

GRAFENO DOPADO COM OXIGÊNIO E SUPERFÍCIE DE OURO COMO SUPORTES PARA A ADSORÇÃO DA BAICALEÍNA: UM ESTUDO VIA CÁLCULOS DE PRIMEIROS PRINCÍPIOS

THIAGO FERREIRA SANTOS¹; MAURÍCIO JEOMAR PIOTROWSKI²

¹Universidade Federal de Pelotas, Departamento de Física – thiagoferresan@gmail.com

²Universidade Federal de Pelotas, Departamento de Física – mauriciomjp@gmail.com

1. INTRODUÇÃO

Flavonoides são compostos amplamente achados entre os metabólitos secundários polifenólicos presentes em várias espécies vegetais, como *Scutellaria baicalensis* Georgi, uma planta medicinal originária da Ásia. A baicaleína (5,6,7-trihidroxiflavona), o principal flavonoide dessa planta, é reconhecida por sua vasta gama de atividades biológicas e farmacológicas (PALKO-LABUZ et al., 2017; ZHAO et al., 2019). Relatos na literatura científica demonstram que a baicaleína possui propriedades anticancerígenas, atividade anti-HIV, além de efeitos anti-inflamatórios e antioxidantes. Adicionalmente, foi relatado seu uso terapêutico no combate a tumores, hepatites crônicas e doenças inflamatórias (ZHANG, 2013; KUZMANOVIĆ, 2015).

Para a identificação e quantificação da baicaleína, têm sido utilizados diversos métodos, incluindo técnicas de separação eletrocinética, como a eletroforese (LIU, 1994; QIAO et al., 2018). No entanto, essas técnicas geralmente envolvem custos elevados, baixa sensibilidade e exigem etapas prévias complexas de tratamento das amostras, além de serem processos demorados (SADRIU et al., 2020; SOUZA et al., 2022). Nesse cenário, métodos eletroquímicos destacam-se como alternativas mais acessíveis para detecção e quantificação da baicaleína em diferentes contextos biológicos e químicos (ZHANG et al., 2013).

No que se refere aos métodos experimentais para detectar baicaleína, a técnica de adsorção molecular sobressai devido à sua eficiência, flexibilidade e baixo custo (PARK, 2021). A aplicação de nanomateriais como adsorventes tem se mostrado promissora, devido à sua alta seletividade química e reatividade (MECONI, 2019). Entre esses materiais, o grafeno é de particular interesse devido à sua estrutura bidimensional única, composta por uma rede hexagonal de átomos de carbono, que confere a ele propriedades elétricas, térmicas e mecânicas excepcionais. Além disso, o grafeno pode ser funcionalizado, por exemplo, através da dopagem com oxigênio (NOVOSELOV, 2004; ZHANG et al., 2013). O baixo custo de produção do grafeno, aliado à sua versatilidade para modificação de eletrodos, faz dele uma alternativa atraente para aplicações em sensores eletroquímicos (TIAN et al., 2013).

O ouro também se destaca como material amplamente utilizado na detecção de interações moleculares, permitindo o monitoramento de pequenas variações na superfície durante a adsorção e facilitando a detecção de interações em sistemas químicos, físicos ou biológicos (LINK et al., 1999; NETO et al., 2024). Com uma alta estabilidade química e resistência à oxidação, o ouro preserva suas propriedades ao longo do tempo, o que o torna ideal para aplicações de longo prazo em sensores moleculares (LINK et al., 1999). Eletrodos modificados com ouro são amplamente aplicados em diversas áreas de detecção eletroquímica

devido às suas propriedades exclusivas, como alta sensibilidade e seletividade (NETO et al., 2024).

Neste contexto, este trabalho propõe uma investigação teórica utilizando cálculos de primeiros princípios para estudar a adsorção da molécula $C_{15}H_{10}O_5$ em substratos de grafeno dopado com oxigênio e ouro. O objetivo principal é avaliar o comportamento das estruturas adsorvidas e explorar as modificações nas propriedades eletroquímicas da superfície de ouro.

2. METODOLOGIA

A metodologia adotada neste estudo foi baseada na Teoria do Funcional da Densidade (DFT) (HOHENBERG; KOHN, 1964), uma abordagem computacional amplamente utilizada para investigar propriedades eletrônicas de sistemas quânticos, como átomos, moléculas e sólidos, fundamentada nos princípios da Mecânica Quântica. Para descrever as interações de troca e correlação eletrônica, foi empregado o funcional de Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) (PERDEW et al., 1996), em combinação com a correção de van der Waals D3 (GRIMME et al., 2010), visando a captura de efeitos de longo alcance. A expansão das funções de base foi realizada por meio do método PAW (*Projector Augmented Wave*) (BLÖCHL, 1994). As simulações e cálculos computacionais foram conduzidos utilizando o pacote *Vienna Ab initio Simulation Package* (VASP), uma ferramenta amplamente reconhecida para modelagem de sistemas na escala atômica (KRESSE, 1993).

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Após realizar a otimização das superfícies de grafeno dopado com oxigênio, superfícies de ouro e da molécula $C_{15}H_{10}O_5$ em regime isolado, foi conduzido o estudo da adsorção molecular. Este estudo envolve a análise das possíveis ligações entre a molécula e os substratos, além da avaliação do comportamento das estruturas no contexto de interação. As Figuras 1 e 2 mostram as configurações mais estáveis resultantes da adsorção molecular nas superfícies consideradas, as quais foram obtidas a partir de simulações de dinâmica molecular *ab initio*.

Na Figura 1, a configuração mais estável, com uma energia de 0,000 eV, corresponde à adsorção paralela da molécula $C_{15}H_{10}O_5$ sobre a superfície bidimensional, onde a orientação dos hexágonos da molécula e do substrato estão alinhados. As outras duas configurações (com energias de 0,699 eV e 1,334 eV, respectivamente) também exibem orientações similares no acoplamento da molécula com o substrato. Na primeira dessas configurações, um dos átomos de oxigênio da molécula se aproxima mais do centro dopante no grafeno. Já a configuração com a molécula perpendicular à superfície, observamos uma menor estabilidade. Para os sistemas envolvendo grafeno dopado com oxigênio, a interação foi classificada como uma fisissorção, indicando uma interação fraca entre o adsorbato e o substrato.

Na Figura 2, a configuração mais estável (0,000 eV) apresenta a molécula disposta horizontalmente, paralela ao substrato, maximizando a área de contato entre a superfície e o adsorbato. Na segunda configuração (1,274 eV), a molécula está adsorvida perpendicularmente ao substrato, enquanto na terceira configuração (1,667 eV), a interação ocorre de forma vertical em relação ao plano da superfície de ouro. Assim como no sistema de grafeno dopado, a interação

entre a molécula e o ouro foi caracterizada como uma fisissorção, evidenciando que a interação é fraca.

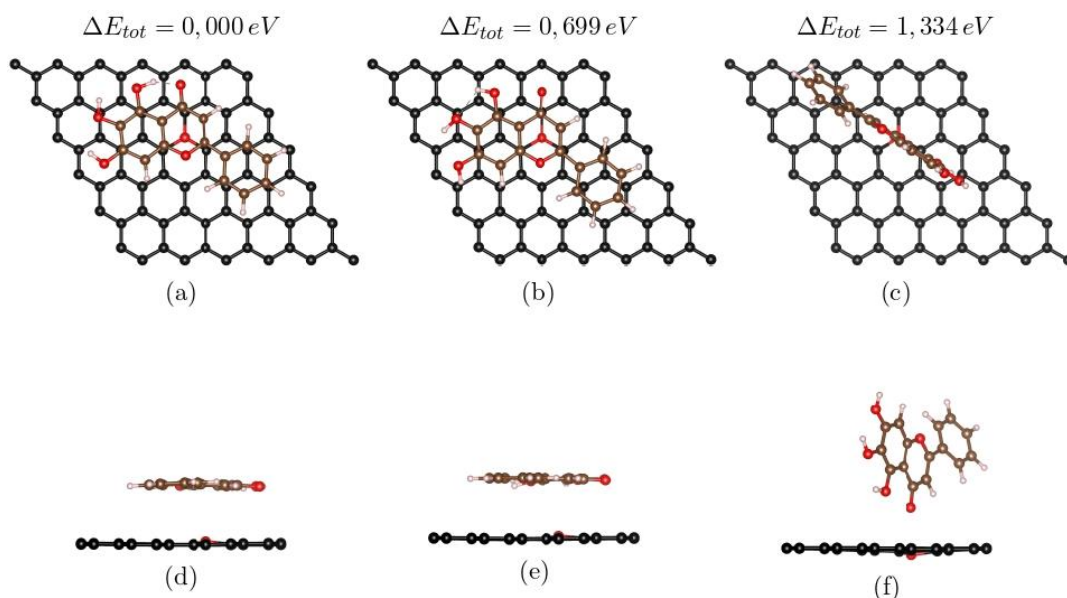


Figura 1: Vista superior e frontal das três configurações mais estáveis e não equivalentes da adsorção molecular no substrato grafeno dopado com oxigênio.

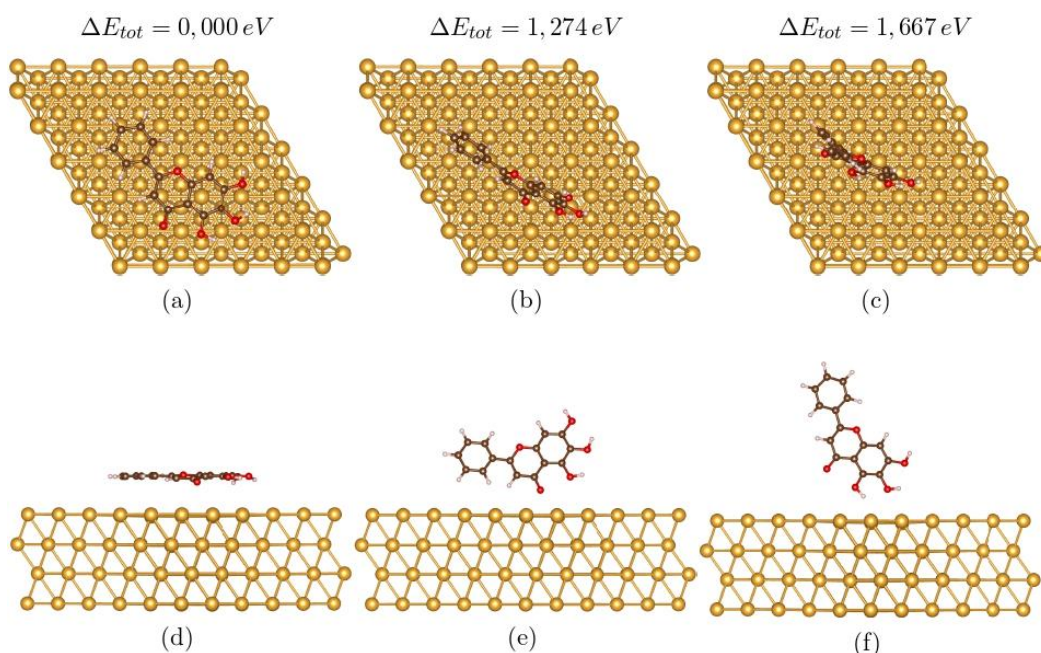


Figura 2: Vista superior e frontal das três configurações mais estáveis e não equivalentes da adsorção molecular na superfície de ouro.

Observamos que tanto o grafeno dopado com oxigênio quanto a superfície de ouro interagem com a baicaleína por meio de fisissorção, o que sugere um potencial interessante para a reciclabilidade dos eletrodos que possam ser desenvolvidos a partir desses materiais. Assim, nosso estudo proporciona uma compreensão detalhada da interação atômica envolvida no processo de adsorção molecular, facilitando o projeto de possíveis eletrodos e sensores moleculares.

4. CONCLUSÕES

Neste estudo, foi possível compreender o processo de adsorção e interação molecular, bem como os fenômenos associados à detecção da molécula em análise. Nesse sentido, a investigação da adsorção molecular é fundamental para a compreensão dos fenômenos que ocorrem na interface do eletrodo de carbono, os quais, em determinadas situações, podem levar à saturação do sinal eletroquímico. Assim, os resultados alcançados oferecem uma contribuição significativa para um entendimento mais aprofundado da dinâmica na interface eletroquímica, estabelecendo uma base robusta para futuras análises e otimizações desses processos.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ZHAO, T. et al. *Scutellaria baicalensis* Georgi.(lamiaceae): a review of its traditional uses, botany, phytochemistry, pharmacology and toxicology. **J. Pharm. Pharmac.**, 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. **Biom. Pharmac., 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. **Diam. Rel. Mater.**, 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. **Anal. Chim. Acta**, v. 288, n. 3, p. 221-226, 1994.
- QIAO, J. et al. Sensitive determination of baicalein based on functionalized graphene loaded RuO₂ 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. **J. Chem. Educ.**, v. 98(3), p. 703-709, 2021.
- MECONI, G. M.; TOMOVSKA, R.; ZANGI, R. Adsorption of CO₂ gas on graphene–polymer composites. **J. CO₂ Utiliz.**, v. 32, p. 92-105, 2019.
- DOS SANTOS NETO, A. G. et al. Combining novel theoretical and experimental insights into the physical electrochemistry of gold and carbon-based electrodes and baicalein flavonoid sensing. **Electrochim. Acta**, v. 475, p. 143684, 2024.
- LINK, S.; EL-SAYED, M. A. Size and temperature dependence of the plasmon absorption of colloidal gold nanoparticles. **J. Phys. Chem. B**, v. 103, n. 21, p. 4212-4217, 1999.
- HOHENBERG, P.; KOHN, W. Inhomogeneous electron gas. **Phys. Rev.**, v. 136, n. 3B, 1964.
- PERDEW, J. P.; BURKE, K.; ERNZERHOF, M. Generalized gradient approximation made simple. **Phys. Rev. Let.**, 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. **J. Chem. Phys.**, v. 132, p. 154104, 2010.
- BLÖCHL, P. E. Projector augmented-wave method. **Phys. Rev. B**, v. 50, n. 24, p. 17953, 1994.
- KRESSE, G.; HAFNER, J. Ab initio Molecular Dynamics for Open-shell Transition Metals. **Phys. Rev. B**, v. 48, p. 13115, 1993.