

## **GRAFENO PRISTINO E COM VACÂNCIA COMO SUPORTES PARA A ADSORÇÃO DA BAICALEÍNA: UM ESTUDO VIA CÁLCULOS DE PRIMEIROS PRINCÍPIOS**

**THIAGO FERREIRA SANTOS<sup>1</sup>; MAURÍCIO JEOMAR PIOTROWSKI<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>*Universidade Federal de Pelotas, Departamento de Física – thiagoferresan@gmail.com*

<sup>2</sup>*Universidade Federal de Pelotas, Departamento de Física – mauriciomjp@gmail.com*

### **1. INTRODUÇÃO**

Os flavonoides representam uma ampla categoria de metabólitos secundários polifenólicos que podem ser encontrados em várias plantas, incluindo a *Scutellaria baicalensis Georgi*, uma planta de cunho medicinal de origem asiática. O componente principal responsável pelos efeitos farmacológicos desta planta é a baicaleína (5,6,7-trihidroxiflavona), um flavonoide natural que exibe uma variedade de atividades farmacológicas e biológicas, cuja representação do composto químico é denotada como  $C_{15}H_{10}O_5$  (PALKO-LABUZ et al., 2017; ZHAO et al., 2019). Conforme relatado em pesquisas documentadas na literatura científica, a baicaleína demonstra propriedades anticancerígenas, inibe o vírus HIV, atua como agente anti-inflamatório e exibe atividades antioxidantes. Além disso, é frequentemente empregada no tratamento de condições como tumores, hepatites crônicas e doenças inflamatórias, conforme destacado em estudos anteriores (ZHANG, 2013; KUZMANOVIĆ, 2015). Atualmente, uma variedade de abordagens tem sido empregada para a identificação e quantificação da molécula que corresponde à baicaleína, incluindo técnicas de separação eletrocinética, como a eletroforese (LIU, 1994; QIAO et al., 2018). Entretanto, esses métodos frequentemente caracterizam-se pelo alto custo, limitada sensibilidade de detecção, necessidade de pré-processamento de amostras complexas e processos analíticos demorados (SADRIU et al., 2020; SOUZA et al., 2022). Nesse contexto, ensaios eletroquímicos têm emergido como alternativas de baixo custo para a detecção/quantificação da baicaleína em diferentes contextos químicos e biológicos (ZHANG et al., 2013).

No que se refere aos procedimentos experimentais utilizados na detecção da baicaleína, a adsorção se destaca como uma abordagem notável devido à sua simplicidade, baixo custo dos adsorventes, flexibilidade e alta eficiência, especialmente nos processos que empregam materiais à base de carbono (PARK, 2021). Um exemplo notável é a adsorção em nanomateriais, que se apresentam como opções altamente promissoras devido à sua alta reatividade e seletividade química (MECONI, 2019). Entre esses materiais, o grafeno se destaca, caracterizado por sua estrutura bidimensional com uma geometria hexagonal composta por camadas atômicas de carbono, dotado de notáveis propriedades elétricas, térmicas e mecânicas (NOVOSELOV, 2004; ZHANG et al., 2013). Em virtude das mencionadas características, o grafeno emerge como uma alternativa viável, devido ao seu custo de produção acessível e, de maneira preeminente, à sua capacidade de servir como matéria-prima na confecção de novos materiais, a citar, modificação de eletrodos em aplicações de detecção eletroquímica. Além disso, ele desempenha um papel fundamental em diversas áreas, incluindo filmes condutores transparentes, biossensores, nanodispositivos, capacitores e sensores eletroquímicos, devido a sua ampla área de superfície e excelente condutividade elétrica (TIAN et al., 2013).

Perante o exposto, o vigente trabalho propõe um estudo teórico via simulação computacional da adsorção da molécula  $C_{15}H_{10}O_5$  nos substratos grafeno pristino e grafeno com vacância. No qual, busca-se compreender o comportamento das estruturas envolvidas na adsorção e elucidar as alterações no comportamento eletroquímico do grafeno.

## 2. METODOLOGIA

A metodologia empregada baseou-se na Teoria do Funcional da Densidade (DFT) (HOHENBERG; KOHN, 1964), método computacional utilizado para calcular a estrutura eletrônica de átomos, moléculas e sólidos a partir dos princípios fundamentais da Mecânica Quântica. No contexto da DFT, utilizou-se o funcional de troca e correlação PBE (PERDEW, et al., 1996), combinado com a correção de van der Waals D3 (GRIMME, et al., 2010). Para a expansão das funções de base, aplicou-se o método do Projetor de Ondas Aumentadas (PAW) (BLÖCHL, 1994). Os cálculos computacionais foram conduzidos com o pacote Vienna *Ab initio Simulation Package* (VASP), que é especializado na modelagem de sistemas em escala atômica (KRESSE, 1993).

## 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Após a análise dos sistemas em regime isolado e a subsequente otimização das estruturas dos substratos de grafeno e da molécula  $C_{15}H_{10}O_5$ , procedemos o estudo da adsorção molecular. Isso implica na avaliação da possível ligação da molécula  $C_{15}H_{10}O_5$  com os diferentes substratos, com o objetivo de investigar o comportamento dessas estruturas em regime de interação. As Figuras 1 e 2 apresentam as estruturas mais estáveis do grafeno pristino e grafeno com monovacância, cuja estruturas acomodam a molécula  $C_{15}H_{10}O_5$  na superfície através da adsorção molecular. Para os sistemas envolvendo grafeno pristino (Figura 1), observamos uma interação mais fraca, classificada como fisssorção.

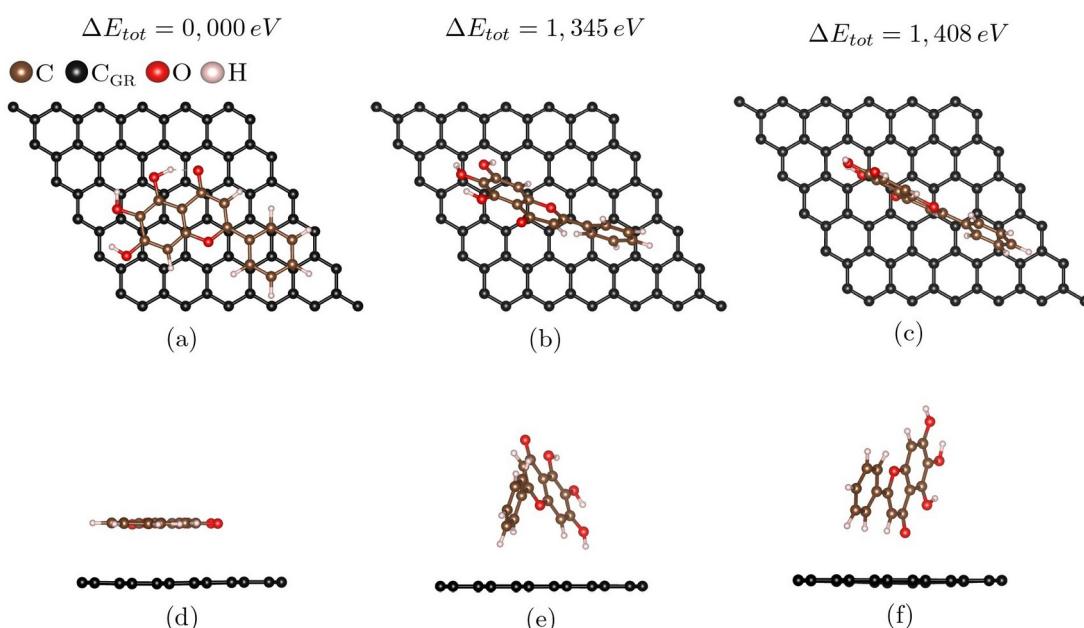


Figura 1: Vista superior e frontal das três configurações mais estáveis e não equivalentes da adsorção molecular no substrato pristino.

Com referência a Figura 1, a configuração mais estável (0,000 eV) possui a molécula  $C_{15}H_{10}O_5$  adsorvida de forma paralela ao substrato. A segunda e a terceira configuração, respectivamente, ambas menos estáveis em comparação à primeira, com energia relativa total na ordem de 1,345 eV e 1,408 eV.

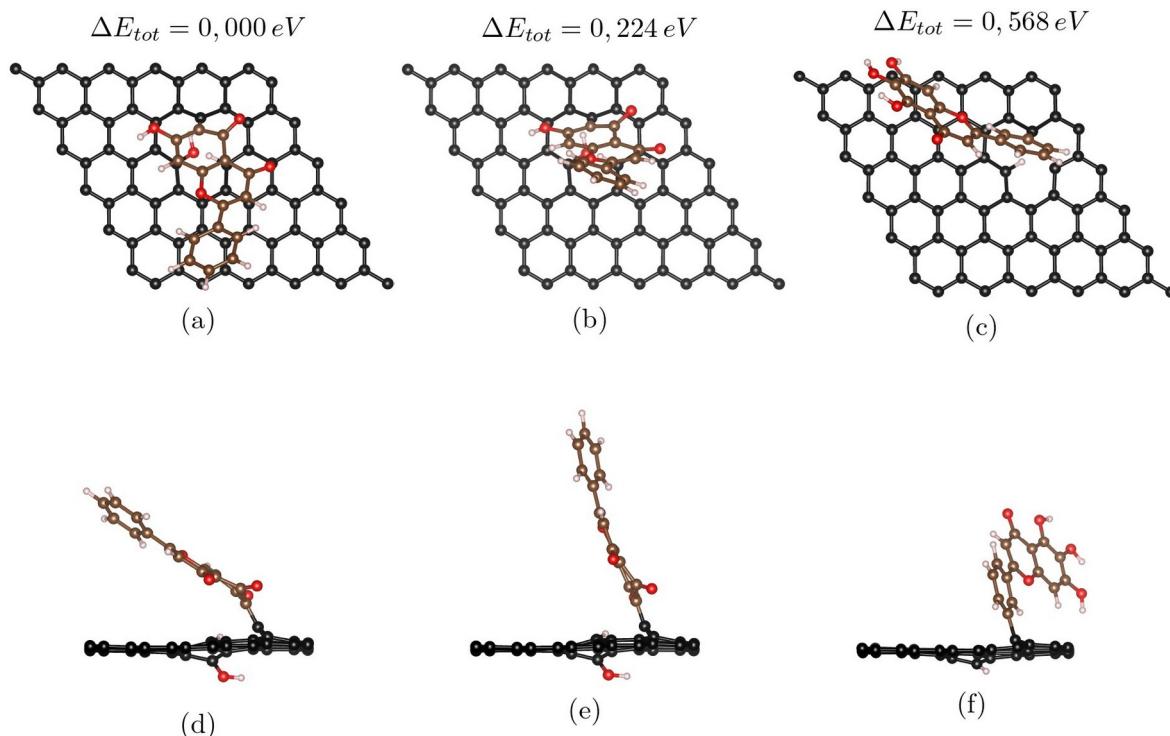


Figura 2: Vista superior e frontal das três configurações mais estáveis e não equivalentes da adsorção molecular no substrato grafeno com monovacância.

Com referência a Figura 2, observa-se maior reatividade no sítio da monovacância no substrato devido à dissociação da molécula  $C_{15}H_{10}O_5$ . A configuração mais estável envolve uma interação inclinada com o substrato e caracteriza-se pela desintegração parcial da molécula, na qual a ligação hidroxila ( $OH$ ) e um átomo de hidrogênio ( $H$ ) são incorporados na área da monovacância do substrato. Além disso, é importante ressaltar a formação de uma ligação simples C-C entre a porção restante da molécula e o substrato, resultado de alterações químicas que contribuíram para a estabilidade do sistema combinado. Nesse sistema, o tipo de ligação atuante na adsorção molecular é definida pela quimissorsão, isto é, interação química entre a molécula e substrato.

#### 4. CONCLUSÕES

Através do presente trabalho foi possível investigar as propriedades energéticas e estruturais da molécula  $C_{15}H_{10}O_5$  adsorvida em diferentes substratos, visando compreender e assimilar o processo da adsorção molecular e as fenomenologias que contribuem na identificação e quantificação da molécula de estudo. Desse modo, a investigação da adsorção molecular desempenha um papel fundamental na compreensão dos fenômenos que ocorrem no eletrodo de carbono, podendo eventualmente levar à saturação do sinal eletroquímico. Portanto, os resultados contribuem significativamente para o aprofundamento da compreensão da dinâmica na interface eletroquímica, estabelecendo uma base

sólida para o desenvolvimento de estratégias de controle e aprimoramento desses processos.

## 5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ZHAO, T. et al. *Scutellaria baicalensis* Georgi.(lamiaceae): a review of its traditional uses, botany, phytochemistry, pharmacology and toxicology. **Journal of Pharmacy and Pharmacology**, Oxford University Press, v. 71, n. 9, p. 1353–1369, 2019.
- PALKO-LABUZ, A. et al. Anticancer activity of baicalein and luteolin studied in colorectal adenocarcinoma lovo cells and in drug-resistant lovo/dx cells. **Biomedicine & Pharmacotherapy**, Elsevier, v. 88, p. 232–241, 2017.
- ZHANG, D.; ZHANG, Y. Sensitive voltammetric determination of baicalein at thermally reduced graphene oxide modified glassy carbon electrode. **Electroanalysis**, v. 25, n. 9, p. 2136-2144, 2013.
- KUZMANOVIĆ, D. et al. Baicalein-main active flavonoid from *Scutellaria baicalensis*—voltammetric sensing in human samples using boron doped diamond electrode. **Diamond and Related Materials**, v. 58, p. 35-39, 2015.
- LIU, Y. M.; SHEU, S. J. Determination of the six major flavonoids in *Scutellariae Radix* by micellar electrokinetic capillary electrophoresis. **Analytica Chimica Acta**, v. 288, n. 3, p. 221-226, 1994.
- QIAO, J. et al. Sensitive determination of baicalein based on functionalized graphene loaded RuO<sub>2</sub> nanoparticles modified glassy carbon electrode. **Talanta**, v. 188, p. 714-721, 2018.
- SADRIU, I. et al. Molecularly imprinted polymer modified glassy carbon electrodes for the electrochemical analysis of isoproturon in water. **Talanta**, v. 207, p. 120222, 2020.
- PARK, H. J.; SHIN, D. J.; Yu, J. Categorization of quantum dots, clusters, nanoclusters, and nanodots. **Journal of Chemical Education**, v. 98(3), p. 703-709, 2021.
- MECONI, G. M.; TOMOVSKA, R.; ZANGI, R. Adsorption of CO<sub>2</sub> gas on graphene–polymer composites. **Journal of CO<sub>2</sub> Utilization**, v. 32, p. 92-105, 2019.
- NOVOSELOV, K. S. et al. Electric field effect in atomically thin carbon films. **Science**, v. 306(5696), p. 666-669, 2004.
- HOHENBERG, P.; KOHN, W. Inhomogeneous electron gas. **Physical Review**, v. 136, n. 3B, 1964.
- PERDEW, J. P.; BURKE, K.; ERNZERHOF, M. Generalized gradient approximation made simple. **Physical Review Letters**, v. 77, p. 3865, 1996.
- GRIMME, S.; ANTONY, J.; EHRLICH, S.; KRIEG, H. A Consistent and Accurate Ab Initio Parametrization of Density Functional Dispersion Correction (DFT-D) for the 94 Elements H-Pu. **Journal Chemical Physics**, v. 132, p. 154104, 2010.
- BLÖCHL, P. E. Projector augmented-wave method. **Physical Review B**, v. 50, n. 24, p. 17953, 1994.
- KRESSE, G.; HAFNER, J. Ab initio Molecular Dynamics for Open-shell Transition Metals. **Physical Review B**, v. 48, p. 13115, 1993.