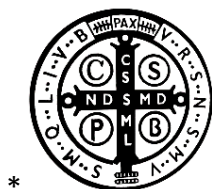


**DETECÇÃO DE GRAFENO EM VACINAS COVID19  
POR ESPECTROSCOPIA DE MICRO-RAMAN**



**RELATÓRIO TÉCNICO**

Almeria, Espanha, 2 de novembro de 2021

**Prof. Dr. Pablo Campra Madrid**  
**PROFESSOR TITULAR DE UNIVERSIDAD**  
Doutor em Ciências Químicas Licenciado em  
Ciências Biológicas

0

## RESUMO

O objectivo do seguinte trabalho foi a amostragem de sinais espectrais de vibração RAMAN, associados a imagens de microscopia óptica acopladas aos espectros, a fim de determinar a presença de derivados de grafeno em amostras de vacinas COVID19 comercializadas sob quatro diferentes marcas.

Foram analisados mais de 110 objectos visíveis ao microscópio óptico com aparência compatível com estruturas de grafeno, dos quais um total de 28 objectos foram seleccionados para este relatório devido à sua compatibilidade com a presença de grafeno ou derivados nas amostras, tendo em conta a correspondência entre as suas imagens e sinais espectrais com os obtidos a partir de uma amostra padrão e da literatura científica.

Destes 28 objectos, em 8 deles **a identidade do material com óxido de grafeno é conclusiva** devido à elevada correlação espectral com o padrão.

Os restantes 20 objectos mostram uma **compatibilidade muito elevada com estruturas de grafeno**, tendo em conta tanto seus espectros como sua imagem óptica.

A investigação permanece aberta e é colocada à disposição da comunidade científica para discussão, replicação e optimização.

## EXONERAÇÃO DE RESPONSABILIDADE

Esta investigação foi realizada exclusivamente pelo Dr. Pablo Campra, sem qualquer tipo de retribuição de qualquer entidade privada ou pública, nem qualquer implicação ou conformidade com os seus resultados e conclusões por parte da instituição a que está filiado.

A caracterização dos objectos relacionados corresponde exclusivamente às amostras analisadas. Não é possível sem uma amostragem significativa saber se estes resultados são generalizáveis a outras amostras de marcas comerciais semelhantes.

O Dr. Pablo Campra é apenas responsável pelas declarações feitas neste informe assinado electronicamente, e não é responsável por quaisquer opiniões ou conclusões que dele possam ser retiradas na sua divulgação nos meios de comunicação e redes sociais que não são expressas neste documento, cuja versão original autenticada e assinada electronicamente pode ser consultada na plataforma *Researchgate*:  
[https://www.researchgate.net/publication/355684360\\_Deteccion\\_de\\_grafeno\\_en\\_vacunadas\\_COVID19\\_por\\_espectroscopia\\_Micro-RAMAN](https://www.researchgate.net/publication/355684360_Deteccion_de_grafeno_en_vacunadas_COVID19_por_espectroscopia_Micro-RAMAN)

## 1. METODOLOGIA ANALÍTICA

### 1.1. Fundamento da técnica do micro-Raman

Devido às características da amostra e, em particular, à dispersão de objectos com aparência grafênica de tamanho micrométrico numa matriz complexa de composição indeterminada, a aplicação directa de métodos espectroscópicos não permite a caracterização dos objectos problema sem uma localização prévia ou fraccionamento da amostra original. Portanto, a microscopia acoplada à espectroscopia RAMAN (micro-RAMAN) foi seleccionada como técnica eficaz para uma prospecção exhaustiva dos objectos micrométricos visíveis sob o microscópio óptico.

A espectroscopia de infravermelhos RAMAN é uma técnica rápida e não destrutiva que permite a verificação da estrutura do material através da identificação de modos vibracionais e fónons gerados após excitação laser monocromática, gerando dispersão inelástica que se manifesta em picos de emissão de infravermelhos característicos da estrutura reticular do grafeno e derivados. A microscopia óptica acoplada permite focar o laser de excitação em objectos específicos e pontos localizados nos objectos e reforçar o grau de confiança na identificação da natureza do material, e complementarmente obter informações sobre a espessura, defeitos, condutividade térmica e geometria dos bordos das malhas cristalinas de grafeno.

### Modos vibracionais RAMAN de grupos funcionais comuns

**O-P-O** 813  $\text{cm}^{-1}$

**C-C** 800 (600-1300)  $\text{cm}^{-1}$

**C-O-C** 800-970  $\text{cm}^{-1}$  Raman médio

**C-(NO<sub>2</sub>)** 1340-1380  $\text{cm}^{-1}$  Raman fuerte; 1530-1590  $\text{cm}^{-1}$  (asimétrica) Raman médio

**C=C vibrações em anéis aromáticos** (ex. Grafeno, grafite) (Otto, 1984)

1580-1600  $\text{cm}^{-1}$  : sinal Raman forte

1450, 1500  $\text{cm}^{-1}$  : sinal Raman médio

**-CH<sub>2</sub>-** 1465  $\text{cm}^{-1}$  dobragem no plano H-C-H (*scissoring*)

**C=N** 1610-1680  $\text{cm}^{-1}$  (bases nitrogenadas)

**C=O** carbonilo 1640, 1680-1820  $\text{cm}^{-1}$

**C-H** 3000  $\text{cm}^{-1}$

**O-H** 3100-3650  $\text{cm}^{-1}$

## 1.2. Equipamento para espectroscopia de micro-Raman



### ESPECTRÔMETRO LASER RAMAN JASCO NRS-5100

Confocal Raman MICROSCÓPIO com espectrógrafo, inclui::

-variedade de ampliações e distâncias de trabalho de x5 a x100.

-até 8 lasers que vão de UV a NIR

-SRI (imagens de resolução espacial) para visualização simultânea da imagem da amostra e do ponto laser.

-DSF (Filtração espacial Dual) que otimiza a focalização confocal da imagem produzida pela lente objectiva para reduzir a aberração e melhorar a resolução espacial e reduzir os efeitos de fluorescência da matriz.

Os espectros foram analisados com o software *SPECTRA MANAGER*, versão 2. JASCO Corporation.

Anteriormente, o equipamento foi calibrado com padrão de silício a 520 cm<sup>-1</sup>.

### Parâmetros de espectroscopia microRAMAN aplicados

Data array type	Linear data array
Horizontal axis	Raman Shift [cm <sup>-1</sup> ]
Vertical axis	Int.
Start	1200 cm <sup>-1</sup>
End	1800 cm <sup>-1</sup>
Data interval	1 cm <sup>-1</sup>
Data points	601
[Measurement Information]	
Model Name	NRS-5100
Exposure	30 sec
Accumulation	3
Center wavenumber	1470.59 cm <sup>-1</sup>
Z position	27041.5 μm

Binning Upper 143  
Binning Lower 202  
Valid Channel 1 - 1024  
CCD DV420\_OE  
Laser wavelength 532.09 nm  
Monochromator Single  
Grating 1800 l/mm  
Slit 100 x 1000  $\mu\text{m}$   
Aperture d-4000  $\mu\text{m}$   
Notch filter 532.0 nm  
Resolution  $3.69 \text{ cm}^{-1}$ ,  $0.96 \text{ cm}^{-1}/\text{pixel}$   
Objective lens MPLFLN 100 x  
BS/DMBS 30/70  
1/2 plate Not fitted  
Polarization Not fitted  
Laser power 4.0 mW  
Attenuator Open  
CCD temperature  $-60.0 \text{ }^{\circ}\text{C}$   
Shift  $-3.00 \text{ cm}^{-1}$

### 1.3 Espectroscopia de Micro-Raman de grafite e grafeno

## BANDAS RAMAN CARACTERÍSTICAS DO GRAFITE, GRAFENO e DERIVADOS

- G e 2D: estrutura cristalina do grafeno e grafite.

- D: defeitos na malha cristalina

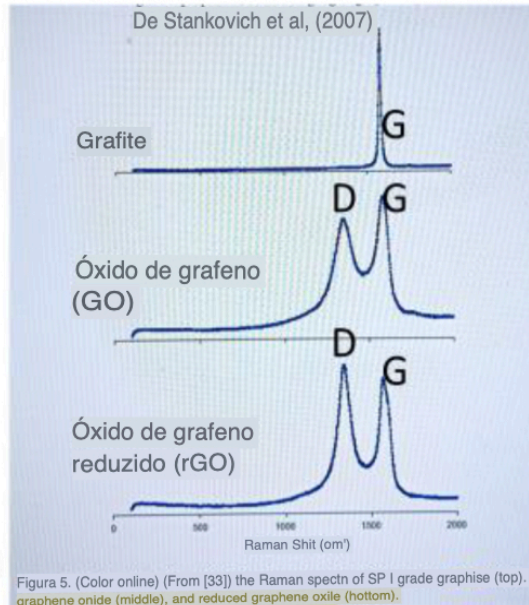
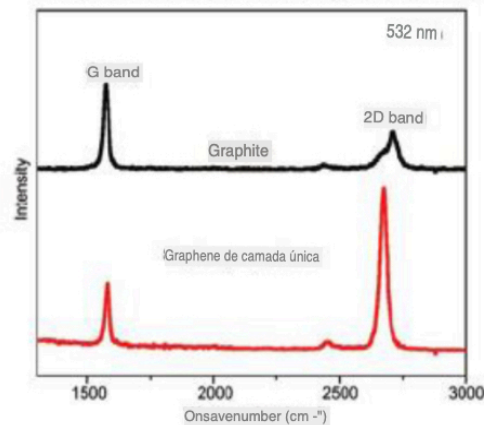


Figura 5. (Color online) (From [33]) the Raman spectn of SP I grade graphise (top), graphene onide (middle), and reduced graphene oxile (hottom).

### 1. BANDAS DE ESTRUTURA NANOCRISTALINA

- **Banda G (~1580-1600 cm<sup>-1</sup>):** Indica uma vibração fonônica permitida (vibração da malha elementar) no plano do anel aromático (hibridação sp<sup>2</sup>), característica da estrutura cristalina de grafite e do grafeno. Apresenta um deslocamento ao vermelho ou red shift (menor frequência em cm<sup>-1</sup>), bem como uma intensidade mais elevada com maior número de camadas. Pelo contrário, a energia mais elevada em grafeno dopado manifesta-se como blue shift (maior frequência em cm<sup>-1</sup>), no rango de 1580-1600 cm<sup>-1</sup> (Ferrari et al, 2007). Em grafite G são mais pontiagudas e mais estreitas do que em grafeno.

- **Banda 2D (~2690 cm<sup>-1</sup>) (ou G')**: Indica a ordem de empilhamento. Depende do número de camadas, não depende do grau de defeitos, mas sua frequência é próxima do dobro da do pico D. A sua posição varia de acordo com o tipo de dopagem. A presença de grafeno de camada única (SLG) foi associada à presença de um pico 2D isolado e pontiagudo, aumentando sua largura com o número de camadas (Ni et al., 2008).

- A razão  $I_{2D}/I_G$  é proporcional ao número de camadas na malha gráfitica.

- Em grafite G e 2D são mais pontiagudas e mais estreitas do que em grafeno.

## **2. BANDAS ACTIVADAS POR DEFEITOS na estrutura grafítica.**

São gerados pela dispersão elástica (mesma energia) de portadores de carga e pelo confinamento de fônon (anomalia de Kohn na dispersão de fônons).

Nos **óxidos de grafeno (GO)** a desordem provém da inserção de grupos de hidroxilo (-OH) e epóxidos (-O-).

- **Banda D (~1340 cm<sup>-1</sup>)**. Mostra a densidade de defeitos na malha cristalina devido à funcionalidade, doping ou anomalias estruturais que geram espaços ou novos centros sp<sup>3</sup> (C-C). A intensidade da banda D diminui com o alinhamento das camadas na estrutura grafítica.

- **Banda D' (~1620 cm<sup>-1</sup>)**. Segue um comportamento de dupla ressonância devido a defeitos na malha. Por vezes funde-se com a banda G devido ao blue shift desta última.

- **Banda D+G (~2940 cm<sup>-1</sup>)**

### **PARÂMETROS QUE INTRODUZEM VARIABILIDADE DE FREQUÊNCIA (cm<sup>-1</sup>), INTENSIDADE E PERFIL DAS BANDAS RAMAN**

Estes indicadores de variabilidade não foram objetos de estudo em pormenor neste relatório, mas devem ser tidos em conta para a atribuição de bandas a modos de vibração.

- Grau e tipo de **desordem** (dopagem, interrupções, etc.). A desordem aumenta a largura dos picos G, D, e 2D, diminuindo a vida útil do fônon (vibração molecular).
- A banda G não apresenta diferenças de intensidade devido à desordem, mas a relação (ID/IG) varia.
- **Compressão e alongamento** da malha através de **dopagem**. Pode haver blue shifts (>cm) em todas as bandas (até 15 cm<sup>-1</sup> em G e 25 cm<sup>-1</sup> em 2D) e estreitamento de bandas (até 10 cm<sup>-1</sup>). Ex. "back gates" por deposição de doping com óxidos.
- Por **dobragem** laminar também aumenta a banda 2D, sem alterações em G, mas com blue shifts entre 4-12 cm<sup>-1</sup>
- Nível de empilhamento ou **número de camadas**
- **Funcionalidade** (introdução de grupos funcionais) das malhas leva ao aparecimento de novos picos Raman: 746 cm<sup>-1</sup> (C-S stretching), 524, 1062, 1102, 1130 cm<sup>-1</sup> (skeletal vibrations, CCCC trans e gauche), 1294 (twisting), **1440, 1461 (C-H deformation, scissoring)**, 2848 e 2884 cm<sup>-1</sup> (C-H stretching).
- No mesmo objecto pode haver variações espectrais, dependendo do ângulo de incidência e das camadas afectadas. Os bordos mostraram mais desordem do que o núcleo cristalino (Ni et al, 2008).
- Blue shifts dependentes do **substrato** de crescimento do grafeno (ex. SiC) (Chen et al, 2008)
- Intensidades de pico variáveis no mesmo objecto em função do **ponto de foco do laser**, devido à variabilidade estrutural em relação ao ângulo de incidência em relação à malha de cristal (Barros et al, 2005).



#### **1.4. AMOSTRAS ANALISADAS E OBJECTOS CARACTERIZADOS (VER ANEXOS 1 E 2)**

#### **1.5. PROCESSAMENTO DE AMOSTRAS**

1. As amostras foram obtidas de frascos selados das vacinas COVID19 mRNA listadas no Anexo 1. Todos os frascos estavam selados no momento do processamento, excepto MOD e JAN, que não tinham selo de alumínio.

2. Foram extraídas com micro-seringa diferentes alíquotas de 10 ul por frasco e depositadas em lâminas de microscópio, deixando-se secar numa campânula asséptica de fluxo laminar à temperatura ambiente. Foram depois guardadas num estojo de lâminas fechado e mantidas frias até à análise de Raman.

3. Inspeções visuais exaustivas foram realizadas sob o microscópio óptico (OLIMPUS CX43) na busca de objectos compatíveis com estruturas gráficas ou grafeno. Ampliações de X100 a x60.

Critérios de selecção de objectos:

1. Localização nos restos da gota ou na zona exterior de arrasto por secagem.

2. Aspecto visual: objectos bidimensionais translúcidos ou corpos escuros e opacos.

4. Obtenção de espectros de RAMAN dos objectos seleccionados.

5. Processamento de dados espectrais

A lista e as claves dos objectos caracterizados no presente relatório são apresentadas no Anexo 2.

### 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

(Ver imagens e espectros dos objectos seleccionados no ANEXO 3: RESULTADOS)

A técnica aplicada de micro-Raman provou ser muito eficaz para a caracterização rápida de um grande número de objectos microscópicos na detecção de microestruturas de grafeno dispersas em amostras complexas. Em comparação com a espectroscopia de macro-Raman directa de dispersões aquosas, a combinação com microscopia tem a vantagem de poder associar sinais espectrais a objectos visíveis sob o microscópio óptico, o que permite focalizar a prospecção em objectos específicos com aspecto grafênico, reforçando a sua caracterização espectroscópica. Neste trabalho, a selecção preliminar de objectos centrou-se em duas tipologias, folhas translúcidas e objectos carbonosos opacos, devido à sua aparência visual com formas semelhantes observáveis em padrões sujeitos a ultrassom ou em dispersões de óxido de grafeno (ver anexo de Resultados). A diferença entre ambas as tipologias não se deve à sua composição química, derivada do grafite, mas apenas ao grau de esfoliação do material gráfitico de base e ao número de camadas sobrepostas, sendo 10 camadas o limite para considerar um material como grafite (3D) (Ramos-Fernandez, 2017).

Foram seleccionados um total de 110 objectos com um possível aspecto grafênico, a maioria localizado na borda das gotas da amostra após a desidratação, dentro ou fora da zona de arrastamento por secagem à temperatura ambiente da fase aquosa original. Do total destes objectos, foi seleccionado um subtotal de 28 objectos devido ao seu maior grau de compatibilidade espectral com materiais grafênicos relatados na literatura. As imagens e os espectros RAMAN destes objectos são apresentados no Anexo 3 dos resultados do presente relatório. É interessante notar que à temperatura ambiente as amostras não secam completamente, deixando sempre um resíduo gelatinoso, cujo limite pode ser observado em algumas das fotografias mostradas. A composição deste meio é desconhecida de momento, uma vez que não é objecto deste estudo, bem como a de outros tipos de objectos de tamanho micrométrico que podem ser observados recorrentemente nas amostras com baixa ampliação (40-600X). Os espectros Raman de alguns destes objectos foram obtidos, mas não são apresentados neste estudo porque não mostram semelhança visual com grafeno ou grafite.

Uma limitação na obtenção de padrões espectrais definidos foi a intensidade da fluorescência emitida por muitos dos objectos observados. Em muitas folhas translúcidas com uma aparência gráfica, não foi possível obter espectros RAMAN livres de ruído por fluorescência, pelo que a técnica não nos permitiu obter sinais RAMAN específicos com picos bem definidos. **Por conseguinte, a presença de estruturas de grafeno nestes objectos não pode ser afirmada nem descartada.** Outra limitação da técnica do micro-RAMAN é a baixa qualidade da imagem óptica do equipamento, o que muitas vezes impede a detecção de folhas de tipo grafênico altamente transparentes, que podem, no entanto, ser observadas em microscópios ópticos com ajustes apropriadas do condensador. Para estes objectos, uma alternativa seria utilizar outras

técnicas complementárias a microscopia acoplada à espectroscopia, tais como XPS com boa óptica ou difracção de electrões por TEM.

Tendo em conta estes critérios de selecção, os 28 objectos encontrados com possível identidade grafênica foram distribuídos em 2 grupos, de acordo com o grau de correlação com o espectro RAMAN do padrão de óxido de grafeno reduzido utilizado (rGO, TMDICSA). No **GRUPO 1**, foram incluídos **8 objectos cujos padrões espectrais são semelhantes ao espectro do padrão rGO e, portanto, a presença de óxido de grafeno pode ser declarada com certeza (no 1-8)**. Esta correspondência espectral pode ser considerada inequívoca, e caracteriza-se por 2 picos dominantes na faixa digitalizada (entre 1200-1800  $\text{cm}^{-1}$ ), picos chamados G ( $\sim 1584 \text{ cm}^{-1}$ ) e D ( $\sim 1344 \text{ cm}^{-1}$ ), característicos dos óxidos de grafeno. Esta caracterização por correspondência espectral entre os sinais das amostras de teste e o padrão rGO é reforçada pelo aspecto microscópico destes objectos, todos eles com um aspecto carbonoso opaco semelhante ao dos objectos padrão, como se pode ver nas fotografias do anexo de Resultados. Portanto, **podemos afirmar com um elevado nível de confiança que a identificação de material grafênico em todas as amostras analisadas do Grupo 1 é CONCLUENTE**, e com elevada probabilidade de serem óxidos de grafeno. Estes objectos do Grupo 1 apresentaram um tamanho micrométrico na gama das dezenas de micras (mostrados nas fotografias de alguns deles por uma linha azul).

No segundo grupo (**GRUPO 2**, no 9-28), foram detectados sinais RAMAN compatíveis com a presença de estruturas de grafeno ou grafênicas em 20 objectos, que apresentaram os máximos vibracionais RAMAN em torno da banda G (1585-1600  $\text{cm}^{-1}$ ), compatíveis com o pico G da estrutura cristalina da malha cristalina de grafite ou grafeno. Este modo vibracional é gerado pela vibração permitida do fónon no plano do anel aromático ( $\text{sp}^2$ ). Seu deslocamento gerava frequências mais elevadas em alguns objectos, tendendo à 1600  $\text{cm}^{-1}$  (blue shift) pode ser devido a diversas modificações amplamente referidas na literatura, tais como, por exemplo, o número de camadas de grafeno ou doping com grupos funcionais ou metais pesados, entre outros (Ferrari et al, 2007). Visualmente, os objectos do grupo 2 podem apresentar os dois tipos de aparências observados no padrão, ambos como objectos micrométricos opacos com aspecto carbonoso (n.º 9, 11, 16, 21, 22, 23, 24, 25, 26, 27 e 28) e folhas translúcidas com aparência grafênica (n.º 10, 12, 13, 14, 18, 19 e 20).

Nos espectros deste grupo 2, os máximos do pico G são acompanhados por outros picos dominantes de atribuição indeterminada neste trabalho. Um subgrupo (2.1.) é formado por objectos cujos espectros apresentam os dois picos dominantes localizados nos intervalos de banda que poderiam ser atribuídos aos dois modos vibracionais de óxido de grafeno, G (intervalo 1569-1599  $\text{cm}^{-1}$ ) e D (intervalo 1342-1376  $\text{cm}^{-1}$ ) (objectos 11, 14, 15, 16, 17, 20, 21, 22, 23, 24, 25 e 26). Considerando em conjunto as imagens microscópicas e os sinais RAMAN, **a atribuição dos espectros deste grupo a estruturas grafenas pode ser feita com um elevado nível de confiança**, embora permaneçam por serem determinadas as modificações estruturais da malha que geram

sinais espectrais que não são idênticos ao padrão de referência utilizado (rGO), e causam variabilidade na frequência e perfil destes picos em relação ao padrão utilizado.

Um segundo subgrupo (2.2) de objectos neste Grupo 2 (no 9, 10, 12, 13, 18, 19, 25, 27, 28) foram considerados compatíveis com a presença de estruturas grafênicas devido à presença de máximos na banda G, embora fosse necessário o uso de algoritmos de análise espectral mais detalhados, uma vez que os picos que poderiam ser atribuídos ao modo vibracional D, cerca de 1344  $\text{cm}^{-1}$  no padrão rGO, não foram claramente observados. Embora esta não é uma condição sine qua non para a presença de estruturas de grafeno, pelo que estes objectos foram seleccionados para este relatório uma vez que mostram máximos vibracionais compatíveis nas proximidades da banda G (intervalo 1569-1600  $\text{cm}^{-1}$ ). Há ainda um debate aberto sobre a interpretação desta banda D, sua localização e perfil variáveis (Ferrari e Robertson, 2004). Como discutido na introdução metodológica, a intensidade do pico D, geralmente citado em torno de 1355  $\text{cm}^{-1}$ , bem como a relação de intensidade com o pico G ( $I_D/I_G$ ) é indicativa do grau de desordem na malha grafênica, introduzida por diferentes agentes tais como doping, introdução de grupos funcionais diversos ou interrupções na continuidade da malha. Em materiais gráficos ordenados, este pico está ausente. Em alguns espectros deste subgrupo 2.2. aparecem outros picos com frequências mais elevadas (blue shift), cuja atribuição ao modo vibracional D é possível, embora esta atribuição ainda esteja por ser determinada por processamento com algoritmos de análise que excedem o âmbito do presente trabalho. Portanto, de momento, para estes espectros só podemos afirmar que a ausência ou deslocação (shift) do pico D em relação à localização do padrão rGO ainda requer uma interpretação estrutural de acordo com os modelos disponíveis. De acordo com a literatura, tanto as variações no shift dos picos G e D, como sua largura e intensidade variáveis, e a presença de outros picos nestes espectros poderiam dever-se às várias modificações ainda por determinar que podem ser encontradas nestes materiais grafênicos, incluindo o grau de desordem, oxidação, dopagem, funcionalidade e quebras estruturais. Estas modificações vão além do âmbito deste relatório.

Em complemento ao intervalo 1200-1800  $\text{cm}^{-1}$ , para alguns objectos o espectro foi alargado até 2800  $\text{cm}^{-1}$  (n.º 3, 8 e 11), detectando em alguns objectos deste grupo um pico 2D de baixa intensidade e amplitude de frequência, estando ausente noutros objectos digitalizados (dados não mostrados). No entanto, tanto no padrão rGO como em amostras aleatórias de objectos com máximos picos G, a intensidade deste pico foi sempre muito baixa em comparação com os picos G e D dos espectros, associados às vibrações dos carbonos  $\text{sp}^2$  dos anéis aromáticos. Isto pode dever-se ao facto de que nos óxidos de grafeno a intensidade relativa do pico 2D ( $\sim 2700 \text{ cm}^{-1}$ ) com respeito aos picos G e D apareça bastante reduzida. Por esta razão, neste estudo de levantamento dispensamos geralmente a análise do pico 2D por razões de maior eficiência e utilização de recursos na digitalização do maior número possível de objectos num período de tempo limitado. Em trabalhos futuros seria interessante examinar todos os objectos, estimando assim a proporção de intensidades  $I_{2D}/I_G$  nos objectos em que manifestam

minimamente este modo vibracional, o que permitiria fazer estimativas do número de camadas da estrutura.

Os objectos apresentados neste estudo representam uma porção minoritária do número total de objectos micrométricos visíveis a baixa ampliação em microscopia óptica de campo claro (100X). Estes objectos foram digitalizados mas não são apresentados neste estudo porque não mostram espectros compatíveis com o grafeno por falta do pico G. É de grande interesse notar que a maioria destes objectos, ou talvez devido à sobreposição do sinal com o meio hidrogel em que alguns deles estão embebidos, mostram máximos RAMAN na banda 1439-1457  $\text{cm}^{-1}$ . Do mesmo modo, entre os objectos do grupo 2.2 encontra-se frequentemente um pico proeminente nesta banda, cerca de 1450  $\text{cm}^{-1}$ , em combinação com os picos G e D (n.º 11, 12, 14, 15, 16, 17, 20, 21, 23, 24, 25, 26 e 28). **A atribuição desta banda por volta de 1450  $\text{cm}^{-1}$  ainda está pendente, pois não corresponde a picos frequentes em grafeno, mas consideramos que é de grande importância para o conhecimento da composição das amostras devido à sua frequente ocorrência.** Como hipótese de trabalho, esta banda é normalmente atribuída a grupos orgânicos de metileno -CH<sub>2</sub>- por dobrado do par de hidrogénios- (scissoring o bending). Contudo, também é referida como uma banda de intensidade moderada associada a anéis aromáticos, pelo que também poderia ser associada ao grafeno (Ferrari e Robertson, 2004). Outra atribuição possível desta banda seria a de um modo vibracional sobreposto de algum outro composto que não o grafeno, mais provável, ou mesmo do **meio hidrogel** remanescente após a secagem. Deve-se lembrar que em todas as amostras após desidratação à temperatura ambiente, permanece sempre um resquício viscoso. Este resquício poderia, em muitos casos, estar manifestando vibrações RAMAN que se sobrepõem aos objectos que nele permanecem embutidos, mas não naqueles que aparecem fora do gel nos limites da zona de arrasto de secagem. Neste sentido, é possível que este modo vibracional do meio apareça sobreposto com os picos G e do grafeno nos espectros do subgrupo 2.1. Está além do âmbito deste trabalho caracterizar este meio, bem como todos os componentes da amostra. No entanto, existem algumas substâncias capazes de formar esta matriz de hidrogel cujos sinais RAMAN mostram modos vibracionais proeminentes em torno desta banda, tais como o álcool polivinílico (PVA), a metilacrilamida, ou o polímero PQT-12 (Mik Andersen, <https://corona2inspect.blogspot.com/pers.com>). É também o caso de algumas destas substâncias terem sido combinadas com grafeno em desenhos experimentais que podem ser encontrados na literatura científica, por exemplo, sinapses artificiais para PQT-12 (Chen e Huang, 2020), gelatinas para regeneração neuronal combinando metilacrilamida com grafeno (Zhu et al, 2016) ou fibras de PVA/GO electrospun (Tan et al, 2016). **Por enquanto, todas estas hipóteses sobre a atribuição deste pico na gama de 1450  $\text{cm}^{-1}$  permanecem em aberto.**

Concluindo, de um total de 110 objectos digitalizados **foram encontrados sinais inequívocos da presença de óxido de grafeno em objectos, e sinais compatíveis com a presença de estruturas grafênicas ou de grafeno em outros 20 objectos.** O resto dos objectos não mostraram sinais compatíveis com o grafeno, com espectros

por vezes dominados por excesso de ruído causado por excessiva intensidade de fluorescência, pelo que não podemos definir sua designação nesta fase.

Como continuação desta linha de trabalho, e embora a nossa análise micro-RAMAN tenha mostrado sinais conclusivos da presença de objectos com estrutura grafênica, a fim de consolidar a certeza na identificação e aprofundar na caracterização estrutural, seria conveniente realizar análises complementares utilizando técnicas acopladas de microscopia e espectroscopia, tais como a espectroscopia XPS ou a difracção TEM.

Para a presente investigação, a maioria das amostras foram obtidas a partir de frascos selados. Ainda que, durante a extracção das amostras e sua transferência à lâminas para microscopia Raman trabalhamos em condições assépticas sob câmara de fluxo laminar. No entanto, a possibilidade de processos de contaminação das amostras durante sua fabricação, distribuição e processamento, bem como a generalização destes resultados com amostras comparáveis, precisa ser avaliada por amostragens de rotina e, mais amplamente, amostragem de lotes semelhantes destes produtos.

Embora os resultados desta amostragem sejam conclusivos quanto à **presença de estruturas grafênicas nas amostras analisadas**, esta investigação é considerada aberta à continuação e está à disposição da comunidade científica para replicação e optimização, considerando necessário continuar com um estudo espectral mais detalhado e exaustivo, baseado numa amostragem estatisticamente significativa de frascos semelhantes, e a aplicação de técnicas complementares que permitam confirmar, refutar, matizar ou generalizar as conclusões deste relatório. As amostras analisadas estão adequadamente guardadas e disponíveis para colaboração científica futura.

## CONCLUSÕES

Foi realizada uma amostragem aleatória de frascos de vacina COVID19 utilizando a técnica acoplada de micro-RAMAN para caracterizar objectos microscópicos com aparência grafênica por sinais espectroscópicos característicos da estrutura molecular.

A técnica micro-RAMAN permite reforçar o nível de confiança na identificação do material através do acoplamento de imagens e análise espectral como evidências observacionais a serem consideradas em conjunto.

Foram detectados objectos cujos sinais RAMAN por semelhança com o padrão correspondem inequivocamente ao ÓXIDO DE GRAFENO REDUZIDO.

Outro grupo de objectos apresentaram sinais espectrais variáveis compatíveis com derivados do grafeno, devido à presença predominante de sinais RAMAN específicos (banda G) atribuídos à estrutura aromática deste material, em conjunto com a sua aparência visível.

A investigação segue aberta para continuação, contraste e replicação. Posteriores análises com a técnica descrita ou outras complementares baseadas numa amostragem significativa permitiriam avaliar com significado estatístico adequado o nível da presença de materiais grafênicos nestes fármacos, bem como a sua caracterização química e estrutural detalhada.

## BIBLIOGRAFIA CONSULTADA

Alimohammadian, M., Sohrabi, B. Observation of magnetic domains in graphene magnetized by controlling temperature, strain and magnetic field. *Sci Rep* 10, 21325 (2020).

Bano, I. Hussain, A.M. EL-Naggar, A.A. Albassam. Exploring the fluorescence properties of reduced graphene oxide with tunable device performance. *Diamond and Related Materials*, Volume 94, Pages 59-64, 2019.

Barros E. B., et al, Raman spectroscopy of graphitic foams. *PHYSICAL REVIEW B* 71, 165422. 2005.

Biroju, Ravi, Narayanan, Tharangattu, Vineesh, Thazhe Veetil, New advances in 2D electrochemistry—Catalysis and Sensing, 2018.

Bhuyan, Sajibul Alam, Nizam Uddin, Maksudul Islam, Ferdaushi Alam Bipasha, Sayed Shafayat Hossain. Synthesis of graphene. *Int Nano Lett* (2016) 6:65–83

Jalil Charmi, Hamed Nosrati, Jafar Mostafavi Amjad, Ramin Mohammadkhani, Hosein Danafar. Polyethylene glycol (PEG) decorated graphene oxide nanosheets for controlled release curcumin delivery. VOLUME 5, ISSUE 4, E01466, APRIL 01, 2019

[Childres, Luis A. Jaureguib., Wonjun Parkb, Helin Caoa, and Yong P. Chena et al RAMAN SPECTROSCOPY OF GRAPHENE AND RELATED MATERIALS.](#) [www.physics.purdue.edu]. Ultimo acceso 30/10/21.

Choucair, Mohammad, Thordarson, Pall, Stride, John, Gram-scale production of graphene based on solvothermal synthesis and sonication. *Nature nanotechnology*, 2009.

Chung, Hoon & Zelenay, Piotr. (2015). Chung and Zelenay, *Chem Commun* 2015 (on-line version). A Simple Synthesis of Nitrogen-Doped Carbon Micro- and Nanotubes.

Colom, J. Cañavate, M.J. Lis, G. Sanjuan, y I. Gil. Análisis estructural de Óxidos de Grafeno (GO) y Óxidos de Grafeno reducidos (rGO). 2020

Durge, Rakhee & Kshirsagar, R.V. & Tambe, Pankaj. (2014). Effect of Sonication Energy on the Yield of Graphene Nanosheets by Liquid-phase Exfoliation of Graphite. *Procedia Engineering*. 97. 10.1016/j.proeng.2014.12.429.

Fakhrullin R., Läysän Nigamatzyanova, Gölnur Fakhrullina, Dark-field/hyperspectral microscopy for detecting nanoscale particles in environmental nanotoxicology research. *Science of The Total Environment*. Volume 772, 2021.

Fan, Qitang, Martin-Jimenez, Daniel, Ebeling, Daniel, Krug, Claudio K., Brechmann, Lea, Kohlmeyer, Corinna et al. Nanoribbons with Nonalternant Topology from Fusion of Polyazulene: Carbon Allotropes beyond Graphene. *Journal of the American Chemical Society*. 2019

Ferrari A.C. / Raman spectroscopy of graphene and graphite: Disorder, electron–phonon coupling, doping and nonadiabatic effects. *Solid State Communications* 143 (2007)

Ferrari AC and J. Robertson Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon. *Phys. Rev. B* 61, 2000

Ferrari Andrea Carlo and Robertson John. Raman spectroscopy of amorphous, nanostructured, diamond–like carbon, and nanodiamond. *Phil. Trans. R. Soc. A*. 3622477–2512. 2004



Fraga, Tiago José Marques, da Motta Sobrinho, Maurício Alves, Carvalho, Marilda Nascimento, Ghislandi, Marcos Gomes. State of the art: synthesis and characterization of functionalized graphene nanomaterials. Nano Express. 2020. IOP Publishing.

Gao, A.; Chen, S.; Zhao, S.; Zhang, G.; Cui, J.; Yan, Y. (2020). The interaction between N, N-dimethylacrylamide and pristine graphene and its role in fabricating a strong nanocomposite hydrogel. Journal of Materials Science, 55(18).

Gupta A., Gugang Chena, , P. Joshi, , Tadigadapa S., and P.C. Eklund. Raman Scattering from High Frequency Phonons in Supported n-Graphene Layer Films. <https://arxiv.org/ftp/cond-mat/papers/0606/0606593.pdf> (último acesso 310/10/21)

Gusev A, Zakharova O, Muratov DS, Vorobeva NS, Sarker M, Rybkin I, Bratashov D, Kolesnikov E, Lapanje A, Kuznetsov DV, Sinitskii A. Medium-Dependent Antibacterial Properties and Bacterial Filtration Ability of Reduced Graphene Oxide. Nanomaterials (Basel). 2019 Oct 13;9(10):1454. doi: 10.3390/nano9101454. PMID: 31614934; PMCID: PMC6835404.

Hack R, Cláudia Hack , Gumz Correia, Ricardo Antônio de Simone Zanon, Sérgio Henrique Pezzin Matéria (Rio J.) 23 (1) Characterization of graphene nanosheets obtained by a modified Hummer's method. 2018.

Hu, X., Dandan Lia and Li Mu. Biotransformation of graphene oxide nanosheets in blood plasma affects their interactions with cells. Environ. Sci.: Nano, 2017,4, 1569-1578.

Alison J. Hobro, Mansour Rouhi, Ewan W. Blanch\* and Graeme L. Conn. Raman and Raman optical activity (ROA) analysis of RNA structural motifs in Domain I of the EMCV IRES. Nucleic Acids Research, 2007, Vol. 35, No. 4 1169–1177

Long-Xian Gai, Wei-Qing Wang, Xia Wu, Xiu-Jun Su, Fu-Cun Yang, NIR absorbing reduced graphene oxide for photothermal radiotherapy for treatment of esophageal cancer, Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology, Volume 194, 2019, Pages 188-193.

Khalilia D. Graphene oxide: a promising carbocatalyst for the regioselective thiocyanation of aromatic amines, phenols, anisols and enolizable ketones by hydrogen peroxide/KSCN in water. New J. Chem., 2016,40, 2547-2553

Khare, R. , Dhanraj B. Shinde, Sanjeewani Bansode, Mahendra A. More, Mainak Majumder, Vijayamohan K. Pillai, and Dattatray. Graphene nanoribbons as prospective field emitter. J. Appl. Phys. Lett. 106, 023111 (2015). 2015

Kim S, Lee SM, Yoon JP, Lee N, Chung J, Chung WJ, Shin DS. Robust Magnetized Graphene Oxide Platform for In Situ Peptide Synthesis and FRET-Based Protease Detection. Sensors (Basel). Sep 15;20(18):5275. 2020

Jaemyung Kim, Franklin Kim, Jiaying Huang, Seeing graphene-based sheets, Materials Today, Volume 13, Issue 3, Pages 28-38. 2010

Kováříček et al. Extended characterization methods for covalent functionalization of graphene on copper, Carbon, Volume 118 (2017)

Jia-Hui Liu et al. Biocompatibility of graphene oxide intravenously administered in mice—effects of dose, size and exposure protocols. Toxicol. Res., 2015,4, 83-91.

- Kozawa D, Miyauchi Y, Mouri S, Matsuda K. Exploring the Origin of Blue and Ultraviolet Fluorescence in Graphene Oxide. *J Phys Chem Lett*. 2013 Jun 20;4(12):2035-40. 2013.
- Liao Y, Zhou X, Fu Y, Xing D. Graphene Oxide as a Bifunctional Material toward Superior RNA Protection and Extraction. *ACS Appl Mater Interfaces*. 2018 Sep 12;10(36):30227-30234. 2018
- Lu N, Huang Y, Li HB, Li Z, Yang J. First principles nuclear magnetic resonance signatures of graphene oxide. *J Chem Phys*. 2010 Jul 21;133(3):034502. doi: 10.1063/1.3455715. PMID: 20649332.
- Manorathne C.H., S.R.D.Rosa, and I.R.M. Kottegoda. XRD-HTA, UV Visible, FTIR and SEM Interpretation of Reduced Graphene Oxide Synthesized from High Purity Vein Graphite. *Material Science Research India Vol. 14(1), 19-30 (2017)*.
- Marquina, J.;I Power, Ch.II. y González, J. III. Espectroscopía Raman del grafeno monocapa y el grafito: acoplamiento electrón fonón y efectos no adiabáticos. *Revista Tumbaga 2010 | 5 | 183-194*
- Martin-Gullon, I, Juana M. Pérez, Daniel Domene, Anibal J.A. Salgado-Casanova, Ljubisa R. Radovic, New insights into oxygen surface coverage and the resulting two-component structure of graphene oxide, *Carbon, Volume 158, 2020, Pages 406-417*,
- Meyer, J., Geim, A., Katsnelson, M. et al. The structure of suspended graphene sheets. *Nature* 446, 60–63 (2007).
- Ni, Z., Wang Y, and Shen Z. Raman Spectroscopy and Imaging of Graphene, *Nano Res (2008) 1: 273 291*
- Palacio I, Koen Lauwaet, Luis Vázquez, Francisco Javier Palomares a, Héctor González-Herrero, José Ignacio Martínez, Lucía Aballe, Michael Foerster, Mar García-Hernández and José Ángel Martín-Gago. Ultra-thin NaCl films as protective layers for Graphene. *Nanoscale*, 2019, 11, 16767-16772
- Palmieri V, Perini G, De Spirito M, Papi M. Graphene oxide touches blood: in vivo interactions of bio-coronated 2D materials. *Nanoscale Horiz*. 2019 Mar 1;4(2):273-290. doi: 10.1039/c8nh00318a. Epub 2018 Oct 31. PMID: 32254085.
- Panchal V, Yang Y, Cheng G, Hu J, Kruskopf M, Liu Cl, Rigosi AF, Melios C, Hight Walker AR, Newell DB, Kazakova O, Elmquist RE. Confocal laser scanning microscopy for rapid optical characterization of graphene. *Commun Phys*. 2018
- Paredes JI, Villar-Rodil S, Martínez-Alonso A, Tascón JM. Graphene oxide dispersions in organic solvents. *Langmuir*. 24(19):10560-4. 2008
- Ramos Fernández Gloria. Efecto de la química superficial del óxido de grafeno en el desarrollo de Aplicaciones. TESIS DOCTORAL. Universidad de Alicante. 2017.
- Sadezky, A. H. Muckenhuber, H. Grothe, R. Niessner, U. Pöschl, Raman microspectroscopy of soot and related carbonaceous materials: Spectral analysis and structural information, *Carbon, Volume 43, Issue 8,2005, Pages 1731-1742*
- Sarkar, S.K., K.K. Raul, S.S. Pradhan, S. Basu, A. Nayak, Magnetic properties of graphite oxide and reduced graphene oxide, *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures, Volume 64, 2014, Pages 78-82*.

- Smetana Jr.K.; Vacik, J.; Součková, D.; Krčová, Z.; Šulc, J. (1990). The influence of hydrogel functional groups on cell behavior. *Journal of biomedical materials research*, 24(4), pp. 463-470.
- Stankovich S, Dmitriy A. Dikin, Richard D. Piner, Kevin A. Kohlhaas, Alfred Kleinhammes, Yuanyuan Jia, Yue Wu, SonBinh T. Nguyen, Rodney S. Ruoff, Synthesis of graphene-based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide, *Carbon*, Volume 45, Issue 7, 2007, Pages 1558-1565.
- Thema F.T., M. J. Moloto, E. D. Dikio, N. N. Nyangiwe, L. Kotsedi, M. Maaza, M. Khenfouch, "Synthesis and Characterization of Graphene Thin Films by Chemical Reduction of Exfoliated and Intercalated Graphite Oxide", *Journal of Chemistry*, vol. 2013, Article ID 150536, 6 pages, 2013.
- Uran S., A. Alhani, and C. Silva , Study of ultraviolet-visible light absorbance of exfoliated graphite forms, *AIP Advances* 7, 035323 (2017)
- Wang, J.W., Hon, M.H. Preparation and characterization of pH sensitive sugar mediated (polyethylene glycol/chitosan) membrane. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine* 14, 1079–1088 (2003).
- Yang, S.H., Lee, T., Seo, E., Ko, E.H., Choi, I.S. and Kim, B.-S. (2012), Interfacing Living Yeast Cells with Graphene Oxide Nanosheaths. *Macromol. Biosci.*, 12: 61-66.
- Ye, Y.; Hu, X. (2016). A pH-sensitive injectable nanoparticle composite hydrogel for anticancer drug delivery. *Journal of Nanomaterials*, 2016.
- Wei Zhu, Harris BT, Zhang LG. Gelatin methacrylamide hydrogel with graphene nanoplatelets for neural cell-laden 3D bioprinting. *Annu Int Conf IEEE Eng Med Biol Soc.* 2016 Aug;2016:4185-4188. doi: 10.1109/EMBC.2016.7591649. PMID: 28269205.

## **ANEXO 1**

### **VACINAS COVID19 RNAm objecto a análise micro-RAMAN**

PFIZER 1 (RD1). Lote EY3014. Selado

PFIZER 2 (WBR). Lote Nº FD8271. Selado

PFIZER 3 (ROS). Lote Nº F69428. Selado

PFIZER 4 (ARM). Lote Nº FE4721. Selado

ASTRAZENECA (AZ MIT). Lote Nº ABW0411. Selado

MODERNA (MOD). Lote Nº 3002183. Não selado

JANSSEN (JAN). Lote Nº Não disponível. Não selado.

### **AMOSTRAS PADRÃO DE GRAFENO**

Padrão de óxido de grafeno reduzido (rGO) padrão (TMSigma Aldrich. Ref. 805424)

Padrão de suspensão de ÓXIDO DE GRAFENO (TMThe Graphene Box)

## **ANEXO 2**

### **OBJECTOS CARACTERIZADOS COMPATÍVEIS COM ESTRUTURAS DE GRAFENO**

#### **GRUPO 1**

- 1 PFIZER 2 WBR UP GO2
- 2 PFIZER 3 Ros 2hy GO1
- 3 PFIZER 3 Ros 2hy GO1b
- 4 PFIZER 3 Ros 2hy b GO2
- 5 AZ MIT UP CARB1
- 6 AZ MIT UP CARB4
- 7 AZ MIT DOWN CARB2
- 8 MOD grumo1

#### **GRUPO 2**

- 9 PFIZER 2 WBR GO1
- 10 PFIZER 2 WBR GO6a
- 11 PFIZER 2 WBR 2 GO7
- 12 PFIZER 2 WBR UP GO1
- 13 PFIZER 2 WBR UP GO3b
- 14 PFIZER 2 WBR UP GO4
- 15 PFIZER 2 WBR DOWN GO2
- 16 PFIZER 2 WBR DOWN GO3
- 17 PFIZER 2 WBR DOWN GO5
- 18 PFIZER 3 ROS OBJ 1
- 19 PFIZER 3 ROS 2 OBJ 1
- 20 PFIZER 3 ROS 2 OBJ 2
- 21 PFIZER 4 Pdown grumo1
- 22 PFIZER 4 Pdown grumo2
- 23 PFIZER 4 Pdown grumo3
- 24 ASTRAZENECA AZ MIT UP CARB5
- 25 ASTRAZENECA AZ MIT UP CARB6
- 26 JANSSEN JAN GO1
- 27 JANSSEN JAN GO3
- 28 JANSSEN JAN GO4

### **ANEXO 3. RESULTADOS**

Este anexo pode ser consultado no link

[https://www.researchgate.net/publication/355684360\\_Deteccion\\_de\\_grafeno\\_en\\_vacunadas\\_COVID19\\_por\\_espectroscopia\\_Micro-RAMAN](https://www.researchgate.net/publication/355684360_Deteccion_de_grafeno_en_vacunadas_COVID19_por_espectroscopia_Micro-RAMAN)

©2021 Dr. Pablo Campra

# DETECÇÃO DE GRAFENO EM VACINAS COVID19 POR ESPECTROSCOPIA DE MICRO-RAMAN



## RELATÓRIO TÉCNICO

## ANEXO 3. RESULTADOS

Almería, Espanha, 2 de novembro de 2021

Prof. Dr. Pablo Campra Madrid  
PROFESSOR TITULAR DE UNIVERSIDAD  
Doutor em Ciências Químicas  
Licenciado em Ciências Biológicas

## FRASCOS ANALISADOS por micro-RAMAN

### VACINAS COVID19 RNAm

PFIZER 1 (RD1). Lote EY3014. Selado  
PFIZER 2 (WBR). Lote No FD8271. Selado  
PFIZER 3 (ROS). Lote No F69428. Selado  
PFIZER 4 (ARM). Lote No FE4721. Selado  
ASTRAZENECA (AZ MIT). Lote No ABW0411. Selado.  
MODERNA (MOD). Lote No 3002183. Não selada.  
JANSSEN (JAN). Lote No Não disponível. Não selada.

### AMOSTRAS PADRÃO DE GRAFENO

Padrão de óxido de grafeno reduzido (rGO) padrão (TMSigma Aldrich. Ref. 805424)  
Padrão de suspensão de ÓXIDO DE GRAFENO (TMThe Graphene Box)



## Espectro RAMAN do padrão de referência ÓXIDO DE GRAFENO reduzido (DICSA™)

- No padrão rGO a equipe registra a presença de 3 picos característicos:

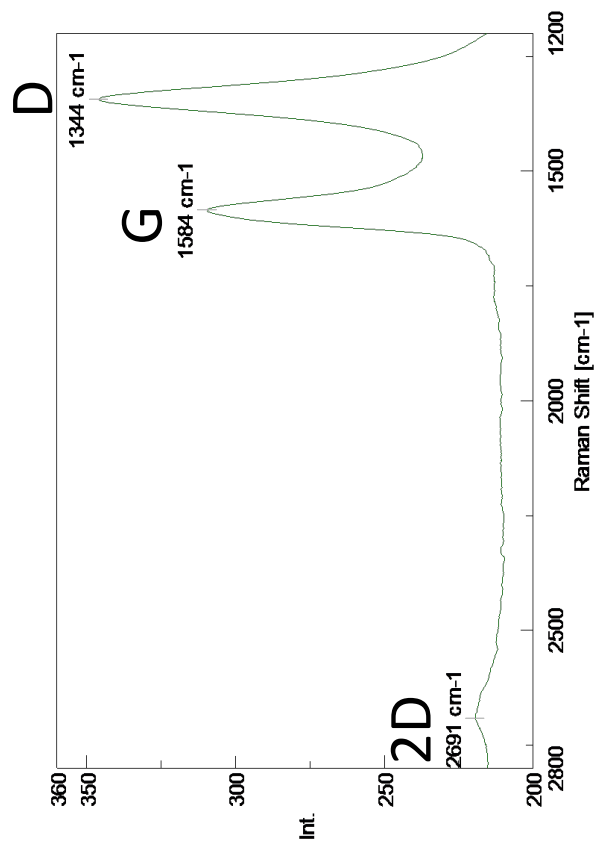
- Banda G a  $1584\text{ cm}^{-1}$
- Banda D a  $1344\text{ cm}^{-1}$
- Banda 2D a  $2691\text{ cm}^{-1}$

- Em óxidos de grafeno, a intensidade 2D é normalmente pequena em relação a G e D.

- Grau de desordem:  $ID/IG = 346/309 = 1,12$

- Nível de empilhamento:  $I2D/IG = 219/309 = 0,70$

- Anteriormente, o equipamento foi calibrado em padrão silício a  $520\text{ cm}^{-1}$



$$I_D/I_G = 1,12$$

## 2.1. GRUPO 1

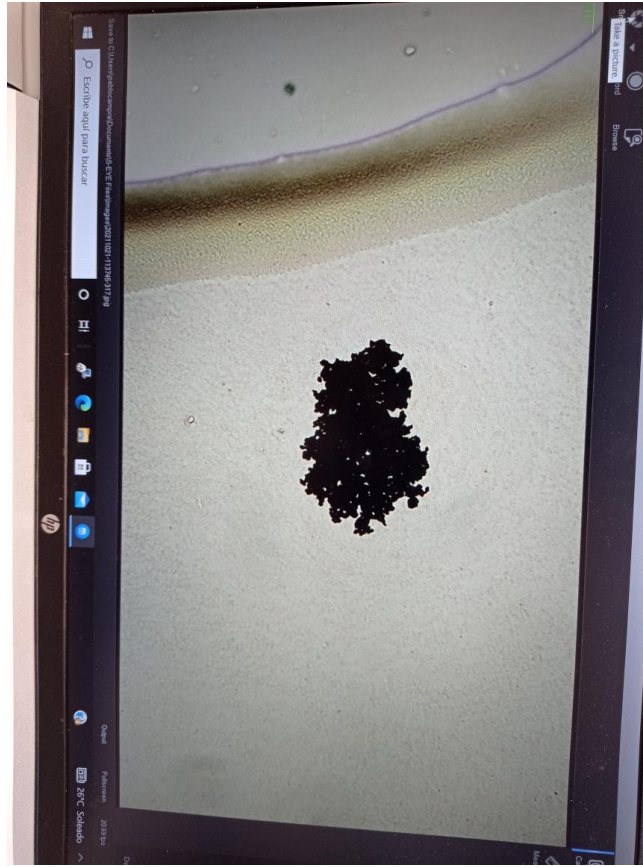
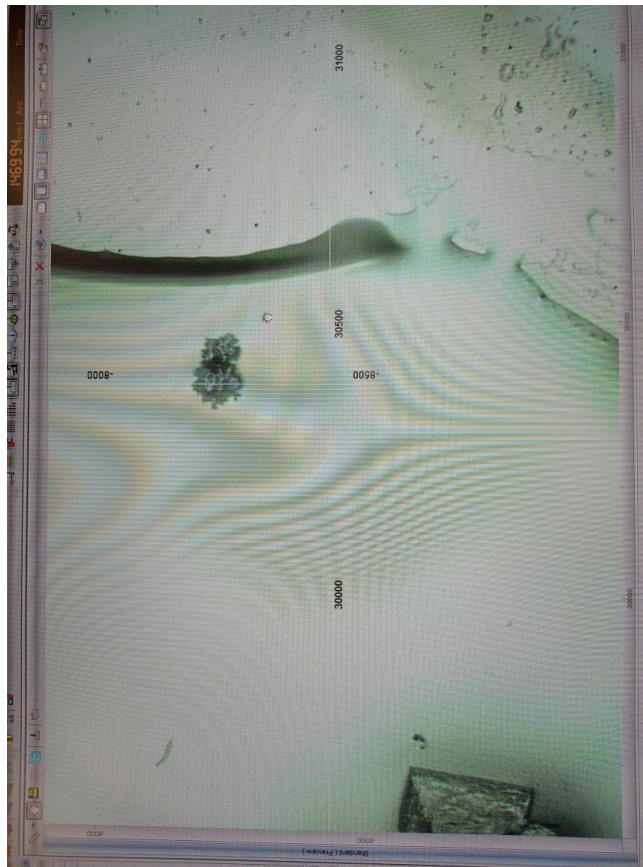
# OBJECTOS COM SINAL RAMAN SEMELHANTE AO PADRÃO DE ÓXIDO DE GRAFENO REDUZIDO

# OBJECTOS ANALISADOS

## GRUPO 1

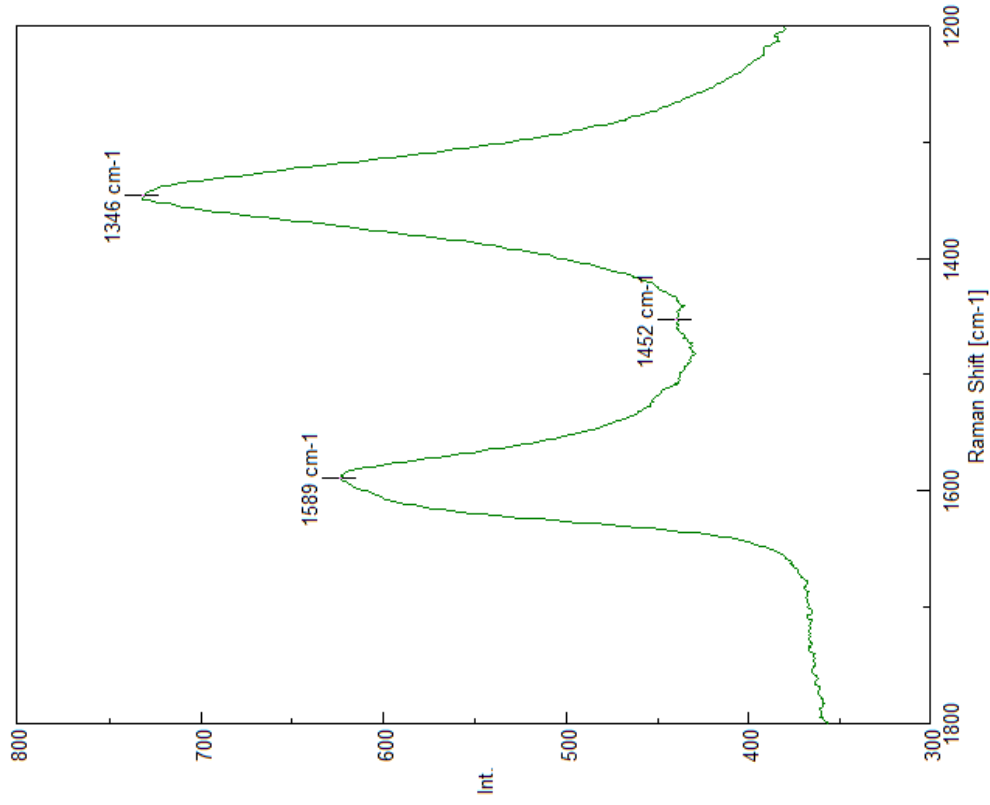
1. PFIZER 2 WBR UP GO2
2. PFIZER 3 ROS 2hy GO1b
3. PFIZER 3 ROS 2hy b GO2
4. PFIZER 3 ROS2 HY GO1
5. AZ MIT UP CARB 1
6. AZ MIT UP CARB4
7. AZ MIT DOWN CARB2
8. MOD grupo1

# 1. PFIZER 2 WBR UP GO2



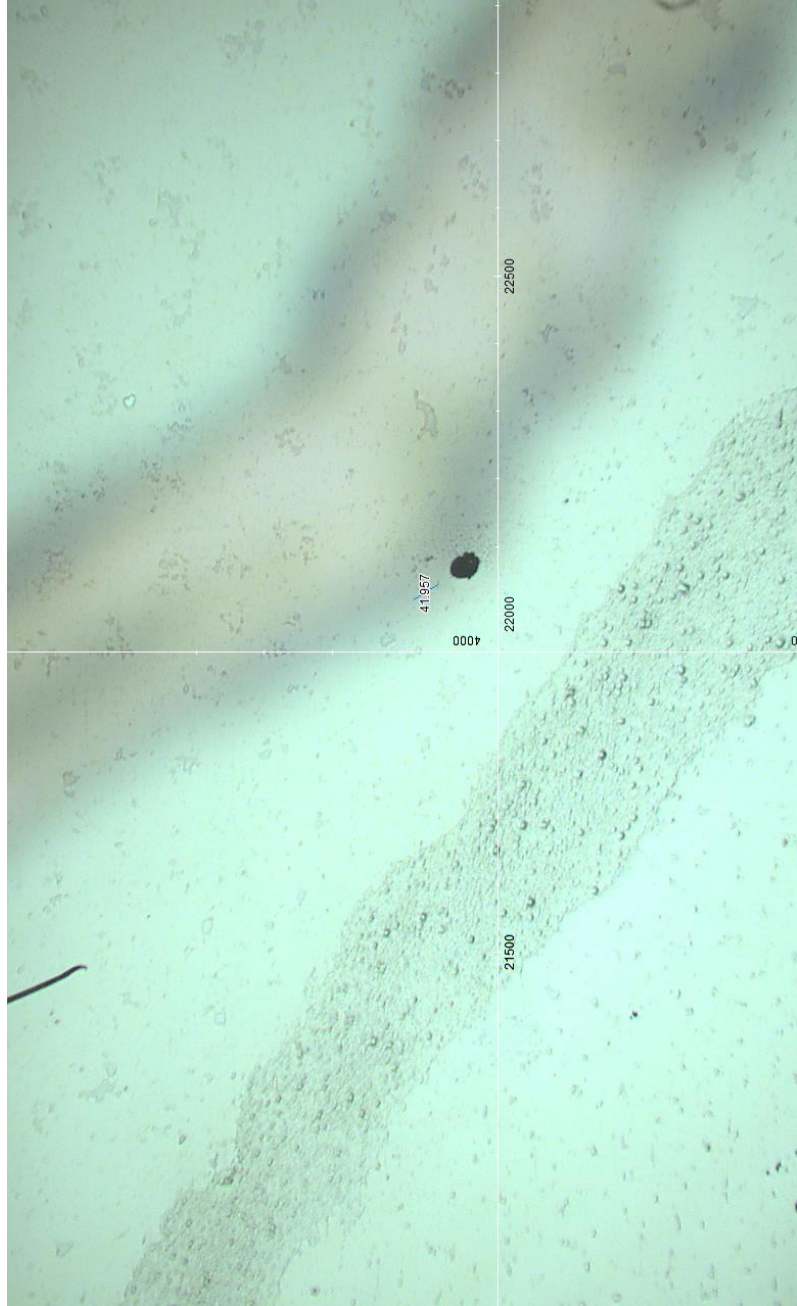
# 1. PFIZER 2 WBR UP GO2

©2021 Dr. Pablo Campra

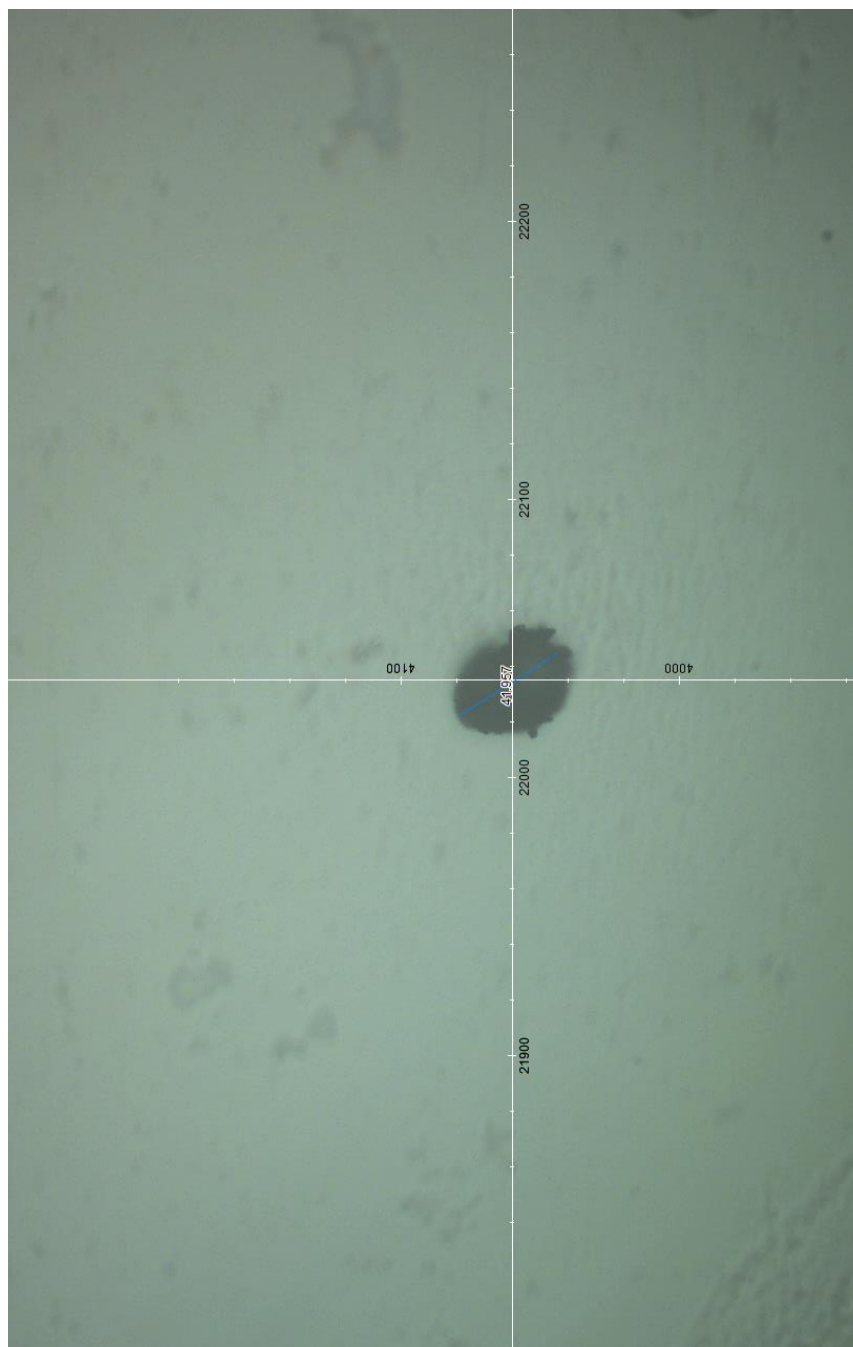


$$I_D/I_G = 1,18$$

## 2. PFIZER 3 ROS 2 HY GO1

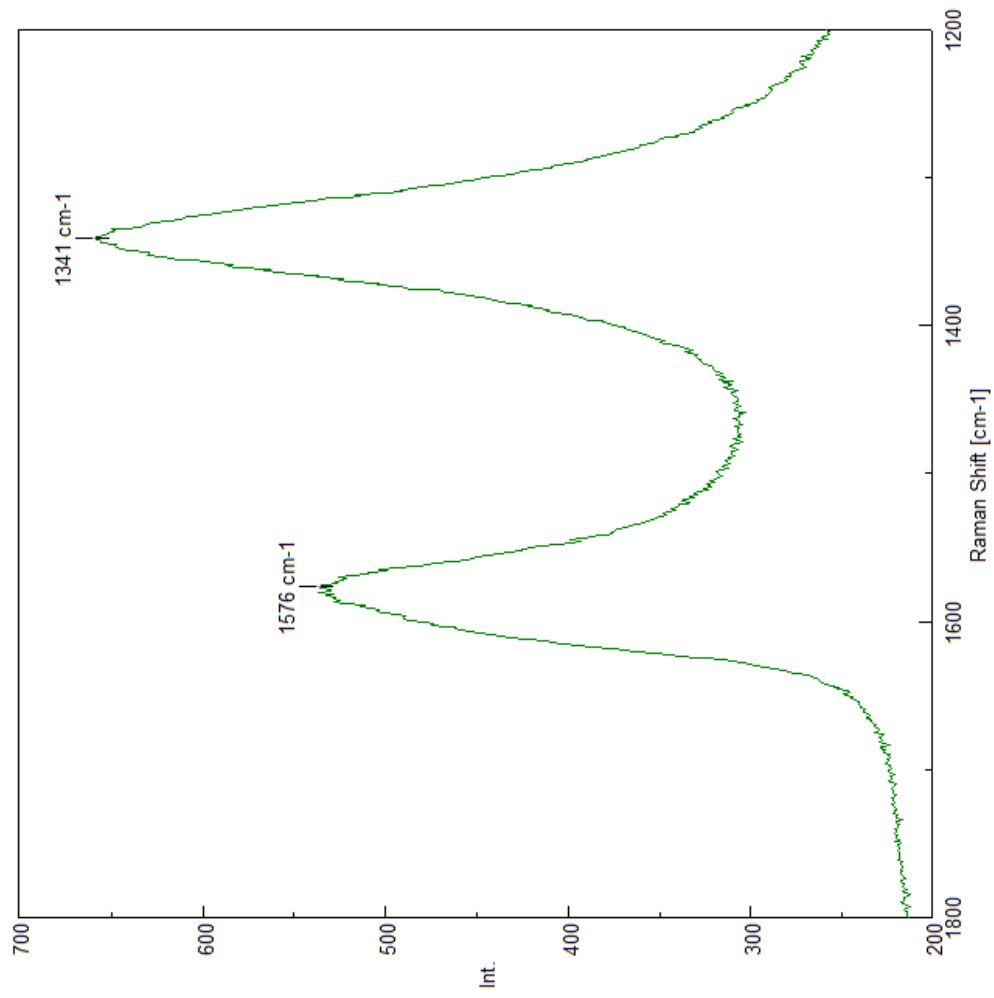


## 2. PFIZER 3 ROS 2 HY GO1



## 2. PFIZER 3 ROS2 HY GO1

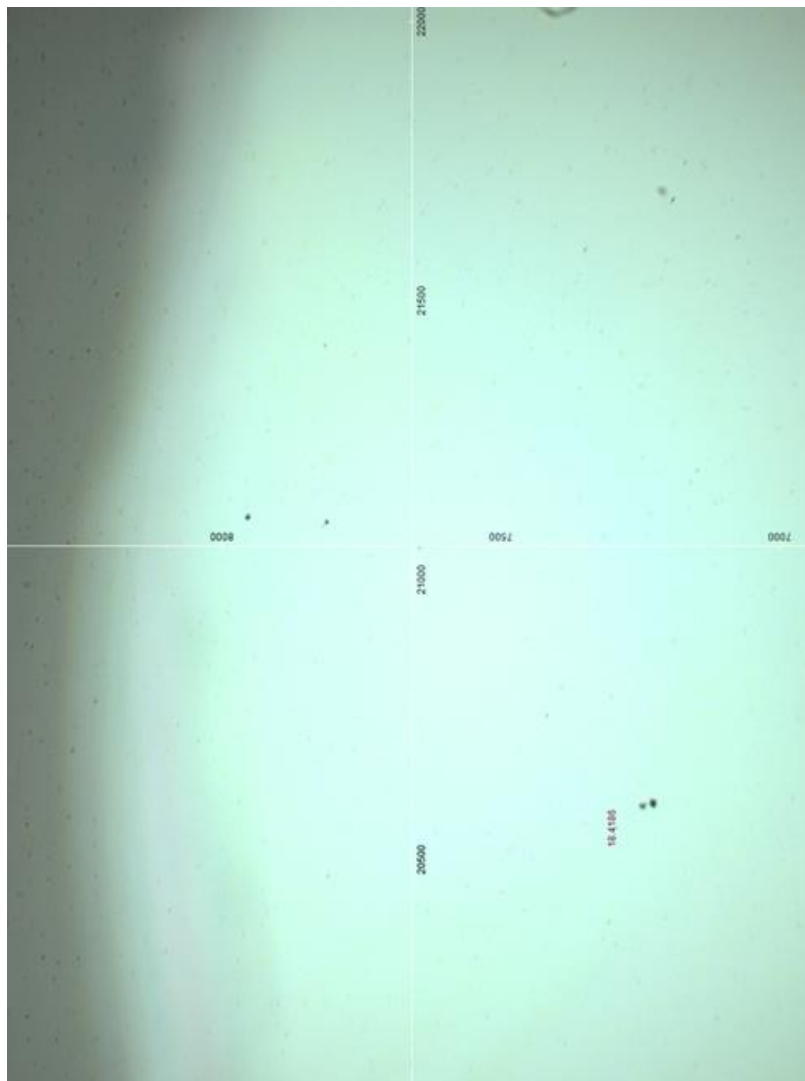
©2021 Dr. Pablo Campra



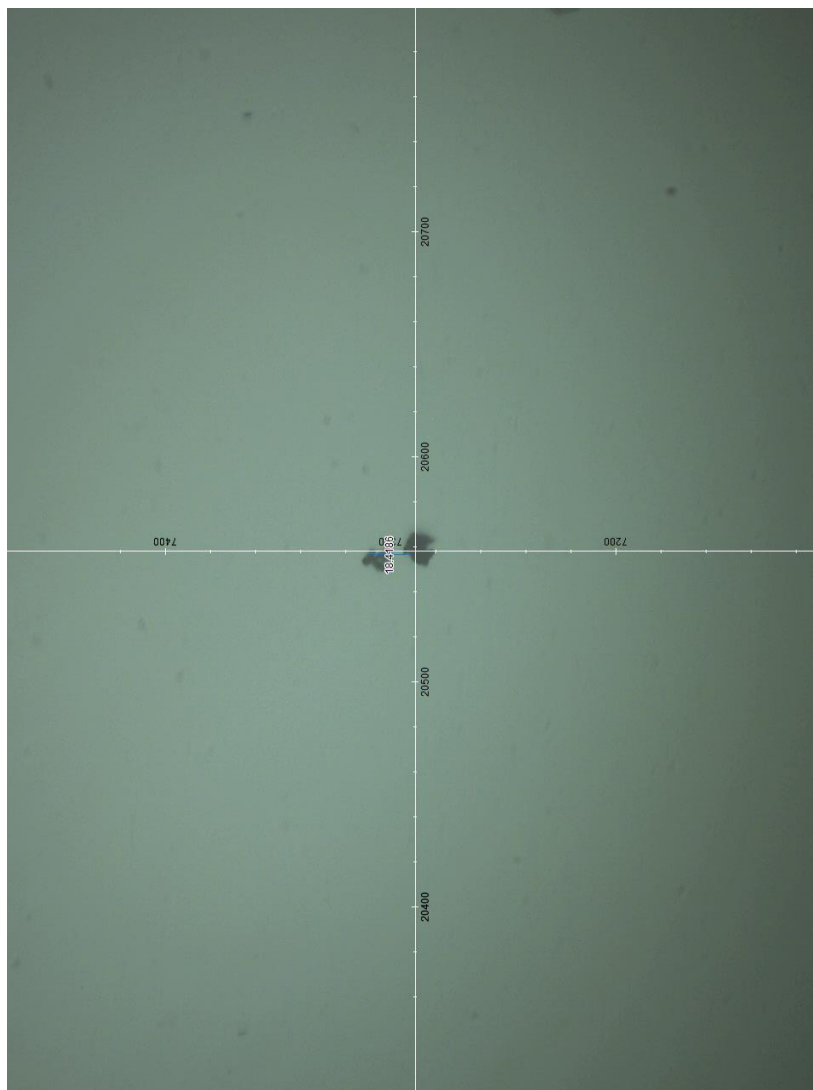
$$I_D/I_G = 1,22$$



### 3. PFIZER 3 Ros 2hy GO1b

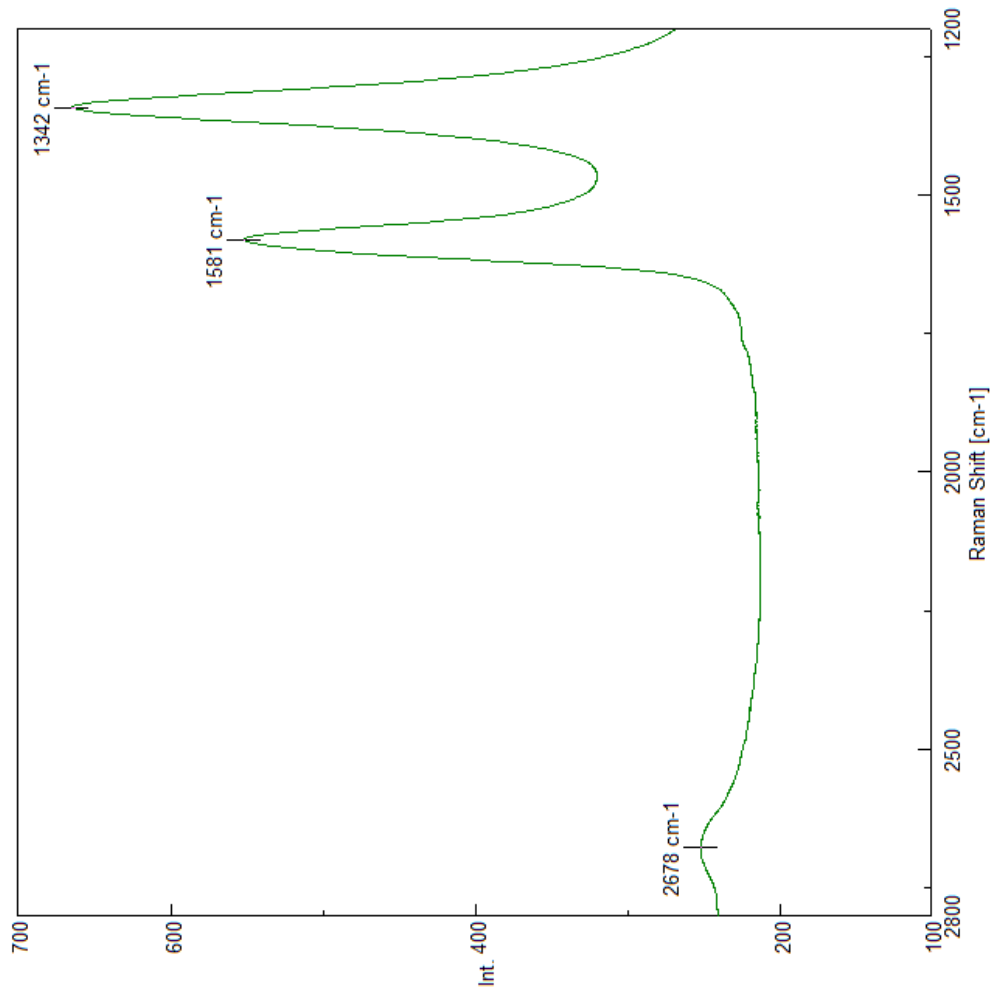


### 3. PFIZER 3 Ros 2hy G01b



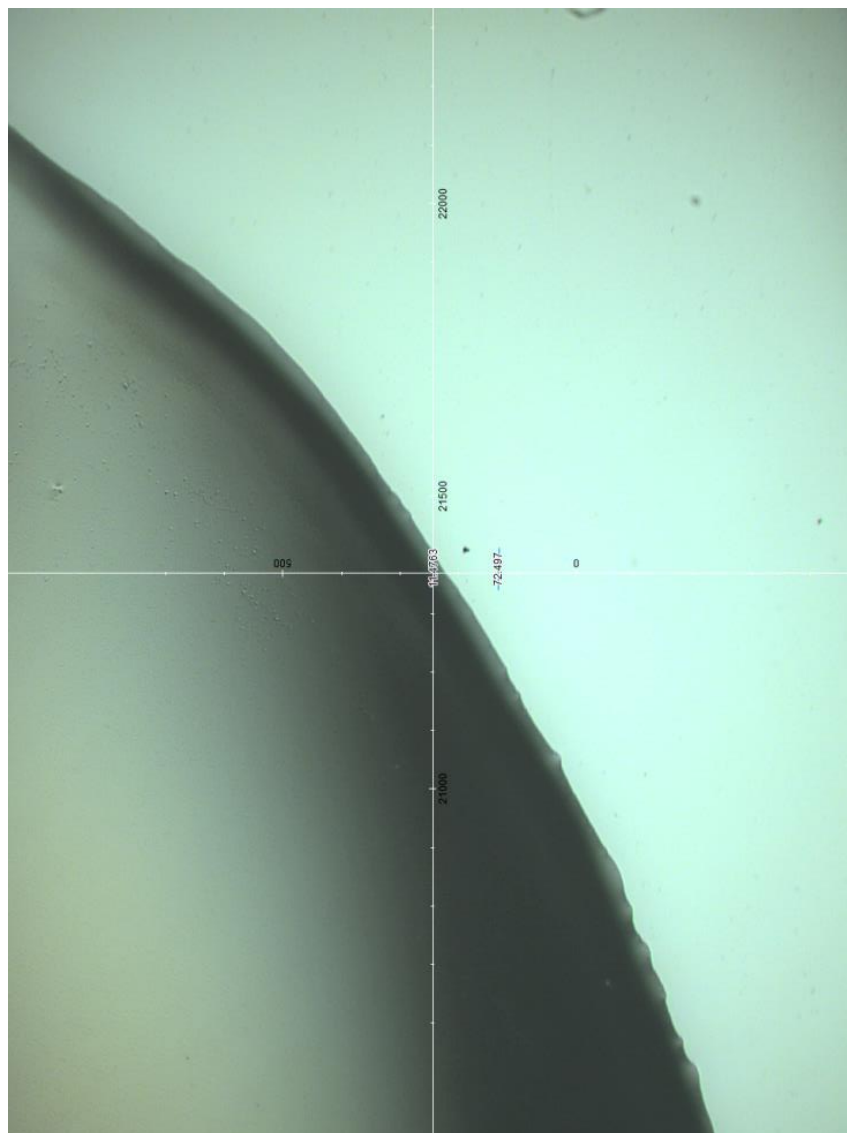
### 3. PFIZER 3 Ros 2hy GO1b

©2021 Dr. Pablo Campra

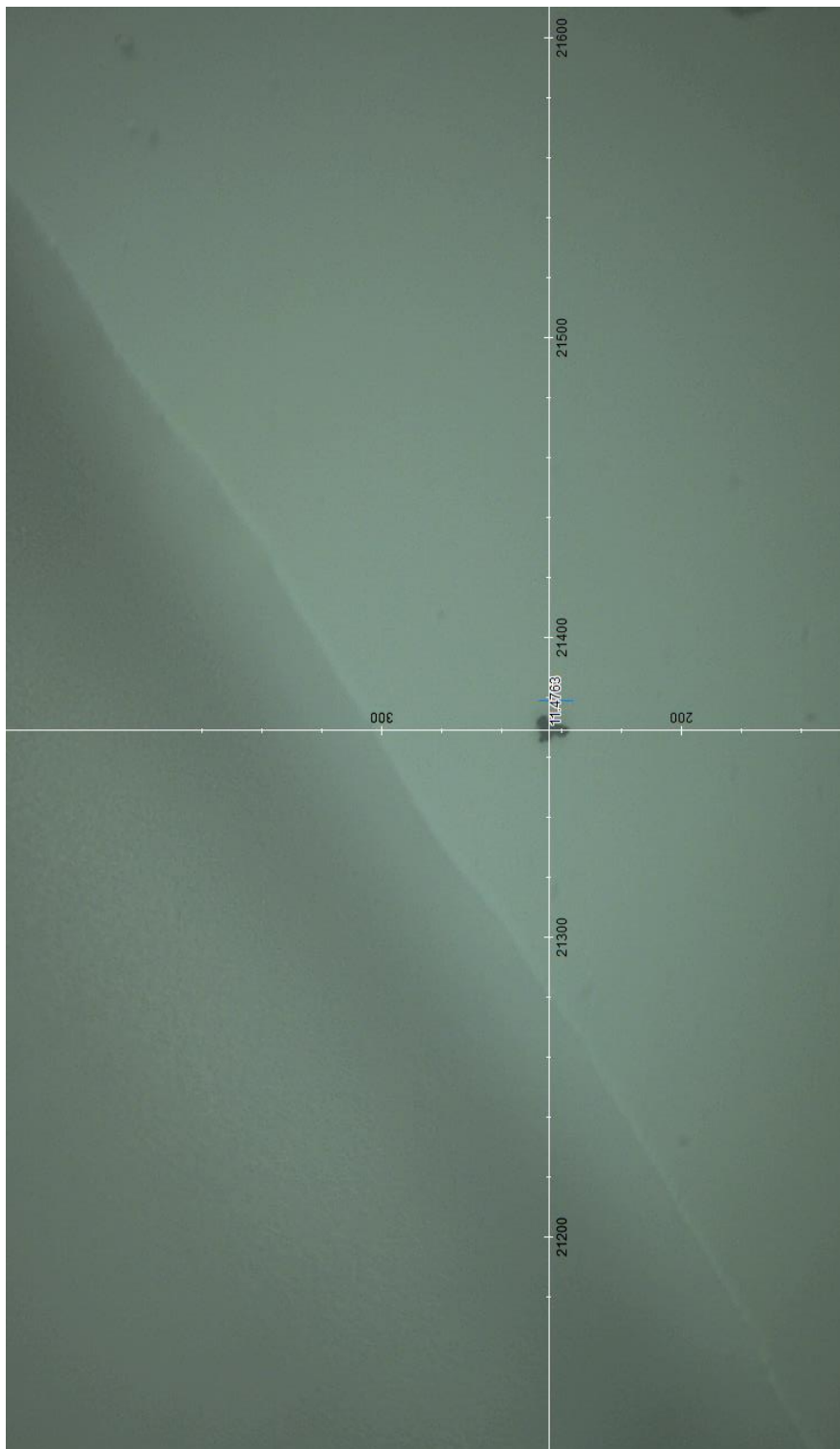


$$I_D/I_G = 1,22$$

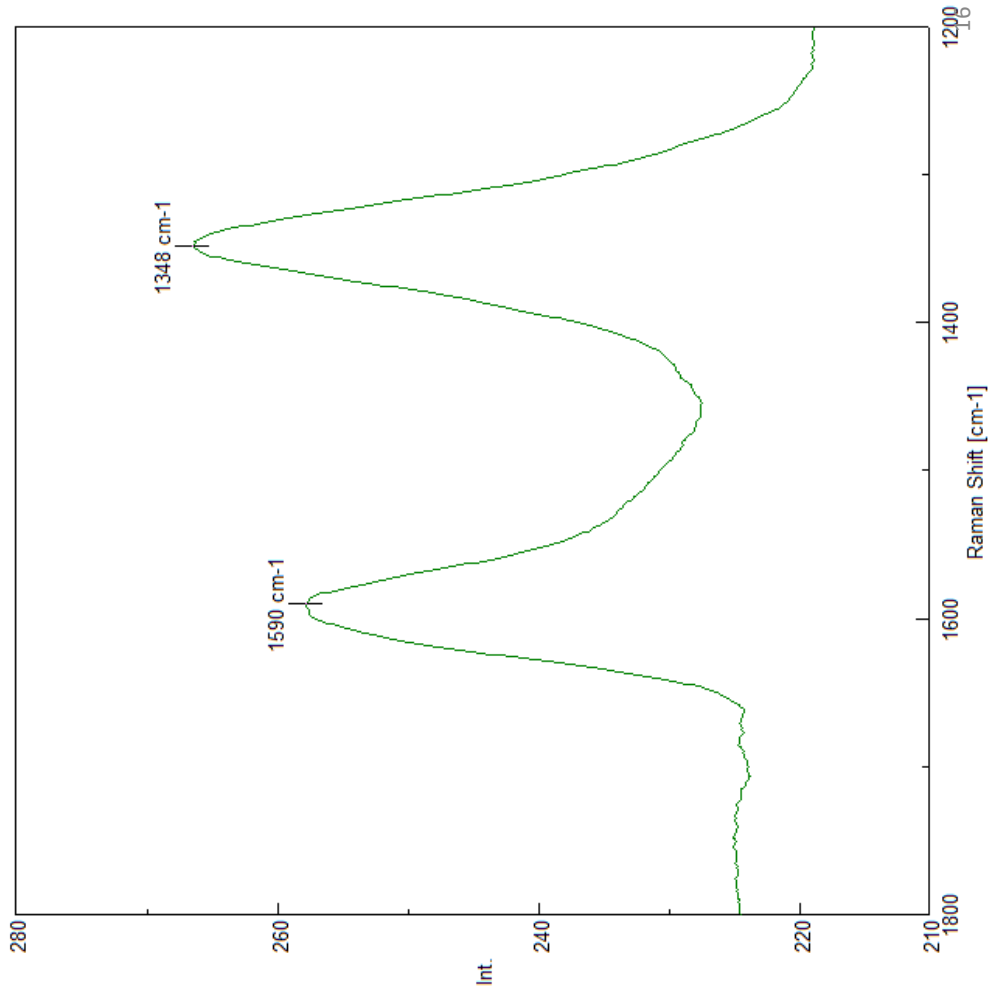
# 4. PFIZER 3 Ros 2hy b GO2



# 4. PFIZER 3 Ros 2hy b GO2

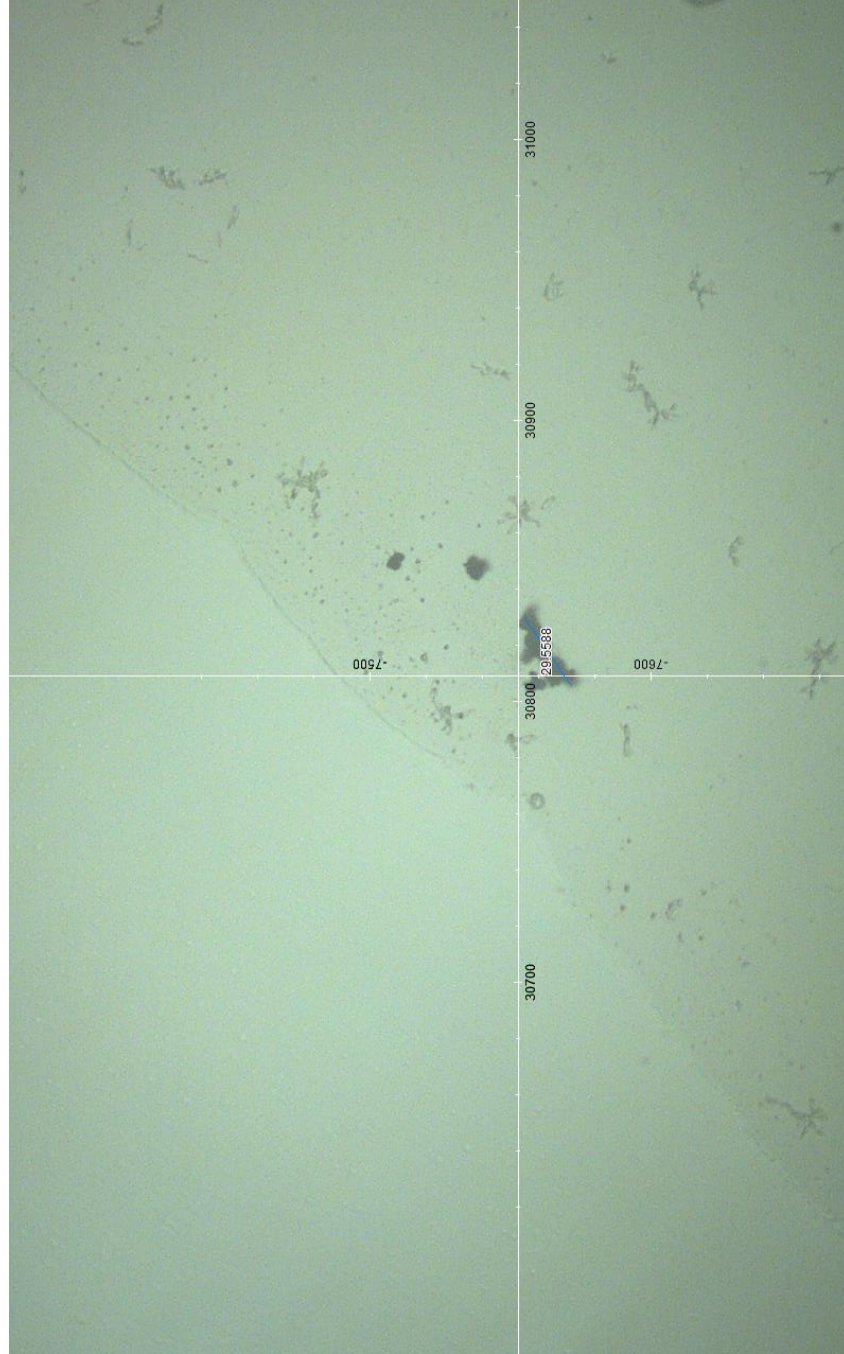


# 4. PFIZER 3 Ros 2hy b GO2

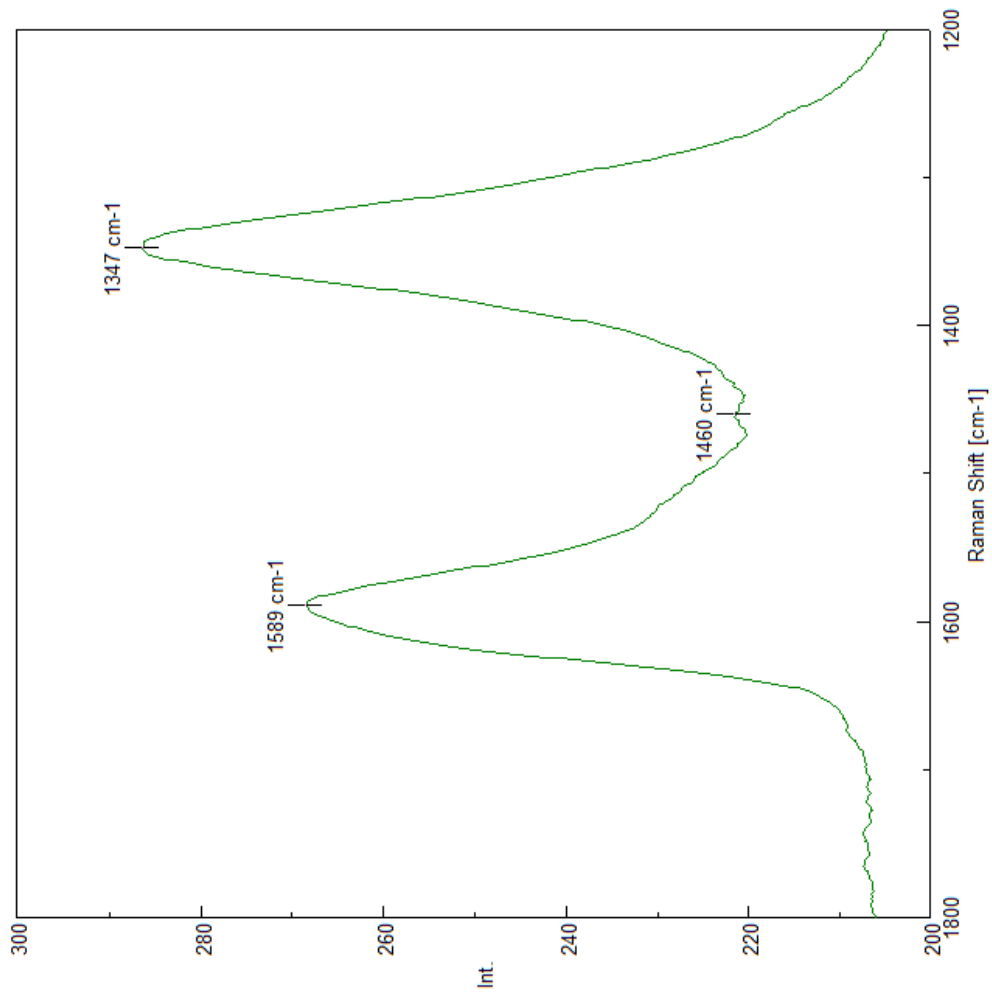


$$I_D/I_G = 1,03$$

# 5. ASTRAZENECA AZ MIT UP CARB1



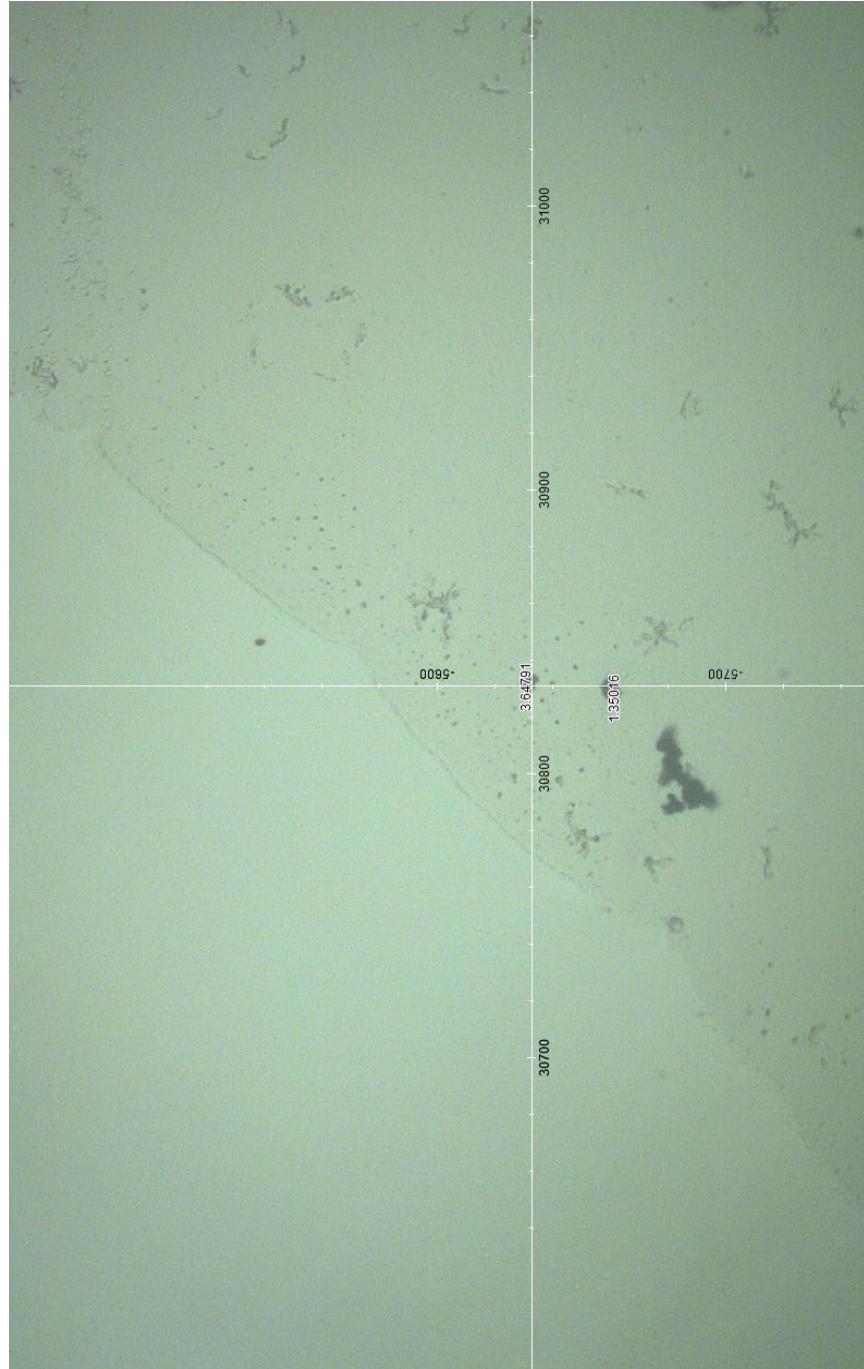
# 5. ASTRAZENECA AZ MIT UP CARB1



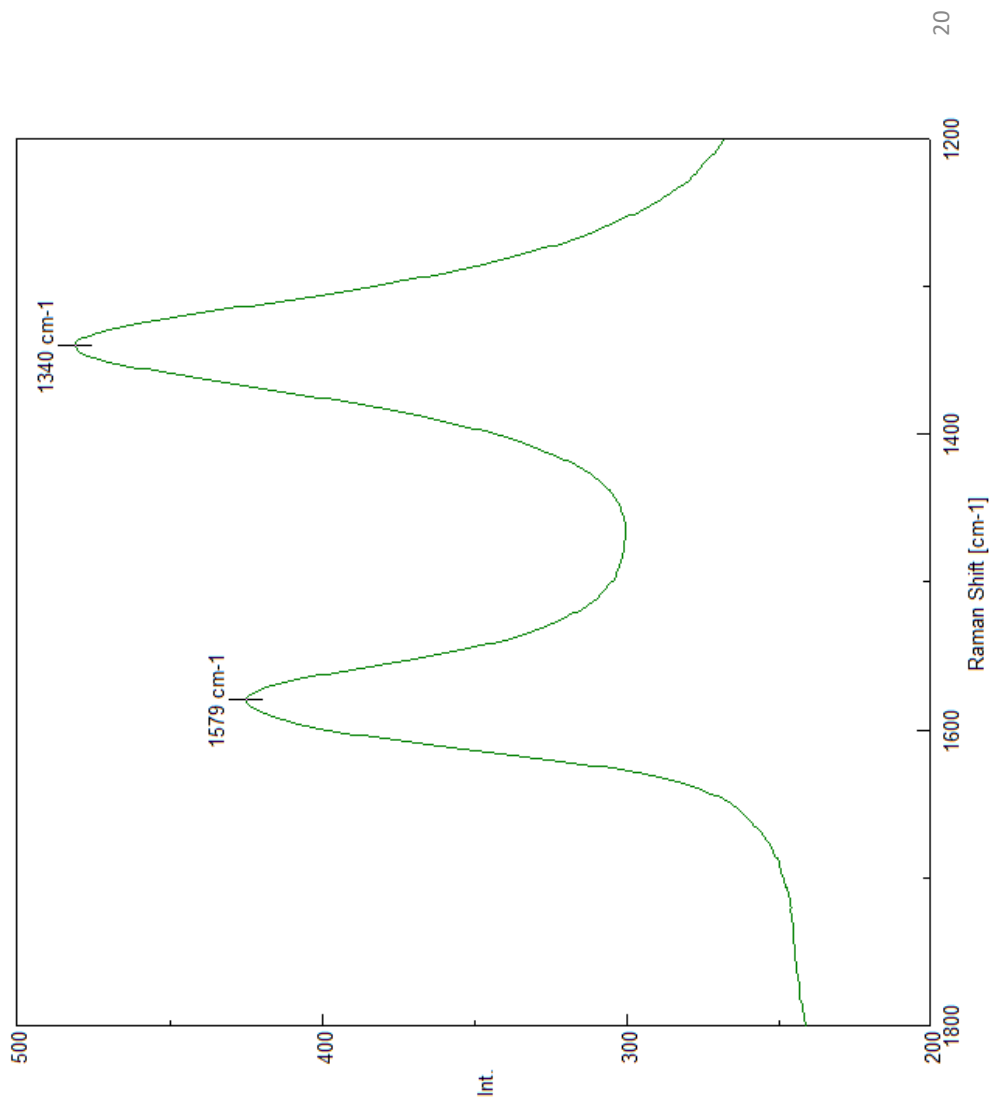
$$I_D/I_G = 1,07$$



# 6. ASTRAZENECA AZ MIT UP CARB4

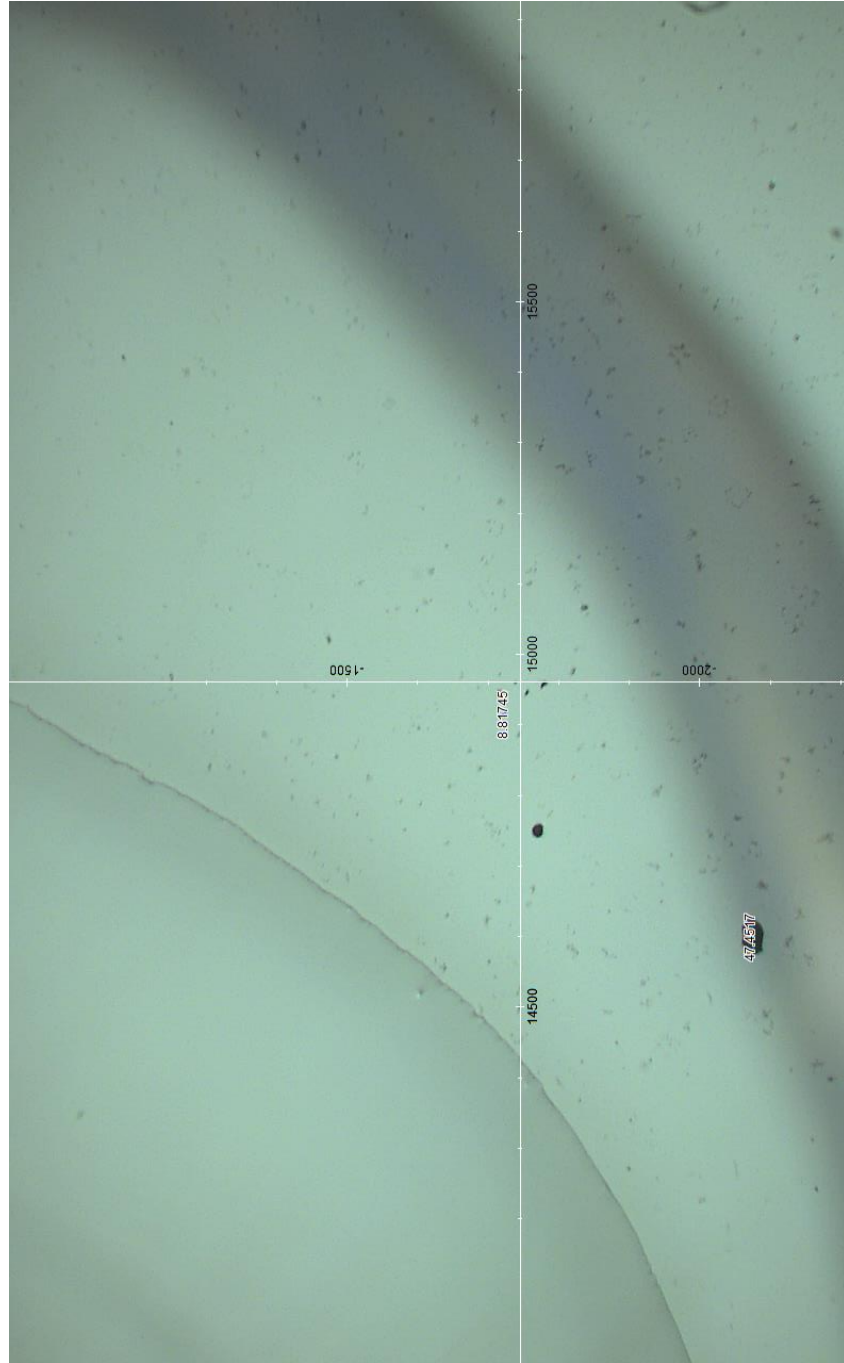


## 6. ASTRAZENECA AZ MIT UP CARB4



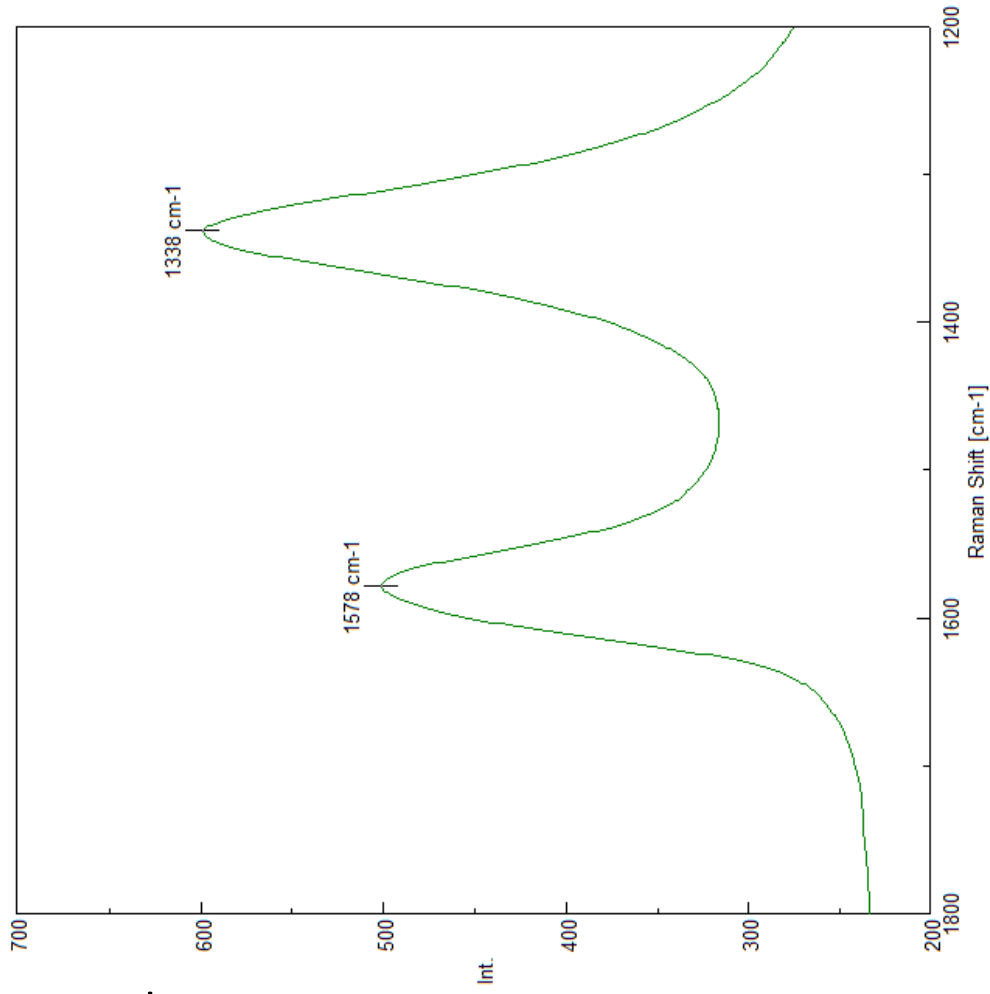
$$I_D/I_G = 1,14$$

# 7. ASTRAZENECA AZ MIT DOWN 2 CARB2



# 7. ASTRAZENECA AZ MIT DOWN CARB2

©2021 Dr. Pablo Campra

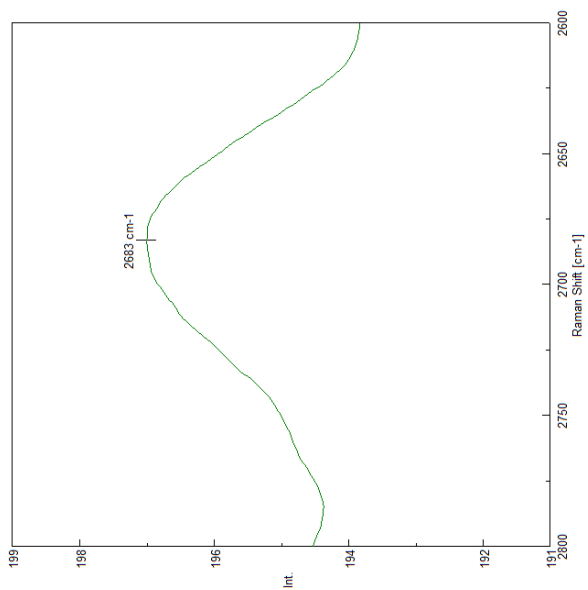
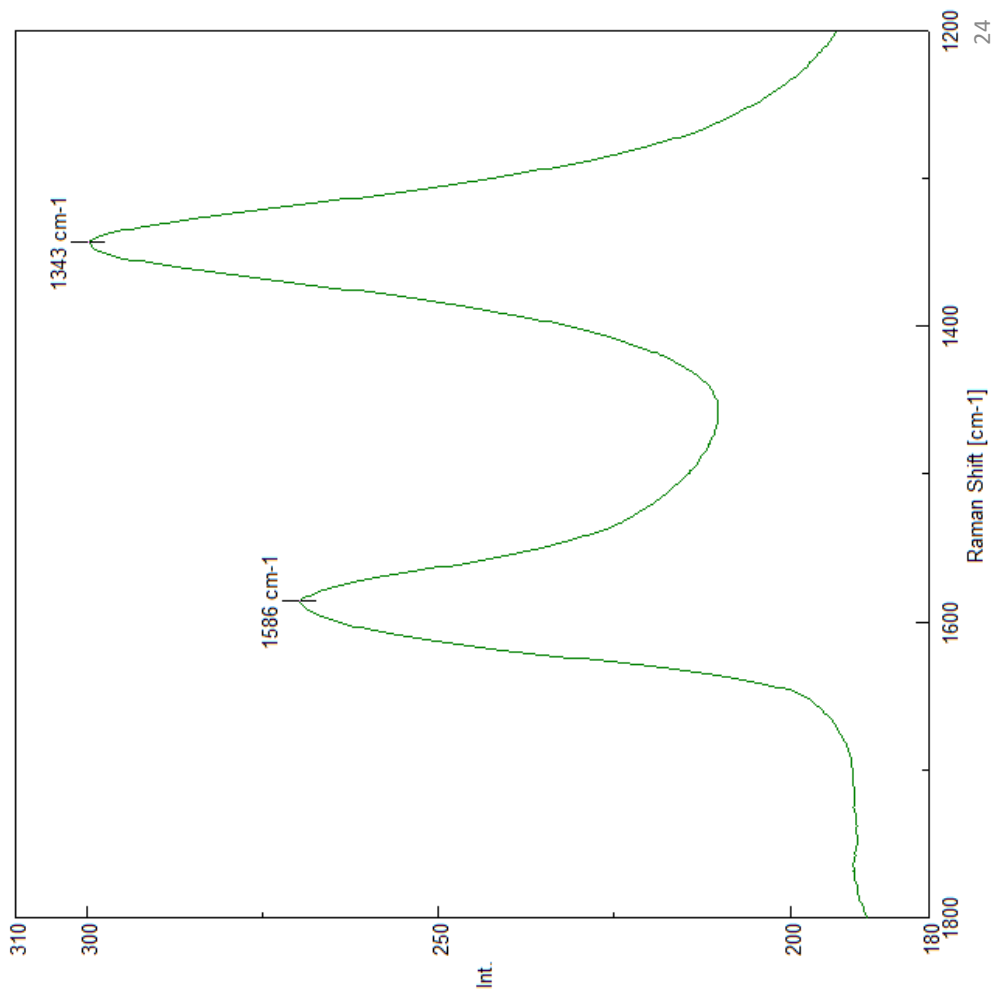


$$I_D/I_G = 1,18$$

# 8. MODERNA MOD grumo1



# 8. MODERNA MOD grumo1



$$I_D/I_G = 1,11$$

## 2.2. GRUPO 2: OBJECTOS COM SINAIS COMPATÍVEIS COM ESTRUTURAS DE GRAFITE, GRAFENO E DERIVADOS

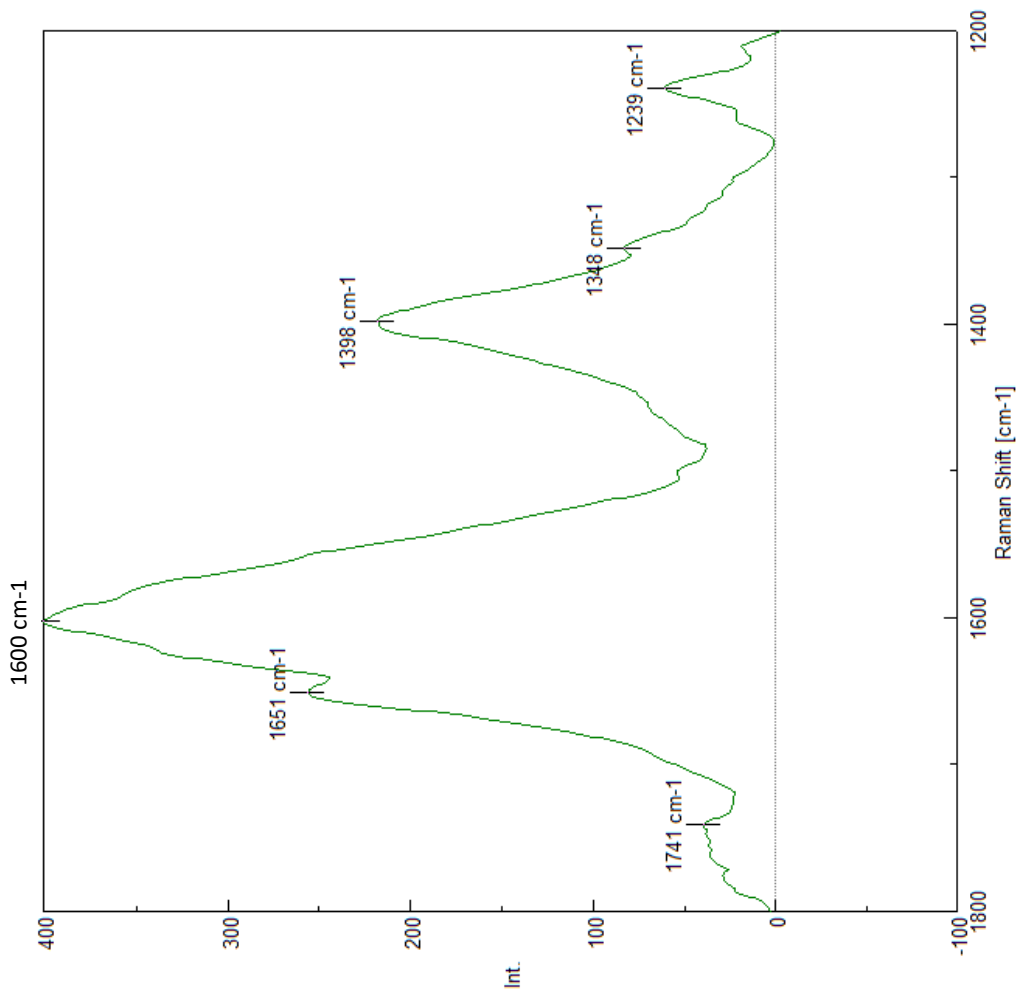
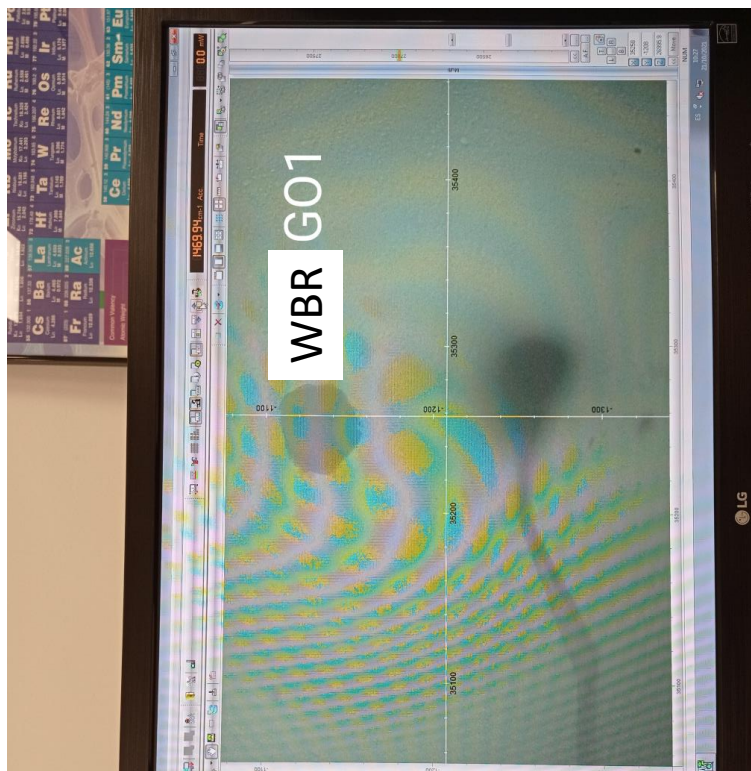
# OBJECTOS ANALISADOS

## GRUPO 2

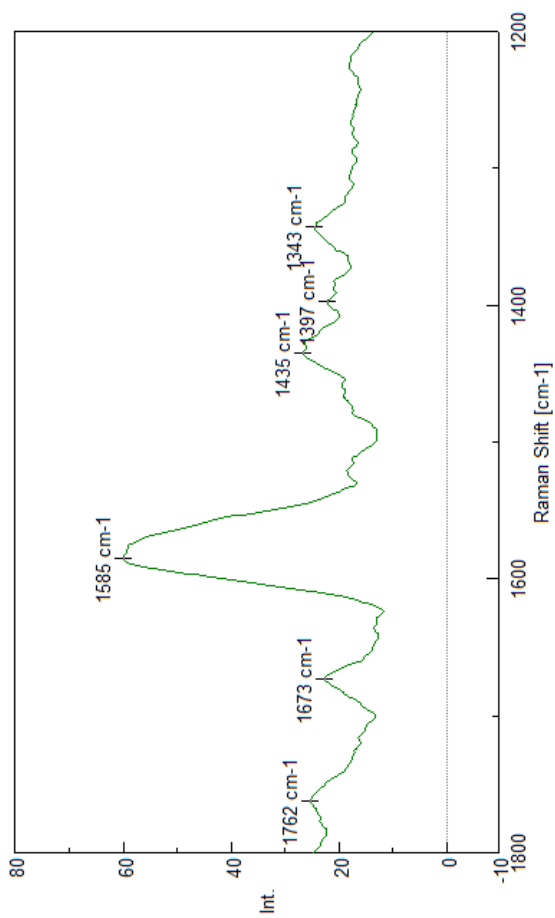
9	PFIZER 2 WBR GO1		
10	PFIZER 2 WBR GO6a		
11	PFIZER 2 WBR 2 GO7		
12	PFIZER 2 WBR UP GO1		
13	PFIZER 2 WBR UP GO3b		
14	PFIZER 2 WBR UP GO4		
15	PFIZER 2 WBR DOWN GO2		
16	PFIZER 2 WBR DOWN GO3		
17	PFIZER 2 WBR DOWN GO5		
18	PFIZER 3 ROS OBJ 1		
19	PFIZER 3 ROS 2 OBJ 1		
20	PFIZER 3 ROS 2 OBJ 2		
		21	PFIZER 4 Pdown grumo1
		22	PFIZER 4 Pdown grumo2
		23	PFIZER 4 Pdown grumo3
		24	ASTRAZENECA AZ MIT UP CARB5
		25	ASTRAZENECA AZ MIT UP CARB6
		26	JANSSEN JAN GO1
		27	JANSSEN JAN GO3
		28	JANSSEN JAN GO4



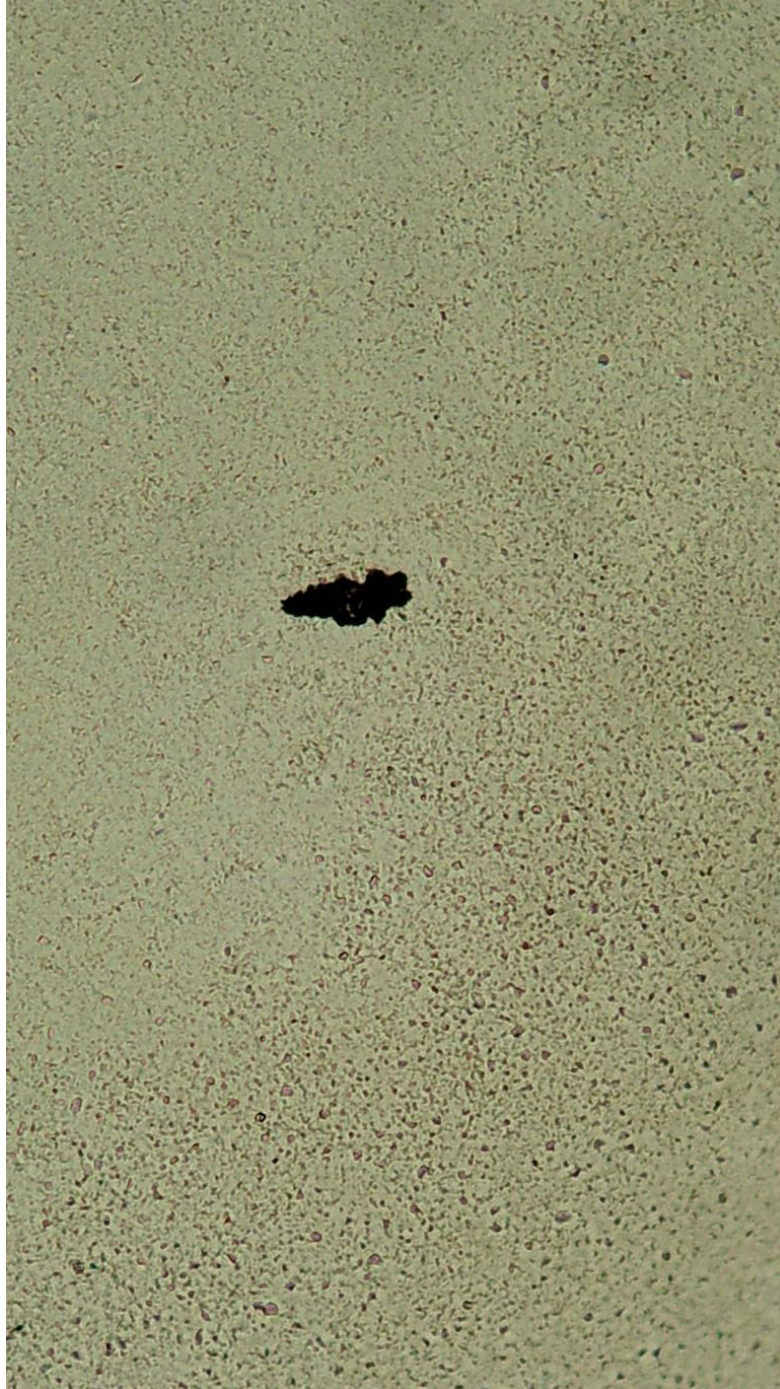
# 9. PFIZER 2 WBR G01



# 10. PFIZER 2 WBR GO6a

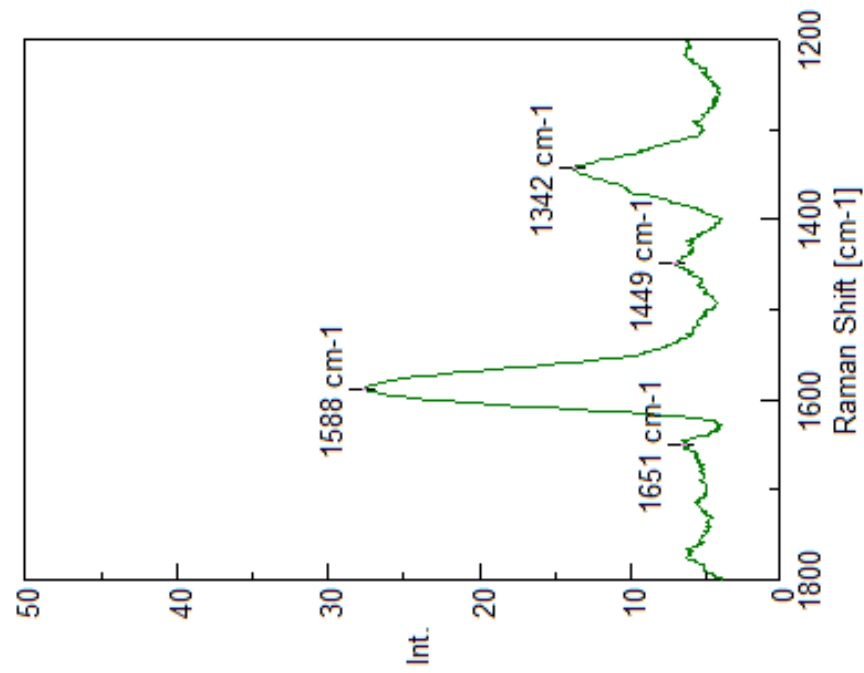
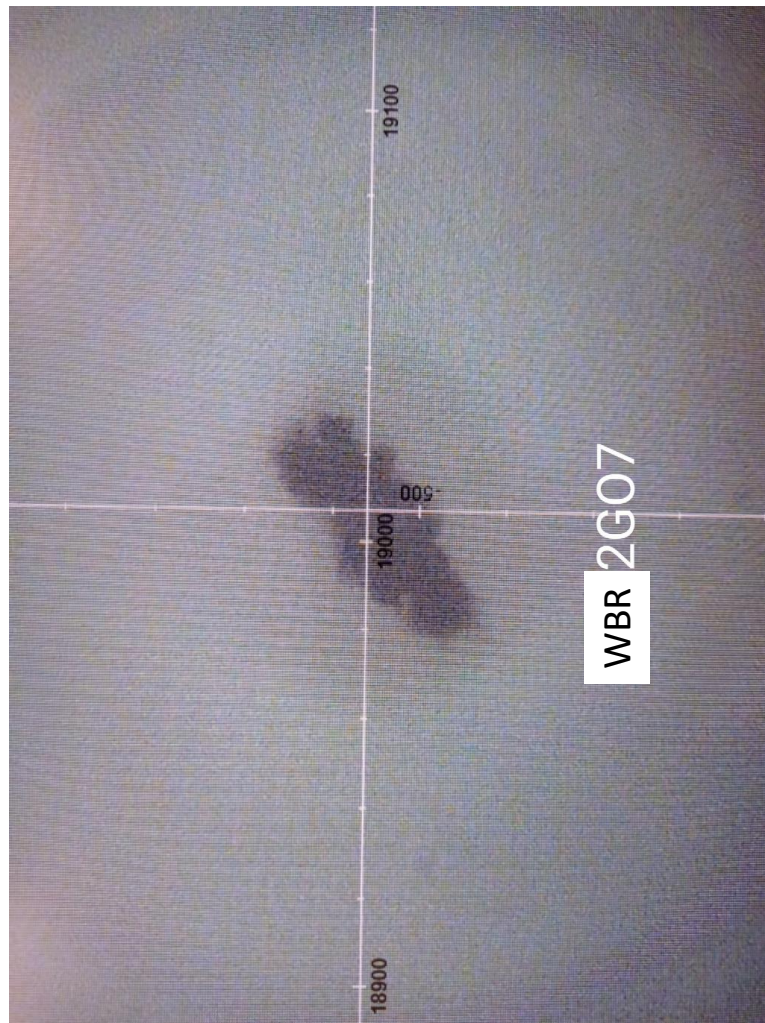


# 11. PFIZER 2 WBR2 G07



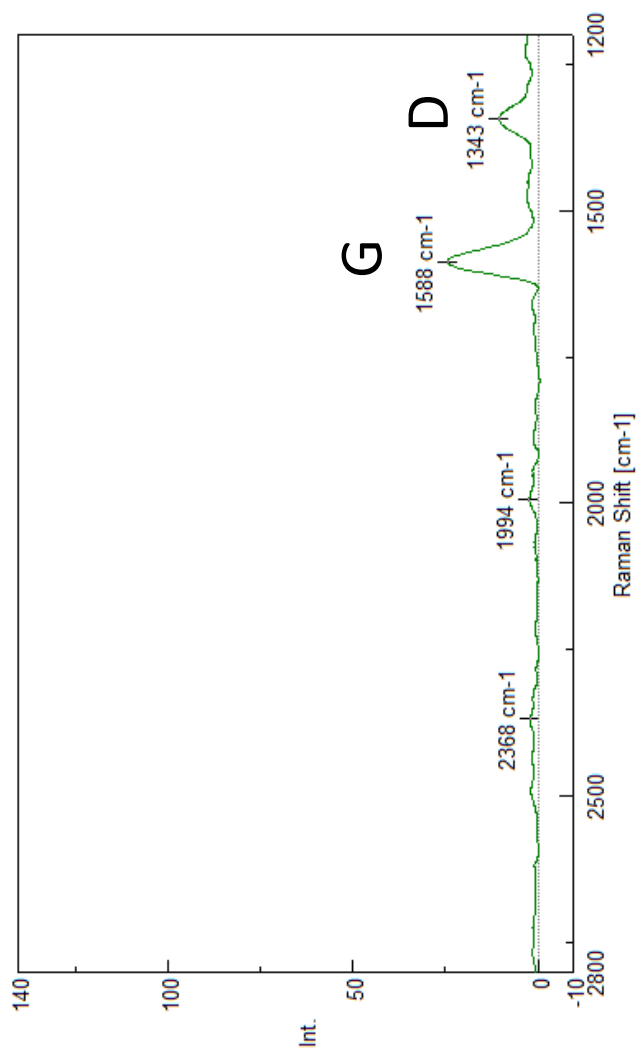
# 11. PFIZER 2 WBR GO 7

©2021 Dr. Pablo Campra



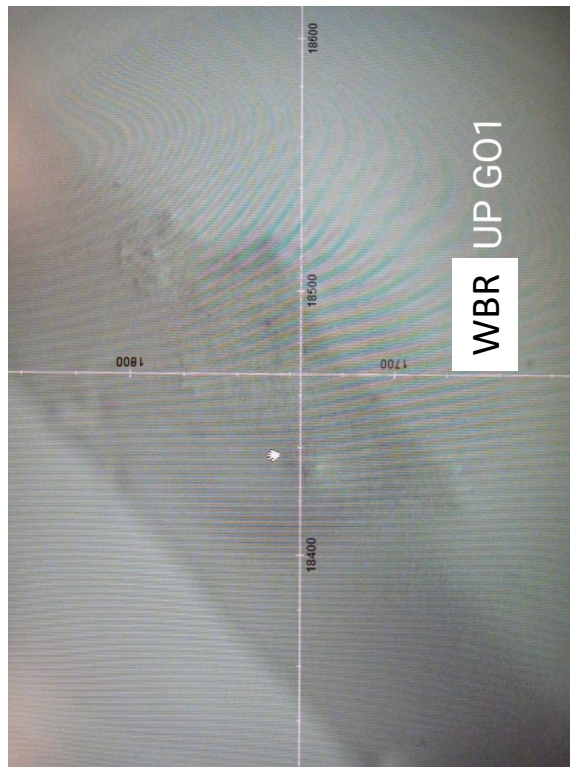
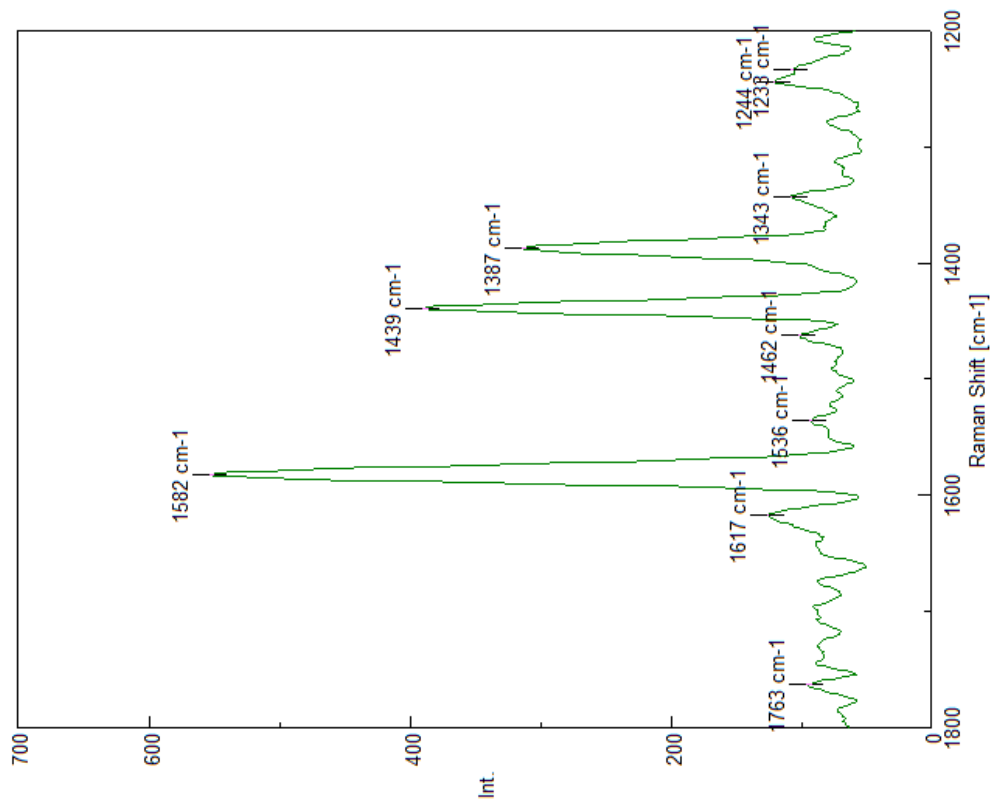
$$I_D/I_G = 0,48$$

# 11. PFIZER 2 WBR GO7 (1200-2800 cm)

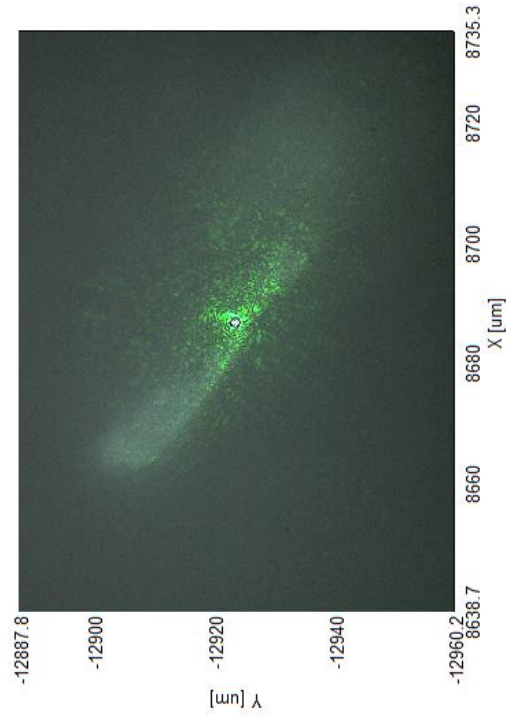
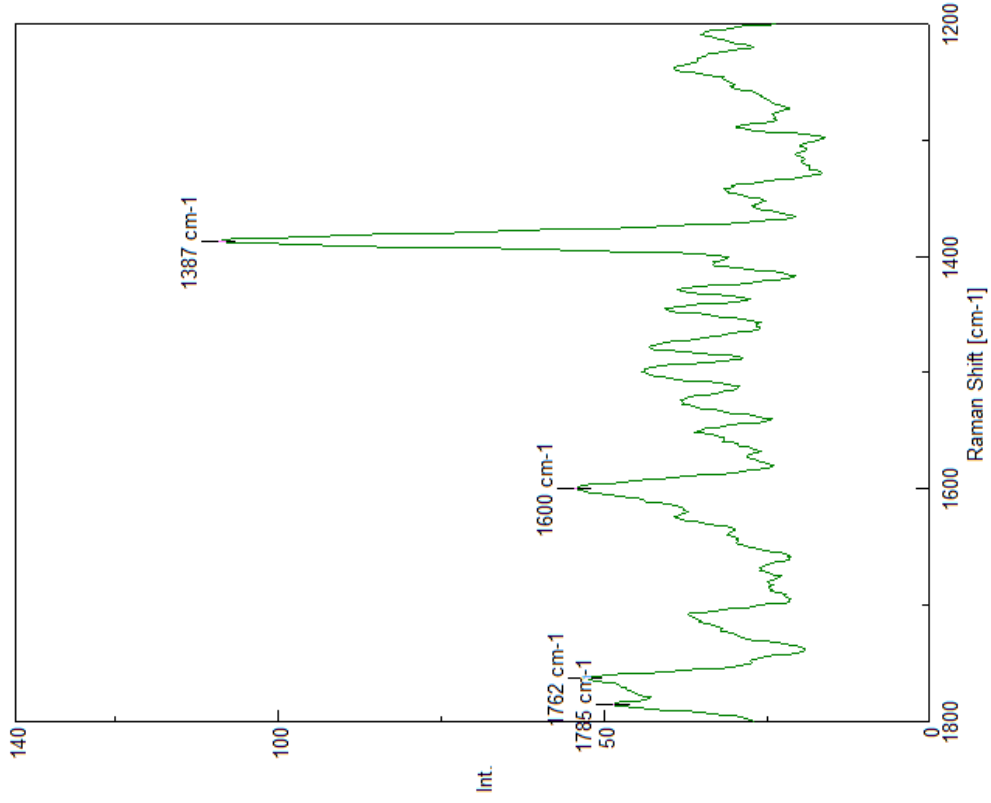


# 12. PFIZER 2 WBR UP GO1

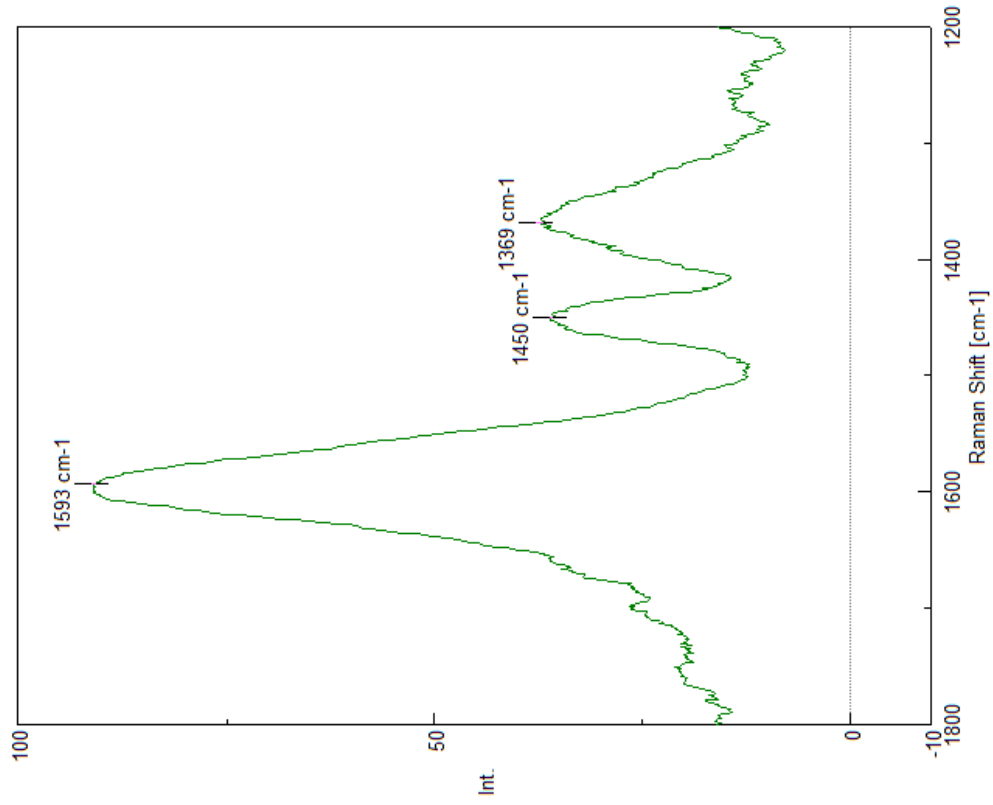
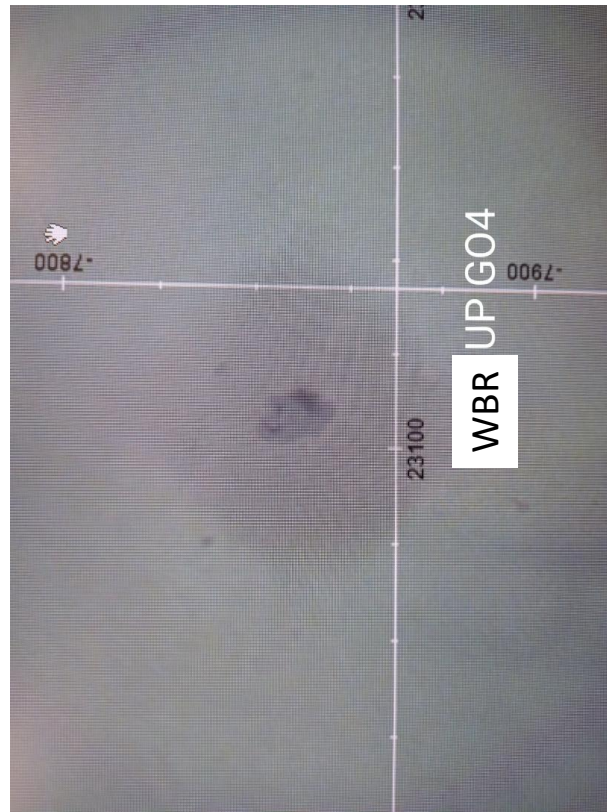
©2021 Dr. Pablo Campra



# 13. PFIZER WBR UP GO3b



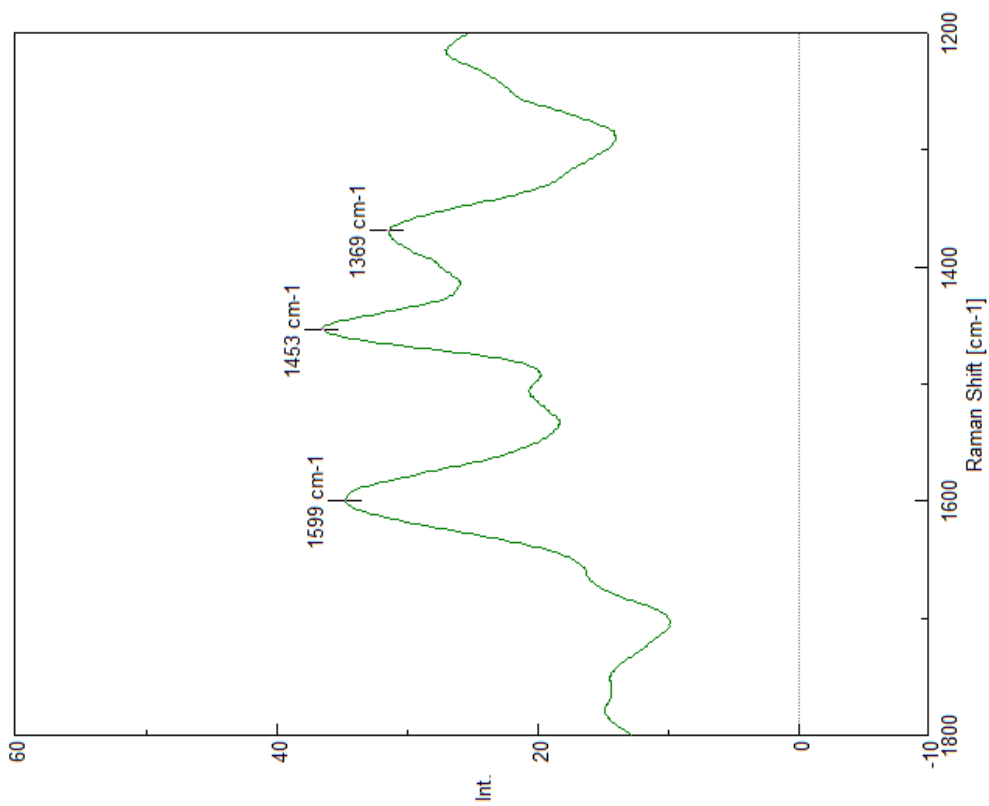
# 14. PFIZER 2 WBR UP GO4



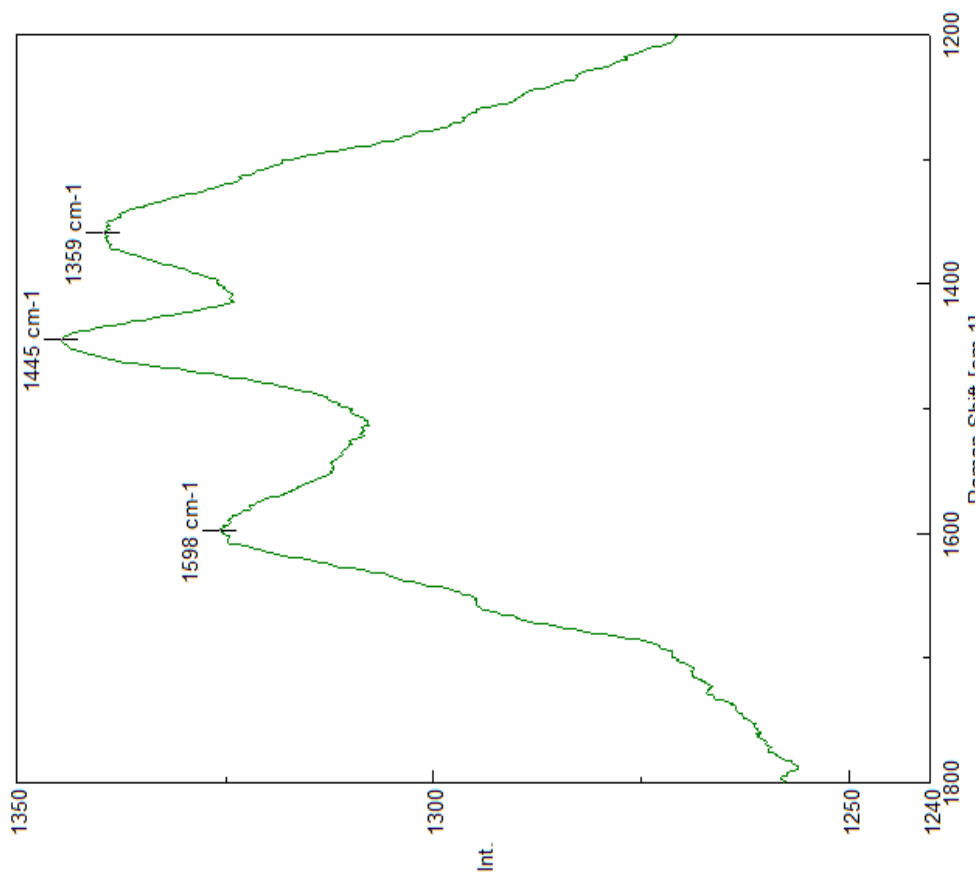


# 15. PFIZER 2 WBR DOWN GO2

Foto N/A

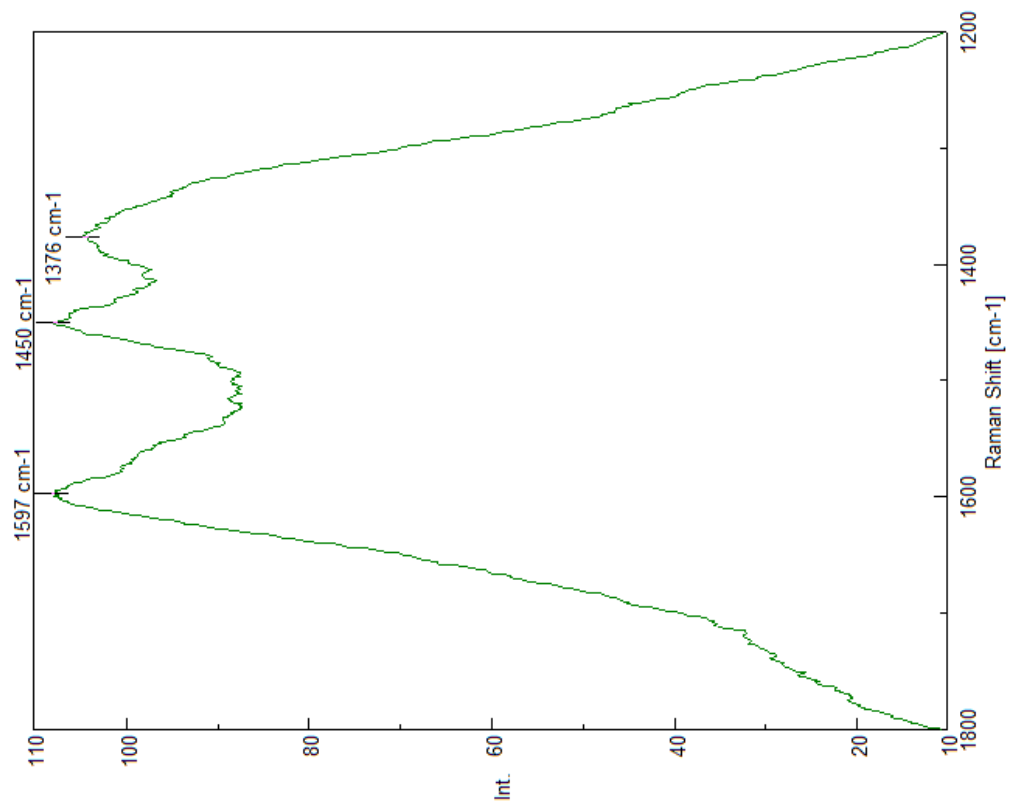


# 16. PFIZER 2 WBR DOWN G03

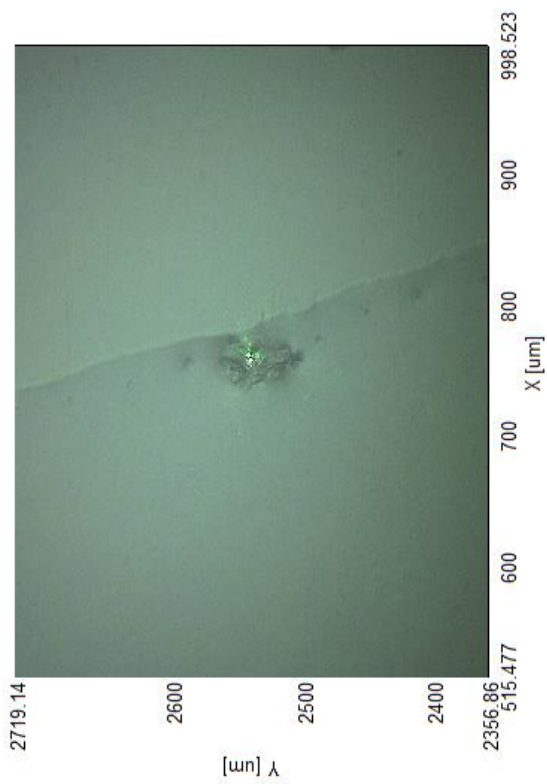
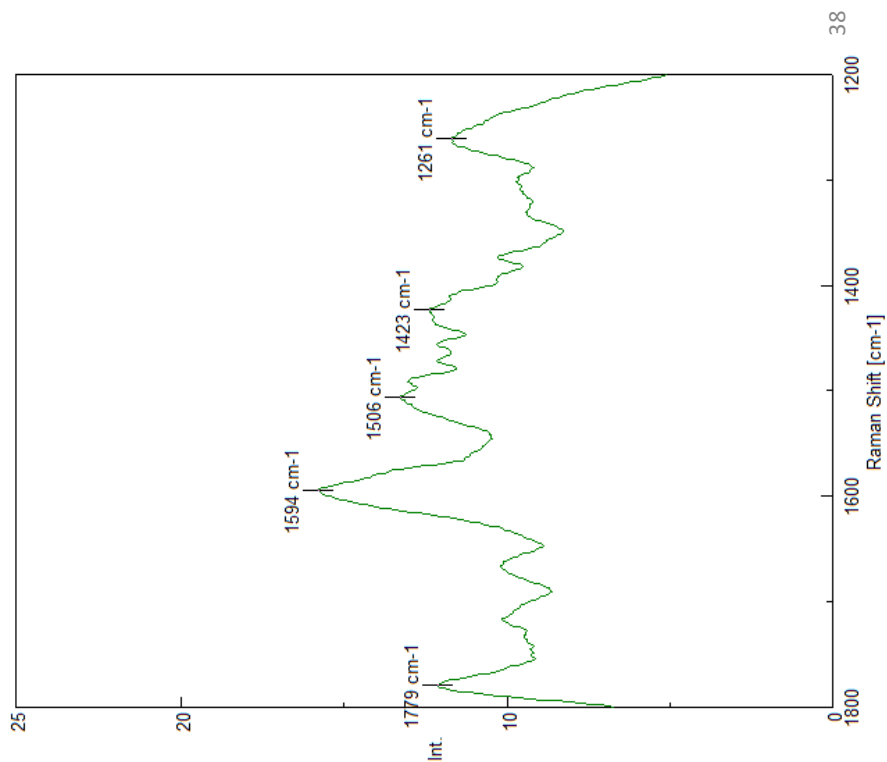


# 17. PFIZER 2 WBR DOWN G05

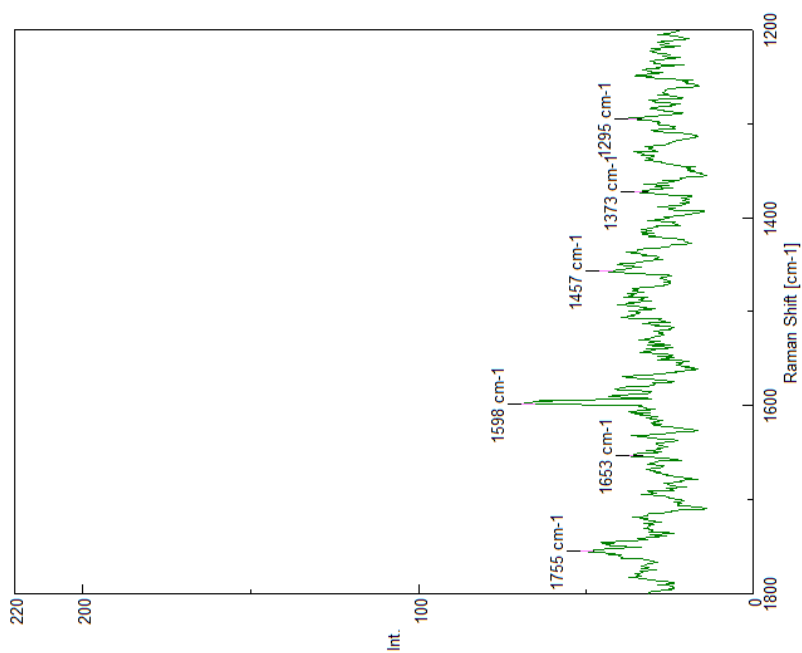
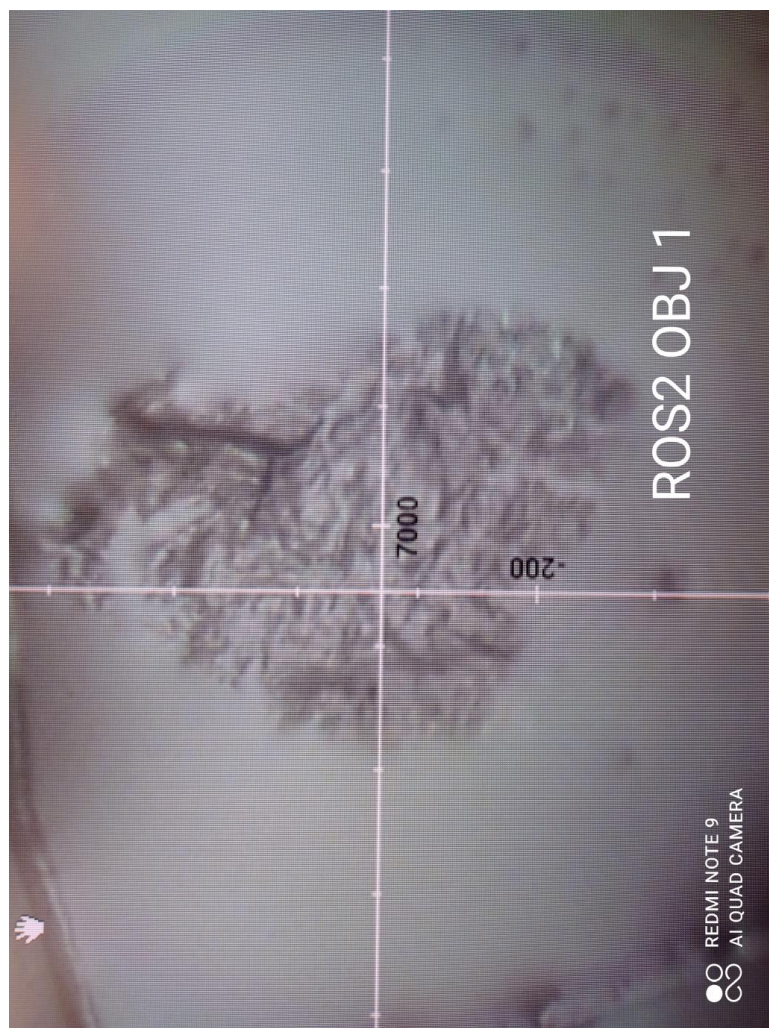
©2021 Dr. Pablo Campra



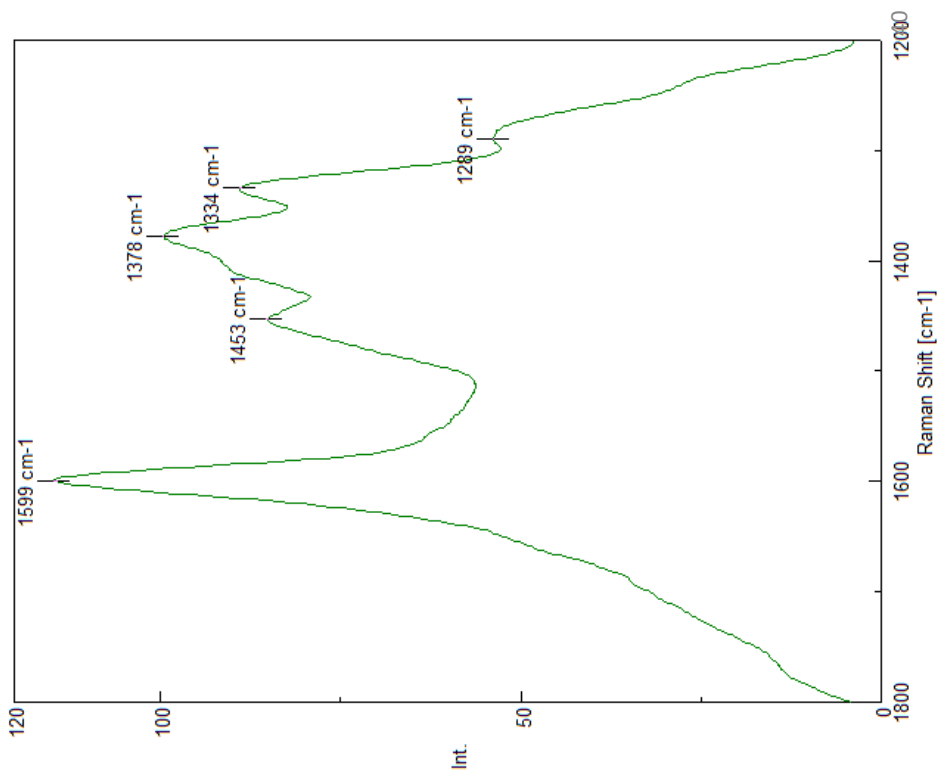
# 18. PFIZER 3 Ros OBJ 1



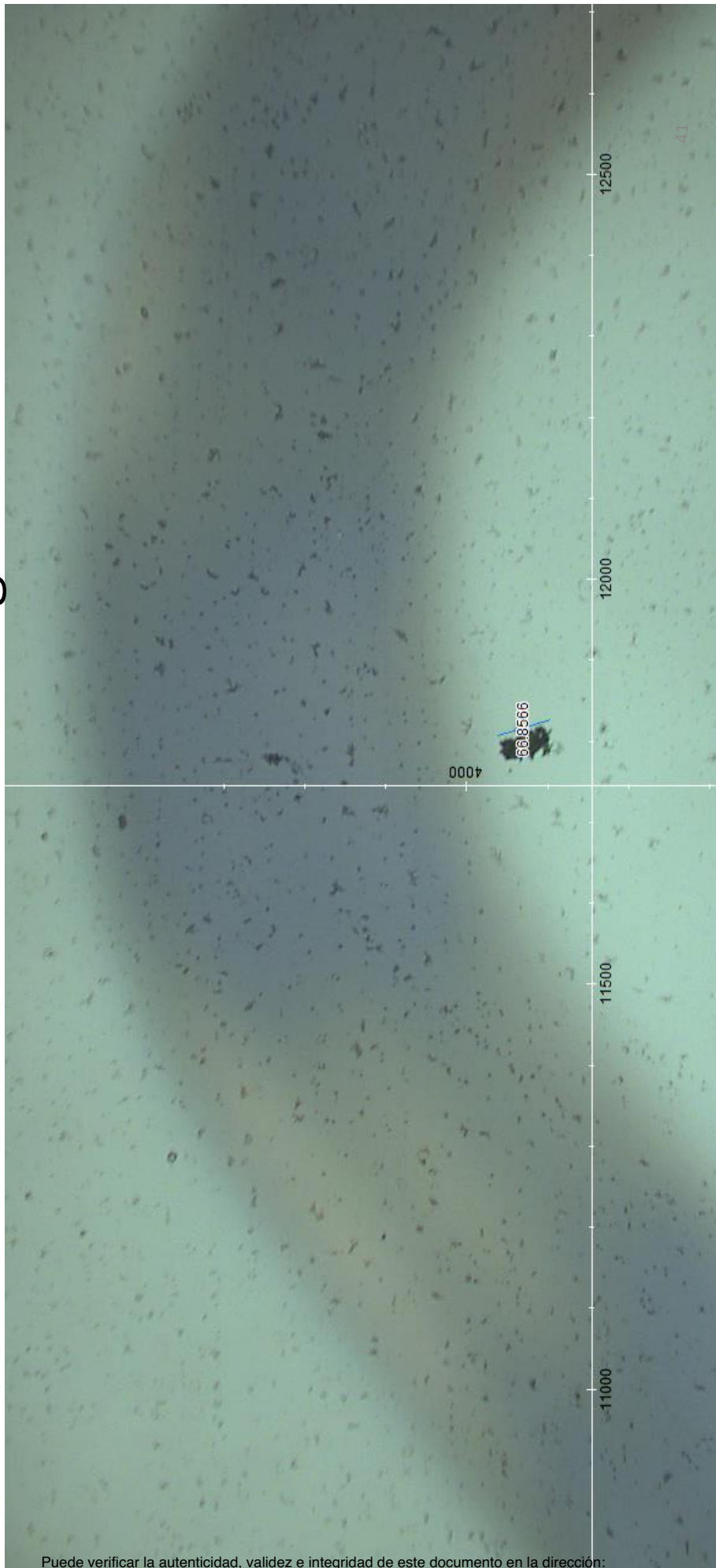
# 19. PFIZER 3 ROS 2 OBJ 1



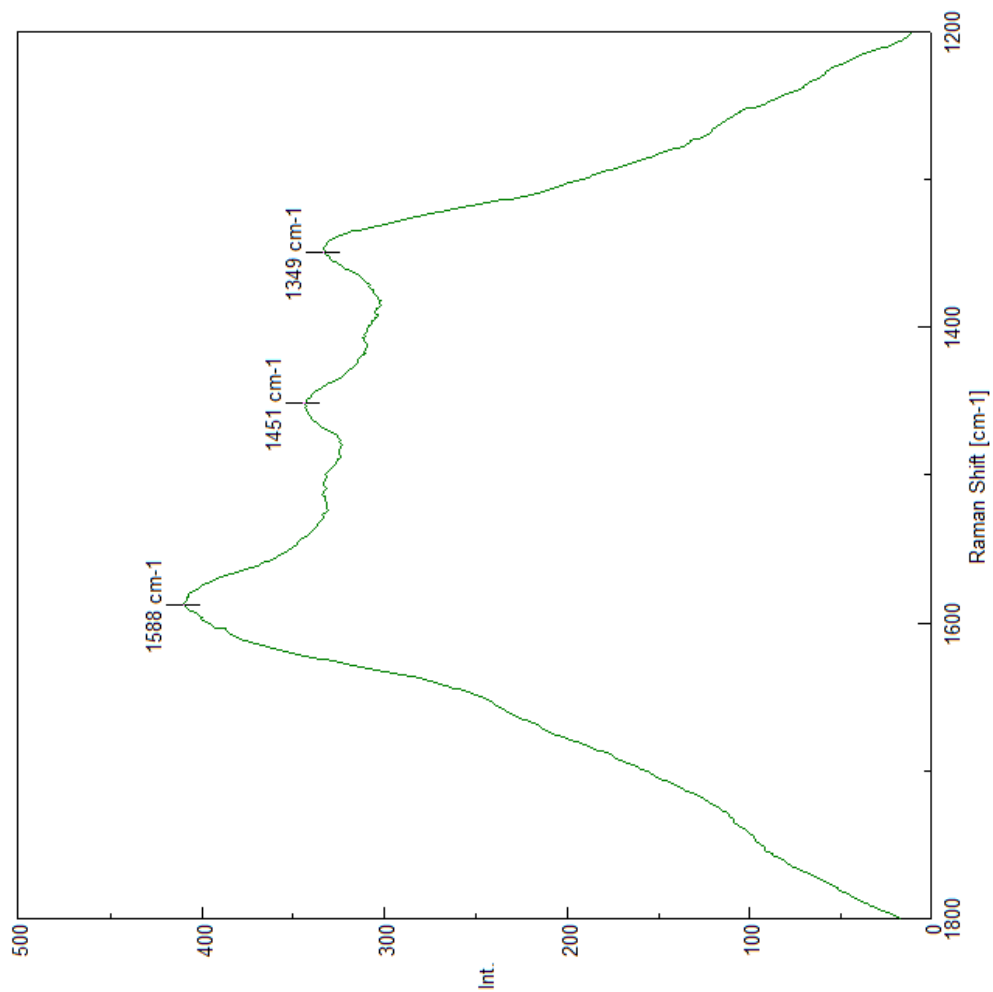
# 20. PFIZER 3 ROS 2 OBJ2



# 21. PFIZER 4: Pdown grumo1

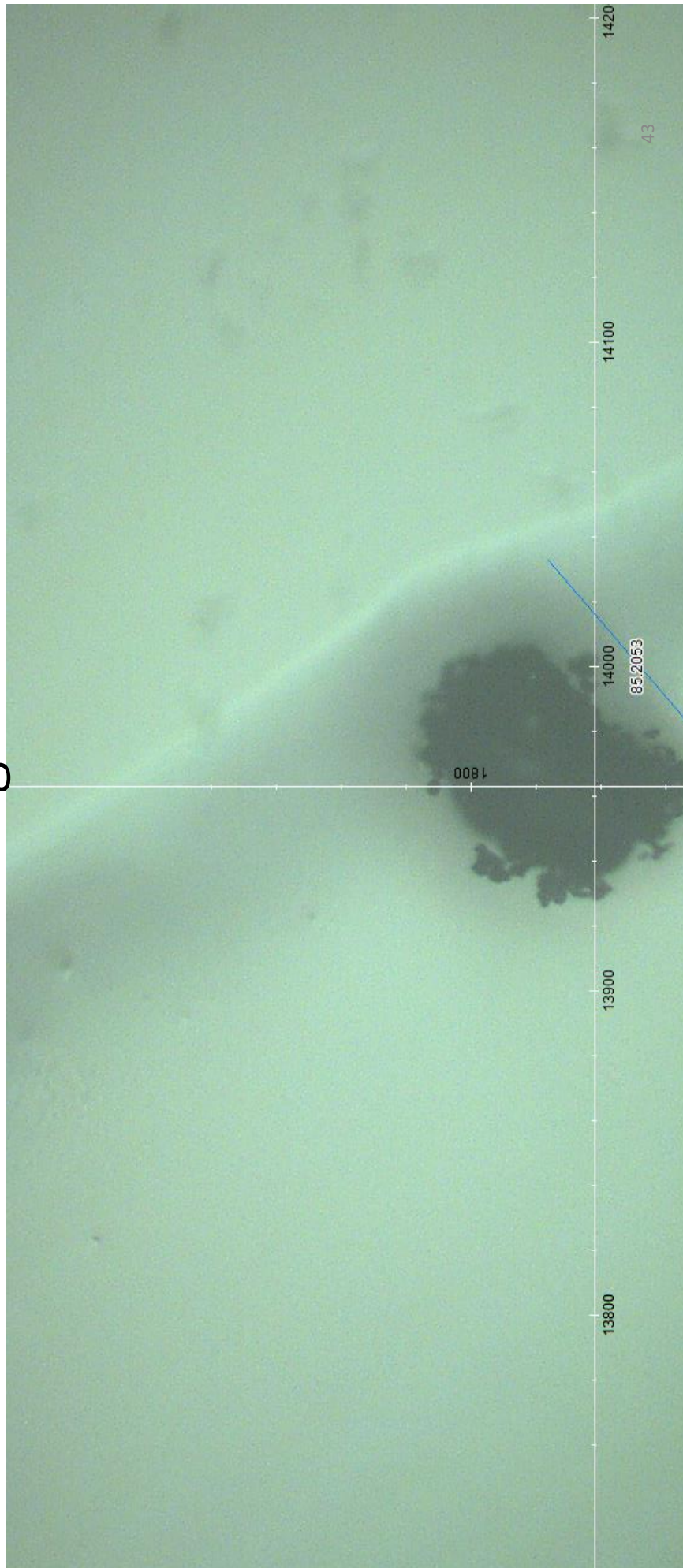


# 21. PFIZER 4: Pdown grumo1



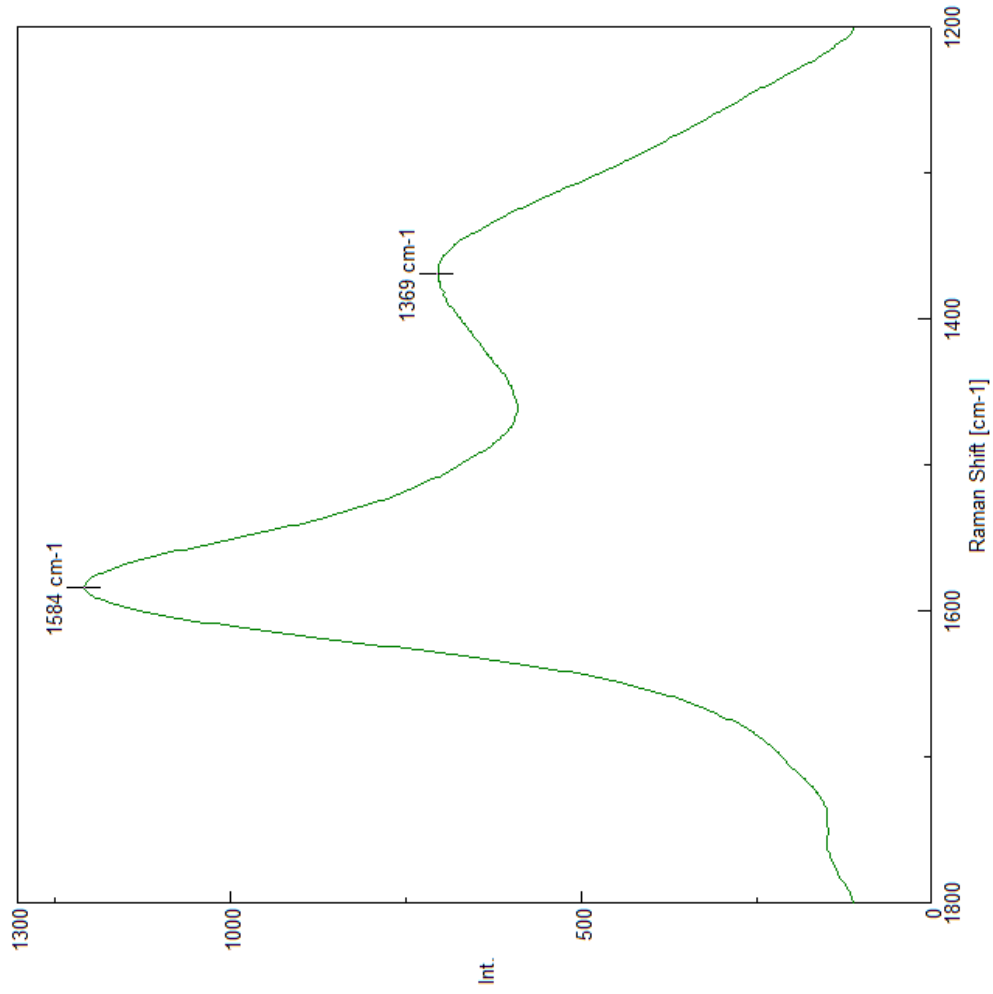


# 22. PFIZER 4 Pdown grumo2



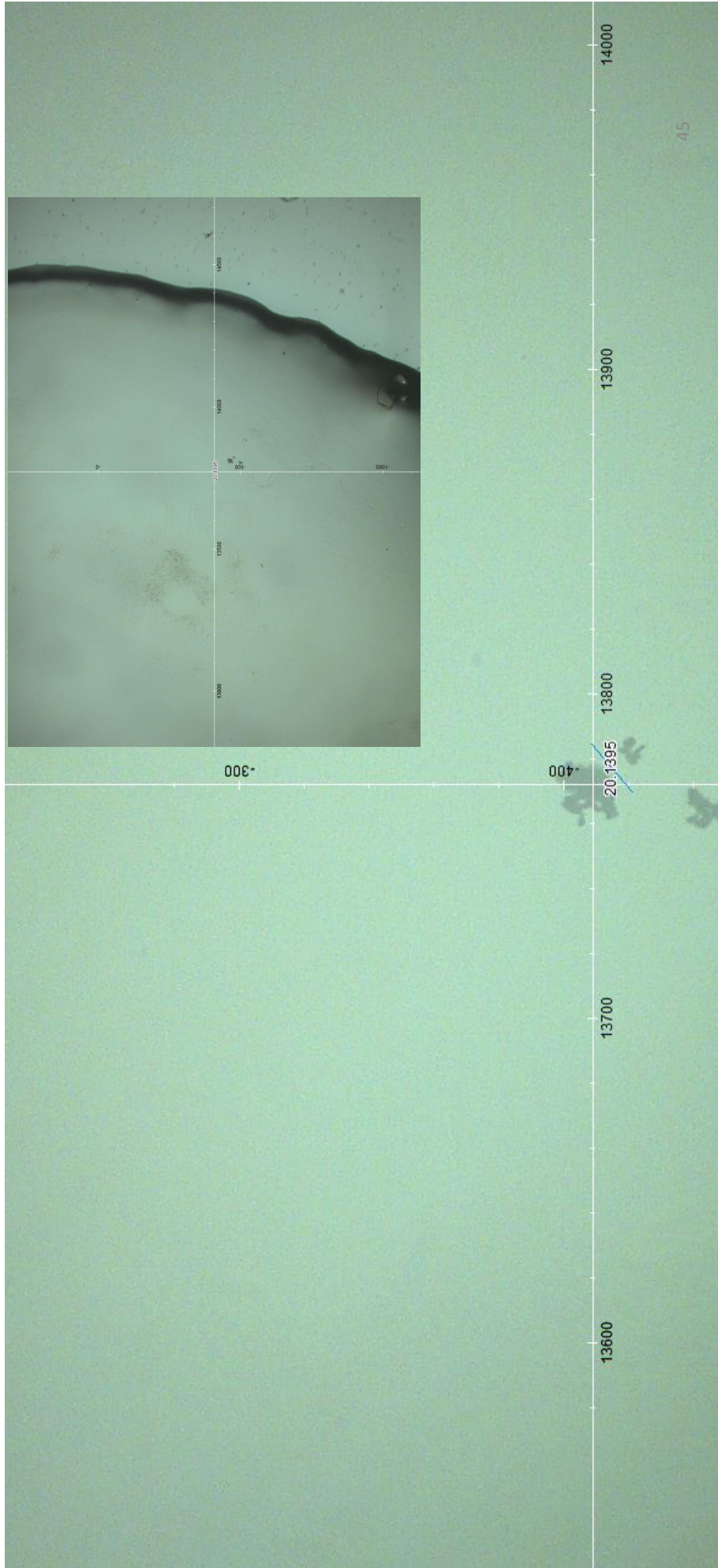
## 22. PFIZER 4 Pdown grumo2

©2021 Dr. Pablo Campra

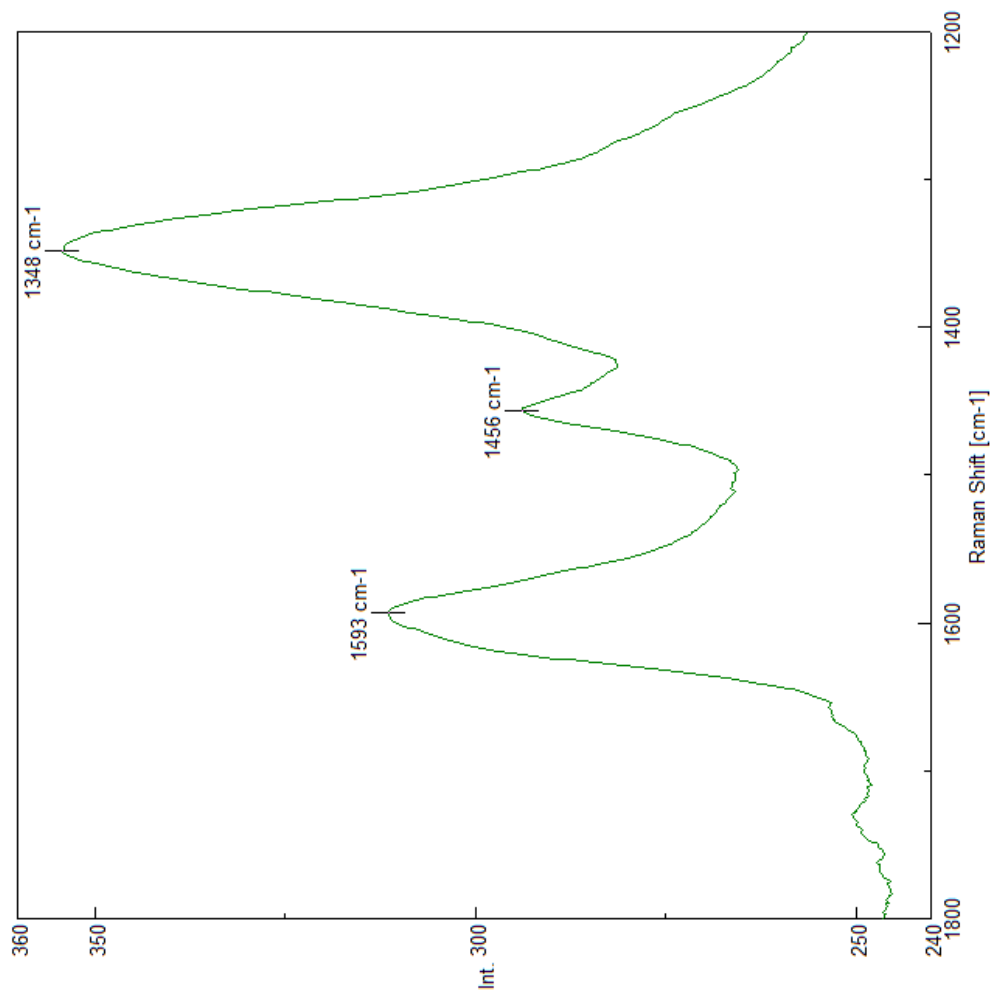


$$I_D/I_G = 0,58$$

# 23. PFIZER 4 Pdown grupo 3

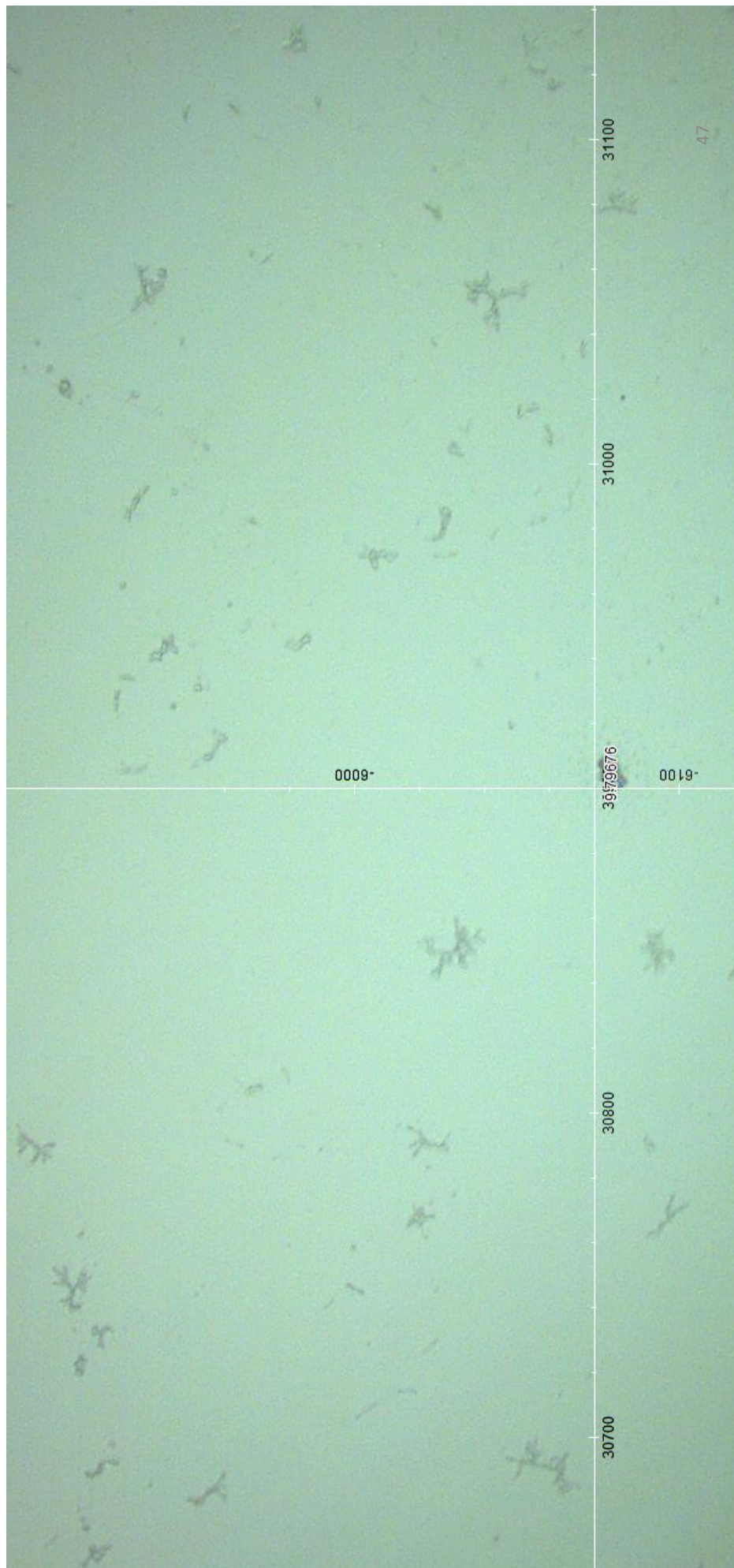


# 23. PFIZER 4 Pdown grumo 3

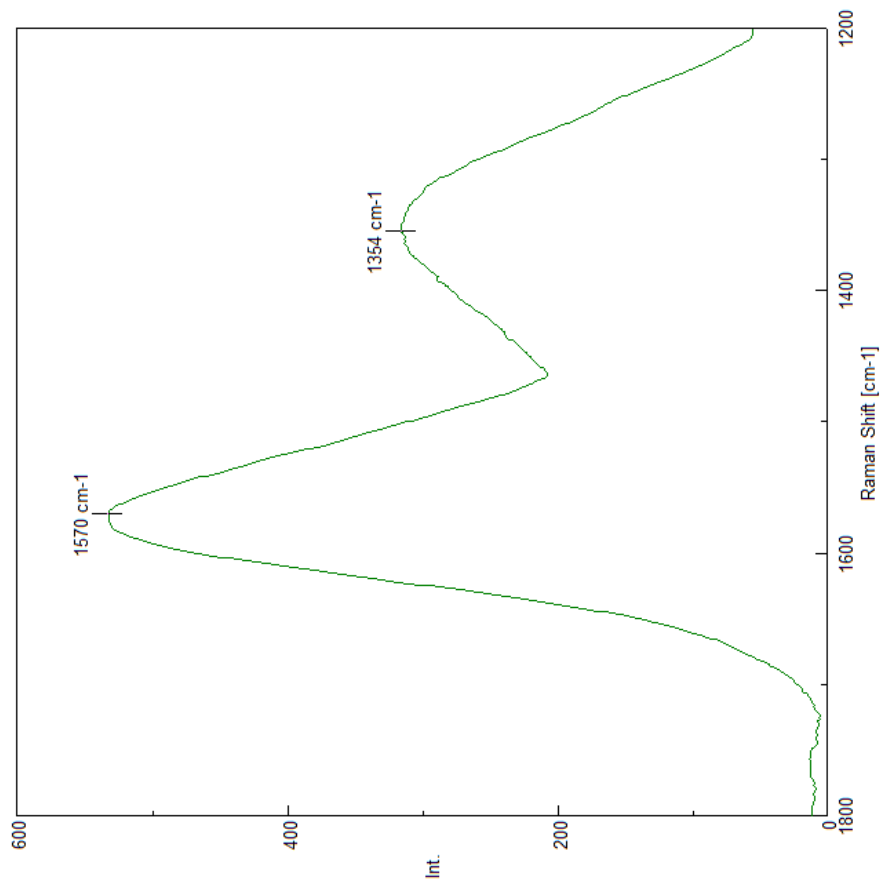


# 24. ASTRAZENECA AZ MIT UP CARB5

©2021 Dr. Pablo Campra

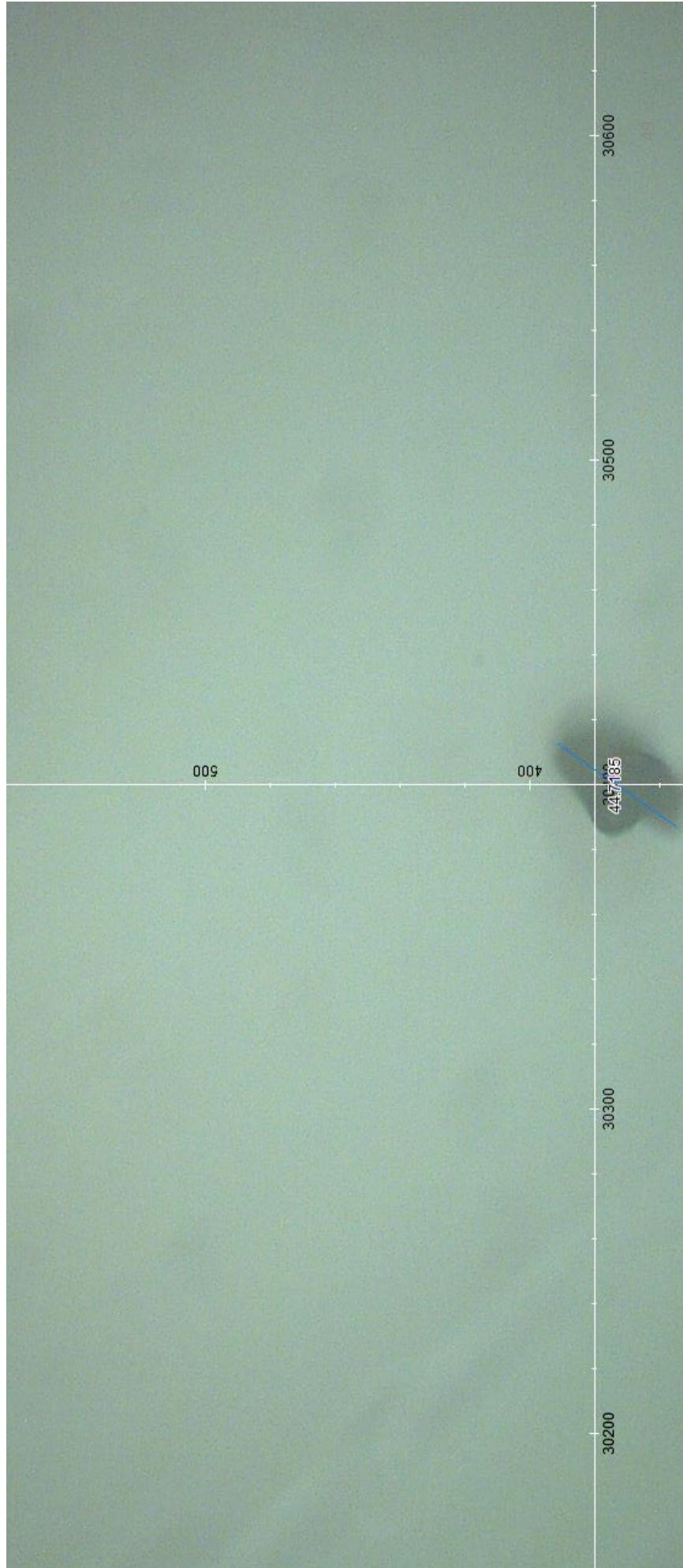


## 24. ASTRAZENECA AZ MIT UP CARB5



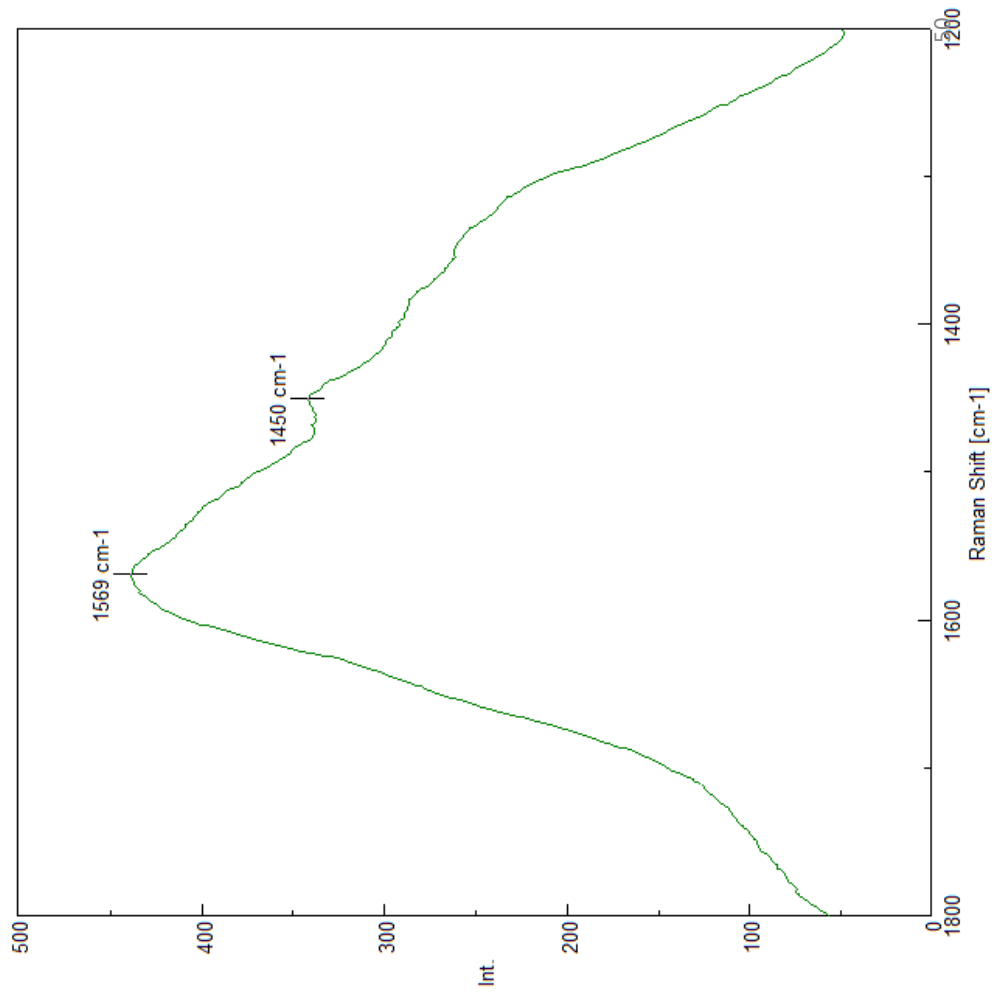
$$I_D/I_G = 0,59$$

# 25. ASTRAZENECA AZ MIT UP CARB6

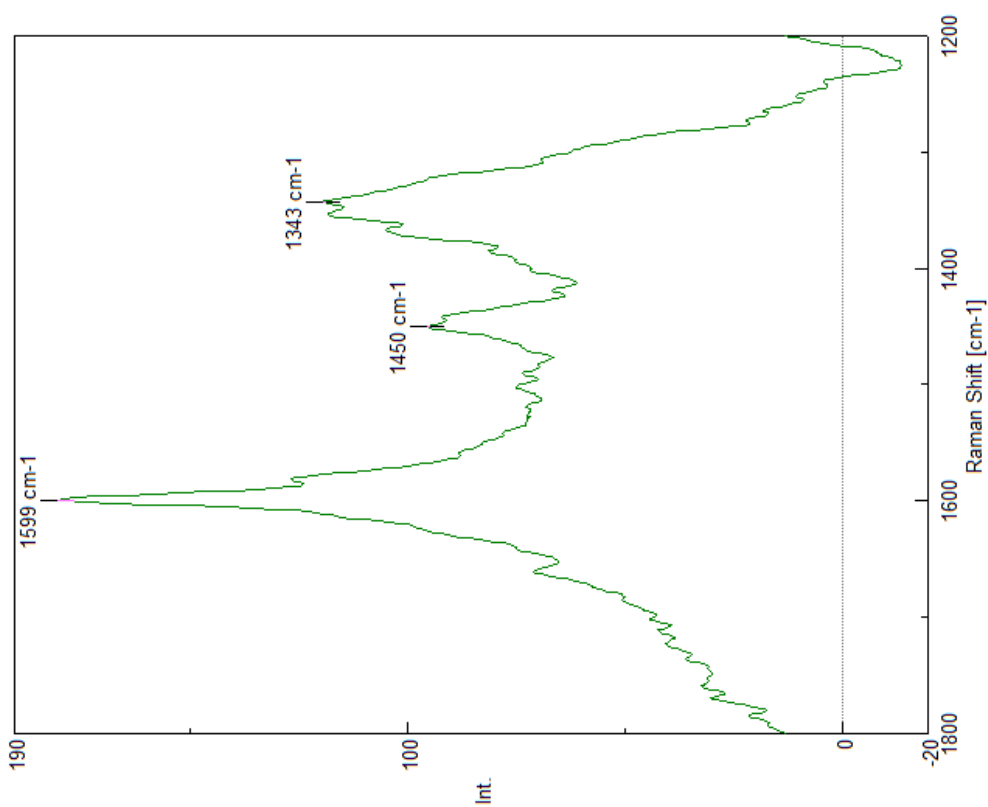


# 25. ASTRAZENECA AZ MIT UP CARB6

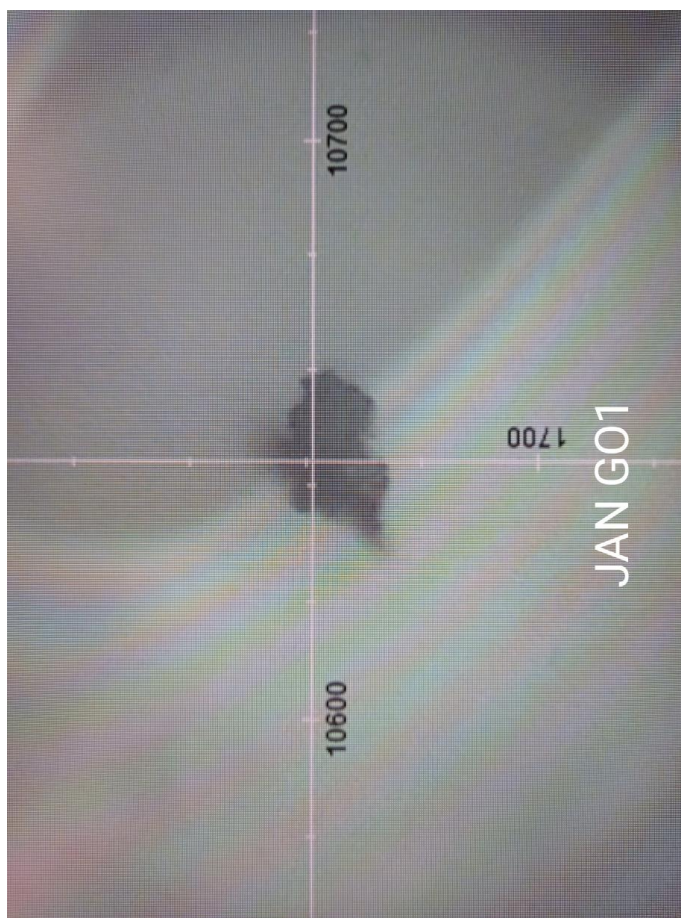
©2021 Dr. Pablo Campra



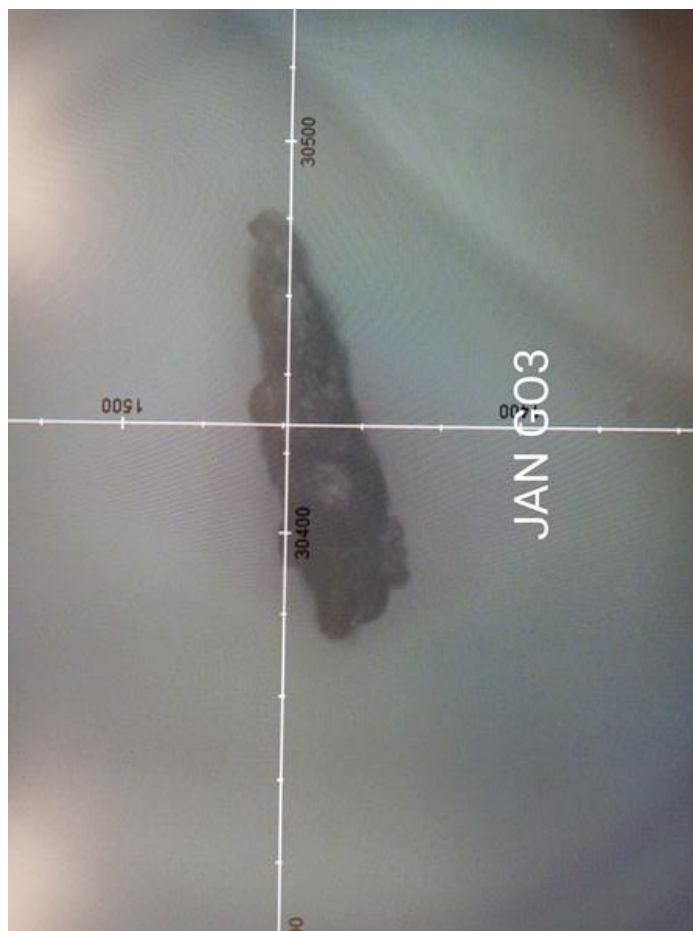
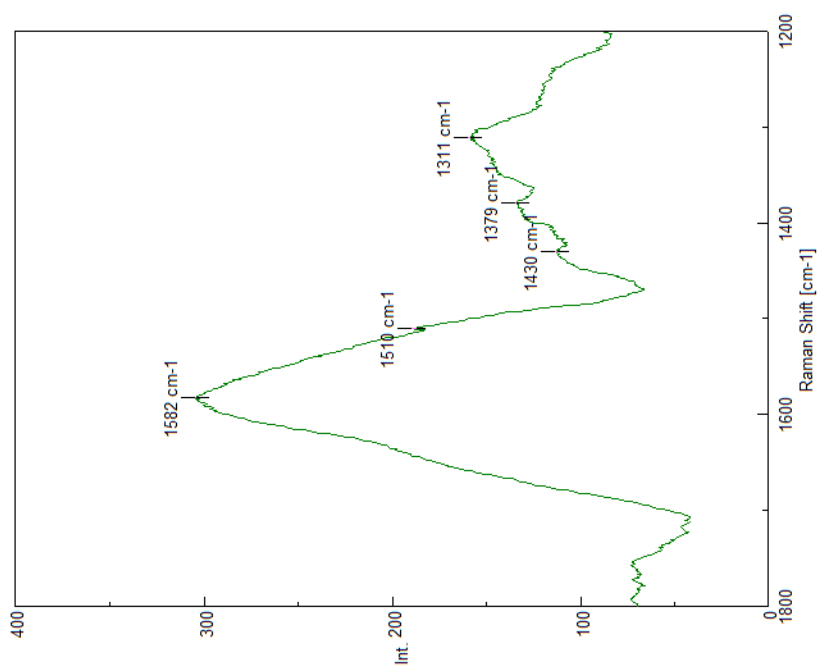




26. JANSSEN  
JAN GO1



# 27. JANSSEN JAN GO3



# 28. JANSSEN JAN GO4

