



**Universidade de Brasília**

**FACULDADE UnB PLANALTINA**

**CIÊNCIAS NATURAIS**

**Modificação da Superfície do grafeno para testes sensoriais impedimétricos.**

**Mateus Faustino Salazar da Rocha**

**Otilie Eichler Vercillo**

**Mauro Francisco Pinheiro da Silva**



**Universidade de Brasília**

**FACULDADE UnB PLANALTINA**

**CIÊNCIAS NATURAIS**

**Modificação da Superfície do grafeno para testes sensoriais impedimétricos.**

**Estudante: Mateus Faustino Salazar da Rocha**

**Orientadora: Profa. Dra. Otilie Eichler Vercillo**

**Coorientador: Prof. Dr. Mauro Francisco Pinheiro da Silva**

*Trabalho de Conclusão de Curso apresentado à Banca Examinadora, como exigência parcial para a obtenção de título de Licenciado do Curso de Ciências Naturais, da Faculdade UnB Planaltina, sob a orientação da Profa Dra. Otilie Eichler Vercillo e coorientação do Prof. Dr. Mauro Francisco Pinheiro da Silva.*

## **RESUMO**

A síntese de óxido de grafeno (GO) tem sido enfatizada na literatura devido as suas propriedades diversas e únicas, permitindo uma vasta gama de aplicações tecnológicas. Neste trabalho, foi explorada a funcionalização do GO com aminoácidos para construção de sensores impedimétricos para nariz eletrônico. As amostras do GO puro e funcionalizado foram caracterizadas por espectroscopia de infravermelho (FTIR). Foram construídos sensores via drop-casting sobre eletrodos interdigitados. Os resultados obtidos indicaram uma boa capacidade de discriminação entre os diversos vapores de VOCs medidos.

Palavras-chave: óxido de grafeno; GO; Aminoácidos; narizes eletrônicos;

## LISTA DE ABREVIACOES

GO	xido de grafeno
AA	Aminoácidos
Arg	Arginina
c. Glu	cido Glutâmico
Cys	Cistena
Lis	Lisina
Fenil	Fenilalanina
Phe	Fenilalanina
Ser	Serina
Form	Formaldeido
FTIR	Espectroscopia do Infravermelho

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Comparação entre olfato humano e eletrônico.....	6
Figura 2: Espectro do infravermelho do óxido de grafeno.....	8
Figura 3: Estrutura da arginina.....	13
Figura 4: GO+arg.....	14
Figura 5: Espectro do infravermelho do GO funcionalizado com arg.....	15
Figura 6: Estrutura da cisteína.....	16
Figura 7: GO+cys.....	17
Figura 8: Espectro do infravermelho do GO funcionalizado com cys.....	17
Figura 9: Estrutura da lisina.....	18
Figura 10: GO+lis.....	19
Figura 11: Espectro do infravermelho do GO funcionalizado com lis.....	19
Figura 12: Estrutura do ácido glutâmico.....	20
Figura 13: GO+ác.glut.....	21
Figura 14: Espectro do infravermelho do GO funcionalizado com ác. Glut.....	21
Figura 15: Estrutura da fenilalanina.....	22
Figura 16: GO+phe.....	23
Figura 17: Espectro do infravermelho do GO funcionalizado com phe.....	23
Figura 18: Estrutura da serina.....	24
Figura 19: GO+ser.....	25
Figura 20: Espectro de infravermelho do GO funcionalizado com ser.....	25
Figura 21: Resposta dos sensores em função de todos os compostos em teste PCA.....	27
Figura 22: Concentrações dos compostos e resposta dos sensores em teste PCA.....	28
Figura 23: Resposta dos sensores em função dos compostos em teste LDA.....	29
Figura 24: Resposta dos sensores em método LDA com elipse e sem amônia.....	30

## LISTA DE TABELAS

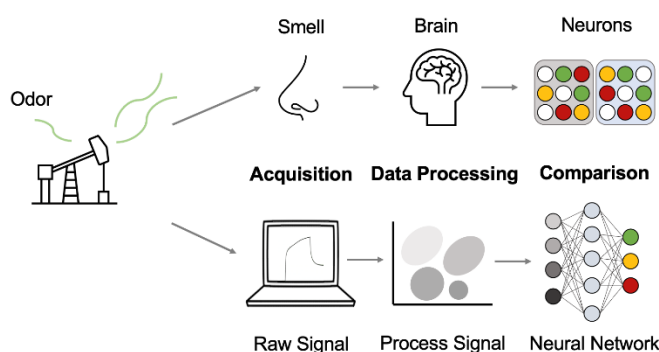
Tabela 1: Ordem de realização dos testes nos sensores desenvolvidos.....	11
Tabela 2: Agrupamento do GO e sua frequência.....	13
Tabela 3: Agrupamentos do GO+arg e suas frequências.....	16
Tabela 4: Agrupamentos do GO+cys e suas frequências.....	18
Tabela 5: Agrupamentos do GO+ác.glut e suas frequências.....	20
Tabela 6: Agrupamentos do GO+phe e suas frequências.....	22
Tabela 7: Agrupamentos do GO+ser e suas frequências.....	24

## 1. Introdução

Narizes eletrônicos (*e-nose*) são dispositivos para análises de aromas. Eles realizam essa tarefa utilizando sensores inespecíficos e, portanto, em quase todos os ambientes químicos, é possível obter resposta dos sensores. Eles encontram aplicações em inúmeras tarefas.

O princípio de funcionamento dos e-noses é a mimetização da olfação dos mamíferos. Nesta, bulbos olfativos, inespecífico e diferentes entre si, presentes no tecido da pituitária do nariz, reagem a odores, enviando sinais nervosos para o cérebro, que reconhece. Nos narizes eletrônicos utilizam-se um arranjo de inespecíficos mutualmente diferentes entre si. Os sinais dos eletrodos do arranjo são tratados e analisados por softwares de reconhecimento de padrões, estabelecendo assinaturas eletrônicas específicas para vapores analisados. (Figura 1).

**Figura 1:** Comparação entre a olfação humana e eletrônica.



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

A escolha dos sensores é feita em função dos ambientes químicos de interesse. Desse modo o presente projeto objetiva funcionalizar o óxido de grafeno (GO) para melhoria de características específicas tais como sensibilidade, precisão, acurácia e reprodutibilidade e seletividade.

O Óxido de Grafeno (GO) é um material de duas dimensões produzido na maioria das vezes via métodos de síntese Top-Dow, utilizando o grafite como fonte de carbono. Na grande maioria das aplicações o grafite é oxidado por agentes oxidantes fortes, proporcionando a inserção de funcionalidades de oxigênio, tais como: carboxilatos, álcoois, epóxidos e carbonilas. Essas devido à sua hidrofobicidades levam a esfoliações eficientes em meio aquoso, devido ao caráter polar desses grupos.

Essa funcionalização, embora melhore a processabilidade do grafeno, prejudica suas

propriedades elétricas, tornando o material resultante um isolante. No entanto, o GO apresenta uma elevada área superficial e pode ser reduzido via química, recuperando em parte suas propriedades elétricas. Além disso, as funcionalidades de oxigênio resultam em interações muito expressivas com moléculas gasosas, o que efetivamente melhora a resposta do sensor. As funcionalidades contendo oxigênio representam uma oportunidade para a modificação química do óxido de grafeno para realização tarefas sensoriais específicas. Os grupamentos carboxílicos e os álcoois, por exemplo, podem servir de pontos ativos para a funcionalização em meios aquosos ácidos e básicos.

A modificação do GO com a ancoragem de aminoácidos nos grupos carboxilatos, através de ligações peptídicas, abre uma grande gama de possibilidades. Tendo em vista a quantidade de aminoácidos disponíveis, pode-se ancorar grupos hidrofílicos ou hidrofóbicos. Acredita-se que isso possa levar a comportamentos diferenciados do GO que podem ser explorados em sensores impedimétricos.

### **1.1. Grafeno:**

Óxido de grafeno (GO) foi descoberto pelo pesquisador Brodie, BC em 1859 (R Brodie, 1859, p. 259). Conforme o autor, o composto orgânico, que apresenta propriedades distintas e únicas, deveria ter uma nomenclatura própria para que um acervo fosse produzido especificamente sobre essa função orgânica, ele então o intitulou de “graphon”. GO possui em sua estrutura diversos defeitos que são preenchidos com grupos hidroxilas, carbonilas, epóxidos, carboxilas. Segundo Dreyer et al (2010, p.230) “contém numerosos defeitos localizados em sua estrutura que podem servir como sementes para o processo de oxidação”.

O grafeno apresenta uma hibridização do tipo  $sp^2$  com ligações duplas entre os carbonos. Nas arestas da superfície do grafeno ficam carbonos ligados a hidroxilas e oxigênios por meio de ligações simples. GO possui uma altíssima qualidade tanto cristalina quanto eletrônica, sendo um material com muitas possibilidades e seguro para se fazer as mais diversas aplicações dentro dos mais variados projetos (Geim; Novoselov, 2007). Segundo os autores Chandraker *et al* (2017) Pode-se citar exemplos de aplicações que são vinculados ao campo medicinal onde o medicamento com um aminoácido específico tem ação antibactericida. Outro exemplo é o fortalecimento do campo eletrônico do grafeno a partir de uma outra reação específica conforme citado pelo Kumar *et al* (2019), dentre outros exemplos.

O interesse no trabalho com o grafeno provém de sua capacidade de ser um quase isolante elétrico e poder recuperar parte do seu potencial original com a redução que proverá a partir da reação com os aminoácidos, tornando-o específico a partir de uma função, para



conseguir interagir melhor com a eletricidade e manter sua capacidade de detecção gasosa, o qual é essencial para poder testar as variações que a funcionalização irá gerar.

### **1.2. Óxido de grafeno:**

O Óxido de Grafeno (GO) é um material de duas dimensões produzido na maioria das vezes via métodos de síntese Top-Dow, utilizando o grafite como fonte de carbono. Na grande maioria das aplicações o grafite é oxidado por agentes oxidantes fortes, proporcionando a inserção de funcionalidades de oxigênio, tais como: carboxilatos, álcoois, epóxidos e carbonilas. Essas devido à sua hidrofobicidades levam a esfoliações eficientes em meio aquoso, devido ao caráter polar desses grupos.

Essa funcionalização, embora melhore a processabilidade do grafeno, prejudica suas propriedades elétricas, tornando o material resultante um isolante. No entanto, o GO apresenta uma elevada área superficial e pode ser reduzido via química, recuperando em parte suas propriedades elétricas. Além disso, as funcionalidades de oxigênio resultam em interações muito expressivas com moléculas gasosas, o que efetivamente melhora a resposta do sensor. As funcionalidades contendo oxigênio representam uma oportunidade para a modificação química do óxido de grafeno para realização tarefas sensoriais específicas. Os grupamentos carboxílicos e os álcoois, por exemplo, podem servir de pontos ativos para a funcionalização em meios aquosos ácidos e básicos.

A modificação do GO com a ancoragem de aminoácidos nos grupos carboxilatos, através de ligações peptídicas, abre uma grande gama de possibilidades. Tendo em vista a quantidade de aminoácidos disponíveis, pode-se ancorar grupos hidrofílicos ou hidrofóbicos. Acredita-se que isso possa levar a comportamentos diferenciados do GO que podem ser explorados em sensores impedimétricos.

### **1.3. Funcionalização do grafeno com aminoácidos**

Os aminoácidos são um grupo de compostos orgânicos que apresentam dois grupos funcionais, sendo um deles uma Amina (-NH<sub>2</sub>) e um Ácido Carboxílico (-COOH) e ambos conectados ao mesmo carbono de uma cadeia carbônica central. O que gera a grande variação de aminoácidos são as diferentes formas e comprimento da cadeia carbônica, dando assim diferentes formas, polaridades e ligações deste composto com GO.

As reações entre Grafeno e Aminoácidos são amplamente utilizadas em vários ramos, isso provém pela alta afinidade que aminoácidos possuem com o grafeno (Sawosz *et al*, 2015). Um fator marcante desta grande afinidade é a forma singular de se ligar ao GO, mesmo em

termos de composição atômica os aminoácidos carregam uma certa semelhança como a quantidade de carbonos que compõem sua cadeia, a posição do heteroátomo – entendendo como aquele que não é hidrogênio ou carbono - irá gerar uma forma diferente de se ligar no grafeno.

Como o grafeno possui elevadas propriedades eletrônicas e diversos aparelhos são desenvolvidos utilizando este composto como sua principal componente. Alguns artigos citam testes utilizando uma superfície de Óxido de Grafeno para os fins da eletrônica, conforme estudos de Kumar *et al.* (2019), as sínteses com os aminoácidos potencialmente deixam a estrutura química do grafeno mais estável pela redução de ligações  $\pi$  dentro do composto. Conforme Prasert e Sutthibutpong (2020), a partir de reações de aminoácidos específicos é possível fazer deslocamentos de hidroxilas pela superfície do grafeno e assim acabar movendo em sua distribuição de cargas.

#### **1.4. Teste em sensores eletrônicos inespecíficos**

É de grande importância entender que as duas etapas fundamentadas anteriormente vão ser complementares a esta, os sensores eletrônicos inespecíficos (*e-noses*) estão inespecíficos pelo fato de o GO não manifestar uma função específica e a partir da funcionalização com os aminoácidos propor uma ou uma série de características que possam vir a serem úteis em situações mais específicas.

A literatura não aborda essa temática de tal modo que se torna mais necessária a realização de pesquisas nessa área para entender e conhecer o comportamento do grafeno funcionalizado com os aminoácidos e sua aplicação em sensores eletrônicos.

## **2. Objetivo**

O presente projeto tem como objetivo modificar a superfície do óxido de grafeno com diferentes aminoácidos, para aplicações tecnológicas sensoriais inespecíficas.

## **3. Materiais e métodos**

Reagentes utilizados comercialmente disponíveis e adquiridos sem purificação prévia.

Os espectros de infravermelho foram feitos pelo equipamento Frontier FT-IR Spectrometer, no Laboratório Multiusuário de Nanociência Ambiental e Aplicada (LNAA). Os espectros foram obtidos à temperatura de 22°C em pastilhas compressão com KBr.

Os sensores são placas de circuito impressa sendo composta de um material isolante, sendo fibra de vidro, fenlita, composite, entre outros possíveis. Com os receptores de contato

sendo feitas de uma fina camada de cobre recoberta superficialmente por uma camada de estanho, o cobre passa por processos corrosivos especiais e forma os traçados condutores que terão como função ligar os componentes após o processo de soldagem.

### **3.1. Síntese do Grafeno.**

Para obter os produtos e fazer os testes nos sensores que foram enunciados neste trabalho, alguns métodos previamente listados na literatura foram escolhidos, a escolha destas metodologias específicas e não outra é por dois fatores. O primeiro deles por ter todos os reagentes utilizados já disponíveis no laboratório e o segundo fator por serem métodos mais simples, com uma preocupação baixa quanto a possibilidade do erro.

O procedimento geral para síntese do óxido de grafeno e sua funcionalização com os aminoácidos foram citados na metodologia conforme a literatura (Mallakpour; Abdolmaleki; Borandeh, 2014, p. 535) o qual ele utilizou pó de grafite (0,5 g), o colocou em solução fria (0 °C) de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (12 mL) e  $\text{NaNO}_3$  (0,25 g) e coloca em agitação esse processo feito. Com a agitação constante se adiciona gradativamente  $\text{KMnO}_4$  (1,5 g) mantendo aqui ainda a solução fria, é importante nesta etapa que a temperatura não suba para mais de 20 °C. Agora se eleva a temperatura da mistura e coloca ela a 35 °C por 30 minutos em agitação constante, à medida que a reação for progredindo a mistura assumirá um caráter pastoso enquanto sua cor sairá de preto para um marrom claro. Em seguida, adiciona-se 25 mL de água destilada  $\text{H}_2\text{O}$  e a temperatura é elevada a 98 °C por 15 minutos. Após isso se adicionará uma grande quantidade de água destilada (70 mL) seguida de tratamento com 30% de Peróxido de Hidrogênio ( $\text{H}_2\text{O}_2$ , 2 mL) e com isso a mistura assumirá uma cor de amarelo brilhante. A mistura deve ser filtrada e lavada com água destilada e ácido clorídrico a 10% para remoção dos íons metálicos possivelmente presentes na composição. Deve-se submeter a mistura ao meio aquoso e levar a centrífuga e colocar o produto a 3000 rpm por 1 hora para eliminar placas de grafite não esfoliados. Para finalizar o processo, leva-se o GO então sintetizado a estufa a 60 °C para secar. O processo descrito irá gerar, aproximadamente, 1,0 g de GO.

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

### **3.2. Funcionalização com os Aminoácidos**

Para o processo de funcionalização do grafeno com os aminoácidos, se utilizará a metodologia descrita pelos mesmos pesquisadores citados acima, Mallakpour, Abdolmaleki e

Borandeh (2014, p.536) o qual se pega o GO sintetizado (0,1 g) que é disperso em água destilada (10 mL) e o aminoácido que desejamos reagir (0,3 g) e uma quantidade equimolar de NaOH em água destilada (10 mL). A mistura deve ficar sendo agitada durante 24h à temperatura ambiente. Ao final deste período, uma dispersão coloidal é feita em tratamento com etanol, o que for precipitado é centrifugado e bem lavado com mistura de H<sub>2</sub>O/EtOH tendo como finalização a secagem em 60 °C.

Os principais aminoácidos que serão trabalhados são a l-arginina, l-serina, ácido glutâmico, fenilalanina, cisteína e lisina. Para pesquisas futuras é plausível a utilização de outros aminoácidos.

Para a devida verificação da funcionalização será realizado um teste espectroscópico em infravermelho, com o intuito de validar com segurança se a reação desejada realmente ocorreu ou não, tal verificação é feita após o processo de funcionalização, a secagem do grafeno a 60°C, a produção da pastilha e por fim levado a máquina onde o teste espectroscópico será realizado.

### 3.3. Teste em sensores eletrônicos

Os testes em sensores eletrônicos (*e-noses*) aconteceram em etapas, foram separadas 4 garrafas de vidro devidamente limpas e esterilizadas e preenchidas com 500 ml de água destilada. A garrafa 1 sempre permaneceu unicamente com água e desprovida de qualquer tipo de reagente químico adicional, atuando como um branco para todos os testes.

Antes da realização de cada teste se esvazia por completo a garrafa dos líquidos em seu interior e higieniza cada uma delas com água destilada, lavando todas as suas paredes antes de voltar a preenchê-las com 500ml de água destilada, mantendo a garrafa 1 apenas com água e as demais garrafas com variações, conforme a Tabela 1 abaixo:

**Tabela 1:** Ordem de realização dos testes nos sensores desenvolvidos.

Teste	Garrafa 1	Garrafa 2	Garrafa 3	Garrafa 4
1°	H <sub>2</sub> O	EtOH- 1mL	H <sub>2</sub> O	HCet-1mL
2°	H <sub>2</sub> O	HCet-10mL	HCet-5mL	HCet-3mL
3°	H <sub>2</sub> O	HCet-10mL	HCet-5mL	HCet-3mL
4°	H <sub>2</sub> O	HCet- 3mL	HCet-2mL	HCet-1mL
5°	H <sub>2</sub> O	HCet- 0,1mL	HCet-0,05mL	HCet-0,01mL
6°	H <sub>2</sub> O	EtOH-10mL	EtOH-5mL	EtOH-3mL
7°	H <sub>2</sub> O	EtOH-0,1mL	EtOH-0,05mL	EtOH-0,01mL
8°	H <sub>2</sub> O	Form-10mL	Form-5mL	Form-3mL

9°	H <sub>2</sub> O	Form-3mL	Form-2mL	Form-1mL
10°	H <sub>2</sub> O	Form-0,1mL	Form-0,05mL	Form-0,01mL
11°	H <sub>2</sub> O	EtOH-10mL	EtOH- 5mL	EtOH-3mL
12°	H <sub>2</sub> O	EtOH- 2mL	EtOH-1mL	EtOH-0,1mL
13°	H <sub>2</sub> O	EtOH-0,05mL	EtOH-0,01mL	H <sub>2</sub> O
14°	H <sub>2</sub> O	NH <sub>4</sub> -10mL	NH <sub>4</sub> -5mL	NH <sub>4</sub> -3mL
15°	H <sub>2</sub> O	NH <sub>4</sub> -2mL	NH <sub>4</sub> - 1mL	NH <sub>4</sub> -0,1 mL
16°	H <sub>2</sub> O	NH <sub>4</sub> -0,05mL	NH <sub>4</sub> -0,01mL	H <sub>2</sub> O
17°	H <sub>2</sub> O	Hcet-10mL	HCet-5mL	Hcet-1mL
18°	H <sub>2</sub> O	Hcet-10mL	HCet-5mL	Hcet-1mL
19°	H <sub>2</sub> O	HCet-10mL	Hcet-5mL	Hcet-1mL

Fonte: Elaborado pelo autor (2023).

Para realização dos testes foram utilizados materiais como um multiplexador, placas de Arduino, controlador de fluxo de gás, garrafas devidamente vedadas, um ambiente de isolamento dos sensores dos narizes eletrônicos, um tanque de gás para guardar o gás carbônico e um Tonghui do modelo TH2816B Medidor de LCR de Precisão. Para realização dos testes o programa foi configurado para executar 5 repetições em cada válvula (garrafa) com 5 repetições por sensor com duração de 3 segundos em cada leitura realizada.

## 4. Resultados e discussões

### 4.1.Caracterização

#### 4.1.1.Caracterização por Infravermelho

A espectroscopia de infravermelho é uma técnica utilizada para identificação de um composto ou investigar a composição de uma amostra qualquer a partir de suas ligações e grupos funcionais, tendo como resultado identificar suas intensidades relativas e gerar como resultado uma medida que é identificada graficamente sua relação entre intensidade de absorção por número de ondas.

Quando a onda do infravermelho atinge uma molécula orgânica, a radiação é convertida em energia de vibração molecular. O espectro gerado nada mais é que o reflexo do movimento vibracional e costuma aparecer em forma de bandas.

Cada grupo funcional com variáveis quantias e intensidades de ligações apresentam posições diferentes no decorrer do espectro. A execução do teste de espectroscopia do infravermelho detém uma relevância para análises orgânicas qualitativas.

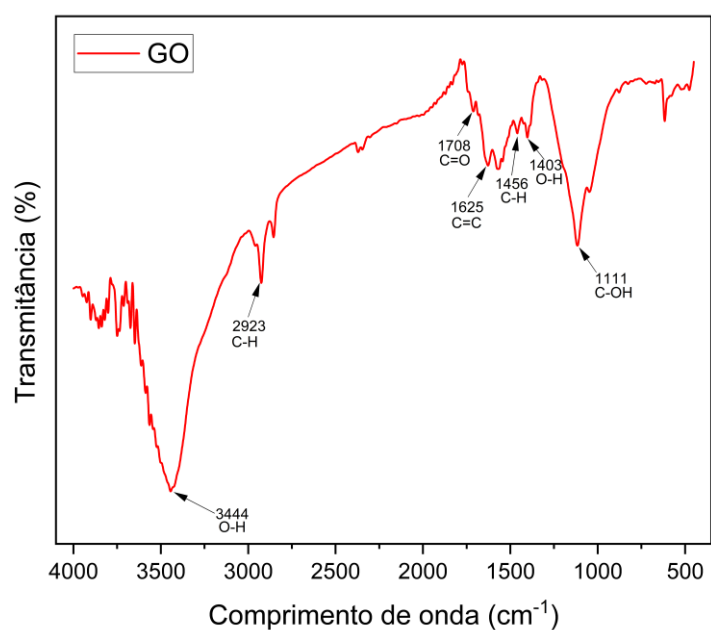
Como fim de confirmação foram adicionadas amostras e submetidos a teste no espectroscópio de infravermelho. O primeiro a ser feito foi do óxido de grafeno puro para que

tivesse como base seus picos e comparativamente tivesse a confirmação da alteração desses picos.

### Óxido de grafeno puro

O óxido de grafeno tem como principal composição o carbono interagindo com hidrogênios e oxigênios, em suas pontas é comum o encontro de ligações de carbono interagindo com agrupamento hidroxila e outros carbonos realizando ligação dupla com oxigênio. A figura 1 demonstra a espectroscopia do infravermelho realizada no grafeno.

**Figura 2:** Espectro de infravermelho do óxido de grafeno



**Fonte:** Elaborado pelo autor (2023)

O espectro do óxido de grafeno (figura 2) mostra bandas características de sua oxidação, as curvaturas indicadas em  $1.708\text{ cm}^{-1}$ , onde indica a ligação dupla realizada entre oxigênio e carbono e o ponto  $1.111\text{ cm}^{-1}$  indica a ligação do carbono com um grupo hidroxila, conforme ilustrado na tabela 2.

**Tabela 2:** Agrupamentos do GO e sua frequência

Agrupamento (GO)	Intensidade	Frequência
C-OH	M	1.111
O-H	P	1.403

C-H	P	1.456
C=C	M	1.625
C=O	M	1.708
C-H	M	2.923
O-H	M	3.444

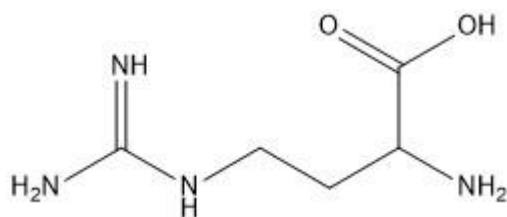
**Fonte:** Elaborado pelo autor (2023)

A tabela demonstra alguns pontos notórios no óxido de grafeno e a mudança no valor do pico referente à Carbonila da região de  $1700\text{ cm}^{-1}$  (carbonila do ácido carboxílico) para a região entre  $1600$  e  $1500\text{ cm}^{-1}$  (carbonila de éster)

### Óxido de grafeno + Arginina

A arginina é um aminoácido nitroso de cadeia aberta, heterogênea, não ramificada e saturada. Possui em sua ponta três agrupamentos nítricos ligados a um carbono conforme demonstrado na figura 2.

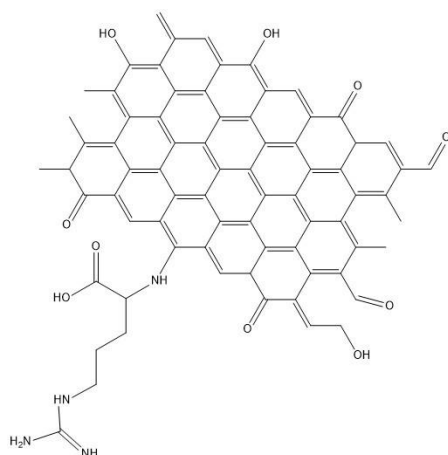
**Figura 3:** Estrutura da arginina



**Fonte:** Elaborado pelo autor (2023)

Foi preparada uma solução de óxido de grafeno (320 mg) e hidróxido de sódio (220,4 mg/1,72 mmol) em água (10ml). Depois se adicionou uma quantia equimolar de arginina em relação ao hidróxido de sódio (960 mg/1,72 mmol), deixou-se agitando por 24h antes de levar a centrífuga, lavando-se o produto em uma mistura de  $\text{H}_2\text{O}/\text{EtOH}$ , em sequência filtrando e levando a estufa para a secar (figura 4).

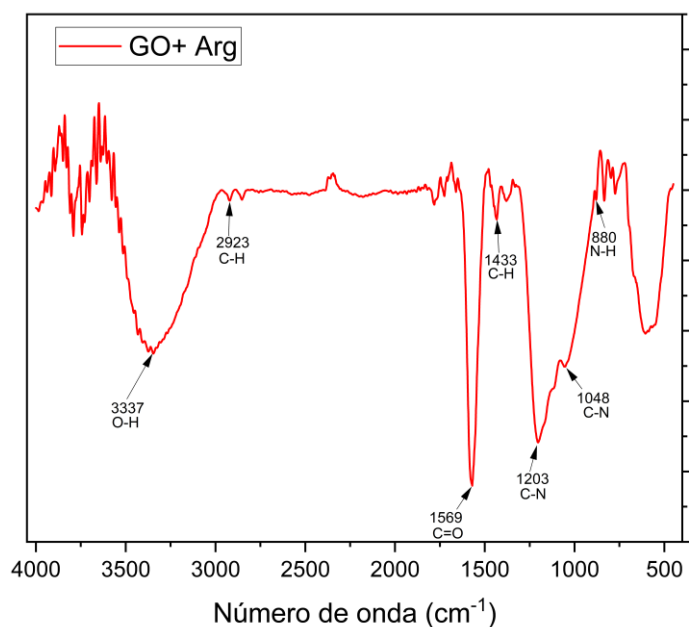
**Figura 4:** GO+Arg



**Fonte:** Elaborado pelo autor (2023)

O aminoácido em questão foi funcionalizado com o óxido de grafeno a partir de uma reação amina, onde os grupamentos OH do GO saíram e reagiram com o H do grupo amina, ligando os dois compostos. O espectro das ligações confirma a reação a partir do teste de infravermelho (figura 5).

**Figura 5:** Espectro do infravermelho do óxido de grafeno funcionalizado com arginina



**Fonte:** Elaborado pelo autor (2023)

O espectro do grafeno com arginina (figura 5) se torna perceptível bandas que evidenciam a junção do grafeno com o aminoácido, como os pontos  $1203\text{ cm}^{-1}$  que demonstram



a ligação C-N e a ligação em  $880\text{ cm}^{-1}$  que demonstra a ligação N-H. Além do pico da carbonila em  $1569\text{ cm}^{-1}$ . Demais ligações estarão demonstradas na tabela 3.

**Tabela 3:** Agrupamentos GO+Arg e suas frequências

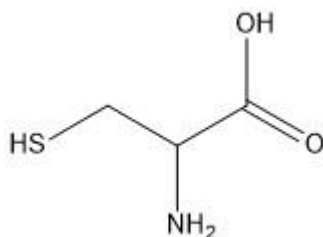
Agrupamento (GO + Arg)	Intensidade	Frequência ( $\text{cm}^{-1}$ )
O-H	M	3337
C-H	P	2923
C=O	M	1569
C-H	P	1433
C-N	M	1203
C-N	M	1048
N-H	P	880

**Fonte:** Elaborado pelo autor (2023)

### Óxido de grafeno + Cisteína

A cisteína é um aminoácido sulfuroso de cadeia aberta, homogênia, saturada e não ramificada. Possui o grupamento -SH na ponta oposta ao grupamento -COOH, conforme figura 6.

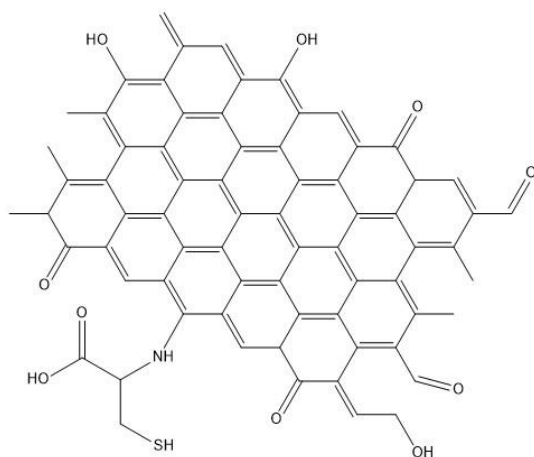
**Figura 6:** Estrutura da cisteína



**Fonte:** Elaborado pelo autor (2023)

Foi preparada uma solução de óxido de grafeno (100 mg) e hidróxido de sódio (100 mg/2,5 mmol) em água (10ml). Depois se adicionou uma quantidade equimolar de cisteína em relação ao hidróxido de sódio (300 mg/2,5 mmol), deixou-se agitando por 24h antes de levar a centrífuga, lavando-se o produto em uma mistura de H<sub>2</sub>O/EtOH, em sequência filtrando e levando a estufa para a secar.

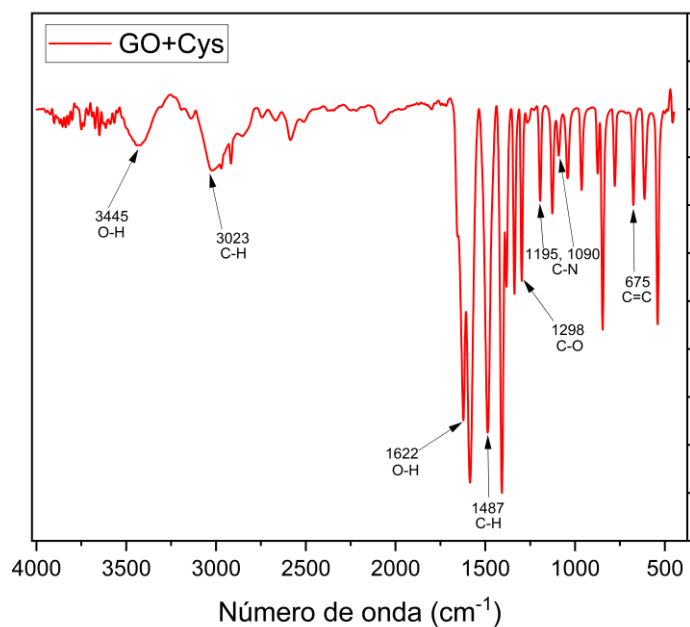
**Figura 7:** GO+Cys



**Fonte:** Elaborado pelo autor (2023)

O aminoácido em questão foi funcionalizado com o óxido de grafeno a partir de uma reação amina, onde os grupamentos OH do GO saíram e reagiram com o H do grupo amina, ligando os dois compostos. O espectro das ligações confirma a reação a partir do teste de infravermelho (figura 8).

**Figura 8:** Espectro do infravermelho do óxido de grafeno funcionalizado com cisteína



**Fonte:** Elaborado pelo autor (2023)

O espectro do grafeno com cisteína (figura 8) se torna perceptível bandas que evidenciam a junção do grafeno com o aminoácido, como os pontos 1195 e 1090  $\text{cm}^{-1}$  que demonstram a ligação C-N. Demais ligações estarão demonstradas na tabela 4.

**Tabela 4:** Agrupamentos GO+ Cisteína e suas frequências

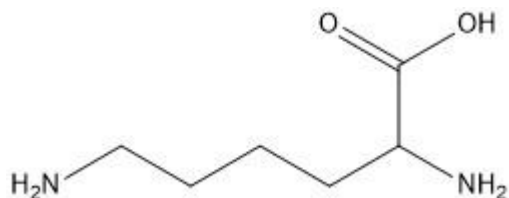
Agrupamento (GO + Cys)	Intensidade	Frequência ( $\text{cm}^{-1}$ )
O-H	P	3431
C-H	M	2917, 3028
S-H	P	2588
C=O	M	1622
C-H	M	1487, 1408, 1383
C-O	P	1298
C-N	P	1195, 1090
C=C	P	675

Fonte: Elaborado pelo autor (2023)

### Óxido de grafeno + Lisina

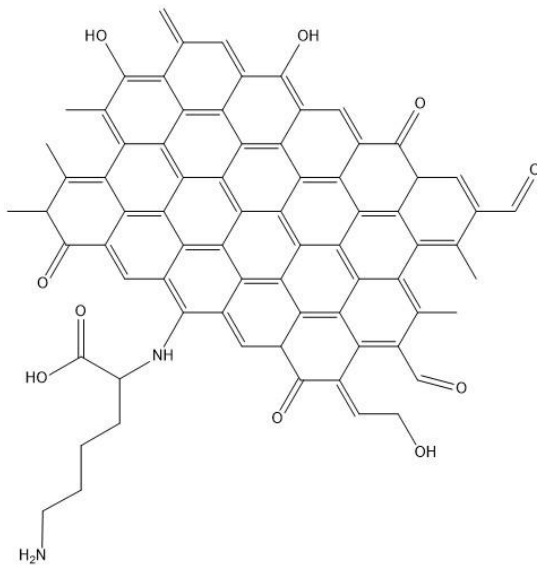
A lisina é um aminoácido nítrico de cadeia aberta, homogenia, saturada e não ramificada. Possui o grupamento  $-\text{NH}_2$  na ponta oposta ao grupamento  $-\text{COOH}$ , conforme figura 9.

**Figura 9:** Estrutura da lisina



Foi preparada uma solução de óxido de grafeno (100 mg) e hidróxido de sódio (299 mg/2,05 mmol) em água (10ml). Depois se adicionou uma quantia equimolar de lisina em relação ao hidróxido de sódio (300mg/2,05 mmol), deixou-se agitando por 24h antes de levar a centrífuga, lavando-se o produto em uma mistura de  $\text{H}_2\text{O}/\text{EtOH}$ , em sequência filtrando e levando a estufa para a secar.

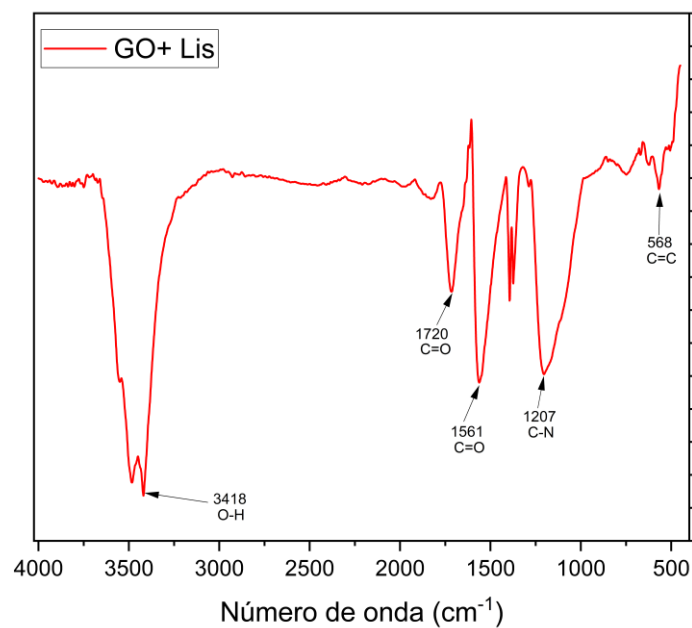
**Figura 10:** GO+Lis



Fonte: Elaborado pelo autor (2023)

A lisina foi funcionalizada com óxido de grafeno a partir de uma reação amina, onde os grupamentos OH do GO saíram e reagiram com o H do grupo amina mais próximo do -COOH e assim ligando os dois compostos. O espectro das ligações confirma a reação a partir do teste de infravermelho (figura 11).

Figura 11: Espectro do infravermelho do óxido de grafeno funcionalizado com lisina



Fonte: Elaborado pelo autor (2023)

O espectro do grafeno com a lisina (figura 11) demonstra que em  $1208\text{ cm}^{-1}$ , ocorreu a ligação C-N, em  $1716\text{ cm}^{-1}$  demonstra a ocorrência da ligação C=O, em  $1555\text{ cm}^{-1}$  tem a ocorrência da ligação C=C. Tais ligações estarão ilustradas na tabela 5.

**Tabela 5:** Agrupamentos GO + Lisina e suas frequências

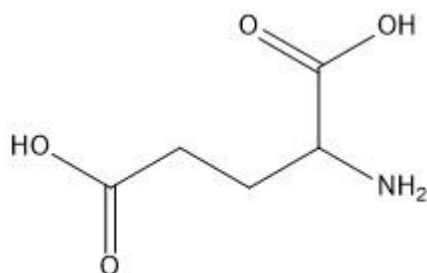
Agrupamento (GO + Lis)	Intensidade	Frequência ( $\text{cm}^{-1}$ )
O-H	P	3418
C=O	P	1720
C=C	M	1561
C-N	M	1207
C=C	P	568

**Fonte:** Elaborado pelo autor (2023)

### Óxido de grafeno + Ácido Glutâmico

O ácido glutâmico é um aminoácido de cadeia aberta, homogênia, saturada e não ramificada. Possui o grupo -COOH em suas duas extremidades, conforme ilustrado na figura 12.

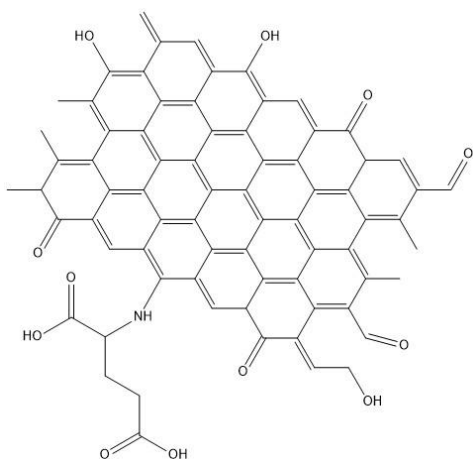
**Figura 12:** Estrutura do ácido glutâmico



**Fonte:** Elaborado pelo autor (2023)

Foi preparada uma solução de óxido de grafeno (100 mg) e hidróxido de sódio (299 mg/2,03 mmol) em água (10ml). Depois se adicionou uma quantidade equimolar de ácido glutâmico em relação ao hidróxido de sódio (300 mg/2,03 mmol), deixou-se agitando por 24h antes de levar a centrífuga, lavando-se o produto em uma mistura de  $\text{H}_2\text{O}/\text{EtOH}$ , em sequência filtrando e levando a estufa para a secar.

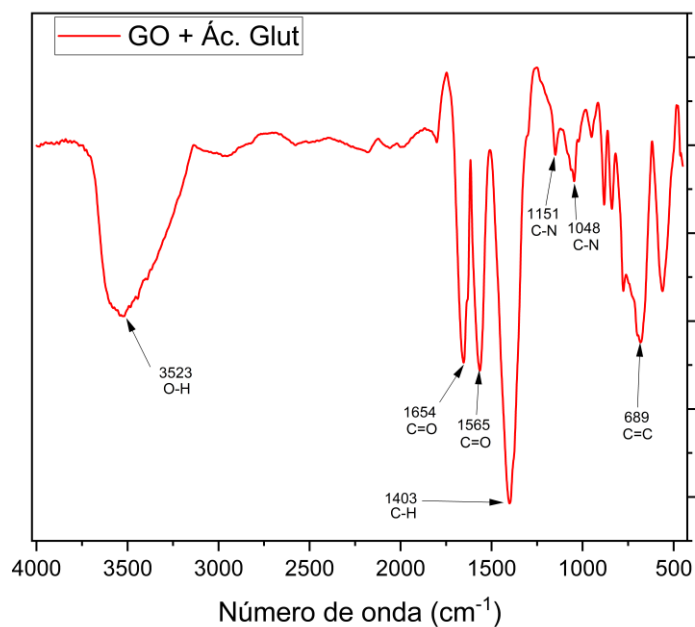
**Figura 13:** GO+ Ác. Glut.



**Fonte:** Elaborado pelo autor (2023)

O ácido glutâmico foi funcionalizado com óxido de grafeno a partir de uma reação amina, onde os grupamentos OH do GO saíram e reagiram com o H do grupo amina do aminoácido e assim ligando os dois compostos. O espectro das ligações confirma a reação a partir do teste de infravermelho (figura 14).

**Figura 14:** Espectro do infravermelho do óxido de grafeno funcionaliza do com ácido glutâmico



**Fonte:** Elaborado pelo autor (2023)

O espectro do óxido de grafeno com ácido glutâmico (figura 14) demonstra a ocorrência das ligações C=O em 1649 cm<sup>-1</sup> e 1573 cm<sup>-1</sup>, em 1399 cm<sup>-1</sup> demonstra a ocorrência de ligações

C-H e em 881 cm<sup>-1</sup> demonstra a ocorrência de ligações N-H. As ligações presentes na figura 14 estarão ilustradas na tabela 5.

**Tabela 5:** Agrupamentos GO+ Ácido glutâmico e suas frequências

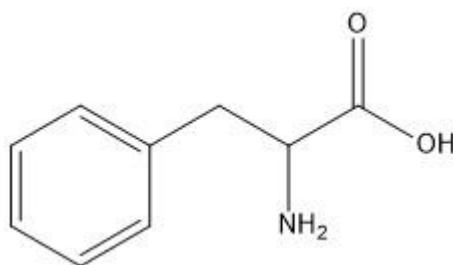
Agrupamento (GO + Ác. Glut)	Intensidade	Frequência (cm <sup>-1</sup> )
O-H	M	3523
C=O	M	1654 e 1565
C-H	M	1403
C-N	M	1151 e 1048
C=C	M	389

Fonte: Elaborado pelo autor (2023)

### Óxido de grafeno + Fenilalanina

A fenilalanina é um aminoácido aromático de cadeia mista, homogênea, saturada e não ramificada. Possui um grupo aromático em sua extremidade oposta ao grupo -COOH, conforme figura 15.

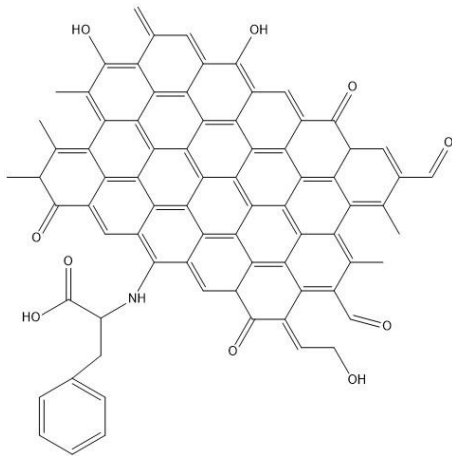
**Figura 15:** Fenilalanina



Fonte: Elaborado pelo autor (2023)

Foi preparada uma solução de óxido de grafeno (100 mg) e hidróxido de sódio (72 mg/1,8 mmol) em água (10ml). Depois se adicionou uma quantidade equimolar de fenilalanina em relação ao hidróxido de sódio (300 mg/1,8 mmol), deixou-se agitando por 24h antes de levar a centrífuga, lavando-se o produto em uma mistura de H<sub>2</sub>O/EtOH, em sequência filtrando e levando a estufa para a secar.

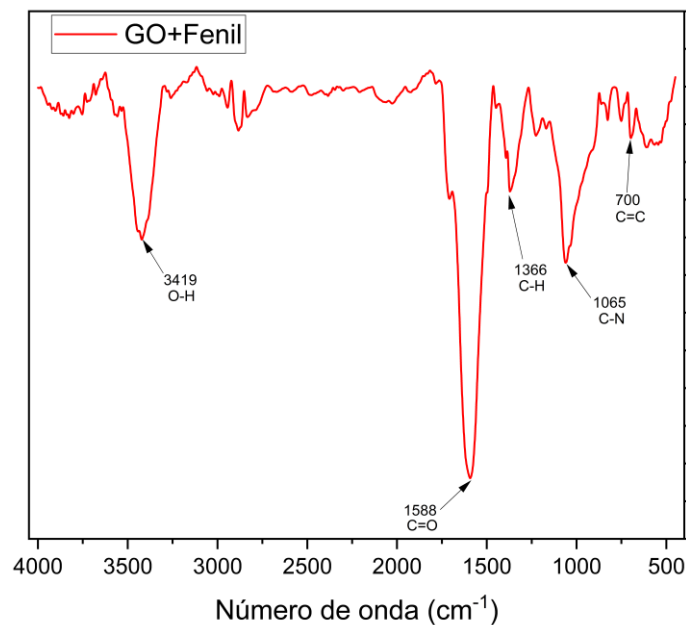
**Figura 16:** GO+Phe



Fonte: Elaborado pelo autor (2023)

A fenilalanina foi funcionalizada com óxido de grafeno a partir de uma reação amina, onde a hidroxila do óxido de grafeno reagiu com o hidrogênio do grupo amina do aminoácido e assim ligando os dois compostos. O espectro das ligações confirma a reação a partir do teste de infravermelho (figura 17).

Figura 17: Espectro do infravermelho do óxido de grafeno funcionalizado com fenilalanina



Fonte: Elaborado pelo autor (2023)

O espectro do óxido de grafeno com fenilalanina (figura 17) demonstra a ocorrência das ligações C=O em  $1588\text{ cm}^{-1}$ , em  $1366\text{ cm}^{-1}$  demonstra a ocorrência de ligações C-H e em



1366  $\text{cm}^{-1}$  e em 1065  $\text{cm}^{-1}$  demonstra a ocorrência de ligações C-N. As ligações presentes na figura 17 estarão ilustradas na tabela 6.

**Tabela 6:** Agrupamentos GO+ Fenilalanina e suas frequências

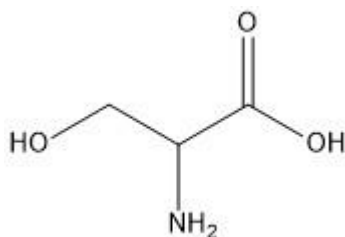
Agrupamento (GO + Phe)	Intensidade	Frequência ( $\text{cm}^{-1}$ )
O-H	M	3419
C=O	M	1588
C-H	M	1366
C-N	M	1065
C=C	M	700

Fonte: Elaborado pelo autor (2023)

### Óxido de grafeno + Serina

A serina é um aminoácido de cadeia homogenia, homogenia, saturada e não ramificada. Possui um grupamento aromático em sua extremidade oposta ao grupamento -COOH, conforme figura 18.

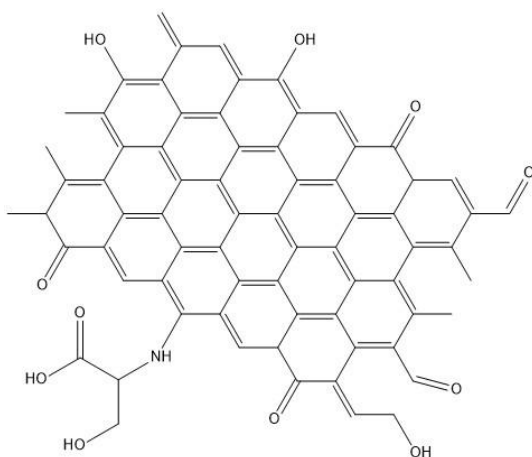
**Figura 18:** Estrutura da serina



Fonte: Elaborado pelo autor (2023)

Foi preparada uma solução de óxido de grafeno (100 mg) e hidróxido de sódio (111 mg/2,8 mmol) em água (10ml). Depois se adicionou uma quantia equimolar de serina em relação ao hidróxido de sódio (300 mg/2,8 mmol), deixou-se agitando por 24h antes de levar a centrífuga, lavando-se o produto em uma mistura de  $\text{H}_2\text{O}/\text{EtOH}$ , em sequência filtrando e levando a estufa para a secar.

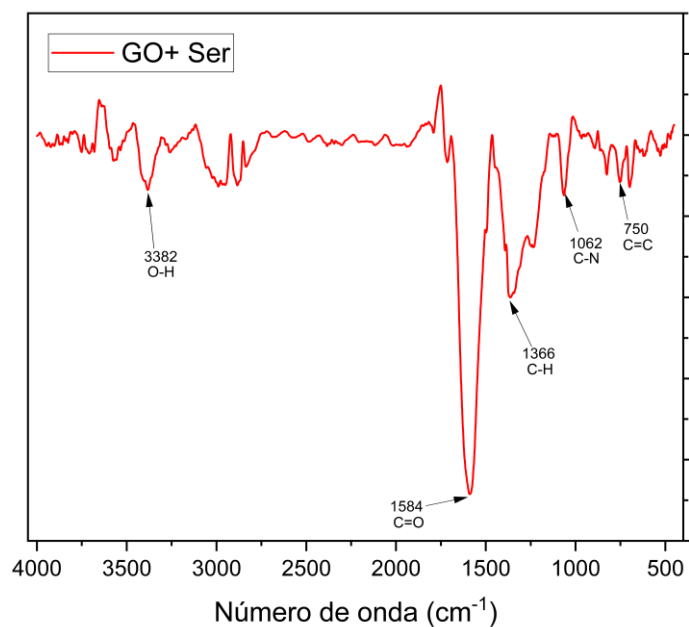
**Figura 19:** GO+Ser



Fonte: Elaborado pelo autor (2023)

A serina foi funcionalizada com óxido de grafeno a partir de uma reação amina, onde os grupamentos da hidroxila presente no óxido de grafeno reagiram com o hidrogênio do grupo amina presente no aminoácido e assim ligando os dois compostos. O espectro das ligações confirma a reação a partir do teste de infravermelho (figura 20).

Figura 20: Espectro do infravermelho do óxido de grafeno funcionalizado com serina



Fonte: Elaborado pelo autor (2023)

O espectro do óxido de grafeno com serina (figura 20) demonstra a ocorrência das ligações C=O em  $1584\text{ cm}^{-1}$ , em  $1366\text{ cm}^{-1}$  demonstra a ocorrência de ligações C-H e em  $1366$

cm<sup>-1</sup> demonstra a ocorrência de ligações C-N. As ligações presentes na figura 20 estarão ilustradas na tabela 7.

**Tabela 7:** Agrupamentos GO+Serina e suas frequências

<b>Agrupamento (GO + Ser)</b>	<b>Intensidade</b>	<b>Frequência (cm<sup>-1</sup>)</b>
O-H	P	3382
C=O	M	1584
C-H	M	1366
C-N	P	1062
C=C	P	750

**Fonte:** Elaborado pelo autor (2023)

#### **4.2. Análise estatística**

A análise estatística é uma ferramenta nas ciências e na tomada de decisão por buscar extrair padrões dos dados, sendo empregada para compreender relações, fazer previsões e fornecer suporte para embasar conclusões. Neste trabalho a análise estatística foi feita para agrupar os dados obtidos a partir dos testes nos sensores eletrônicos e tornar palpável o resultado e permitindo que ele seja melhor processado e lapidado.

O trabalho estatístico foi feito utilizando diversos aplicativos para tratamento dos dados. Os dados foram coletados a partir do Tonghui do modelo TH2816B Medidor de LCR de Precisão. De todos os valores obtidos, foram considerados os últimos 5 dados para evitar erros por flutuação de dados.

Foram utilizados dois sensores que ficaram conectados, cada sensor com 4 traçados condutores, cada um deles recebeu uma gota de um grafeno funcionalizado com um aminoácido distinto, cada arranjo sensorial conta com 4 traçados condutores, para melhor compressão serão divididos em 2 grupos de arranjo.

Com as funcionalizações do óxido de grafeno com aminoácidos realizadas e imersas em ambiente aquoso, com o auxílio de uma pipeta de Pasteur pegou 1 mL de cada um dos compostos orgânicos e pingou por cima de cada um dos sensores que foram distribuídos da seguinte forma: No primeiro arranjo se teve a presença de: 2-8: GO+Arg; 13-21: GO+Lis; 22-32: GO+Cist; 33-43: GO+Ser. No segundo arranjo se teve a presença de: 2-12: GO+Ác. Glu; 13-21: GO puro; 21-32: GO+Fen; 35-41: Vazio.

Os campos do GO puro e vazio foram deixados dessa forma para que primeiro pudesse ter uma comparação do grafeno funcionalizado com ele puro, a fim de constatar se há uma

melhoria na resistência e na capacitância e o vazio para ver se há alguma alteração do sensor puro com os compostos adicionados sobre ele.

O tratamento dos dados foi dividido em etapas. O primeiro deles foi a coleta dos dados e a adição dos mesmos a plataforma de planilha onde foi tirada a média do teste branco (apenas água) para a normalização dos resultados adquiridos.

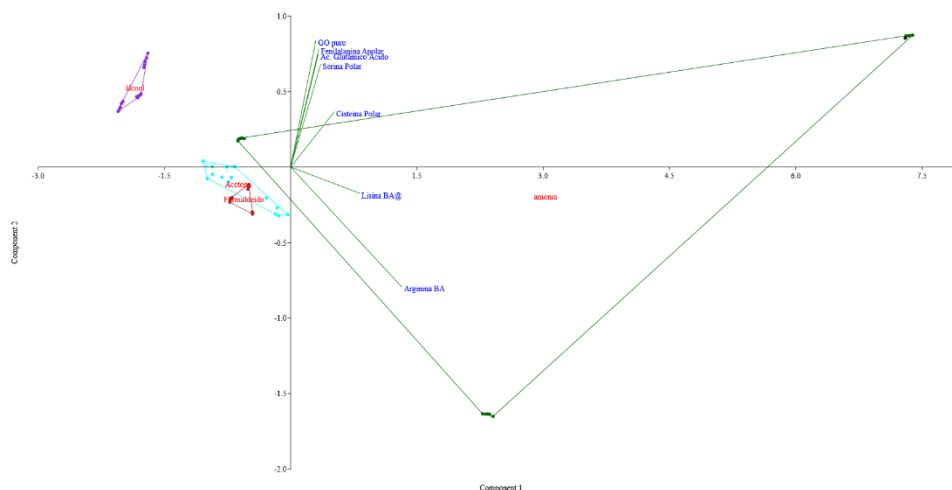
Em seguida se teve a divisão da média pelos valores individuais de cada sensor em cada garrafa apenas com água. Tendo esse valor estabelecido parte-se para os valores das garrafas com algum reagente onde para ter os valores apenas do composto se utilizou do valor gerado menos o valor da média da água dividido pela média da água. Este processo é feito para todas as garrafas que estavam com aquela da média da água, ou seja, para outros compostos e outras concentrações foram feitos novos testes do branco e que foi rodado junto a eles, a disposição dos testes está na tabela 1.

Com os dados normalizados eles eram transportados para o aplicativo Past onde os testes multivariáveis de PCA e LDA para análise dos resultados obtidos.

Os dados foram coletados a partir da *principal component analysis* (PCA) que é uma técnica de análise multivariada que pode ser usada para analisar interrelações com um grande número de variáveis e tem como objetivo condensar as informações existentes em várias variáveis com a perda mínima de informação.

Outro procedimento de análise foi o *linear discriminant analysis* (LDA) que tal como o PCA é uma técnica de análise multivariada que tem como propósito classificar o conjunto de dados com base nos grupos presentes na variável resposta, sendo considerado um método de classificação.

**Figura 21:** Resposta dos sensores em função de todos os compostos em teste PCA

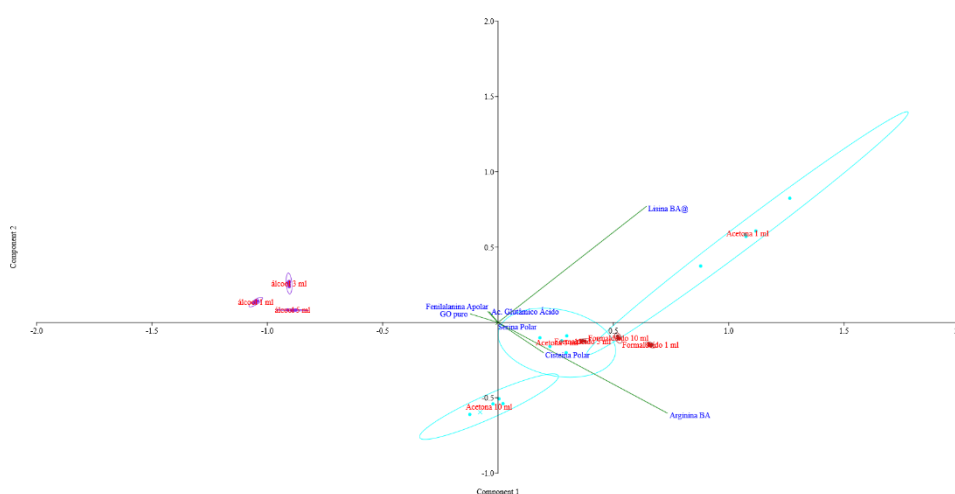


Fonte: feito pelo autor (2023)

A figura 21 foi estipulada a partir da matriz variância-covariância e com grupos desregradados, nela se torna perceptível uma separação dos agrupamentos orgânicos testados. Os agrupamentos foram divididos em cores para melhor identificação, onde o formaldeído tem um tom de vermelho escuro, o álcool um tom de roxo, a amônia um tom de verde escuro e a acetona um tom de verde água. O álcool agrupou bem com as diferentes concentrações, a amônia teve seu espectro bem variado conforme as concentrações variam. A acetona e o formaldeído por sua vez não separaram tão bem, tendo seus dados dentro de uma mesma área e mesclados entre si, acredita-se que esse problema veio devido à afinidade que os aminoácidos possuem com estes dois compostos e devido a isso uma dificuldade de captar respostas diferentes para eles.

A área que a amônia ocupa em toda a figura 21 acabou mascarando a disposição dos demais grupos, em virtude disso, para melhor analisar os outros agrupamentos será desconsiderado o resultado obtido a partir da amônia.

Figura 22: Concentrações dos compostos e resposta dos sensores em teste PCA



Fonte: Feito pelo autor (2023)

A figura 22 traz os mesmos padrões e configurações apresentadas na figura 21, mas com as elipses de confiança em 95%, com as concentrações de 10, 5 e 1 ml além da ausência dos resultados provindos dos testes em amônia. As elipses ilustram melhor a questão da do formaldeído com a acetona, demonstrando que o formaldeído está dentro das elipses de probabilidade das acetonas.

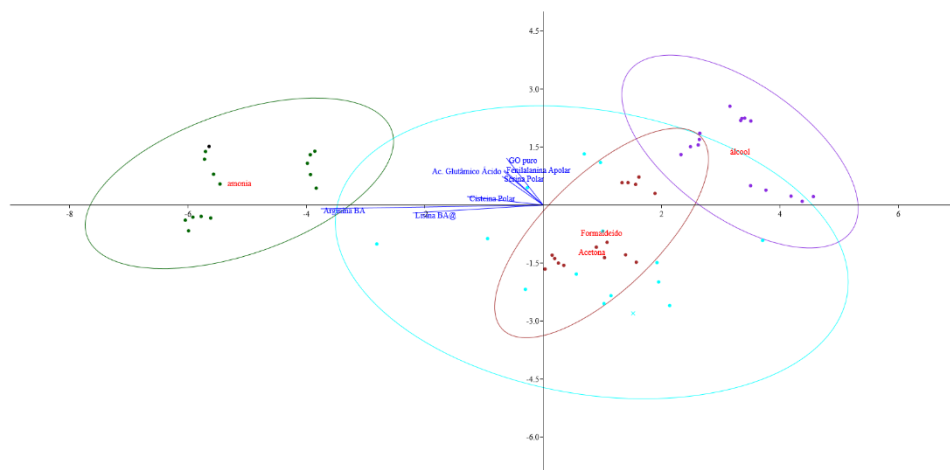
Com a remoção do grupo da amônia ficou perceptível um melhor espaçamento entre os grupos estudados, no entanto, mesmo com esse espaçamento o grupo do formaldeído e o grupo da acetona continuam tendo leituras onde as elipses intersectam uma à outra.

Os sensores não conseguiram agrupar os dados da acetona em um ponto como fizeram com os dados do álcool, deixando-os espalhados por uma grande área do gráfico e a curva de confiança muito ampla diminuindo assim a precisão da resposta dos sensores para esses agrupamentos. Essa anormalidade ocorreu exclusivamente com a acetona, onde os testes com o álcool e com o formaldeído geraram elipses de confiança relativamente menores e os dados mais bem agrupados.

Torna-se perceptível que o sensor que tem depositado arginina e cisteína tem uma tendência maior para identificação dos grupos da acetona e do formaldeído, em especial, a arginina aparenta ter uma afinidade maior do que comparado com outros sensores. A lisina teve uma tendência que auxiliou na caracterização da concentração de acetona em 1 ml e a serina teve certa influência na caracterização da acetona em uma concentração de 10 ml

Fenilalanina, ácido glutâmico e GO puro caracterizam a partir de suas tendências o grupamento do álcool, deixando-o bem agrupado e bem separado quando comparado com os demais agrupamentos.

**Figura 23:** Resposta dos sensores em função dos compostos em teste LDA



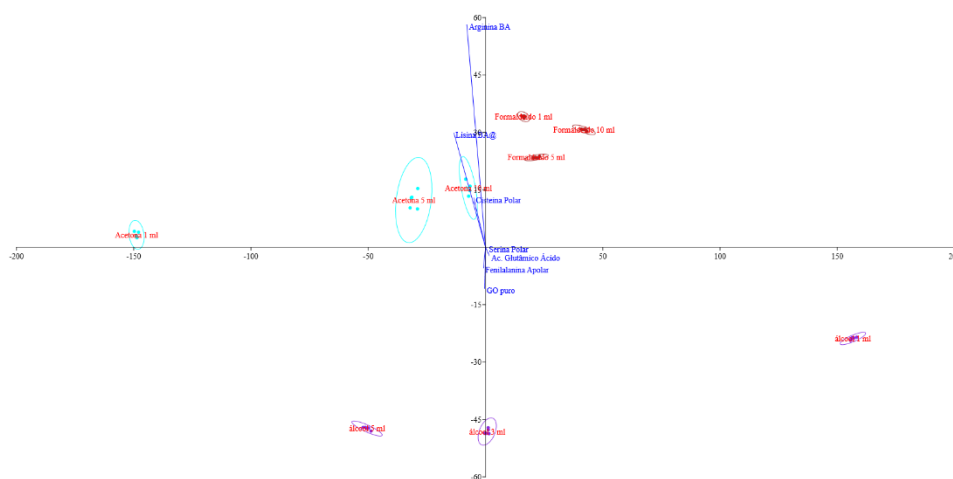
**Fonte:** Feito pelo autor (2023)

Observando na análise do LDA disposta na figura 23 fica perceptível uma melhor separação dos agrupamentos, o formaldeído e a acetona continuam se misturando e dessa vez a elipse do álcool entrou também para os intervalos de confiança dos dois compostos citados

anteriormente. As tendências de todos os sensores se mostraram favoráveis a amônia o que pode ter impactado na melhor separação dos demais agrupamentos.

Para melhor análise dos demais agrupamentos será desconsiderado novamente o grupamento da amônia.

**Figura 24:** Resposta dos sensores em método LDA com elipse e sem amônia.



**Fonte:** Feito pelo autor (2023)

A figura 24 também foi gerada em teste de LDA, mas com as elipses de confiança em 95%, com as concentrações de 10, 5 e 1 ml além da ausência dos resultados providos dos testes em amônia.

Com a remoção da amônia os agrupamentos dos compostos ficaram bem mais nítidos e mais bem separados, onde nenhum tem pontos de intersecção um com o outro ou até mesmo com suas diferentes concentrações, o teste em LDA demonstra que os sensores conseguiram, com respostas diferentes, distinguir a concentração dos compostos e separar eles em grupos por semelhança química.

A figura 24 traz consigo a tendência de cada sensor e sua discrimina na leitura de cada um dos compostos, fica perceptível que os sensores cobertos por Cisteína, Lisina e Arginina quando em comparação com os demais sensores tiveram um maior impacto na caracterização do grupo da acetona.

Os sensores com grafeno puro, fenilalanina e ácido glutâmico tiveram um impacto na caracterização do etanol. A Serina ficou acima do eixo y, possivelmente por ter impactado de forma similar na caracterização do álcool quanto do formaldeído, este também auxiliou na discriminação da acetona.

## 5. Considerações finais

Através dos procedimentos adotados foi possível sintetizar óxido de grafeno e funcionalizá-lo com diversos aminoácidos com diferentes agrupamentos orgânicos para realizar os testes nos sensores impedimétricos.

A metodologia aplicada se mostrou rápida e eficiente e com facilidade para sua aplicação e reprodução, podendo ser utilizada para diversos tipos de aminoácidos e se mostrando igualmente eficaz.

A caracterização do material modificado foi realizada através da técnica de espectroscopia na região do infravermelho, onde foram observados os grupos orgânicos característicos, comprovando assim a funcionalização do aminoácido na superfície do grafeno, além do estudo dos picos se fez o estudo comparativo com os picos apresentados no óxido de grafeno para que fosse reforçada a confirmação da funcionalização.

Enquanto perspectivas futuras, serão testados outros aminoácidos e para observar a resposta eletrônica dele com os diferentes agrupamentos orgânicos ainda com o grafeno.

A realização de outros testes de caracterização como raman, raio-x, XPS e microscopia para melhor aumentar a diversidade de caracterização da síntese realizada também serão feitos.

Novos equipamentos para coleta de dados mais precisos serão utilizados, tornando os dados mais precisos e com análises mais aprofundadas a serem feitas.

Os sensores desenvolvidos serão testados em pessoas diagnosticadas com alguma doença que emita os compostos estudados e para testar sua eficiência em detectar tais compostos fora de um ambiente controlado.

## 6. Referências bibliográficas

BRODIE, B. C. On the Atomic Weight of Graphite. **Philosophical Transactions of the Royal Society**, 149, p. 249–259, 1859.

CHANDRAKER, Kumudini; NAGWANSHI, Rekha; JADHAV, S. K.; GHOSH, Kallol K.; SATNAMI, Manmoham. Antibacterial properties of amino acid functionalized silver nanoparticles decorated on graphene oxide sheets. **Spectrochimica Acta, Parte A: Espectroscopia Molecular e Biomolecular**, volume 181, p. 47-54, 2017.

DREYER, Daniel R.; PARK, Sungjin; BIELAWSKI, Christopher W.; RUOFF, Rpdmeu S. The chemistry of graphene oxide. **Chemical Society Reviews**, volume 39, p. 228-240, 2010.

GEIM A. K., NOVOSELOV K. S. The rise of graphene. **Nature Material**, volume 6, p. 183-191, 2007.



JANANI, K., THIRUVADIGAL, D. J. Chemical functionalization and edge doping of zigzag graphene nanoribbon with l-(+)-leucine and group IB elements — A DFT study. **Applied Surface Science**, volume 418, p. 406-413, 2017.

KOU, Liang; HE, Hongkun; GAO, Chao. Click chemistry approach to functionalize two-dimensional macromolecules of graphene oxide nanosheets. **Nano-micro letters**, volume 2, n° 3, p.177-183, 2010.

KUMAR Janani; MOHANRAJ, Hariharan R.; CHRISTIAN, Preferencial K.; DAVID, John T. Controlling the electronic properties of zigzag graphene nanoribbon using amino acids and oxygen molecule-A first principles DFT study. **Applied Surface Science**, volume 494, p. 627-634, 2019.

LI, Jian-hua; WANG, Shuang-shuang; ZHANG, De-bin; NI, Xing-xing; ZHANG, Qi-qing. Amino Acids Functionalized Graphene Oxide for Enhanced Hydrophilicity and Antifouling Property of Poly (vinylidene fluoride) Membranes. **Chinese Journal of Polymer Science**, volume 34, n° 7, p. 805-819, 2016.

MALLAKPOUR, Shadpour; ABDOLMALEKI, Amir; BORANDEH, Sedigheh. Covalently functionalized graphene sheet with biocompatible natural amino acids. **Applied Surface Science**, volume 307, p. 533-542, 2014.

PRASERT K, SUTTHIBUTPONG T. Effects of L-serine amino acid functionalization on electronic properties of a graphene plane in comparison with oxygen functionalization. **J Mol Model**. 2020 Jul 13;26(8):206. doi: 10.1007/s00894-020-04466-6. PMID: 32661790.

SAWOSZ, Ewa et al. Graphene Functionalized with Arginine Decreases the Development of Glioblastoma Multiforme Tumor in a Gene-Dependent Manner. **International Journal of Molecular Sciences**, volume 16, edição 10, p. 25214-25233, 2015.

ZHOU, Wenfeng; ZHUANG, Wei; GE, Lei; WANG, Zhenfu; WU, Jinglan; NIU, Huanqing; LIU, Dong; ZHU, Chenjie; CHEN, Yong; YING, Hanjie. Surface functionalization of graphene oxide by amino acids for *Thermomyces lanuginosus* lipase adsorption. **Applied Surface Science**, volume 546, p. 211-220, junho, 2019.