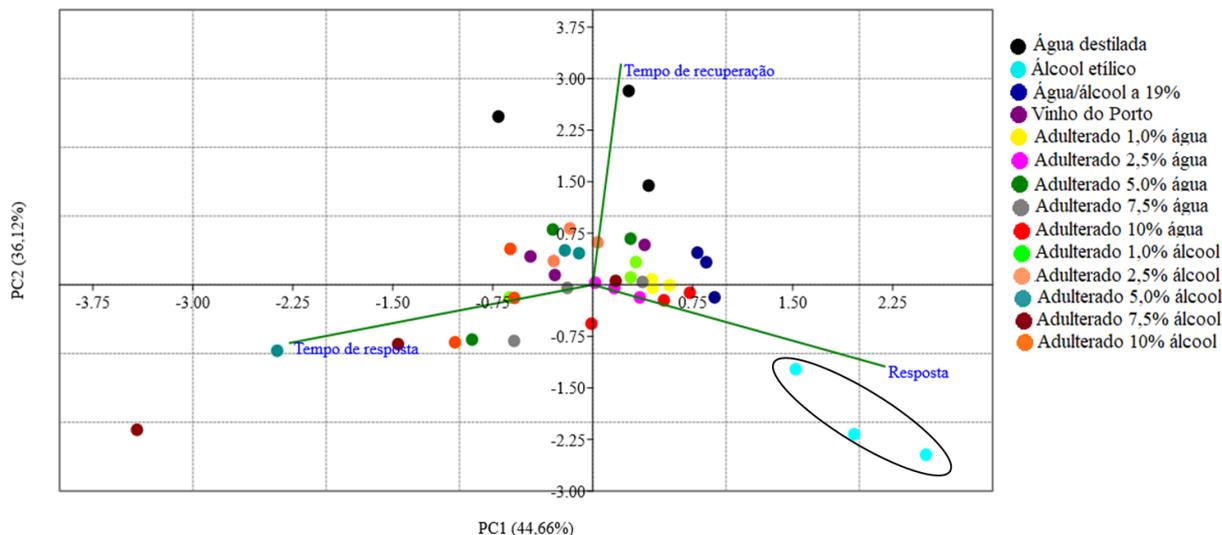
Os resultados expostos evidenciam a capacidade de separação de *scores* referentes ao vinho do Porto não adulterado, adulterado com 1,0%, 5,0% e 10% álcool etílico e 1,0% e 2,5% e 10% água destilada em diferentes quadrantes no gráfico. De forma que, demonstra-se ainda a distinção de *scores* do vinho do Porto adulterado com 1,0% e 5,0% de álcool em comparação à adulteração 10% álcool etílico (quadrante direito) e, da adulteração com menores percentuais de água em relação à adulteração 10% água (quadrante esquerdo). Posto isto, pode-se deduzir que as amostras de elemento sensor de BP-NTCPMs-COOH possuem a capacidade de discriminar entre o vinho do Porto não adulterado e percentuais de adulteração com 1,0% e 10% de água destilada e álcool etílico, cujo resultados aproximam-se aos relatados na etapa I, para distinção de percentuais de 5,0% e 10%.

Quanto à análise das variáveis, demonstra-se que os *scores* relativos a água/álcool a 19%, vinho do Porto não adulterado e adulterado 1,0% água apresentam maior correlação com a variável resposta. A maior proximidade dos *scores* de vinho do Porto adulterado 10% álcool e adulterado 1,0% álcool, com as variáveis tempo de resposta e tempo de recuperação, respectivamente, evidenciam maior correlação desses analitos com as mesmas, conforme os resultados mostrados na Figura 45(a).

O resultado do processamento por PCA para amostras de BP-NTCPMs-puros (obtidos na etapa II, cujos dados utilizados são mostrados na Tabela G.1 do APÊNDICE G), é apresentado no gráfico de PCA *Biplot* da Figura 51, o qual é composto por duas PCs, PC1 = 44,66% de variância dos dados e PC2 = 36,12%, explicando uma variância total de 80,78%

(os autovalores e a variância explicada por cada PC são listados na Tabela 7). De forma que, o PCA obtido apresenta em sua distribuição espacial, dispersão dos *scores* para os analitos em ambos os quadrantes, demonstrando a formação de *cluster*, somente para os *scores* correspondentes ao álcool etílico (situado no quadrante inferior direito).

Figura 51 – Gráfico de PCA *Bi-plot* gerado com duas PCs (PC1: 44,66% e PC2: 36,12%) utilizando como dados de entrada: resposta, tempos de resposta e recuperação de amostras de elemento sensor de BP-NTCPMs-puros na análise de vinho do Porto.



Fonte: Autoria própria.

Tabela 7 – Dados extraídos via matriz de covariância mostrando os autovalores e a variância explicada por cada PC.

Componente Principal	Autovalor	Variância (%)
1	1,37248	44,66
2	1,11013	36,123
3	0,590563	19,217

Fonte: Autoria própria.

Detalhadamente, são mostrados no quadrante superior direito, *scores* para água destilada, água/álcool a 19%, vinho do Porto não adulterado, adulterado 1,0%, 2,5% e 7,5% de álcool e adulterado 7,5% água. No quadrante inferior direito, *scores* referentes a água/álcool a 19%, vinho do Porto adulterado 2,5% e 10% de água e um *cluster* para álcool etílico são apresentados. Quanto ao quadrante esquerdo, na região superior encontram-se *scores* de água destilada, vinho do Porto não adulterado, adulterado 2,5%, 5,0% e 10% de

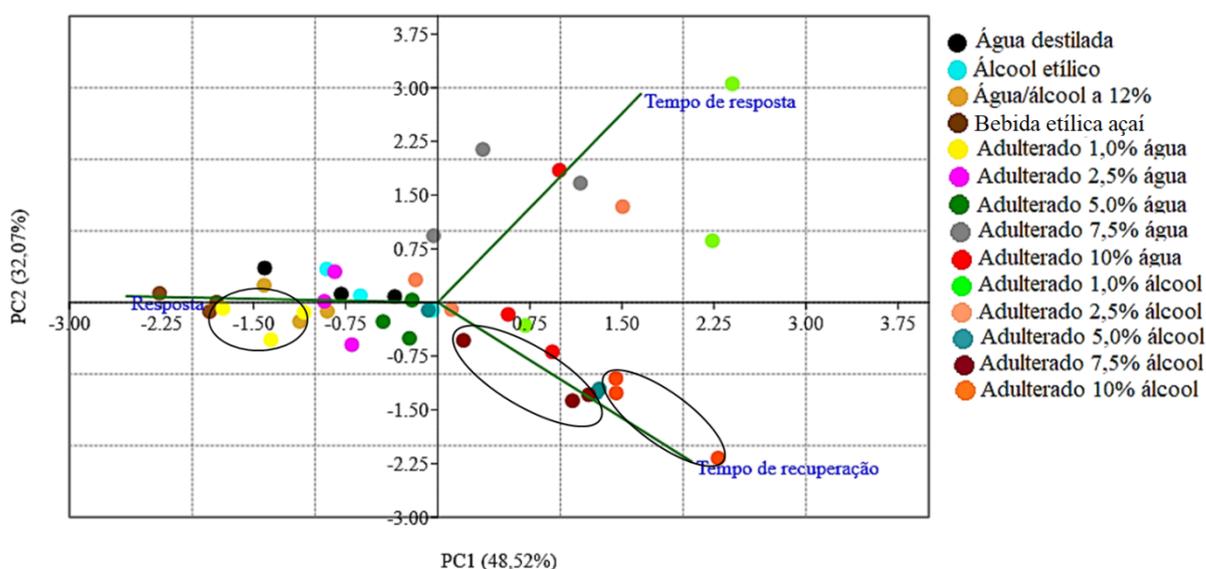
álcool e adulterado 5,0% água, bem como na região inferior são mostrados *scores* para vinho do Porto adulterado 1,0%, 5,0%, 7,5% e 10% de álcool e adulterado 7,5% água.

Neste sentido, tais resultados indicam que as amostras de elemento sensor de BP-NTCPMs-puros não conseguem realizar a diferenciação do vinho do Porto não adulterado em comparação ao adulterado, como também não distinguem as adulterações com água e álcool e seus percentuais. Contudo, o gráfico exibe indicativo de distinção para analitos individuais como água destilada, água/álcool a 19% e álcool etílico. No que refere-se às variáveis, o PCA demonstra maior correlação dos *scores* do álcool etílico com a variável resposta, em conformidade com as análises da Figura 41(c)).

#### 4.4.2.2. Bebida etílica de açaí

A Figura 52 apresenta o gráfico de PCA *Biplot* obtido no processamento dos dados obtidos na etapa II para amostras de BP-NTCPMs-COOH na análise da bebida etílica de açaí, o qual apresenta duas PCs: PC1 com variância explicada de 48,52% e PC2 explicando 32,07% da variância dos dados, totalizando um percentual de 80,59%. Os dados pré-processados empregados na análise são listados na Tabela H.1 do APÊNDICE H, bem como os autovalores e a variância explicada por cada PC extraída são apresentados na Tabela 8.

Figura 52 – Gráfico de PCA *Bi-plot* gerado com duas PCs (PC1: 48,52% e PC2: 32,07%) utilizando como dados de entrada: resposta, tempos de resposta e recuperação de amostras de elemento sensor de BP-NTCPMs-COOH na análise da bebida etílica de açaí.



Fonte: Autoria própria.

A distribuição de *scores* no PCA apresenta no quadrante direito na região superior, *scores* dispersos para bebida etílica de açaí adulterada com 1,0% e 2,5% de álcool e adulterada com 7,5% e 10% de água, bem como na região inferior, são mostrados *scores* dispersos para bebida etílica de açaí adulterada com 10% água, adulterada 1,0%, 2,5% e 5,0% de álcool e formação de *clusters* para adulterada com 7,5% e 10% de álcool. No quadrante direito, na região superior são apresentados *scores* dispersos para água destilada, álcool etílico, água/álcool a 12% e bebida etílica de açaí não adulterada, como ainda para adulterada com 2,5% e 5,0% de água. Na região inferior do referido quadrante, são mostrados *scores* para água/álcool a 12%, bebida etílica de açaí não adulterada, adulterada 5,0% álcool, adulterada 2,5% e 5,0% de água e, *cluster* para adulterada 1,0% água.

Tabela 8 – Dados extraídos via matriz de covariância mostrando os autovalores e a variância explicada por cada PC.

Componente Principal	Autovalor	Variância (%)
1	149,102	48,517
2	0,985531	32,069
3	0,596624	19,414

Fonte: Autoria própria.

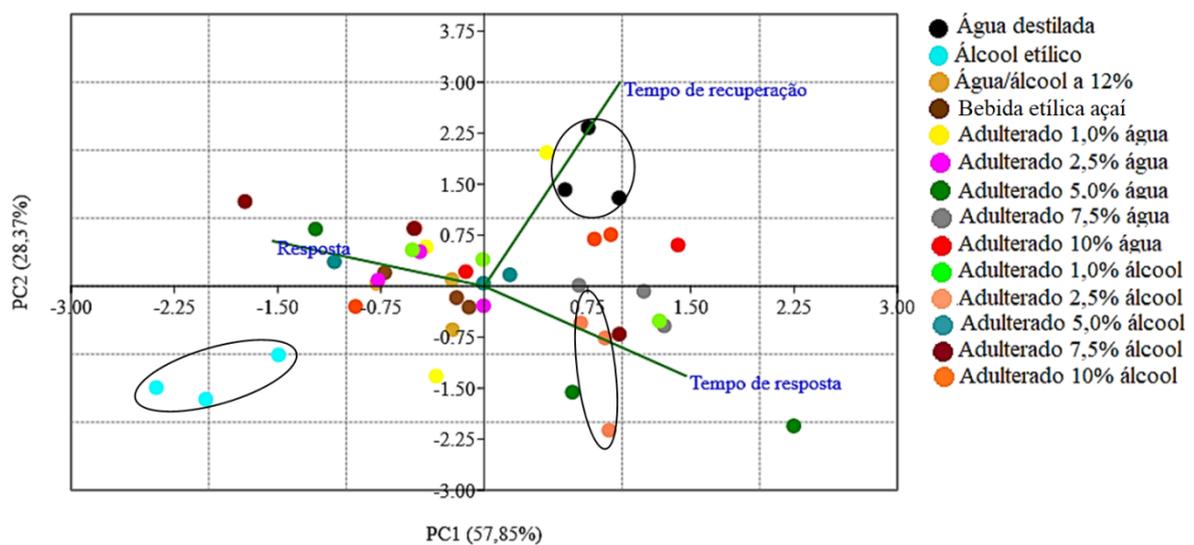
Neste aspecto, a disposição dos *scores* no PCA indicam a diferenciação à bebida etílica de açaí adulterada com 1,0%, 2,5% e 5,0% de água situados no quadrante esquerdo (superior e inferior) e bebida etílica de açaí adulterada com 1,0%, 7,5% e 10% de álcool, evidenciando a capacidade de discriminação das amostras de BP-NTCPMs-COOH à bebida etílica de açaí não adulterada e adulterada com água e álcool, assim como reportado nos resultados para o vinho do Porto nas etapas I e II.

O resultado do processamento dos dados obtidos na etapa II para amostras de BP-NTCPMs-puros na análise da bebida etílica de açaí são mostrados no gráfico de PCA *Biplot* da Figura 53, apresentando duas PCs que totalizam um percentual de variância dos dados de 86,22% (PC1: 57,85% e PC2: 28,37%). Os dados pré-processados utilizados na análise são listadas na Tabela I.1 do APÊNDICE I, bem como os autovalores e a variância explicada por cada PC são mostrados na Tabela 9.

No PCA gerado são mostrados no quadrante direito (região superior) *scores* para a bebida etílica de açaí adulterada com 1,0% e 10% de água, adulterada 5,0% e 10% de álcool e *cluster* para água destilada. Na região inferior do mesmo, são apresentados *scores* para a

bebida etílica de açaí adulterada com 5,0% e 7,5% de água, adulterada 1,0% e 7,5% de álcool e *cluster* para adulterada 5,0% álcool. No quadrante esquerdo, a região superior mostra *scores* para água/álcool a 12%, bebida etílica de açaí não adulterada, adulterada 1,0%, 2,5%, 5,0% e 10% de água e adulterada 1,0%, 5,0% e 7,5% de álcool e, na região inferior são apresentados *scores* para água/álcool a 12%, bebida etílica de açaí não adulterada, adulterada 1,0% e 2,5% de água, adulterada 10% álcool e *cluster* para álcool etílico. Logo, a disposição dos *scores* demonstra a distribuição aleatória das amostras nos diferentes quadrantes do gráfico, com exceção para as que formaram *clusters* (água destilada, álcool etílico e bebida etílica de açaí adulterada 2,5% álcool).

Figura 53 – Gráfico de PCA *Bi-plot* gerado com duas PCs (PC1: 57,85% e PC2: 28,37%) utilizando como dados de entrada: resposta, tempos de resposta e recuperação de amostras de elemento sensor de BP-NTCPMs-puros na análise da bebida etílica de açaí.



Fonte: Autoria própria.

A diferenciação à água destilada e ao álcool etílico foi semelhante à obtida na análise do vinho do Porto na etapa II, indicando a capacidade de identificação das amostras a esses analitos, em função da obtenção de maior resposta ao álcool etílico e maior tempo de recuperação para água destilada, assim como mostra o posicionamento de seus *scores* em relação aos vetores de carregamento das referidas variáveis.

Neste sentido, os resultados reportados evidenciam que o PCA para o BP-NTCPMs-puros (em ambas as análises para o vinho do Porto e bebida etílica de açaí) não apresentam padrões de diferenciação para adulteração com água e álcool em comparação às bebidas etílicas não adulteradas, assim como exibido nos PCAs gerados para o BP-NTCPMs-COOH.

Logo, tais resultados evidenciam o potencial de aplicação de amostras de BP-NTC-COOH como elemento sensor.

Tabela 9 – Dados extraídos via matriz de covariância mostrando os autovalores e a variância explicada por cada PC.

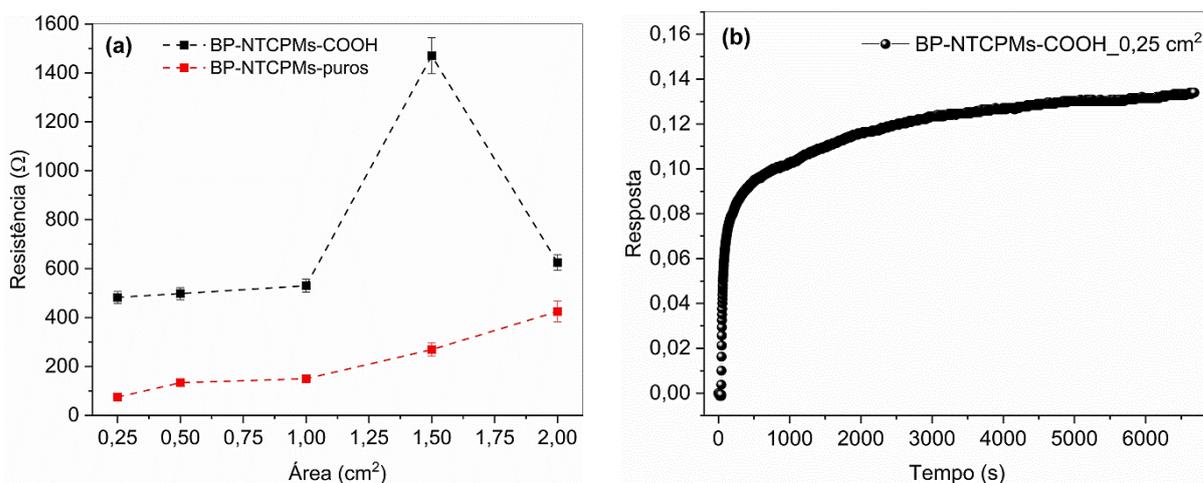
Componente Principal	Autovalor	Variância (%)
1	177,775	57,847
2	0,871925	28,372
3	0,423498	13,78

Fonte: Autoria própria.

#### 4.5. Geometria do elemento sensor, limite de detecção e custo.

A resistência elétrica das amostras de BP-NTCPMs-COOH e BP-NTCPMs-puros avaliadas em função de alterações em sua área ativa é mostrada da Figura 54(a). Os resultados indicam obtenção de resistências iniciais (obtidas da média das resistências medidas em 3 pontos das amostras) para BP-NTCPMs-COOH de  $482,0 \pm 0,3 \Omega$  para  $0,25 \text{ cm}^2$  ( $0,5 \times 0,5 \text{ cm}$ ),  $498,33 \pm 0,41 \Omega$  para  $0,5 \text{ cm}^2$  ( $1,0 \times 0,5 \text{ cm}$ ),  $530,0 \pm 0,9 \Omega$  para  $1,0 \text{ cm}^2$  ( $2,0 \times 0,5 \text{ cm}$ ),  $1.470,0 \pm 0,98 \Omega$  para  $1,5 \text{ cm}^2$  ( $3,0 \times 0,5 \text{ cm}$ ) e  $625,0 \pm 0,52 \Omega$  para  $2,0 \text{ cm}^2$  ( $2,0 \times 1,0 \text{ cm}$ ).

Figura 54 – (a) Resistência de amostras de elemento sensor produzidas com BP-NTCPMs-COOH e BP-NTCPMs-puros em função da área. (b) Resposta de amostra de elemento sensor de BP-NTCPMs-COOH com área ativa de  $0,25 \text{ cm}^2$  à  $4,0 \mu\text{L}$  de álcool etílico.



Fonte: Autoria própria.

Quanto às amostras de BP-NTCPMs-puros, obteve-se  $74,8 \pm 0,2 \Omega$  para  $0,25 \text{ cm}^2$ ,  $133,6 \pm 0,61 \Omega$  para  $0,5 \text{ cm}^2$ ,  $149,8 \pm 0,31 \Omega$  para  $1,0 \text{ cm}^2$ ,  $269,8 \pm 0,42 \Omega$  para  $1,5 \text{ cm}^2$  e

$424,7 \pm 0,51 \Omega$  para  $2,0 \text{ cm}^2$ . Assim, observa-se aumento da resistência elétrica em função do aumento da área com exceção para a amostra de  $1,5 \text{ cm}^2$  (obteve resultado superior ao de  $2,0 \text{ cm}^2$ ) que pode ser derivada do aumento do comprimento da geometria  $2,0 \times 0,5 \text{ cm}$ , para obtenção da configuração  $3,0 \times 0,5 \text{ cm}$ . A alteração da resistência observada na configuração  $3,0 \times 0,5 \text{ cm}$  pode ser entendida por meio da 2ª Lei de Ohm mostrada na expressão 11, a qual estabelece que a resistência elétrica de um material é diretamente proporcional a resistividade elétrica e o comprimento do material e, inversamente proporcional à área de sua seção transversal (CALLISTER e RETHWISCH, 2018).

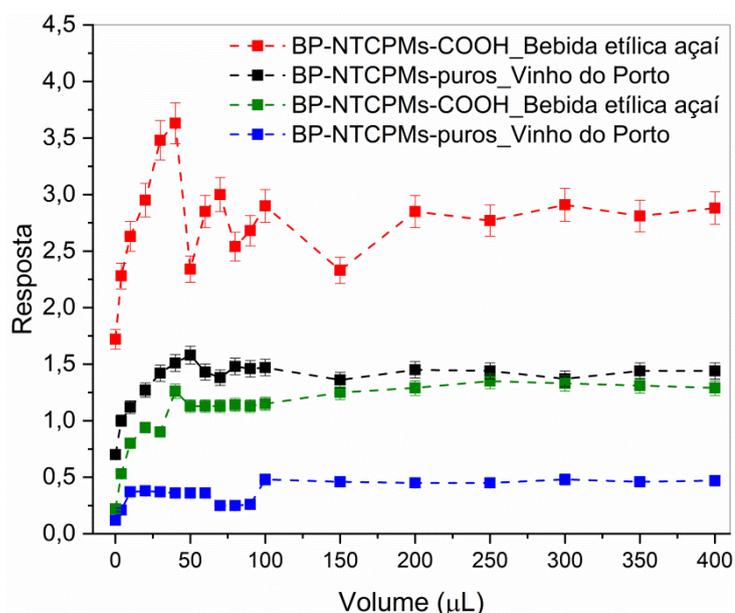
$$R = \rho \frac{L}{A} \quad (11)$$

Sendo  $\rho$  a resistividade elétrica (intrínseca do material, independente de sua geometria),  $L$  o comprimento e  $A$  a área da seção transversal. Logo, por meio do exposto, observa-se que a configuração de área com menor  $R_0$  para ambas as amostras é  $0,25 \text{ cm}^2$ . Entretanto, em avaliação inicial da exposição de  $4,0 \mu\text{L}$  de álcool etílico à amostra de BP-NTCPMs-COOH com  $0,25 \text{ cm}^2$  de área ativa, obteve-se uma resposta indicando a incapacidade de recuperação da amostra durante o processo de dessorção do analito, assim como mostrado na Figura 54(b). Desta forma, como a configuração de área de  $0,5 \text{ cm}^2$  apresentou resistência elétrica próxima a de  $1,0 \text{ cm}^2$ , neste trabalho, optou-se pela utilização de configuração de área ativa de  $1,0 \text{ cm}^2$  nas amostras de BP do elemento sensor, em função da geometria com  $R_0$  útil e área relativamente maior para a interação dos analitos.

No que refere-se à resposta comparativa das amostras de BP-NTCPMs-COOH e BP-NTCPMs-puros à exposição de volumes de  $0,1, 4,0, 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90, 100, 150, 200, 250, 300, 350$  e  $400 \mu\text{L}$  de vinho do Porto e bebida etílica de açaí, os resultados mostrados na Figura 55 evidenciam aumento da resposta para BP-NTCPMs-COOH até o volume de  $40 \mu\text{L}$  na presença de bebida etílica de açaí e até  $50 \mu\text{L}$  na presença de vinho do Porto. Para as amostras de BP-NTCPMs-puros observa-se aumento da resposta para a bebida etílica de açaí até o volume de  $40 \mu\text{L}$  e para o vinho do Porto até  $60 \mu\text{L}$ . Tais resultados indicam que as amostras apresentam aumento de resposta para volumes entre  $40 - 50 \mu\text{L}$ , ou seja, demonstram aumento de variação de suas resistências relativas normalizadas que caracterizam a sua capacidade de responder aos analitos, processo que não é alterado para os demais volumes entre  $60 - 400 \mu\text{L}$ , descartando a aplicação de maiores volumes na análise das amostras de elemento sensor.

Nas análises de  $R \times t$  efetuadas neste trabalho, as amostras produzidas foram expostas aos analitos em temperatura ambiente, assim como o seu armazenamento para a secagem dos mesmos. Contudo, após 3 meses de testes, as amostras utilizadas na etapa I sofreram proliferação de fungos (aparecimento de “mofo” que caracteriza o processo de degradação da matéria orgânica) em função da umidade residual do vinho do Porto após muitas medidas. Situação semelhante foi observada para as amostras da etapa II, após 2 meses de finalização dos testes, evidenciando que as amostras sofrem degradação após 2 ou 3 meses de uso, se armazenadas à temperatura ambiente, indicando a inutilização das mesmas para análise, devido aos impactos que a proliferação pode ocasionar em sua superfície ativa, bem como em sua capacidade de resposta.

Figura 55 – Resposta de amostras de BP-NTCPMs-COOH e BP-NTCPMs-puros a volumes de 0,1, 4,0, 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90, 100, 150, 200, 250, 300, 350 e 400  $\mu\text{L}$  de vinho do Porto e bebida etílica de açaí.



Fonte: Autoria própria.

Quanto ao custo das amostras de elemento sensor, a partir da definição da geometria das amostras utilizadas neste trabalho, estimou-se o custo para a preparação de amostras de BP com NTCPMs-COOH. A tabela 10 apresenta o custo absoluto dos insumos empregados neste trabalho para a preparação de amostras de BP-NTCPMs-COOH em comparação ao de amostras preparadas com BP de NTCPMs-COOH produzido e comercializado pela empresa NanoView Nanotecnologia. Logo, observa-se que as amostras de BP produzidas neste

trabalho apresentam um custo unitário de R\$ 0,14, inferior em comparação às amostras preparadas com BP comercial (custo absoluto unitário – R\$ 2,50).

Tabela 10 – Custo absoluto estimado dos insumos empregados na preparação de amostras de BP-NTCPMs-COOH neste trabalho em comparação à amostras preparadas com BP de NTCPMs-COOH comercializado.

<b>Material</b>	<b>Empresa/custo</b>	<b>Produção – Buckypaper</b>	<b>Custo Buckypaper</b>	<b>Custo amostra (2,0 × 0,5 cm)</b>
BP de NTCPMs-COOH	NanoView Nanotecnologia*	-	5,0 × 5,0 cm/ R\$ 50,00	20 amostras 1 – unidade: R\$ 2,50
NTCPMs-COOH	NanoView Nanotecnologia 10 g/R\$ 790,00	30 mg/R\$ 2,37		
Álcool Isopropílico 99,8% PA ACS ÊXODO CIENTÍFICA	FERR-TECH † 1000 mL/R\$ 90,00	30 mL/R\$ 0,27	Ø 11,0 cm/ R\$ 2,84	20 amostras 1 – unidade: R\$ 0,14
Papel filtro qualitativo J PROLAB Ø 12,5 cm e poros 14 µm	LADERQUÍMICA ‡ 100 unidades/ R\$ 20,00	1 unidade/ R\$ 0,20		

Fonte: Autoria própria – (30 de Janeiro de 2023) \*NANOVIEW(2023); †FERR-TECH (2023); ‡LADERQUÍMICA (2023).

As análises descritas anteriormente, acerca da configuração de área ativa útil e  $R_0$ , como ainda do volume máximo dos analitos (que sugerem a possibilidade de utilização de volumes superiores a 4,0 µL, até no máximo 50 µL) e custo são essenciais para a aplicabilidade e operação do elemento sensor a ser integrado à “língua eletrônica”.

Neste aspecto, os resultados obtidos demonstram que os BPs apresentam características morfológicas e respostas vibracionais e elétricas distintas, as quais são diretamente relacionadas à presença ou não de grupos funcionais COOH na estrutura do nanomaterial e às interações eletrostáticas e químicas estabelecidas entre os mesmos e com os analitos, respectivamente. O processamento por PCA indicou a capacidade de reconhecimento e discriminação das amostras de BP-NTCPMs-COOH aos processos de adulteração intencional das bebidas etílicas, evidenciando sua viabilidade de aplicação como camada de reconhecimento em uma “língua eletrônica”. Logo, a partir do exposto, estimou-se um design

conceitual de uma “língua eletrônica” baseado em um dispositivo “IoT” para autenticação de bebidas éticas. A Figura J.1 do APÊNDICE J apresenta a imagem conceitual da “língua eletrônica” proposta como aplicação deste trabalho que foi modelada utilizando o *software* CINEMA 4D® Portable da empresa MAXON.

## CAPÍTULO 5

### CONCLUSÃO

O processo de produção do filme BP-NTCPMs-COOH permitiu a preparação de uma folha nanoestruturada composta por uma camada de NTCPMs-COOH dispersa sobre a superfície e entre as fibras celulósicas do papel, assim como indicado por meio de Microscopia Eletrônica de Varredura. O processo é facilitado em função da presença de grupos funcionais covalentemente ligados nas paredes/extremidades dos NTCPMs que permitem a melhoria da sua solubilização e dispersão em solventes polares como o álcool isopropílico ocasionando a formação de um sistema coloidal estabilizado que foi uniformemente disperso sobre as fibras de celulose do papel filtro. Diferentemente do observado para o filme BP-NTCPMs-puros, onde a elevada hidrofobicidade dos NTCPMs-puros ocasionaram a deposição de nanotubos altamente aglomerados, os quais dificultaram a adesão interfacial e impregnação nas fibras celulósicas do papel, assim como revelado por Microscopia Eletrônica de Varredura.

A análise vibracional por Espectroscopia Raman indicou ocorrência de *blueshifts* de aproximadamente  $1\text{ cm}^{-1}$  e  $2\text{ cm}^{-1}$  nos picos  $G_{\text{int}}$  e  $G_{\text{ext}}$  do BP-NTCPMs-COOH, respectivamente, em comparação aos NTCPMs-COOH, em função da contração local nas camadas dos nanotubos gerando *doping* do tipo-*p*, ocasionada pela eletronegatividade do oxigênio do grupo COOH. De forma que, a ausência desses grupos nos NTCPMs-puros promoveu *redshifts* de aproximadamente  $4\text{ cm}^{-1}$  e  $7\text{ cm}^{-1}$  nos picos  $G_{\text{int}}$  e  $G_{\text{ext}}$  do BP-NTCPMs-puros, respectivamente, em comparação aos NTCPMs-puros, resultante da expansão gerada nas camadas dos nanotubos pela repulsão eletrostática das eletrosferas dos átomos de carbono da rede, que se mantém após a solubilização em banho ultrassônico.

A resposta das amostras de elemento sensor aos analitos nas etapas I e II, investigada por meio de curvas de resistência relativa normalizada demonstra um comportamento periódico de aumento/diminuição na presença dos analitos/após sua evaporação, respectivamente, caracterizando os BPs como um material quimiorresistivo. Contudo, as amostras de BP-NTCPMs-COOH apresentaram parâmetros de desempenho (resposta, tempos de resposta e recuperação) pronunciados apresentando uma resposta dinâmica seletiva, reversível e reprodutível após diferentes ciclos associada à modificação da condutividade elétrica dos nanotubos causada por interações polares (dipolo-dipolo e ligações de hidrogênio)

estabelecidas entre os grupos funcionais COOH e as moléculas dos analitos quando adsorvidos na rede porosa de NTCPMs-COOH/fibras de celulose.

As curvas de respostas das amostras de BP-NTCPMs-COOH para vinho do Porto adulterado apresentaram na etapa I, um comportamento diferente consoante ao tipo de agente adulterante adicionado (5,0 e 10% vol.), caracterizado pela obtenção de variação positiva na resistência relativa normalizada na presença de adulteração com água destilada e sinal negativo em função da diminuição da resistência elétrica, resultando em variação negativa da resistência relativa normalizada na presença de adulteração com álcool etílico, assim como observado na etapa II para alguns percentuais de vinho do Porto adulterado (1,0, 2,5, 5,0 e 7,5% vol. álcool etílico) e da bebida etílica de açaí adulterada (1,0, 2,5, 5,0, 7,5 e 10% vol. álcool etílico), indicando a capacidade do BP-NTCPMs-COOH em detectar a variação de resistência nas bebidas etílicas, bem como discriminar entre os dois processos de adulteração. A não observação de tal comportamento para o BP-NTCPMs-puros nas etapas de análise, evidenciam que as respostas são derivadas das interações estabelecidas entre os grupos funcionais COOH, as moléculas de adulterantes e as bebidas etílicas por meio de processos de aprisionamento molecular ou não que alteram a condutividade elétrica da rede porosa dos NTCPMs-COOH.

O processamento dos dados por PCA na etapa I indicaram a capacidade de discriminação das amostras de elemento sensor de BP-NTCPMs-COOH ao vinho do Porto adulterado com 5,0% e 10% de água e álcool em comparação ao vinho do Porto não adulterado, bem como aos percentuais de água adicionados na adulteração. Resultado semelhante obtido para o vinho do Porto e bebida etílica de açaí na etapa II evidenciaram a capacidade de distinção das amostras ao vinho do Porto e bebida etílica de açaí não adulterados em comparação à adulterações com 1,0 e 10% de água e álcool e, 1,0%, 2,5% e 5,0% de água e 1,0%, 7,5% e 10% de álcool, respectivamente. Logo, os resultados obtidos, demonstram o potencial de aplicação do BP-NTCPMs-COOH como elemento sensor de baixo custo, fácil preparação e operação e baixo consumo de energia em um dispositivo “IoT” compondo uma LE nanoestruturada para autenticação de bebidas etílicas.

### **5.1. Trabalhos futuros e sugestões**

Devido a extensão dos resultados obtidos nas medidas replicadas para BP-NTCPMs-COOH e BP-NTCPMs-puros na análise das bebidas etílicas na etapa II, a etapa de impressão

3D do protótipo do dispositivo “IoT” (“Língua eletrônica”) não pôde ser efetuada. Desta forma, as atividades futuras a serem realizadas serão destinadas à:

- Impressão 3D do protótipo, montagem do circuito baseado em ponte de Wheatstone, integração e calibração de uma placa ESP32 para LE;
- Avaliação da resposta vibracional do BP-NTCPMs-puros e BP-NTCPMs-COOH empregando espectrômetro FT-Raman na presença de água destilada, álcool etílico, mistura água/álcool a 12 e 19%, vinho do Porto e bebida etílica de açaí não adulterados e adulterados com 1,0, 2,5, 5,0, 7,5 e 10% de água e álcool para comparação com espectro vibracional individual desses analitos.

## REFERÊNCIAS

ABEGG, S. *et al.* A pocket-sized device enables detection of methanol adulteration in alcoholic beverages. **Nature Food**, v. 1, n. 6, pp. 351-354, 2020.

ABDI, H.; WILLIAMS, L. J. Principal component analysis. **Wiley interdisciplinary reviews: computational statistics**, v. 2, n. 4, pp. 433-459, 2010.

ADHIKARI, B. R. *et al.* Carbon nanomaterials based electrochemical sensors/biosensors for the sensitive detection of pharmaceutical and biological compounds. **Sensors**, v. 15, n. 9, pp. 22490-22508, 2015.

ALDALBAHI, A.; PANHUIS, M. Electrical and mechanical characteristics of buckypapers and evaporative cast films prepared using single and multi-walled carbon nanotubes and the biopolymer carrageenan. **Carbon**, v. 3, pp. 1197 – 1208, 2012.

ALDAO, C. M. Surface and interface electronic properties of tin oxide. In: **Tin Oxide Materials**. Elsevier, pp. 101-132, 2020.

AL-DOURI, Y. *et al.* *Metal Oxide Powder Technologies*, pp. 1- 420, 2020.

ARAÚJO, P. T. *et al.* Multiwall carbon nanotubes filled with Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub>: Spectroscopic signatures for electron-phonon coupling due to doping process. **Carbon**, v. 124, pp. 348-356, 2017.

‘Açaíinho’: conheça o vinho feito de açaí que mistura sofisticação e tradição paraense. **G1 PA**, Belém, 28 de Maio de 2022, *É do Pará*. Disponível em: <<https://g1.globo.com/pa/para/e-do-para/noticia/2022/05/28/acainho-conheca-o-vinho-feito-de-acai-que-mistura-sofisticacao-e-tradicao-paraense.ghtml>> Acesso: 19 de Dezembro de 2022, às 15h40min.

Apaixonado por bebidas artesanais, servidor público do Acre cria ‘vinho de açaí’ durante a pandemia. **G1 AC**, Rio Branco, 12 de Agosto de 2021, Disponível em: <<https://g1.globo.com/ac/acre/natureza/amazonia/noticia/2021/08/12/apaixonado-por-bebidas->

[artesanais-servidor-publico-do-acre-cria-vinho-de-acai-durante-a-pandemia.ghtml](#)>Acesso: 12 de Março de 2023, às 18h40min.

ARAFAT, M. M. *et al.* Gas sensors based on one dimensional nanostructured metal-oxides: a review. **Sensors**, v. 12, n. 6, pp. 7207-7258, 2012.

ARCHELA, E.; DALL'ANTONIA, L. H. Determinação de Compostos Fenólicos em Vinho: Uma revisão. Seminário de Ciências Exatas e Tecnológicas. Londrina, v.34, n.2, pp. 193 – 210, 2013.

ARTERO, A. *et al.* The impact of moderate wine consumption on health. **Maturitas**, v. 80, n. 1, pp. 3-13, 2015.

ASHCROFT, N. W.; MERMIN, N. D. **Física do estado sólido**. Cengage Learning, pp.75 2011.

AUGUSTI, P. R., *et al.* Compostos bioativos e atividade antioxidante de genótipos de açaí (*Euterpe oleracea*). In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE ALIMENTOS: SBCTA Regional, pp.6, 2016.

AVILA, A. F. *et al.* Non-covalent functionalisation of carbon-based nanostructures and its application to carbon/epoxy composites. **International Journal of Nanotechnology**, v. 13, n. 8-9, pp. 573-583, 2016.

BARROS, E. B. *et al.* Review on the symmetry-related properties of carbon nanotubes. **Physics reports**, v. 431, n. 6, pp. 261-302, 2006.

BAYDIN, A. *et al.* Carbon Nanotube Devices for Quantum Technology. **Materials**, v. 15, n. 4, pp. 1535, 2022.

BORTOLAMIOL, T. *et al.* Double-walled carbon nanotubes: quantitative purification assessment, balance between purification and degradation and solution filling as an evidence of opening. **Carbon**, v. 78, pp. 79-90, 2014.

BRAGA, G. S.; PATERNO, L. G.; FONSECA, F. J. Performance of an electronic tongue during monitoring 2-methylisoborneol and geosmin in water samples. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 171, pp. 181-189, 2012.

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

BRO, R.; SMILDE, A. K. Principal component analysis. **Analytical methods**, v. 6, n. 9, pp. 2812-2831, 2014.

CALLISTER, W. D. Jr., RETHWISCH, D. G: **Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução**. 9ª edição. Grupo Gen-LTC, pp.167, 2018.

CARVALHO, T. M.; QUARESMA, A. P.; REIS, M. A. L. **Açaí 4.0: Organização, integração vertical e tecnologia**. 1ed. São Paulo: Fontenele Publicações, pp. 17, 2022.

CHAVES, G. P. *et al.* A importância sociocultural do açaí (*Euterpe Oleracea* Mart.) na Amazônia brasileira. **Revista Contribuciones a las Ciencias Sociales**, pp. 4-5, 2015.

CLARK, M. D.; KRISHNAMOORTI, R. Dispersion of functionalized multiwalled carbon nanotubes. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 113, n. 49, pp. 20861-20868, 2009.

CRACIUN, M. F. *et al.* Tuneable electronic properties in graphene. **Nano Today**, v. 6, n. 1, pp. 42-60, 2011.

DALINA, W. W.; MARIATTI, M.; TAN, S. H. Electrical conductivity properties of MWCNT buckypaper and MWCNT buckypaper/epoxy composites: Effect of loading and pressure. In: **AIP Conference Proceedings**. AIP Publishing LLC, pp. 020023, 2015.

DEGRAFF, J. *et al.* Printable low-cost and flexible carbon nanotube buckypaper motion sensors. **Materials & Design**, v. 133, pp. 47-53, 2017.

DE MENEZES, V. M. *et al.* Carbon nanostructures interacting with vitamins A, B3 and C: ab initio simulations. **Journal of Biomedical Nanotechnology**, v. 8, n. 2, pp. 345-349, 2012.

DE MOURA ROCHA, S. M. B. Benefícios funcionais do açaí na prevenção de doenças cardiovasculares. **Journal of Amazon Health Science (Revista de Ciências da Saúde na Amazônia)**, v. 1, n. 1, pp. 1-10, 2015.

DINADAYALANE, T. C.; LESZCZYNSKI, J. Fundamental structural, electronic, and chemical properties of carbon nanostructures: graphene, fullerenes, carbon nanotubes, and their derivatives. **Handbook of computational chemistry**, v. 2, pp. 793-867, 2012.

DRESSELHAUS, G.; DRESSELHAUS, M. S.; SAITO, R. **Physical properties of carbon nanotubes**. World scientific, pp. 38-40, 1998.

DRESSELHAUS, M. S. *et al.* Defect characterization in graphene and carbon nanotubes using Raman spectroscopy. **Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences**, v. 368, n. 1932, pp. 5355-5377, 2010.

D' AMICO, A.; DI NATALE, C. A contribution on some basic definitions of sensor properties. **IEEE Sensors Journal**, v.1, n.3, pp.183 – 190, 2001.

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

ESCUDEUR-GILABERT, L.; PERIS, M. Highlights in recent applications of electronic tongues in food analysis. **Analytica Chimica Acta**, v. 665, n. 1, pp. 15-25, 2010.

FAELLA, E. *et al.* Sensors Based on Multiwalled Carbon Nanotubes. In: **Materials Proceedings**. Multidisciplinary Digital Publishing Institute, pp. 59, 2020.

FALCAO, E. HL; WUDL, F. Carbon allotropes: beyond graphite and diamond. **Journal of Chemical Technology & Biotechnology: International Research in Process, Environmental & Clean Technology**, v. 82, n. 6, pp. 524-531, 2007.

FELLER, J. F. *et al.* Selectivity of chemoresistive sensors made of chemically functionalized carbon nanotube random networks for volatile organic compounds (VOC). **Chemosensors**, v. 2, n. 1, pp. 26-40, 2014.

FERREIRA, E. Bônus do açaí de cultivo começa 2022 com 20,41% no Acre. **AC24HORAS**, Rio Branco, 10 de Janeiro de 2022, Disponível em: <  
<https://ac24horas.com/2022/01/10/bonus-do-acai-de-cultivo-comeca-2022-com-2041-no-acre/>> Acesso: 12 de Março de 2023, às 18h50min.

FERREIRA, L.; PINHEIRO, P.; NETO, N. B.; REIS, M. Buckypaper-Based Nanostructured Sensor for Port Wine Analysis. **Sensors**, v. 22, n. 24, pp. 9732, 2022.

FERR-TECH MANUTENÇÃO E REPARAÇÃO DE APARELHOS E EQUIPAMENTOS PARA LABORATÓRIOS DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO LTDA, 2023.

GAJJAR, S.; KULAHCI, M.; PALAZOGLU, A. Real-time fault detection and diagnosis using sparse principal component analysis. **Journal of Process Control**, v. 67, pp. 112-128, 2018.

GEANĂ, E. I. *et al.* Electrochemical sensors coupled with multivariate statistical analysis as screening tools for wine authentication issues: A review. **Chemosensors**, v. 8, n. 3, pp. 59, 2020a.

GEANĂ, E. I. *et al.* Wine varietal discrimination and classification using a voltammetric sensor array based on modified screen-printed electrodes in conjunction with chemometric analysis. **Microchemical Journal**, v. 159, pp. 105451, 2020b.

GILLEN, A. J.; BOGHOSSIAN, A. A. Non-covalent methods of engineering optical sensors based on single-walled carbon nanotubes. **Frontiers in Chemistry**, pp. 612, 2019.

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

GHOSH, S. **Hydrogen storage in single-walled carbon nanotubes**. Thesis (Doctorate in Philosophy). 2017, 187f. Indian Institute of Technology, 2017.

GOHIER, A. *et al.* Carbon nanotube growth mechanism switches from tip-to base-growth with decreasing catalyst particle size. **Carbon**, v. 46, n. 10, pp. 1331-1338, 2008.

GOLAN, R.; GEPNER, Y.; SHAI, I. Wine and health—new evidence. **European journal of clinical nutrition**, v. 72, n. Suppl 1, pp. 55-59, 2019.

GONÇALVES, J. A. *et al.* Edge-reconstructed, few-layered graphene nanoribbons: Stability and electronic properties. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 121, n. 10, pp. 5836-5840, 2017.

GONÇALVES, R. D.; AZEVEDO, S.; MACHADO, M. Structural and electronic properties of B<sub>x</sub>C<sub>y</sub>N<sub>z</sub> nanoribbons: A first principles study. **Solid state communications**, v. 175, pp. 132-138, 2013.

GONÇALVES, V. C. *et al.* Detection of volatile organic compounds using a polythiophene derivative. **physica status solidi (a)**, v. 207, n. 7, pp. 1756-1759, 2010.

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

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

GUTIÉRREZ, J. M. *et al.* A voltammetric electronic tongue made of modified epoxy-graphite electrodes for the qualitative analysis of wine. **Microchimica Acta**, v. 169, n. 3, pp. 261-268, 2010.

GUTIÉRREZ-CAPITÁN, M. *et al.* Hybrid electronic tongues applied to the quality control of wines. **Journal of Sensors**, v. 2014, pp. 1-10, 2014.

GUTIÉRREZ-ESCOBAR, R.; ALIAÑO-GONZÁLEZ, M. J.; CANTOS-VILLAR, E. Wine polyphenol content and its influence on wine quality and properties: A review. **Molecules**, v. 26, n. 3, pp. 718, 2021.

HAMMADI, A. H. *et al.* Purification for carbon nanotubes synthesized by flame fragments deposition via hydrogen peroxide and acetone. **Materials**, v. 13, n. 10, pp. 2342, 2020.

HAMMER, Ø. *et al.* PAST: Paleontological statistics software package for education and data analysis. **Palaeontologia electronica**, v. 4, n. 1, pp. 9, 2001.

HER, S. C.; HSU, W. C. Sensing Performance and Mechanical Properties of Buckypaper Impregnated with Epoxy Resin. **Nanomaterials**, v. 10, n. 11, pp. 2258, 2020.

HU, Y.; GUO, C. Carbon nanotubes and carbon nanotubes/metal oxide heterostructures: synthesis, characterization and electrochemical property. **Carbon Nanotubes-Growth and Applications**, pp. 1- 473, 2011.

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

HAFIYEDH, I. *et al.* Multi-walled carbon nanotubes for volatile organic compound detection. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 182, pp. 344-350, 2013.

HOPKE, P. K. The evolution of chemometrics. **Analytica Chimica Acta**, v. 500, n. 1-2, pp. 365-377, 2003.

IJIMA, S. Helical microtubules of graphitic carbon. **Nature**, v. 354, n. 6348, pp. 56-58, 1991.

IJIMA, S. Carbon nanotubes: past, present, and future. **Physica B: Condensed Matter**, v. 323, n. 1-4, pp. 1-5, 2002.

INHAN, L. *et al.* Paradoxo de inovação no cluster do vinho: o caso da região demarcada do Douro. **Revista de Administração de Empresas**, v. 53, pp. 256-271, 2013.

JEON, I. Y. *et al.* Functionalization of carbon nanotubes. **Carbon nanotubes-polymer nanocomposites**, v. 6, pp. 91-110, 2011.

JOGI, B. F. *et al.* Dispersion and performance properties of carbon nanotubes (CNTs) based polymer composites: a review. **Journal of Encapsulation and Adsorption Sciences**, v. 2, pp. 69-78, 2012.

JOLLIFFE, I. T. Choosing a subset of principal components or variables. In: **Principal component analysis**, pp. 111-149, 2002.

JOLLIFFE, I. T.; CADIMA, J. Principal component analysis: a review and recent developments. **Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences**, v. 374, n. 2065, pp. 20150202, 2016.

KAR, P.; CHOUDHURY, A. Carboxylic acid functionalized multi-walled carbon nanotube doped polyaniline for chloroform sensors. **Sensors and actuators B: Chemical**, v. 183, pp. 25-33, 2013.

KHAN, Z. U. Fabrication of buckypaper via a resin infiltration technique, pp.1-3, 2017.

KANAN, S. M. *et al.* Semiconducting metal oxide based sensors for selective gas pollutant detection. **Sensors**, v.9, n.10, pp. 8158 – 8196, 2009.

KARIMI, M. *et al.* Carbon nanotubes part I: preparation of a novel and versatile drug-delivery vehicle. **Expert opinion on drug delivery**, v. 12, n. 7, pp. 1071-1087, 2015.

KAUR, N. *et al.* One-dimensional nanostructured oxide chemoresistive sensors. **Langmuir**, v. 36, n. 23, pp. 6326-6344, 2020.

KAUR, N. *et al.* Branch-like NiO/ZnO heterostructures for VOC sensing. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v.262, pp. 477 – 485, 2018.

KHERIF, F.; LATYPOVA, A. Principal component analysis. In: **Machine Learning**. Academic Press. pp. 209-225, 2020.

KIM, U. J. *et al.* Raman and IR spectroscopy of chemically processed single-walled carbon nanotubes. **Journal of the American Chemical Society**, v. 127, n. 44, pp. 15437-15445, 2005.

KIRSANOV, D. *et al.* Towards reliable estimation of an “electronic tongue” predictive ability from PLS regression models in wine analysis. **Talanta**, v. 90, pp. 109-116, 2012.

KOTSIKAU, D.; IVANOVSKAYA, M. Metal oxide semiconductor sensors for detection of toxic and explosive gases. In: **Electronic Noses & Sensors for the Detection of Explosives**. Springer, Dordrecht, pp. 93 – 115, 2004.

KROTO *et al.* C 60: Buckminsterfullerene. **Nature**, v. 318, n. 6042, pp. 162-163, 1985.

KUMAR, M. Carbon nanotube synthesis and growth mechanism. **Carbon nanotubes-synthesis, characterization, applications**, pp. 147-170, 2011.

LADERQUÍMICA. Disponível: < <https://www.laderquimica.com.br/papel-de-filtro-qualitativo-qualy-125cm-80-gr-cx-c-100-folhas-j-prolab> >. Acesso: 30 de Janeiro de 2023, às 14h45min.

LAURENT, C. *et al.* The weight and density of carbon nanotubes versus the number of walls and diameter. **Carbon**, v. 48, n. 10, pp. 2994-2996, 2010.

LÉONARD, F. **Physics of carbon nanotube devices**. William Andrew, pp.310, 2008.

LOPEZ, D.; ABE, I. Y.; PEREYRA, I. Temperature effect on the synthesis of carbon nanotubes and core-shell Ni nanoparticle by thermal CVD. **Diamond and Related Materials**, v. 52, pp. 59-65, 2015.

LORENÇON, E. *et al.* Generation of reactive oxygen species in titanates nanotubes induced by hydrogen peroxide and their application in catalytic degradation of methylene blue dye. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 394, pp. 316-323, 2014.

LYRA, W. S. *et al.* Classificação periódica: um exemplo didático para ensinar análise de componentes principais. **Química Nova**, v. 33, pp. 1594-1597, 2010.

MA, P. C. *et al.* Correlation between electrokinetic potential, dispersibility, surface chemistry and energy of carbon nanotubes. **Composites science and technology**, v. 71, n. 14, pp. 1644-1651, 2011.

MADKOUR, L. H. Introduction to nanotechnology (NT) and nanomaterials (NMs). **Nanoelectronic materials: fundamentals and applications**, pp. 1-47, 2019.

MARIA, D. A. Funcionalização de Nanotubos de Carbono com Grupos contendo Nitrogênio e Enxofre. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia das Radiações, Minerais e Materiais). 164f, 2007. Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear, 2007.

MONTAZER, M.; HARIFI, T. **Nanofinishing of textile materials**. Woodhead Publishing, pp. 324, 2018.

MELO, C. P.; PIMENTA, M. Nanociências e nanotecnologia. **Parcerias estratégicas**, v. 9, n. 18, pp. 09-22, 2010.

MEYYAPPAN, M. Carbon nanotube-based chemical sensors. **Small**, v. 12, n. 16, pp. 2118-2129, 2016.

MICHEL, T. *et al.* About the indexing of the structure of single-walled carbon nanotubes from resonant Raman scattering. **Advances in Natural Sciences: Nanoscience and Nanotechnology**, v. 1, n. 4, pp. 045007, 2011.

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

MONTES, R. H. O. *et al.* Exploring multiwalled carbon nanotubes for naproxen detection. **Electroanalysis**, v. 26, n. 7, pp. 1449-1453, 2014.

MUGO, S. M. *et al.* Thin film composite conductive polymers chemiresistive sensor and sample holder for methanol detection in adulterated beverages. **IEEE Sensors Journal**, v. 20, n. 2, pp. 656-663, 2019.

NANOVIEW Nanotecnologia. Disponível em: <  
<https://nanoviewnanotecnologia.com/produto/papel-de-nanotubos-de-carbono-de-poucas-paredes/>>. Acesso: 30 de Janeiro de 2023, às 14h37min.

NAIR, A. K.; QIN, Z.; BUEHLER, M. J. Cooperative deformation of carboxyl groups in functionalized carbon nanotubes. **International Journal of Solids and Structures**, v. 49, n. 18, pp. 2418-2423, 2012.

NERY, E. W.; KUBOTA, L. T. Integrated, paper-based potentiometric electronic tongue for the analysis of beer and wine. **Analytica Chimica Acta**, v. 918, pp. 60-68, 2016.

NOVAKOWSKI, W. *et al.* Use of copper and gold electrodes as sensitive elements for fabrication of an electronic tongue: Discrimination of wines and whiskies. **Microchemical Journal**, v. 99, n. 1, pp. 145-151, 2011.

NOVOSELOV, K. S. *et al.* Electric field effect in atomically thin carbon films. **Science**, v. 306, n. 5696, pp. 666-669, 2004.

OBBEREGGER, S. P.; JONES, O. AH.; SPENCER, M. JS. Effect of nanostructuring of ZnO for gas sensing of nitrogen dioxide. **Computacional Materials Science**, v. 132, pp. 104 – 115, 2017.

ODS BRASIL, Nações Unidas no Brasil, 2023. Disponível: < <https://brasil.un.org/pt-br/sdgs> >. Acesso: 20 de Fevereiro de 2023, às 17h15min.

OIV. State of the world vine and wine sector in 2021. **Internacional Organisation of Vine and Wine**, pp. 1-25, 2022.

OLIVEIRA, J. C. S. *et al.* Síntese e Caracterização de Nanotubos de Carbono com Aplicações Nanobiotecnológicas. In: Jose Marlo Araujo de Azevedo. (Org.). Pesquisa em Biotecnologia, Biodiversidade e Recursos Genéticos no Acre. 1ed. Curitiba: CRV, v. 1, p. 151-199, 2016.

PANDEY, S. K.; TEOTIA, S.; SRIVASTAVA, A. Formation of Large Area Conducting Paper of Carbon Nanotubes for Electrode Applications. **Int. J. Mater. Sci**, v. 12, n. 1, pp. 101- 103, 2017.

PATOLE, S. P. *et al.* A wet-filtration-zipping approach for fabricating highly electroconductive and auxetic graphene/carbon nanotube hybrid buckypaper. **Scientific reports**, v. 8, n. 1, pp. 1-12, 2018.

PENZA, M.; CASSANO, G. Recognition of adulteration of Italian wines by thin-film multisensor array and artificial neural networks. **Analytica chimica acta**, v. 509, n. 2, pp. 159-177, 2004.

PEREIRA, K. AB.; MENDES, L. C. Nanotubos de carbono aplicados como carga em nanocompósitos poliméricos: uma revisão. **Revista Eletrônica Perspectivas da Ciência e Tecnologia-ISSN: 1984-5693**, v. 11, pp. 38, 2019.

PEREIRA, G. M. O Vinho do Porto: entre o artesanato e a agroindústria. **Revista da Faculdade de Letras: História**, III série, vol. 6 (2005), pp. 185-192, 2014.

PERIS, M.; ESCUDER-GILABERT, L. Electronic noses and tongues to assess food authenticity and adulteration. **Trends in Food Science & Technology**, v. 58, pp. 40-54, 2016.

PINHEIRO, P. F. P. *et al.* Thermoelectric Effect of Buckypaper/Copper Assembly. **Journal of Nanotechnology**, v. 2019, pp. 1-6, 2019.

PINHEIRO, P. F. P. *et al.* Thermoresistive and thermoelectric properties of coplanar cellulose-MWCNTs buckypaper. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, v. 33, n. 22, pp. 17802-17813, 2022.

PISAL, S. H. *et al.* Functionalized multi-walled carbon nanotubes for nitrogen sensor. **IOSR J. Appl. Chem**, v. 7, n. 11, pp. 49-52, 2014.

POPÎRDĂ, A. *et al.* A review of representative methods used in wine authentication. **Agriculture**, v. 11, n. 3, pp. 225, 2021.

PORTINHO, J. A.; ZIMMERMANN, L. M.; BRUCK, M. R. Efeitos benéficos do açaí. **International journal of nutrology**, v. 5, n. 01, pp. 015-020, 2012.

PRADEEP, T. **Nano: the essentials: understanding nanoscience and nanotechnology**. McGraw-Hill Education, pp. 427, 2007.

QIAN, J. *et al.* Non-Destructive Red Wine Measurement with Dispersive 1064 nm Raman Spectroscopy. **SPECTROSCOPY**, pp. 16-16, 2013.

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

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

REIS, M. A. L.; DEL NERO, J. Processo de síntese de nanocompósito de alumínio e nanotubos de carbono, nanocompósitos assim obtidos e seu uso como sensor termopiezoresistivo. Instituto Nacional da Propriedade Industrial- INPI, Brazilian Patent (PI 1002753-0), 2010.

REIS, M. A. L. *et al.* **CNT- Aluminum Metal Matrix Nanocomposites**. ECCM15 - European Conference on Composite Materials, Venice, Italy, pp. 1 - 6, 2012a.

REIS, M. A. L.; SARAIVA, A F.; VIEIRA, M. F. G.; DEL NERO, J. **Study of ink paper sensor based on aluminum/carbon nanotubes agglomerates nanocomposites**. Journal of Nanoscience and Nanotechnology. American Scientific Publishers. V.12, pp. 6955 - 6960 (2012b).

REIS, M. A. L. *et al.* Raman spectroscopy fingerprint of stainless steel-MWCNTs nanocomposite processed by ball-milling. **AIP Advances**, v. 8, n. 1, pp. 015323, 2018.

RINZLER, A. G. *et al.* Large-scale purification of single-wall carbon nanotubes: Process, product, and characterization. **Applied Physics A: Materials Science & Processing**, v. 67, n. 1, pp. 29 – 37, 1998.

ROMANO, D. *et al.* A SAM-based analysis of the economic impact of frauds in the Italian wine value chain. **Italian Economic Journal**, v. 7, pp. 297-321, 2021.

ROSA, D. S. Nanotubos de carbono funcionalizados como plataformas para aplicação em detecção eletroquímica. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Materiais). 87f, 2021. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2021.

RUDNITSKAYA, A. *et al.* Evaluation of the feasibility of the electronic tongue as a rapid analytical tool for wine age prediction and quantification of the organic acids and phenolic compounds. The case-study of Madeira wine. **Analytica Chimica Acta**, v. 662, n. 1, pp. 82-89, 2010.

SAETIA, K. *et al.* Spray-layer-by-layer carbon nanotube/electrospun fiber electrodes for flexible chemiresistive sensor applications. **Advanced Functional Materials**, v. 24, n. 4, pp. 492-502, 2014.

SANTOS, L. J. *et al.* Fulereño [C60]: química e aplicações. **Química Nova**, v. 33, pp. 680-693, 2010.

SCAGION, V. P. *et al.* Língua eletrônica de base em nanofibras eletrofiadas de polímero condutor para detecção de tetraciclina. In: **Workshop da rede de nanotecnologia aplicada ao agronegócio**, v. 9, 2017, São Carlos: Embrapa Instrumentação, pp. 90-93, 2017.

SCHMIDTKE, L. M. *et al.* Sensory, chemical, and electronic tongue assessment of micro-oxygenated wines and oak chip maceration: assessing the commonality of analytical techniques. **Journal of agricultural and food chemistry**, v. 58, n. 8, pp. 5026-5033, 2010.

SHIMIZU, F. M. *et al.* Electronic tongues. **Smart Sensors for Environmental and Medical Applications**, pp. 61-80, 2020.

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

SHAH, K. A.; TALI, B. A. Synthesis of carbon nanotubes by catalytic chemical vapour deposition: A review on carbon sources, catalysts and substrates. **Materials Science in Semiconductor Processing**, v. 41, pp. 67-82, 2016.

SHOBIN, L. R.; MANIVANNAN, S. Carbon nanotubes on paper: Flexible and disposable chemiresistors. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 220, pp. 1178-1185, 2015.

SILVA, E. A. *et al.* Poly (3-octylthiophene)/stearic Acid Langmuir and Langmuir-Blodgett films: Preparation and characterization. **Materials Research**, v. 17, pp. 1442-1448, 2014.

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

SLOBODIAN, P. *et al.* Highly enhanced vapor sensing of multiwalled carbon nanotube network sensors by n-butylamine functionalization. **Journal of Nanomaterials**, v. 2014, pp.6 2014.

SRINIVAS, E. A grape guide to the basic types of wine you'll spot across restaurant menus. **LIFESTYLES ASIA**, September 19, 2022, Disponível em: <<https://www.lifestyleasia.com/ind/dining/drinks/types-of-wine-you-will-spot-across-restaurant-menus/>> Acesso: 10 de Março de 2022, às 10h15min.

SUN, Q. *et al.* Chemiresistive sensor arrays based on noncovalently functionalized multi-walled carbon nanotubes for ozone detection. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 297, pp. 126689, 2019.

SUVARNAPHAET, P.; PECHPRASARN, S. Graphene-based materials for biosensors: a review. **Sensors**, v. 17, n. 10, pp. 2161, 2017.

SYSOEV, V. V. *et al.* Single-nanobelt electronic nose: engineering and tests of the simplest analytical element. **Acs Nano**, v. 4, n. 8, pp. 4487-4494, 2010.

TACCONELLI, A. Wine fraud, a still fashionable (and profitable) practice. **Authena Protect Authenticity**, 2020. Disponível em: <<https://authena.io/wine-fraud-a-still-fashionable-and-profitable-practice/>> Acesso em: 15 de janeiro de 2022, 15h30min.

TANG, R. *et al.* Carbon Nanotube-Based Chemiresistive Sensors. **Sensors**, 17, n. 882, pp.1 - 16, 2017.

TAHARA, Y.; TOKO, K. Electronic tongues—a review. **IEEE Sensors Journal**, v. 13, n. 8, pp. 3001-3011, 2013.

HAYASHI, K.; YAMANAKA, M.; TOKO, K.; YAMAFUJI, K. Multichannel taste sensor using lipid membranes. **Sensors and Actuators B: Chemical**, 2 (3), pp. 205-213, 1990.

VERMA, S. K. *et al.* Poly (m-aminophenol)/functionalized multi-walled carbon nanotube nanocomposite based alcohol sensors. **Sensors and actuators B: Chemical**, v. 219, pp. 199-208, 2015.

VIZUETE, M. *et al.* Photochemical Evidence of Electronic Interwall Communication in Double-Wall Carbon Nanotubes. **Chemistry–A European Journal**, v. 18, n. 52, pp. 16922-16930, 2012.

WAJSMAN, N. *et al.* The economic cost of IPR infringement in spirits and wine. **European Union Intellectual Property Office: Alicante, Spain**, pp. 1- 32, 2016.

WANG, F.; SWAGER, T. M. Diverse chemiresistors based upon covalently modified multiwalled carbon nanotubes. **Journal of the American Chemical Society**, v. 133, n. 29, pp. 11181-11193, 2011.

WANG, W.; ZHOU, X.; LIU, Y. Characterization and evaluation of umami taste: A review. **Trac Trends in Analytical Chemistry**, v. 127, pp. 115876, 2020.

WEI, B. Q.; VAJTAI, R.; AJAYAN, P. M. Reliability and current carrying capacity of carbon nanotubes. **Applied physics letters**, v. 79, n. 8, pp. 1172-1174, 2001.

WEISS, N. O. *et al.* Graphene: an emerging electronic material. **Advanced materials**, v. 24, n. 43, pp. 5782-5825, 2012.

WONG, H.-S. P.; AKINWANDE, D. **Carbon nanotube and graphene device physics**. Cambridge University Press, pp. 48, 2011.

YAKHNO, T. *et al.* Drop Drying on the Sensor: One More Way for Comparative Analysis of Liquid Media. **Sensors**, v. 20, n. 18, pp. 5266, 2020.

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

ZAUKUU, J. L. Z. *et al.* Authentication of Tokaj wine (Hungaricum) with the electronic tongue and near infrared spectroscopy. **Journal of Food Science**, v. 84, n. 12, pp. 3437-3444, 2019.

ZAPOROTSKOVA, I. V. *et al.* Carbon nanotubes: Sensor properties. A review. **Modern Electronic Materials**, v.2, n. 4, pp. 95-105, 2016.

ZARBIN, A. J. G.; OLIVEIRA, M. M. Nanoestruturas de carbono (nanotubos, grafeno): Quo Vadis?. **Química Nova**, v. 36, pp. 1533-1539, 2013.

ZHANG, J.; JIANG, D. Influence of geometries of multi-walled carbon nanotubes on the pore structures of Buckypaper. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 43, n. 3, pp. 469-474, 2012.

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

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

ZILLI, A.; HOCHHEIM, N. Centralização e Escalonamento de Dados Amostrais: Prós, Contras e Aplicação na Engenharia de Avaliações, pp. 1- 14, 2019.

## APÊNDICE A

### DADOS DETALHADOS OBTIDOS A PARTIR DA ANÁLISE DE ESPECTROSCOPIA RAMAN

Tabela A.1 – Dados de posição, intensidade, FWHM e área obtidos das deconvoluções lorentzianas de amostras de NTCPMs-COOH e BP-NTCPMs-COOH.

NTC	$D''$	$D_{LA}$	$D_E$	$D_D$	$D_{LO}$	$D_{middle}$	$G^{(BWF)-like}$	$G_{int}$	$G_{ext}$	$D'$
Posição	1130	1184	1277	1329	1384	1498	1568	1586	1606	1619
Intensidade	144	148	199	3861	170	163	605	1073	577	619
FWHM	53	76	85	54	70	88	38	27	21	19
Área	11602	16997	25572	320160	18342	21864	36374	46424	19384	18751

BP	$D''$	$D_{LA}$	$D_E$	$D_D$	$D_{LO}$	$D_{middle}$	$G^{(BWF)-like}$	$G_{int}$	$G_{ext}$	$D'$
Posição	1139	1183	1300	1331	1381	1505	1571	1587	1608	1620
Intensidade	22	25	110	1275	106	78	382	691	298	411
FWHM	31	69	100	48	116	89	38	29	22	19
Área	1114	2697	16597	95970	18523	10666	22942	31489	10307	12829

Tabela A.2 – Dados de posição, intensidade, FWHM e área obtidos das deconvoluções lorentzianas de amostras de NTCPMs-puros e BP-NTCPMs-puros.

NTC	$D''$	$D_{LA}$	$D_{E1}$	$D_{E2}$	$D_D$	$D_{middle}$	$G^{(BWF)-like}$	$G_{int}$	$G_{ext}$	$D'$
Posição	1131	1179	1302	1322	1331	1481	1596	1578	1612	1624
Intensidade	86	94	213	1417	2687	172	582	2100	1255	472
FWHM	51	92	95	50	46	134	27	43	20	18
Área	6582	12777	29821	1074600000	1889000000	32723	24813	1363200000	40249	13481

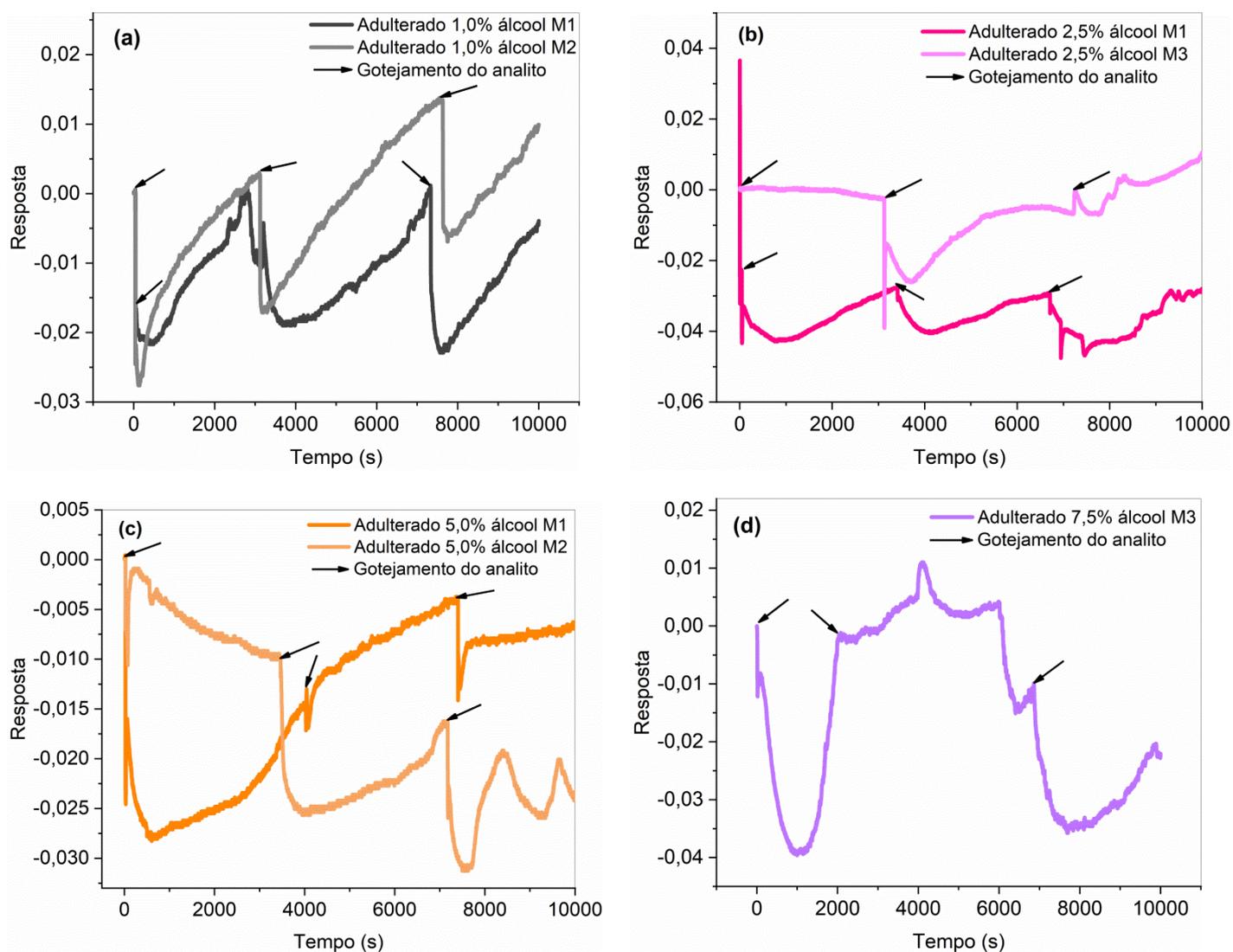
  

BP	$D''$	$D_{LA}$	$D_{E1}$	$D_{E2}$	$D_D$	$D_{middle}$	$G^{(BWF)-like}$	$G_{int}$	$G_{ext}$	$D'$
Posição	1139	1193	1283	1327	1337	1504	1588	1574	1605	1621
Intensidade	44	45	38	409	293	18	84	91	66	108
FWHM	54	91	80	45	45	84	27	41	23	23
Área	3614	6031	4581	28592	20111	2253	3561	5702	2368	3865

## APÊNDICE B

### CURVAS DE RESPOSTA PARA BP-NTCPMS-COOH NA PRESENÇA DE VINHO DO PORTO ADULTERADO COM ÁLCOOL ETÍLICO (ETAPA II)

Figura B.1 – Resposta de amostras de elemento sensor produzidas com BP-NTCPMS-COOH mostrando a variação negativa da resistência relativa normalizada na presença de 4,0  $\mu\text{L}$  de vinho do Porto adulterado com álcool etílico em (a) a 1,0% vol. - medida 1 (M1) e medida 2 (M2), (b) a 2,5% vol. - medida 1 (M1) e medida 3 (M3), (c) a 5,0% vol. - M1 e M2 e (d) a 7,5% vol. – M3.



## APÊNDICE C

### DADOS DE TEMPOS DE RESPOSTA E RECUPERAÇÃO PARA BP-NTCPMS-COOH E BP-NTCPMS-PUROS NA ANÁLISE DE VINHO DO PORTO (ETAPA II)

Tabela C.1– Dados médios de tempos de resposta e recuperação e seus respectivos desvios padrões (DP) estimados para amostras de BP-NTCPMS-COOH e BP-NTCPMS-puros na análise do vinho do Porto.

Analito	BP-COOH		BP-COOH		BP-puros		BP-puros	
	$\overline{\tau_{Res}}$ (s)	DP	$\overline{\tau_{Rec}}$ (s)	DP	$\overline{\tau_{Res}}$ (s)	DP	$\overline{\tau_{Rec}}$ (s)	DP
Água destilada	169,6	167,55	1.431,0	403,43	293,1	200,64	3.411,75	819,97
Álcool etílico	75,71	23,05	1.237,61	352,64	27,15	5,16	324,37	336,27
Água/álcool a 19%	48,7	23,71	1.304,55	267,09	62,0	52,96	1.715,28	351,25
Vinho do Porto	209,55	87,71	1.626,61	440,42	189,9	146,28	1.569,71	201,36
Adulterado 1,0% água	68,1	22,2	1.355,4	247,08	46,4	31,94	1.318,4	268,71
Adulterado 2,5% água	88,97	42,9	1.289,17	813,86	89,1	56,14	1.193,96	186,74
Adulterado 5,0% água	282,6	263,65	1.443,47	314,27	196,71	326,27	1.261,03	981,69
Adulterado 7,5% água	606,84	680,34	1.374,97	629,58	95,28	179,12	831,26	393,4
Adulterado 10% água	148,5	222,55	637,09	527,23	129,1	60,86	1.181,91	303,15
Adulterado 1,0% álcool	219,4	259,26	2.477,2	693,87	223,98	159,58	1.446,73	453,71
Adulterado 2,5% álcool	253,01	362,66	1.502,44	1.022,05	61,33	24,56	1.509,81	468,66
Adulterado 5,0% álcool	210,6	208,02	1.880,9	999,43	331,1	650,83	1.223,6	487,12
Adulterado 7,5% álcool	391,98	566,46	1.389,0	554,67	643,6	902,52	688,8	780,16
Adulterado 10% álcool	1.040,0	1.055,0	1.629,2	303,38	272,8	291,65	1.057,7	834,07

## APÊNDICE D

### DADOS DE TEMPOS DE RESPOSTA E RECUPERAÇÃO PARA BP-NTCPMS-COOH E BP-NTCPMS-PUROS NA ANÁLISE DA BEBIDA ETÍLICA DE AÇAÍ (ETAPA II)

Tabela D.1 – Dados médios de tempos de resposta e recuperação e seus respectivos desvios padrões (DP) estimados para amostras de BP-NTCPMS-COOH e BP-NTCPMS-puros na análise da bebida etílica de açaí.

Analito	BP-COOH		BP-COOH		BP-puros		BP-puros	
	$\overline{\tau_{Res}}$ (s)	DP	$\overline{\tau_{Rec}}$ (s)	DP	$\overline{\tau_{Res}}$ (s)	DP	$\overline{\tau_{Rec}}$ (s)	DP
Água destilada	169,0	167,55	1.431,0	403,43	293,1	200,64	3.411,75	819,97
Álcool etílico	75,71	23,05	1.237,61	352,64	27,15	5,16	324,37	336,27
Água/álcool a 12%	142,54	38,45	1.669,25	534,34	84,9	41,83	1.601,26	531,98
Bebida etílica açaí	88,30	65,33	1.470,33	297,96	201,4	155,13	1.791,4	461,09
Adulterado 1,0% água	120,28	50,06	1.625,66	261,45	158,4	47,01	1.920,42	1.224,45
Adulterado 2,5% água	88,33	40,09	1.414,54	798,49	151,46	117,12	1.847,18	315,99
Adulterado 5,0% água	114,43	80,08	1.724,96	672,61	476,5	446,34	1.705,6	596,78
Adulterado 7,5% água	693,15	666,52	1.468,35	1.008,02	402,78	166,39	2.264,8	377,98
Adulterado 10% água	348,97	339,66	1.934,47	796,80	195,86	170,48	2.346,86	506,99
Adulterado 1,0% álcool	724,76	929,84	2.091,08	470,51	195,04	227,6	2.124,38	759,7
Adulterado 2,5% álcool	334,3	513,97	1.540,88	387,72	429,0	342,77	1.604,8	621,95
Adulterado 5,0% álcool	103,0	50,62	2.247,30	823,51	82,8	39,94	1.885,83	440,05
Adulterado 7,5% álcool	62,1	61,87	2.335,47	699,63	41,4	274,0	2.160,0	420,87
Adulterado 10% álcool	177,75	77,05	2.954,75	847,93	180,0	145,75	2.318,91	881,08

## APÊNDICE E

### DADOS DA ANÁLISE DE PCA DAS AMOSTRAS DE BP-NTCPMs-COOH PARA VINHO DO PORTO (ETAPA I)

Tabela E.1 – Dados de resposta, tempos de resposta e recuperação pré-processados utilizados na análise de PCA das amostras de BP-NTCPMs-COOH para o vinho do Porto.

<b>Analitos</b>	<b>Resposta</b>	<b>Tempo de resposta</b>	<b>Tempo de recuperação</b>
Água destilada	0,253912463	-0,375482922	-0,797346741
Álcool etílico	-0,125181945	-0,390754969	-0,842327911
Vinho do Porto	0,623142255	-0,354102055	-0,812476771
Adulterado 5,0% água	0,663033462	2,265970404	1,252567868
Adulterado 10% água	1,166523156	-0,344572298	1,536358161
Adulterado 5,0% álcool	-1,737521801	-0,45856286	-0,102919254
Adulterado 10% álcool	-0,843907594	-0,342495299	-0,233855352

## APÊNDICE F

### DADOS DA ANÁLISE DE PCA DAS AMOSTRAS DE BP-NTCPMS-COOH PARA VINHO DO PORTO (ETAPA II)

Tabela F.1 – Dados de resposta, tempos de resposta e recuperação pré-processados utilizados na análise de PCA das amostras de BP-NTCPMS-COOH para o vinho do Porto.

<b>Analitos</b>	<b>Resposta</b>	<b>Tempo de resposta</b>	<b>Tempo de recuperação</b>
Água destilada 1	1,824738093	-0,386330137	-0,700161648
Água destilada 2	1,01814379	-0,421933873	-0,079602871
Água destilada 3	1,099662358	-0,115911286	0,561662115
Álcool etílico 1	0,047597021	-0,610548902	-0,414353232
Álcool etílico 2	-0,170172842	-0,622840668	-1,172012205
Álcool etílico 3	-0,530607721	-0,4990753	0,175773694
Água/álcool 19% 1	1,659819663	-0,660987528	-0,122897669
Água/álcool 19% 2	1,339271659	-0,63470858	-0,655611928
Água/álcool 19% 3	1,16071802	-0,653358156	-0,180937797
Vinho do Porto 1	0,257796435	-0,136256278	0,620120551
Vinho do Porto 2	0,964470604	-0,063777244	0,318834767
Vinho do Porto 3	2,218714274	-0,385482429	0,070360272
Adulterado 1,0% água 1	1,096981713	-0,567315794	-0,314586958
Adulterado 1,0% água 2	1,627751019	-0,588932348	-0,629886033
Adulterado 1,0% água 3	-0,004854236	-0,62835077	0,252010187
Adulterado 2,5% água 1	0,668746495	-0,572402042	-1,293425879
Adulterado 2,5% água 2	0,971133426	-0,542308408	-0,163578047
Adulterado 2,5% água 3	1,086793888	-0,489750513	0,246363039
Adulterado 5,0% água 1	0,846638057	-0,441431157	0,348952888
Adulterado 5,0% água 2	-0,429969003	0,472821918	-0,046347446
Adulterado 5,0% água 3	1,126720037	0,005310958	-0,310508462
Adulterado 7,5% água 1	-0,605059389	-0,074373594	0,07663488
Adulterado 7,5% água 2	-0,321225691	3,762494086	0,251068996
Adulterado 7,5% água 3	-0,917533354	0,039219278	-0,750358516
Adulterado 10% água 1	-0,892732615	-0,066744222	-1,931867291

---

Adulterado 10% água 2	-0,910871543	-0,406675129	-1,766217627
Adulterado 10% água 3	-0,732655162	-0,629622332	-1,385662623
Adulterado 1,0% álcool 1	-0,957875586	0,56310282	2,044979557
Adulterado 1,0% álcool 2	-0,954516568	-0,520268	2,933464116
Adulterado 1,0% álcool 3	-0,813215608	-0,544851532	1,367949303
Adulterado 2,5% álcool 1	-0,976251762	0,799613351	1,564972009
Adulterado 2,5% álcool 2	-0,890229236	-0,545416671	0,04651676
Adulterado 2,5% álcool 3	-0,954849587	-0,671583878	-2,110379902
Adulterado 5,0% álcool 1	-0,955755608	-0,285452885	1,210456631
Adulterado 5,0% álcool 2	-0,958881377	0,03413303	0,851549026
Adulterado 5,0% álcool 3	-0,721446356	-0,325295161	0,54283829
Adulterado 7,5% álcool 1	-0,840806185	-0,461776149	0,858451096
Adulterado 7,5% álcool 2	-0,809876446	-0,657596696	-0,494981951
Adulterado 7,5% álcool 3	-0,952360812	2,080387107	-0,845105104
Adulterado 10% álcool 1	-0,895677153	1,833817108	0,588642931
Adulterado 10% álcool 2	-0,923946151	2,887518148	0,724801935
Adulterado 10% álcool 3	-0,894326573	1,732939856	-0,287919872

---

## APÊNDICE G

### DADOS DA ANÁLISE DE PCA DAS AMOSTRAS DE BP-NTCPMS-PUROS PARA VINHO DO PORTO (ETAPA II)

Tabela G.1 – Dados de resposta, tempos de resposta e recuperação pré-processados utilizados na análise de PCA das amostras de BP-NTCPMS-puros para o vinho do Porto.

<b>Analitos</b>	<b>Resposta</b>	<b>Tempo de resposta</b>	<b>Tempo de recuperação</b>
Água destilada 1	-0,031192872	1,421107269	3,198198633
Água destilada 2	0,0069919	-0,133027149	3,232016085
Água destilada 3	0,528447071	-0,000964741	1,866636453
Álcool etílico 1	3,734278805	-0,630962452	-1,64343392
Álcool etílico 2	2,820490754	-0,632763303	-1,637395089
Álcool etílico 3	1,992716138	-0,640867132	-0,851743209
Água/álcool 19% 1	0,846957221	-0,520210115	0,556814063
Água/álcool 19% 2	0,853488647	-0,38694714	0,756095478
Água/álcool 19% 3	0,946840072	-0,579037914	-0,013251559
Vinho do Porto 1	-0,015733964	0,475060208	0,28506668
Vinho do Porto 2	0,004276717	-0,581439049	0,520581079
Vinho do Porto 3	-0,850645528	-0,043584882	0,151004637
Adulterado 1,0% água 1	0,369025613	-0,584140326	-0,025027279
Adulterado 1,0% água 2	0,13469207	-0,592244155	-0,014459325
Adulterado 1,0% água 3	0,25031462	-0,49980047	-0,087730472
Adulterado 2,5% água 1	0,214915536	-0,389348275	-0,235480531
Adulterado 2,5% água 2	-0,235739149	-0,516608413	-0,278960112
Adulterado 2,5% água 3	-0,265856387	-0,298105157	-0,140067005
Adulterado 5,0% água 1	-0,115335542	-0,518409264	0,597274229
Adulterado 5,0% água 2	-0,814551661	0,592715807	-1,067228819
Adulterado 5,0% água 3	-0,788922478	-0,217667146	0,58157327
Adulterado 7,5% água 1	-0,869459257	-0,575436212	-0,526954762
Adulterado 7,5% água 2	-0,863546841	0,012841783	-1,261679169
Adulterado 7,5% água 3	0,014104536	-0,604850112	-0,106249553
Adulterado 10% água 1	0,508046817	-0,396551679	-0,177105167

---

Adulterado 10% água 2	0,849177572	-0,361735226	0,085825524
Adulterado 10% água 3	0,120640942	0,077672419	-0,588953424
Adulterado 1,0% álcool 1	-0,129487438	0,890456506	-0,025382899
Adulterado 1,0% álcool 2	0,128469338	-0,331721043	0,086187854
Adulterado 1,0% álcool 3	0,271227524	-0,226671401	0,423355904
Adulterado 2,5% álcool 1	-0,439312379	-0,442773522	0,434829682
Adulterado 2,5% álcool 2	-0,960394602	-0,454178911	-0,07565281
Adulterado 2,5% álcool 3	-0,97360303	-0,61925692	0,425167553
Adulterado 5,0% álcool 1	-0,934750176	-0,551424866	0,087798209
Adulterado 5,0% álcool 2	-0,874917036	-0,671481599	0,030630611
Adulterado 5,0% álcool 3	-0,840871063	2,991449347	-0,63082265
Adulterado 7,5% álcool 1	-0,969325502	1,355076066	-0,999593915
Adulterado 7,5% álcool 2	-0,947808121	4,512568163	-1,600658869
Adulterado 7,5% álcool 3	-0,088046656	-0,371339765	-0,065185504
Adulterado 10% álcool 1	-0,811658329	0,261359222	0,373233609
Adulterado 10% álcool 2	-0,932182444	0,68155779	-1,133655957
Adulterado 10% álcool 3	-0,841761106	0,101683766	-0,50561756

---

## APÊNDICE H

### DADOS DA ANÁLISE DE PCA DAS AMOSTRAS DE BP-NTCPMs-COOH PARA BEBIDA ETÍLICA DE AÇAÍ (ETAPA II)

Tabela H.1 – Dados de resposta, tempos de resposta e recuperação pré-processados utilizados na análise de PCA das amostras de BP-NTCPMs-COOH para o vinho do Porto.

<b>Analitos</b>	<b>Resposta</b>	<b>Tempo de resposta</b>	<b>Tempo de recuperação</b>
Água destilada 1	0,841301238	-0,335477516	-1,199964163
Água destilada 2	0,339108562	-0,378191502	-0,676333994
Água destilada 3	0,389862736	-0,011054625	-0,135231838
Álcool etílico 1	-0,265162356	-0,604473926	-0,958797791
Álcool etílico 2	-0,40074778	-0,619220421	-1,598113695
Álcool etílico 3	-0,625157691	-0,470738471	-0,460846149
Água/álcool 12% 1	1,054161441	-0,406158992	-0,889704022
Água/álcool 12% 2	1,488852598	-0,315137523	0,082779739
Água/álcool 12% 3	0,975450514	-0,302933527	-0,156410004
Bebida etílica açaí 1	2,165100587	-0,587693431	-0,893357256
Bebida etílica açaí 2	1,875938187	-0,604982425	-0,511144295
Bebida etílica açaí 3	2,045919682	-0,358868508	-0,398776473
Adulterado 1,0% água 1	2,134025493	-0,334935116	-0,218620869
Adulterado 1,0% água 2	1,15330415	-0,372598004	-0,218620869
Adulterado 1,0% água 3	1,76405557	-0,555657942	0,197530105
Adulterado 2,5% água 1	0,822797962	-0,586167932	0,236444986
Adulterado 2,5% água 2	-0,083118421	-0,415820489	-1,256615759
Adulterado 2,5% água 3	0,291348584	-0,599897427	-0,799961542
Adulterado 5,0% água 1	0,15477993	-0,061396108	-0,131790386
Adulterado 5,0% água 2	0,089531479	-0,534300949	0,128436336
Adulterado 5,0% água 3	-0,036043632	-0,602948426	-0,351778591
Adulterado 7,5% água 1	-0,557727456	1,665469312	-1,365418589
Adulterado 7,5% água 2	0,239996645	2,414489561	0,421489216
Adulterado 7,5% água 3	-0,32191945	0,519819197	-0,869849491

---

Adulterado 10% água 1	-0,671261667	-0,02529262	0,21491385
Adulterado 10% água 2	-0,844286204	1,801238766	-0,718955054
Adulterado 10% água 3	-0,789449898	-0,198182562	0,845846729
Adulterado 1,0% álcool 1	-0,889300172	-0,151400578	0,294684944
Adulterado 1,0% álcool 2	-0,875063893	3,911004558	0,051400755
Adulterado 1,0% álcool 3	-0,883114479	2,05752268	1,237113357
Adulterado 2,5% álcool 1	-0,888670824	-0,481925467	-0,505320299
Adulterado 2,5% álcool 2	-0,84476502	1,836833755	0,164386274
Adulterado 2,5% álcool 3	-0,891339558	-0,404633493	-1,088778788
Adulterado 5,0% álcool 1	-0,89549018	-0,65074741	-0,711277969
Adulterado 5,0% álcool 2	-0,895015608	-0,342596514	1,508723343
Adulterado 5,0% álcool 3	-0,897318315	-0,408701491	1,513488431
Adulterado 7,5% álcool 1	-0,843730586	-0,71176739	-0,093404959
Adulterado 7,5% álcool 2	-0,874639314	-0,466670472	1,480009279
Adulterado 7,5% álcool 3	-0,87018185	-0,639560414	1,390655064
Adulterado 10% álcool 1	-0,900250108	-0,287170032	3,174121418
Adulterado 10% álcool 2	-0,894830038	-0,269372538	1,695320639
Adulterado 10% álcool 3	-0,886950863	-0,109703592	1,571728389

---

## APÊNDICE I

### DADOS DA ANÁLISE DE PCA DAS AMOSTRAS DE BP-NTCPMS-PUROS PARA BEBIDA ETÍLICA DE AÇAÍ (ETAPA II)

Tabela I.1 – Dados de resposta, tempos de resposta e recuperação pré-processados utilizados na análise de PCA das amostras de BP-NTCPMs-puros para a bebida etílica de açaí.

<b>Analitos</b>	<b>Resposta</b>	<b>Tempo de resposta</b>	<b>Tempo de recuperação</b>
Água destilada 1	-0,607143093	0,347266445	1,639386208
Água destilada 2	-0,00557367	-0,024543539	2,4179746
Água destilada 3	-0,147301136	0,061198805	1,537025378
Álcool etílico 1	2,174838966	-1,097777864	-2,518122495
Álcool etílico 2	1,546078441	-0,996186177	-2,511962776
Álcool etílico 3	0,976502156	-1,006683119	-1,710583427
Água/álcool 12% 1	0,601305205	-0,750131632	-0,421381766
Água/álcool 12% 2	-0,563454079	-0,553807646	-0,786009712
Água/álcool 12% 3	-0,385943296	-0,792327258	-0,162536715
Bebida etílica açaí 1	0,131226686	-0,117301166	-0,256575081
Bebida etílica açaí 2	0,419351684	0,372209672	-0,249594067
Bebida etílica açaí 3	0,822552053	-0,535100226	-0,21017187
Adulterado 1,0% água 1	0,273473418	-0,064296808	1,957227672
Adulterado 1,0% água 2	-0,46227964	-0,286447427	-1,400434767
Adulterado 1,0% água 3	0,574746406	-0,473521633	0,266385002
Adulterado 2,5% água 1	0,717273534	-0,652021604	-0,35389863
Adulterado 2,5% água 2	0,166171604	0,300497893	-0,203601504
Adulterado 2,5% água 3	0,524908953	-0,557705025	0,165981594
Adulterado 5,0% água 1	1,671797306	-0,923279202	0,09863534
Adulterado 5,0% água 2	-0,962299969	1,005144068	-0,966995923
Adulterado 5,0% água 3	-0,947989886	3,92661958	-0,200316321
Adulterado 7,5% água 1	-0,962406038	0,233462969	0,3298301
Adulterado 7,5% água 2	-0,990868005	1,028528343	0,594287339
Adulterado 7,5% água 3	-0,93578896	1,597337859	0,303548635

---

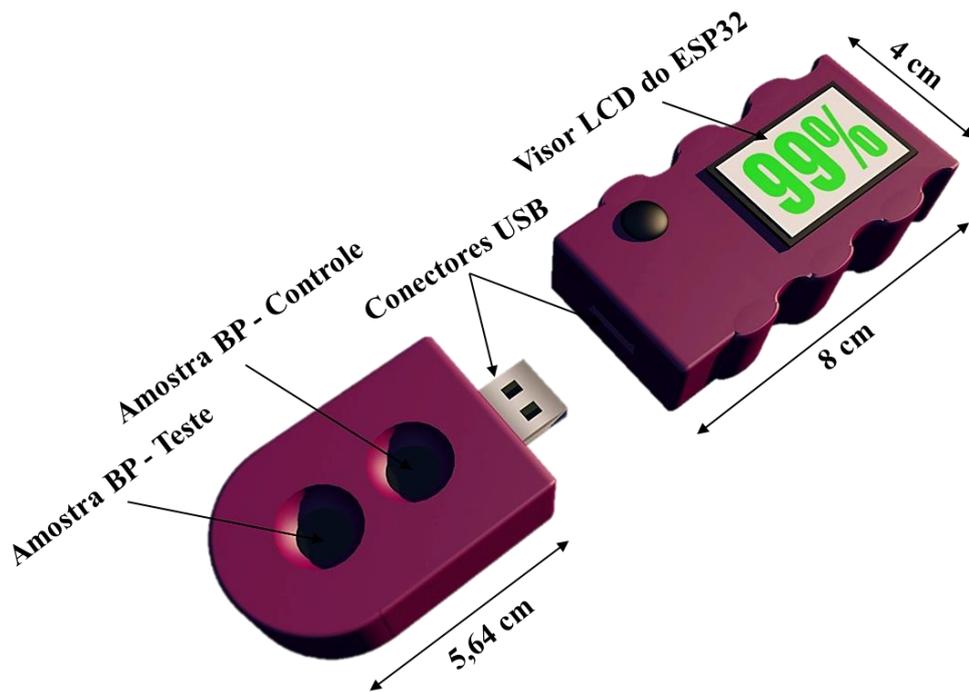
Adulterado 10% água 1	-1,028875318	1,03476415	1,314153083
Adulterado 10% água 2	1,403414949	0,007414971	0,577861423
Adulterado 10% água 3	-0,744593268	-1,023052112	-0,063159927
Adulterado 1,0% álcool 1	0,852914184	-0,358938682	0,210331565
Adulterado 1,0% álcool 2	-0,961981526	1,476726961	0,331678016
Adulterado 1,0% álcool 3	-0,87857829	-1,040200581	0,145038551
Adulterado 2,5% álcool 1	-1,001737936	1,706672339	-1,231042514
Adulterado 2,5% álcool 2	-0,988568451	0,939668096	-0,159251532
Adulterado 2,5% álcool 3	-0,888847022	0,621641946	-0,092315927
Adulterado 5,0% álcool 1	1,231000818	-0,845331617	-0,270537109
Adulterado 5,0% álcool 2	-0,662502423	-0,644226845	-0,091905279
Adulterado 5,0% álcool 3	-0,887459191	-0,604473577	0,105616354
Adulterado 7,5% álcool 1	2,818724845	-0,924838154	0,26576903
Adulterado 7,5% álcool 2	0,62765414	-0,717497576	0,428796241
Adulterado 7,5% álcool 3	-1,005551301	1,062825281	-0,043448828
Adulterado 10% álcool 1	-0,97991194	0,195268652	1,092403224
Adulterado 10% álcool 2	0,448780852	-0,959914568	-0,832508741
Adulterado 10% álcool 3	-0,983061762	0,032358198	0,954425535

---

## APÊNDICE J

### IMAGEM CONCEITUAL DO DISPOSITIVO “IoT”

Figura J.1 - Imagem conceitual da “língua eletrônica” mostrando os componentes básicos que integram o dispositivo baseado em “Internet das coisas” (IoT).



Article

# Buckypaper-Based Nanostructured Sensor for Port Wine Analysis

 Luiza Ferreira <sup>1</sup>, Paula Pinheiro <sup>2</sup>, Newton Barbosa Neto <sup>1</sup> and Marcos Reis <sup>1,2,\*</sup>

<sup>1</sup> Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal do Pará, Ananindeua 67130-660, PA, Brazil

<sup>2</sup> Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Recursos Naturais da Amazônia, Instituto de Tecnologia, Universidade Federal do Pará, Belem 66075-110, PA, Brazil

\* Correspondence: marcosallan@ufpa.br

**Abstract:** The development of electronic gadgets has become of great relevance for the detection of fraud in beverages such as wine, due to the addition of adulterants that bring risks to human health as well as economic impacts. Thus, the present study aims to apply a buckypaper (BP) based on functionalized multiwalled carbon nanotubes (MWCNTs)/cellulose fibers as a sensor for the analysis of Port wine intentionally adulterated with 5 vol.% and 10 vol.% distilled water and ethyl alcohol. The morphology of BP characterized by scanning electron microscopy indicates the formation of agglomerates of random MWCNTs dispersed on the surface and between the fibers of the cellulosic paper. The analysis of the response of the film through the normalized relative resistance change showed a higher response of  $0.75 \pm 0.16$  for adulteration with 10 vol.% of water and a mean response time of  $10.0 \pm 3.60$  s and recovery of approximately 17.2 min for adulteration with 5 vol.% alcohol. Principal component analysis (PCA) was used in data processing to evaluate the ability of BP to recognize and discriminate analytes and adulterating agents, allowing the investigation of its potential application as a low-cost and easy-to-handle multisensor.

**Keywords:** multiwalled carbon nanotubes; chemoresistive sensor; wine adulteration



**Citation:** Ferreira, L.; Pinheiro, P.; Neto, N.B.; Reis, M. Buckypaper-Based Nanostructured Sensor for Port Wine Analysis. *Sensors* **2022**, *22*, 9732. <https://doi.org/10.3390/s22249732>

Academic Editor: Kai Wu

Received: 19 September 2022

Accepted: 7 November 2022

Published: 12 December 2022

**Publisher's Note:** MDPI stays neutral with regard to jurisdictional claims in published maps and institutional affiliations.



**Copyright:** © 2022 by the authors. Licensee MDPI, Basel, Switzerland. This article is an open access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution (CC BY) license (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

## 1. Introduction

The rigorous and objective assessment of the authenticity of food and beverages has become of paramount importance around the world, especially because of fraudulent activities involving adulteration. Adulteration is the term assigned to a food product that does not meet legal health and safety standards [1,2]. In the case of wine, its authenticity is protected by specific and strict regulations; however, due to its high economic value for some typical geographic areas of the world and associated sociocultural reasons, it is one of the beverages most subject to illegal practices [3,4].

False declaration of geographical origin, variety, year of production, dilution with water, the addition of exogenous substances (such as alcohol, sugars, preservatives and colorings) and mixtures with wines of inferior quality are common practices of adulteration in the wine industry and pose risks to human health. From a commercial point of view, the quality/price ratio can be illegally improved with an adulterated wine sold as high-quality wine, establishing unfair competition for regular production activities [3–5]. A study released in 2016 by the European Union Intellectual Property Office (EUIPO) on the economic impact of fraud in the spirits and wine sector estimated that legitimate industries lose approximately USD 1.41 billion in revenue annually in the European Union, resulting in direct losses of approximately 4800 jobs [6].

In recent years, modern analytical techniques such as mass spectrometry (MS), infrared or near-infrared spectroscopy (IR/NIR), and gas chromatography (GC) or high-performance liquid chromatography (HPLC) have been applied in wine analysis. However,

## ANEXO A

### PEDIDO DE PATENTE PUBLICADO



República Federativa do Brasil  
Ministério da Economia  
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(21) BR 102021010282-9 A2



(22) Data do Depósito: 27/05/2021

(43) Data da Publicação Nacional: 06/12/2022

(54) **Título:** MULTISENSOR NANOESTRUTURADO CONSTITUÍDO DE FIBRAS DE CELULOSE E NANOTUBOS DE CARBONO, PROCESSO PARA SUA OBTENÇÃO E SEU USO EM INTERNET DAS COISAS

(51) **Int. Cl.:** G01N 27/00; B82Y 15/00; B82Y 30/00; C01B 32/158; C08K 3/04; (...).

(52) **CPC:** G01N 27/00; B82Y 15/00; B82Y 30/00; C01B 32/158; C08K 3/041; (...).

(71) **Depositante(es):** UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ.

(72) **Inventor(es):** MARCOS ALLAN LEITE DOS REIS; NEWTON MARTINS BARBOSA NETO; LUIZA DE MARILAC PANTOJA FERREIRA; PAULA FABÍOLA PANTOJA PINHEIRO; LUÍS GUSTAVO OLIVEIRA DE FREITAS.

(57) **Resumo:** MULTISENSOR NANOESTRUTURADO CONSTITUÍDO DE FIBRAS DE CELULOSE E NANOTUBOS DE CARBONO, PROCESSO PARA SUA OBTENÇÃO E SEU USO EM INTERNET DAS COISAS. A presente invenção se refere a um multisensores nanoestruturado (1) constituído por fibras micrométricas vegetais (2) impregnadas por Nanotubos de Carbono de Paredes Múltiplas funcionalizados por carboxilas - NTCPM-COOH (3) e distribuídos na superfície (4) e na parte interna (5) da folha nanoestruturada, que apresenta respostas elétricas para variação de temperatura, álcool etílico e vinho tinto, isoladamente ou simultaneamente de forma seletiva. A presente invenção opera como dispositivo de Internet das Coisas - IoT ao ser integrado com módulo eletrônico WiFi (6) para a transmissão/recepção dados (7) a um servidor em nuvem conectado à internet (8), que os transmite (9) para um usuário final com aplicativo em celular (10). O multisensores nanoestruturado é produzido pelo processo de filtração a vácuo de uma solução ultrasonificada de NTCPM-COOH e isopropanol na concentração de 1:1 em papel filtro celulósico. Assim, o processo para obtenção deste multisensores se configura de baixo custo, reprodutível e escalável.

