

Relatório Final

Título do projeto de pesquisa: Estudo *Ab Initio* em Processos de Oxidação, Redução e Formação de Compósitos Biopoliméricos de Óxidos de Grafeno e seus Derivados

Bolsista: Ligia Lopez

Orientador(a): Emerson Sarmento Gonçalves

Período a que se refere o relatório: Fevereiro de 2018 a julho de 2018

Resumo

Membranas formadas a partir da quitosana adsorvida em óxido de grafeno reduzido (rGO) podem ser usadas como eletrodo em dispositivos eletrônicos, como por exemplo um biossensor. Neste trabalho, utilizou-se um modelo representativo para um biossensor de quitosana/rGO a partir do monômero deste biopolímero e de um super coroneno, com 3 anéis, em quatro casos: (1) na forma pura, (2) com grupos epoxídicos, (3) hidroxílicos e (4) carboxílicos. Os cálculos teóricos foram obtidos através da Teoria do Funcional Densidade e conjuntos de funções de base atômica adequadas para o sistema estudado. Os resultados gerais obtidos mostraram que os valores de energia de adsorção cresceram na ordem do rGO puro < O (rGO epoxídico) < OH (rGO hidroxílico) < COOH (rGO carboxílico), devido ao aumento do número de ligações de hidrogênio formadas no sistema adsorvido. Já os resultados obtidos para a diferença de carga mostraram que o rGO puro e epoxidado atuaram como doador de elétrons para o monômero de quitosana, mas para grupos hidroxílicos e carboxílicos tornaram-se receptores de elétrons do monômero adsorvido. Desta forma, óxidos de grafeno obtidos com maior quantidade de grupos hidroxílicos e carboxílicos podem ser mais importantes para a formação dessas membranas para atuação em biossensores.

1. Introdução

O carbono é a matéria-prima para a vida e é a essência de tudo na química orgânica. Devido à variedade de suas formas alotrópicas e versatilidade na formação da sua ligação química em diversos compostos e espécies, os sistemas baseados em carbono mostram um número ilimitado de estruturas com uma grande variedade de propriedades físicas [1]. O grafeno é

constituído por folhas bidimensionais de átomos de carbono sp^2 em um formato hexagonal. Por conta desse formato, o grafeno é conhecido por possuir propriedades físicas e eletrônicas importantes que incluem uma grande área superficial, alta resistência mecânica, alta elasticidade e alta condutividade térmica, além de ser excelente para uso como eletrodo em sensores eletroquímicos e biossensores [2].

O óxido de grafeno reduzido (rGO) é formado tendo como base a estrutura de grafeno, onde a ligação π é quebrada com a introdução de grupos epóxidos (-O-), alcoólicos (-OH) ou carboxílicos (-COOH). O rGO é preferido em relação ao grafeno puro para aplicações em sensores, devido ao seu baixo custo de produção e da possibilidade da fabricação de sensores com diferentes graus de redução, o que resulta em diferentes ajustes de sensibilidade para propriedades como condutividade e dispersibilidade em água [3].

A quitosana é um produto natural, de baixo custo, de altabiocompatibilidade, biodegradabilidade que tem atraído um grande interesse econômico e ambiental, devido a sua aplicação em membranas de separação, em coberturas de ferimentos, na administração de fármacos e em embalagens de alimentos [4–6]. Esse polímero é obtido industrialmente pela desacetilação da quitina extraída de carapaças de crustáceos, sendo assim é um dos polímeros naturais mais abundantes em nosso planeta, perdendo somente para a celulose [7]. As fortes ligações de hidrogênio entre os grupos amino e hidroxila, presentes na quitosana, diminuem as propriedades mecânicas e a solubilidade deste polímero, deixando o seu uso limitado em poucas aplicações. Com o intuito de incrementar as propriedades dos materiais baseados na quitosana, estudos sugerem estratégias de modificação do material com a introdução de grafeno, óxidos de grafeno, nanotubos de carbono, argila e hidroxiapatita [5,6].

Com o avanço das metodologias computacionais e com o rápido crescimento dos recursos de processamento de alto desempenho disponíveis, a química computacional tornou-se uma importante aliada para responder questões ainda não resolvidas na ciência dos materiais e tem demonstrado uma grande capacidade de prever as propriedades e potencialidades dos materiais em escala molecular [8].

Deste modo, a caracterização da estrutura eletrônica através da Teoria do Funcional Densidade (DFT) e a análise das interações físico-químicas em nível molecular entre o monômero de quitosana e um modelo de óxido de grafeno reduzido foi o principal objetivo deste trabalho.

2. Materiais e métodos

As estruturas moleculares do super coroneno com 3 anéis, nas formas pura e com a adição de grupos epoxídicos (O), hidroxílicos (OH) e carboxílicos (COOH), para representar o modelo de grafeno/rGO, do monômero da quitosana e dos sistemas adsorvidos com o monômero foram obtidas através de cálculos de estrutura eletrônica através do pacote computacional Gaussian09 [9]. Todas as estruturas foram otimizadas a partir do funcional B97X-D [10] com o conjunto de funções de base atômica def2-SVP [11]. Um problema conhecido dos funcionais DFT locais é a falha na descrição de interações em longo alcance, fator relevante para a obtenção mais precisa dos valores energéticos em sistemas adsorvidos. Desta forma, o funcional B97X-D apresenta as características essenciais para o estudo desses sistemas, devido à inclusão de uma correção empírica de dispersão que proporciona uma melhoria significativa nas interações não covalentes [10]. O conjunto base com a valência dividida com funções de polarização (def2-SVP) oferece resultados qualitativamente mais corretos para a otimização dos parâmetros geométricos em nível DFT. Entretanto, para a obtenção de valores de energia mais precisos foi necessário realizar cálculos com o triplo dos orbitais de valência e com funções polarizadas inclusas (def2-TZVP) na geometria molecular fixada pelo método B97X-D/def2-SVP obtido anteriormente [8,11].

Todas essas características garantem grande confiabilidade no resultado das propriedades físico-químicas do sistema molecular estudado. Com isso, pode-se obter a energia de adsorção entre o monômero de quitosana e o modelo de grafeno/rGO escolhidos, sendo esta interação definida como:

$$E_{ads} = E_{quitosana} + E_{grafeno} - E_{quitosana/grafeno}$$

onde, $E_{quitosana}$, $E_{grafeno}$ e $E_{quitosana/grafeno}$ são as energias eletrônicas do monômero de quitosana e do super coroneno com 3 anéis isolados, e da superfície de quitosana adsorvida no super coroneno, respectivamente, sendo que E_{ads} positivo indica uma adsorção é exotérmica.

3. Resultados

3.1. Monômero da Quitosana

O monômero apresenta diversos graus de liberdade, considerando principalmente os grupos OH e NH₂ que estabilizam o polímero através de ligações de hidrogênio. Desta forma, o primeiro resultado foi otimizar a geometria de algumas conformações moleculares do monômero da quitosana para obter a conformação mais estável, ou seja, que apresente

energia mais baixa. Foram escolhidas 6 conformações, como mostrado na Figura 1, onde são alternados os ângulos de diedro dos grupos $-CH_2OH$ e $-CHNH_2$.

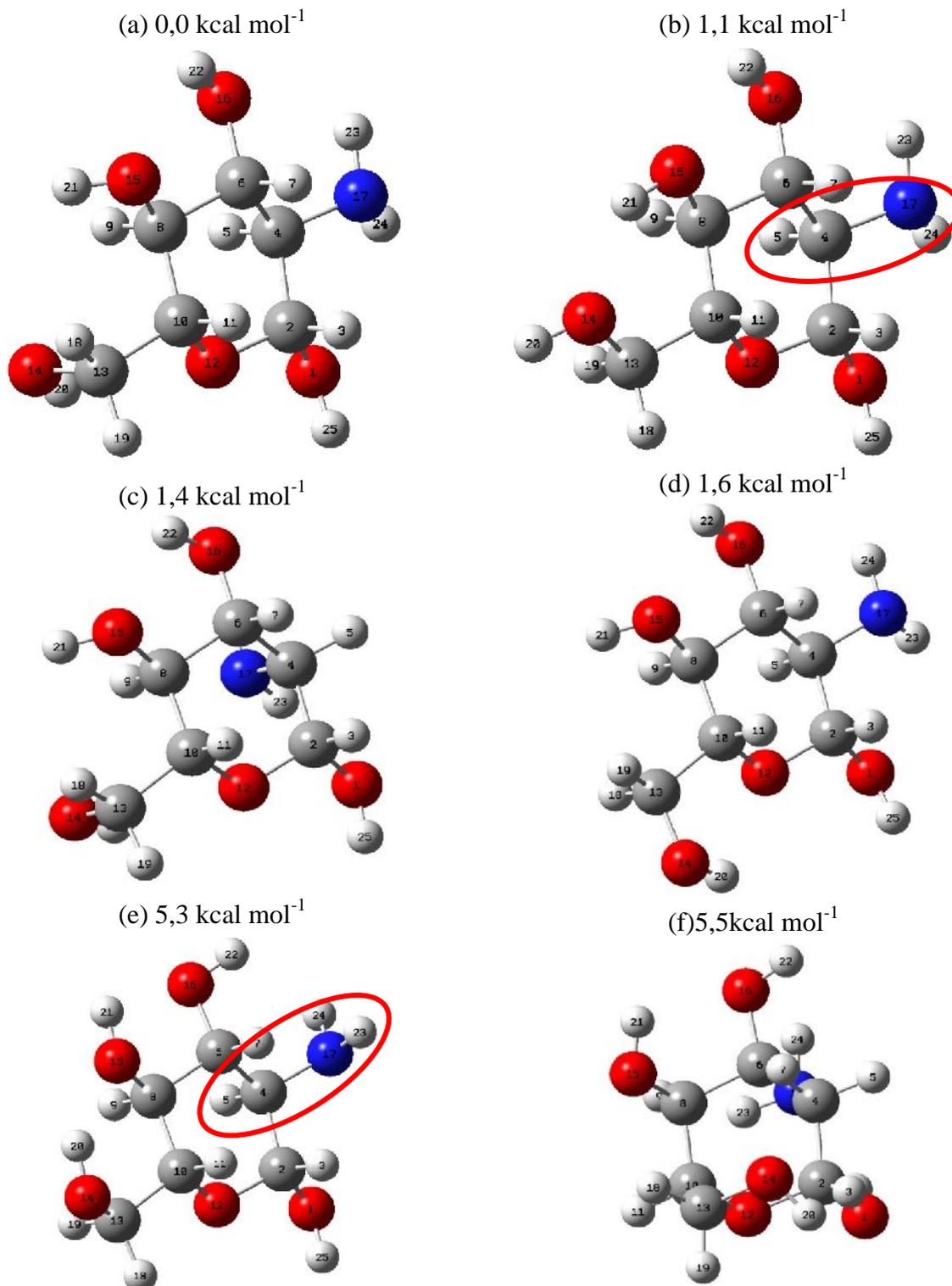


Figura 1. Estruturas conformacionais calculadas para o monômero de quitosana.

A maior diferença de energia obtida foi de 5,5 kcal mol⁻¹ entre os monômeros (a) e (f). No primeiro os grupos possuem uma geometria paralela ao eixo do anel do monômero, com exceção da hidroxila O14H20. Por outro lado, a estrutura menos estável desses grupos ligados ao anel foram dispostos perpendicularmente ao anel do monômero.

A orientação do grupo -NH₂ mostrou-se colaborar no ganho de energia de 1,4 kcal mol⁻¹ entre os monômeros (a) e (c), e mostrou um ganho de 4,2 kcal mol⁻¹ entre (b) e (e). Embora os grupos hidroxílicos não estejam na mesma orientação, o ângulo do diedro entre H5C4N17H24 (destaque na Figura 1) de 38° em (d) desestabiliza energeticamente se comparado ao mesmo diedro com valor de -51° em (b).

O grupo -CH₂OH contabilizou um ganho de 1,1 kcal mol⁻¹ pela formação da ligação de hidrogênio entre os átomos H21-O14 entre duas hidroxilas mostrado em (b) e um ganho de 1,6 kcal mol⁻¹ na ligação de hidrogênio H20-O12 entre a hidroxila e o heteroátomo do anel em (d).

O monômero (a) será utilizado para os cálculos mostrados na sequência para o sistema adsorvido.

3.2. Modelos de grafeno e óxido de grafeno

Primeiramente, foram otimizadas as geometrias para substituições nas posições *orto*, *meta* e *para* anel central do supercoroneno e as energias relativas obtidas estão mostradas na Tabela 1.

Tabela 1. Energias relativas em kcal mol⁻¹ para o óxido de grafeno substituído nas posições *orto*, *meta* e *para*.

Substituição	-O-	-OH	-COOH
<i>Orto</i>	0,0	0,0	0,0
<i>Meta</i>	16,5	55,4	58,1
<i>Para</i>	8,3	29,8	25,6

A posição *orto* é a estrutura mais estável e deve-se principalmente à sua menor interferência na rede de elétrons. Na posição *para* ocorre a formação de 2 ligações não ressonantes entre 2 eixos *zig-zag*, o que a torna mais estável em relação à posição *meta*, onde ocorre a formação de somente 1 ligação, como mostrado na Figura 2 para o -COOH.

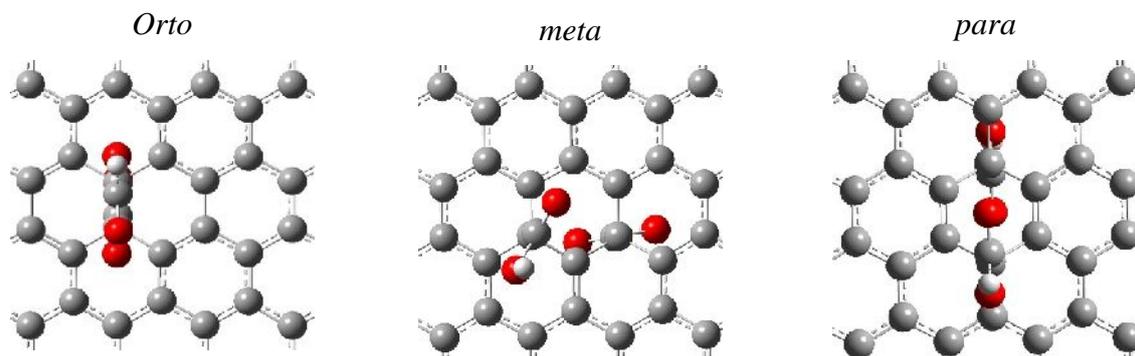


Figura 2. Estruturas dissubstituídas por carboxila nas posições *orto*, *meta* e *para* no super coroneno.

Os modelos de grafeno substituídos com -O-, -OH e -COOH na posição *orto* do anel central do super coroneno com 3 anéis estão mostrados na Figura 3.

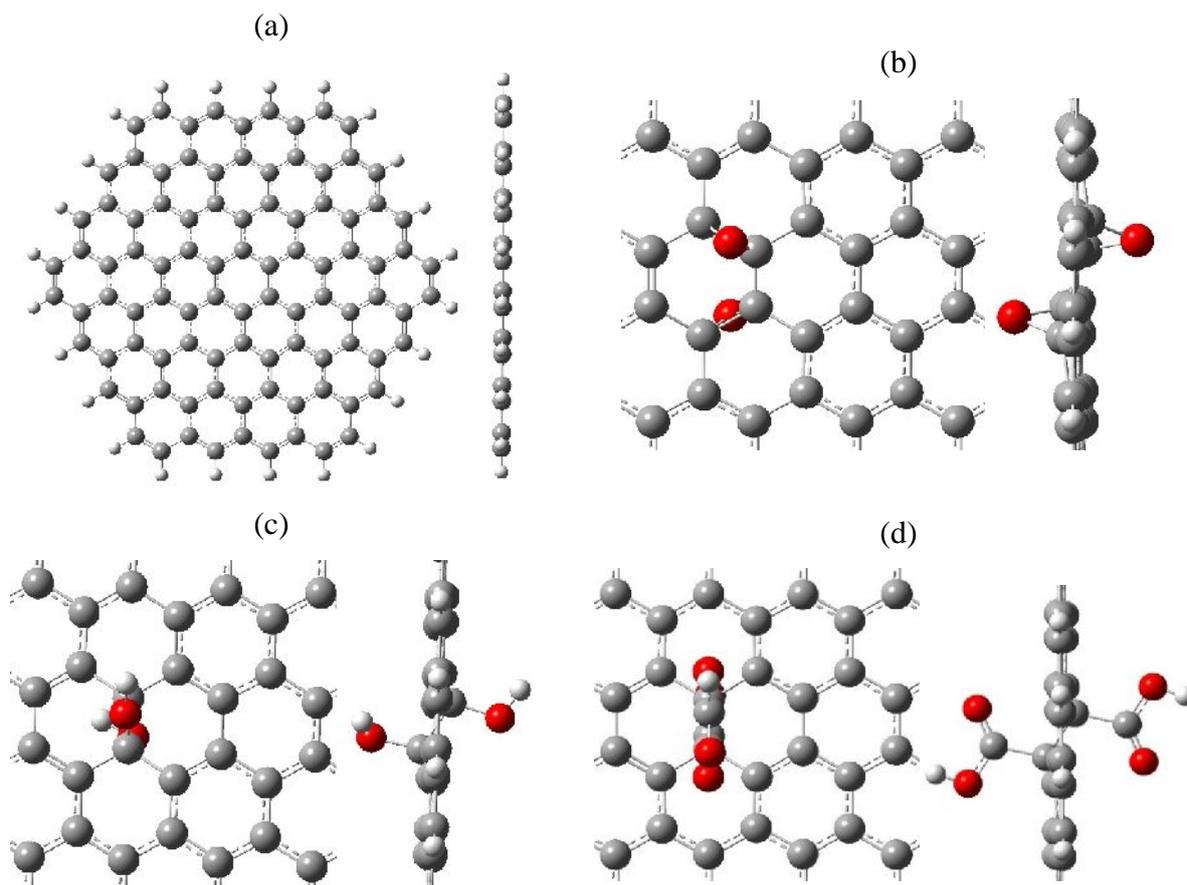


Figura 3. Estruturas moleculares otimizadas vista de cima e de lado para (a) super coroneno puro, (b) super coroneno+O, (c) super coroneno+OH e (d) super coroneno+COOH, onde os óxidos estão substituídos na posição *orto*.

3.3. Sistema adsorvido

Cálculos foram realizados a fim de compreender a energia de adsorção, transferências de elétrons e distância intermolecular entre a camada do coroneno e o monômero de quitosana. Analisou-se a adsorção da molécula do monômero da quitosana com a monocamada de grafeno e óxido de grafeno com -OH e -COOH. A geometria do sistema adsorvido com -O não obteve convergência com a metodologia proposta.

A Tabela 2 exemplifica de forma clara que a energia de adsorção aumenta à medida que o grau de complexidade dos grupos oxigenados aumenta, desde a energia de adsorção do sistema lamelar puro, 0,79 eV, até a energia do sistema com grupos carboxílicos, com o valor de 1,16 eV. Esse fenômeno acontece em função desses grupos oxigenados formarem ligações de hidrogênio com o monômero da quitosana, as quais fortalecem a adsorção do monômero à lamela de grafeno. O resultado difere do valor teórico encontrado na Literatura [8], devido à diferença da conformação do monômero utilizado, o que pode variar em aproximadamente de 1 até 5 kcal mol⁻¹, como visto anteriormente, e também pela metodologia ter sido tratada de forma diferente, o que pode gerar essas pequenas diferenças.

Tabela 2. Energia de adsorção eletrônica (E_{ads}) obtidas em eV e kcal mol⁻¹ entre parênteses.

Sistema molecular	Puro	+OH	+COOH
def2-SVP	1,02 (23,6)	1,44 (33,1)	1,44 (33,1)
def2-TZVP	0,79 (18,3)	1,12 (26,0)	1,16 (26,8)
Ref. [8]	0,35-0,63 (8,0-14,5)		

A Tabela 3 e a Figura 4 mostram, respectivamente, a diferença de carga de Mulliken e a superfície mapeada da diferença de densidade de elétrons. A partir dos resultados obtidos percebe-se que, no primeiro sistema, com o super coroneno puro, praticamente não existe transferência de carga, existindo apenas uma pequena interação da nuvem eletrônica do grafeno com os grupos eletronegativos do monômero, com um valor de 0,02 *e* sendo retirados do monômero. Para o sistema hidroxilado percebe-se que, embora o valor numérico de 0,017 *e* seja menor que no grafeno puro, ocorre uma grande interação entre o par de elétrons do nitrogênio do monômero com o hidrogênio do grupo hidroxílico do óxido de grafeno, devido a formação de uma ligação de hidrogênio entre eles. Já para o sistema carboxilado a diferença de carga que é retirada do monômero é maior que nos dois últimos casos, de 0,091 *e*, devido a maior capacidade de atração eletrônica do grupo COOH.

Tabela 3. Diferença de carga eletrônica de Mulliken (Q) no monômero adsorvido, em e .

Conjunto base	puro	+OH	+COOH
def2-SVP	0,089	0,118	0,150
def2-TZVP	0,020	0,017	0,091

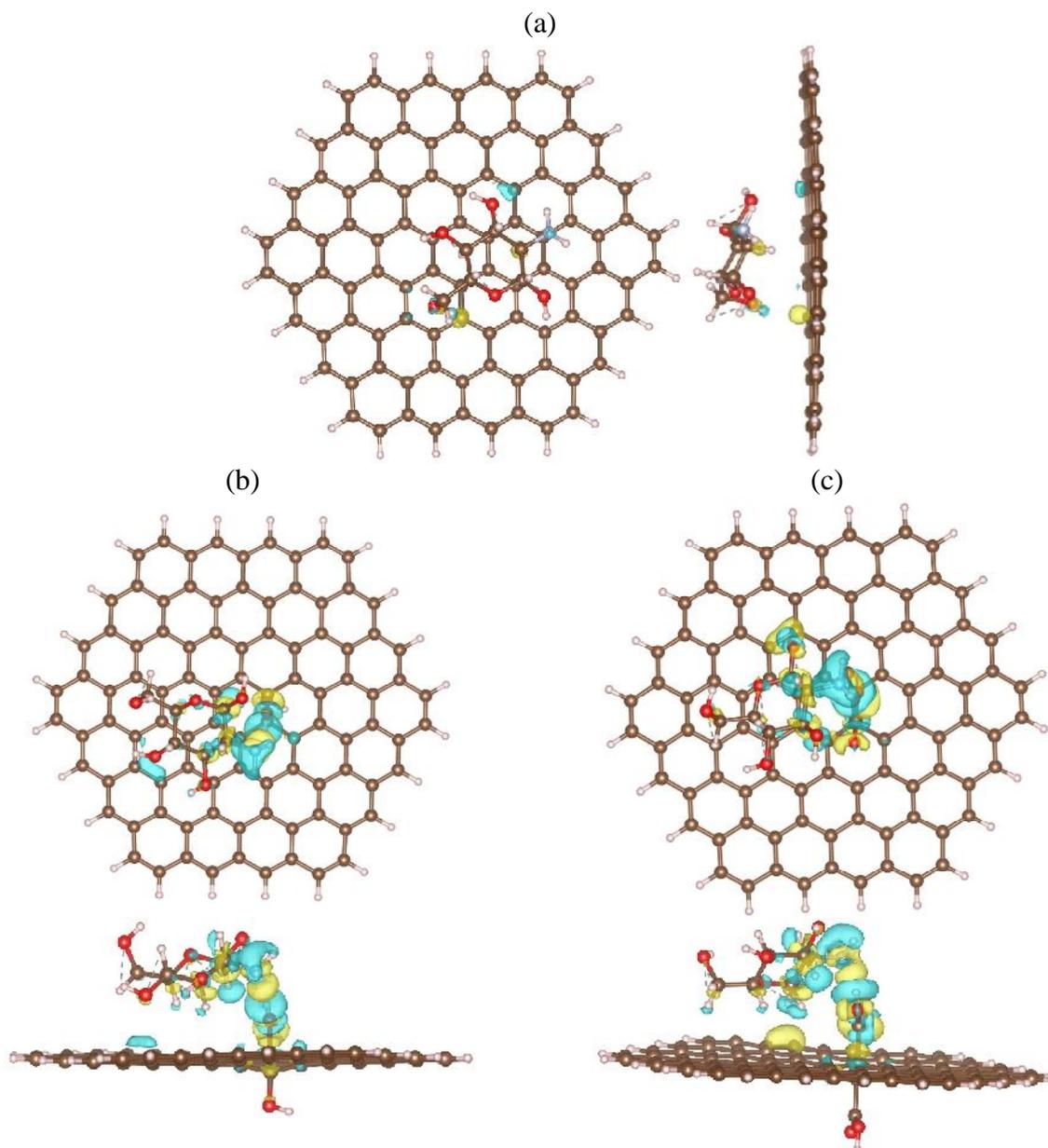


Figura 4. Isosuperfície mapeada a partir da diferença da densidade eletrônica entre as espécies adsorvidas, (a) super coroneno puro, (b) super coroneno+OH e (c) super coroneno+COOH, com isovalores de $0,001 e\text{\AA}^{-3}$. Cores amarelas e azuis representando acumulação e retirada de elétrons, respectivamente.

4. Próximas Etapas

A próxima etapa deste trabalho consiste em redimensionar o sistema coroneno/quitosana, com o intuito de aproximar o resultado simulado com o obtido em laboratório. Neste, há uma diversidade de distribuição de grupos hidroxílicos e carboxílicos, além de dimensões específicas de cristalito (empilhamento e extensão de lamela), dependente do tratamento de redução utilizado. Pretende-se realizar esse intento com o mesmo conjunto de metodologias utilizadas neste trabalho para o sistema super coroneno com 6 anéis e o monômero, e serão otimizadas as estruturas do dímero, o trímero e o tetrâmero para uma melhor comparação com o sistema experimental. Com o aumento do número de átomos no sistema também deve-se adotar outras metodologias com o intuito de diminuir o tempo computacional dos cálculos sem perder a qualidade dos resultados.

5. Conclusões

Em consideração às interações entre o monômero de quitosana e do óxido de grafeno (rGO), foi realizada uma série de cálculos baseados na teoria do funcional da densidade a fim de explorar a capacidade dessas duas estruturas funcionalizadas e analisar sua potencialidade como biossensor formado a partir dessa interação. A lógica utilizada para a escolha do monômero da quitosana está baseada no fato de que a estrutura polimérica da quitosana teria um alto custo computacional e seria inviável para o objetivo deste projeto, dentro do período fixado para a Iniciação Científica. Por isso, o monômero da quitosana foi utilizado nesta etapa inicial, como seu representante funcional. Na continuidade deste projeto, é prevista a utilização do dímero, trímero e tetrâmero. Como estrutura representante do óxido de grafeno reduzido, foi utilizada a molécula do super coroneno, com 3 anéis na forma pura, e adicionalmente funcionalizada com grupos hidroxílicos e carboxílicos, a fim de calcular a energia de adsorção e transferência de elétrons.

Os resultados obtidos demonstraram que as interações entre os sistemas considerados apresentam transferência de carga que aumenta à medida que o grau de complexidade dos grupos oxigenados aumenta. Isso acontece em função desses grupos oxigenados formarem ligações de hidrogênio com o monômero da quitosana, as quais fortalecem o fenômeno de adsorção do monômero ao coroneno. Foi possível verificar que o monômero atua como doador de elétrons enquanto o grafeno atua como receptor de elétrons. Sendo que o sistema COOH possui a maior interação eletrônica e seja melhor adsorvido.

Desta forma, cálculos de estrutura eletrônica servem como base teórica para uma análise prévia de sistemas adsorvidos, trazendo respostas úteis para corroborar resultados obtidos em laboratório.

Referências

- [1] CASTRO NETO, A. H. et al. The electronic properties of graphene. **Reviews of Modern Physics**, v. 81, n. 1, p. 109–162, 14 Jan. 2009.
- [2] PUMERA, M. et al. Graphene for electrochemical sensing and biosensing. **TrAC - Trends in Analytical Chemistry**, v. 29, n. 9, p. 954–965, 2010.
- [3] DUAN, L. et al. *Ab initio* characterization and experimental validation on the roles of oxygen-containing groups in graphene based formaldehyde sensors. **The Analyst**, v. 143, n. 1, p. 106–115, 2018.
- [4] AZEVEDO, V. V. C. et al. Quitina e Quitosana: aplicações como biomateriais. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v. 2.3, p. 27–34, 2007.
- [5] YANG, X. et al. Well-dispersed chitosan/graphene oxide nanocomposites. **ACS Applied Materials and Interfaces**, v. 2, n. 6, p. 1707–1713, 2010.
- [6] SHAO, L. et al. Graphene oxide cross-linked chitosan nanocomposite membrane. **Applied Surface Science**, v. 280, p. 989–992, 2013.
- [7] RINAUDO, M. Chitin and chitosan: Properties and applications. **Progress in Polymer Science (Oxford)**, v. 31, n. 7, p. 603–632, 2006.
- [8] EBRAHIMI, J.; AHANGARI, M. G.; JAHANSHAHI, M. Computational studies at the density functional theory (DFT) level about the surface functionalization of hexagonal monolayers by chitosan monomer. **Applied Surface Science**, v. 440, p. 778–789, 2018.
- [9] FRISCH, M. J. et al. **Gaussian 09, Revision B.01** Wallingford CT Gaussian, Inc., , 2010.
- [10] CHAI, J.-D.; HEAD-GORDON, M. Long-range corrected hybrid density functionals with damped atom–atom dispersion corrections. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 10, n. 44, p. 6615, 2008.
- [11] WEIGEND, F.; AHLRICHS, R. Balanced basis sets of split valence, triple zeta valence and quadruple zeta valence quality for H to Rn: Design and assessment of accuracy. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 7, n. 18, p. 3297, 2005.