

ESTUDIO TEÓRICO DE LA ADSORCIÓN DE DOPAMINA, ÁCIDO ASCÓRBICO Y ACIDO ÚRICO SOBRE GRAFENO

Meier Lorena¹, Rossi Fernández Ana² y Castellani Norberto^{1,3}

¹Instituto de Física del Sur, Av. Alem 1253, (8000) Bahía Blanca

²Instituto de Química del Sur, Av. Alem 1253, (8000) Bahía Blanca

³Departamento de Física, UNS, Av. Alem 1253, (8000) Bahía Blanca
castella@criba.edu.ar

ANTECEDENTES Y OBJETIVOS:

Diversos métodos experimentales se han desarrollado para la determinación simultánea de dopamina (DA), ácido ascórbico (AA) y ácido úrico (AU). Entre ellos, el electroquímico ha recibido gran interés, por su sensibilidad, bajo costo y facilidad de operación¹. No obstante, las señales de estas moléculas en los voltamogramas presentan superposición. Recientemente se ha propuesto el uso de grafeno como electrodo a fin de mejorar la detección de las mismas². En este trabajo se evalúan teóricamente los procesos de oxidación correspondientes a estas moléculas cuando se encuentran adsorbidas sobre grafeno y pertinentes a los espectros de voltamogramas.

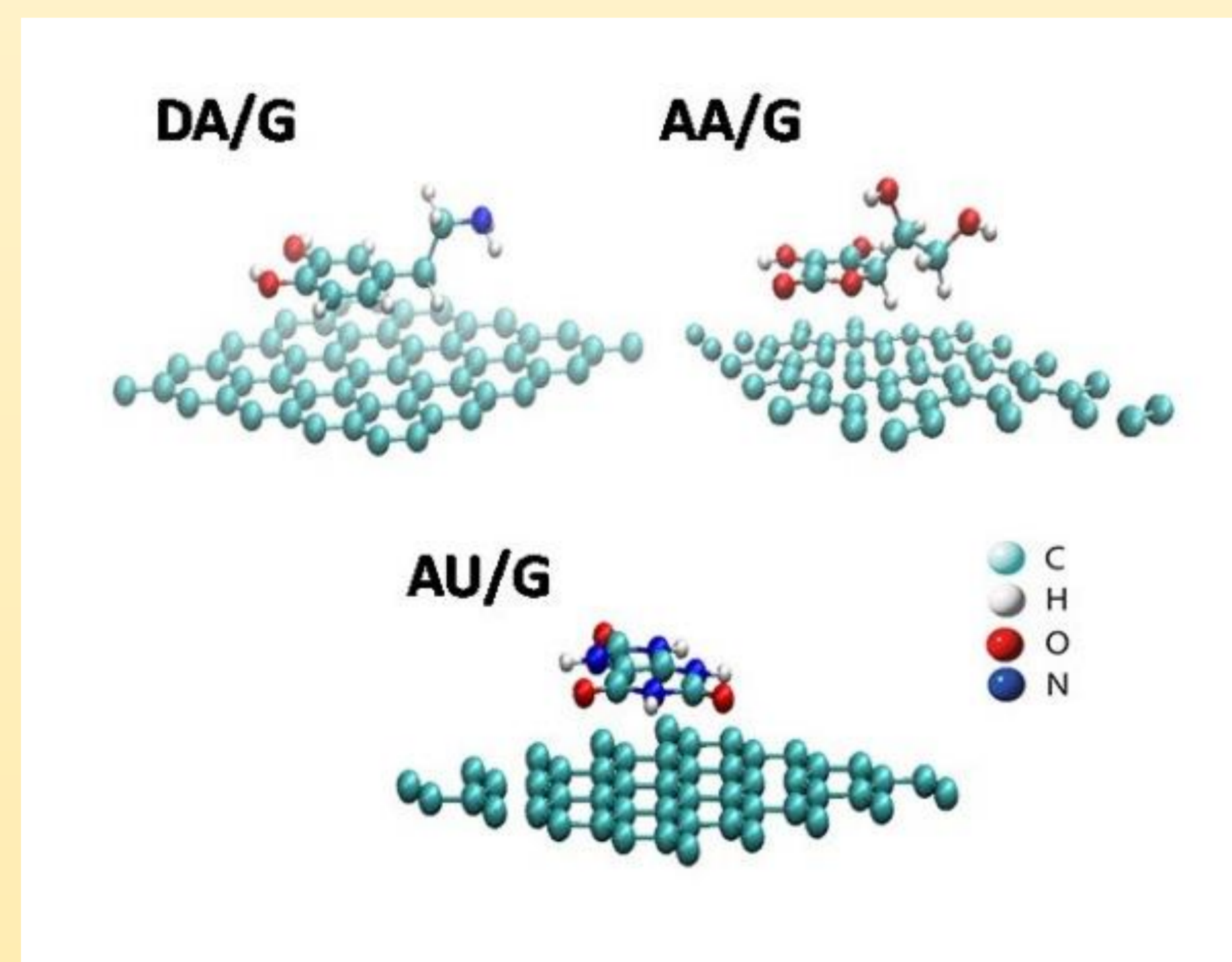


Figura 1. Geometrías más favorables sobre grafeno regular.

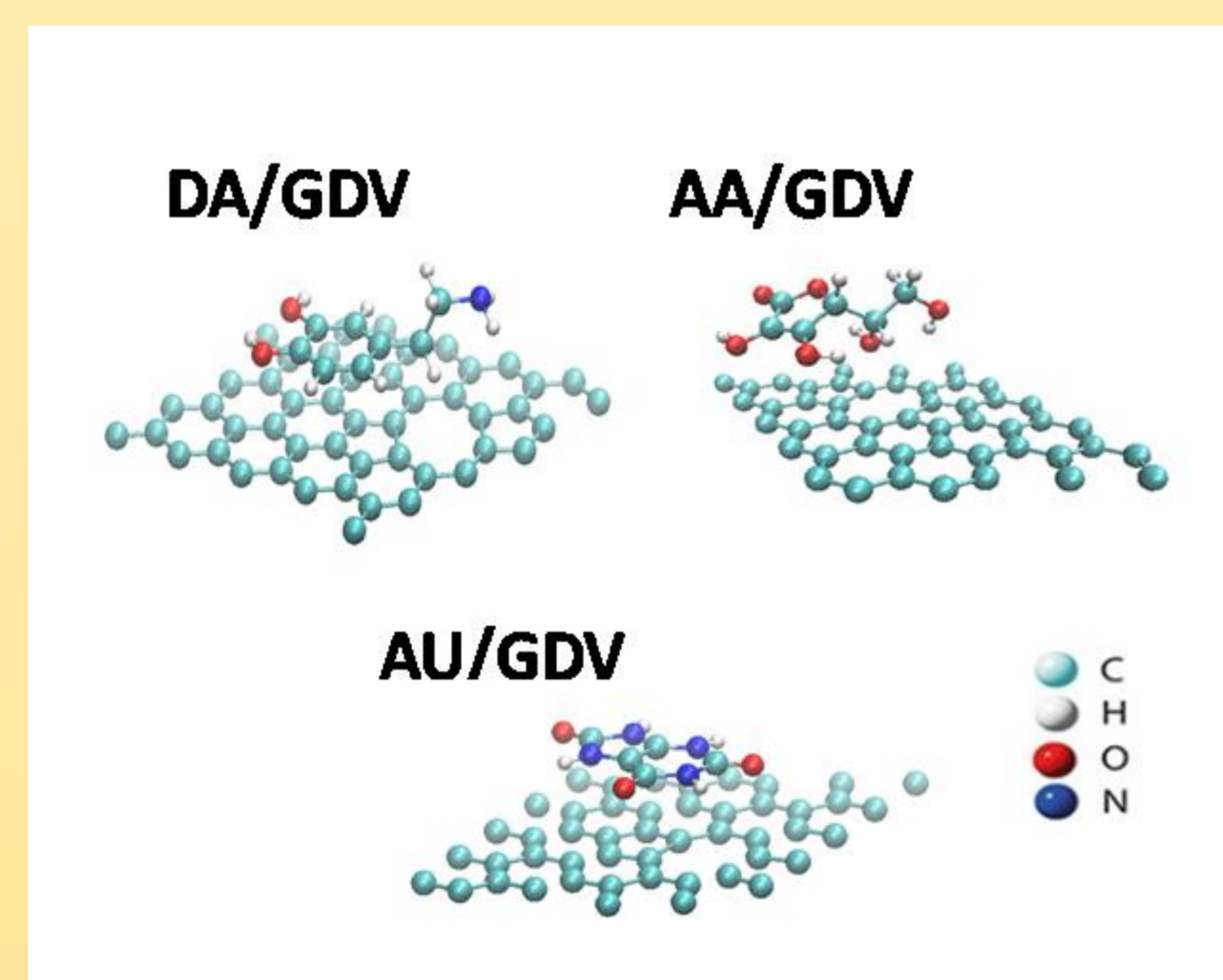


Figura 2. Geometrías más favorables sobre grafeno con doble vacancia.

En la Fig. 4 se grafican los valores relativos del potencial de oxidación (PO), en eV, calculados considerando los procesos de oxidación descritos para todas las geometrías estudiadas, y comparados con resultados electroquímicos de Voltametría Cíclica (CV) y Voltametría de Pulso Diferencial (DPV).

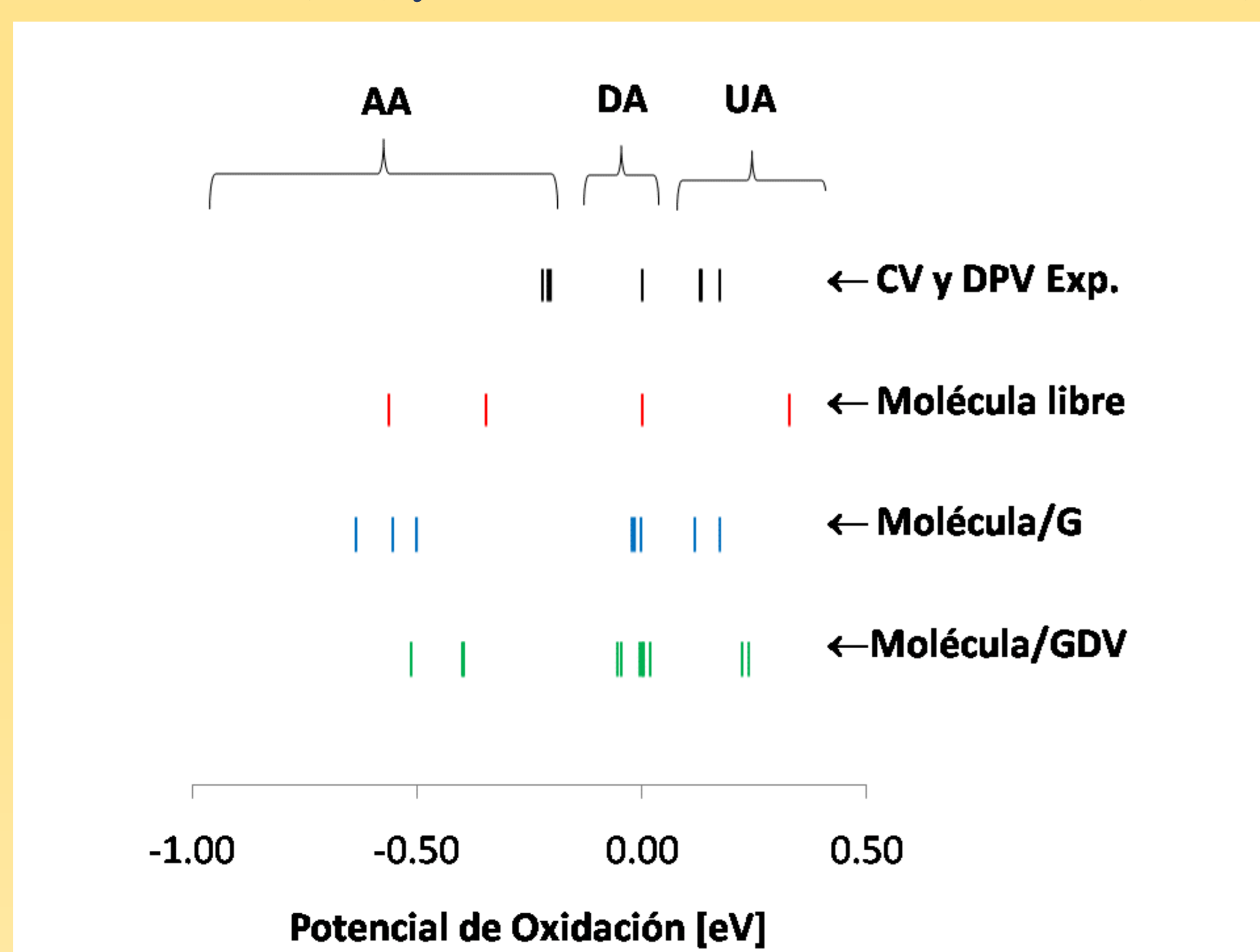


Figura 4. Valores relativos del potencial de oxidación.

MÉTODO TEÓRICO

Los presentes cálculos se encuadran en el formalismo DFT y fueron implementados con el código VASP. Se empleó un funcional de intercambio y correlación PBE, potenciales PAW y un modelo periódico con una celda 5x5. Se tuvieron en cuenta las interacciones dispersivas mediante la técnica de Grimme D3. Se consideró la adsorción de DA, AA y AU sobre grafeno regular (G) y grafeno con una doble vacancia (GDV), de acuerdo a diferentes orientaciones adsorbato/substrato y posiciones relativas de los grupos funcionales de las moléculas.

RESULTADOS

En las Fig. 1 y 2 se observan las geometrías más favorables para G y GDV.

En la Tabla 1 se resumen los valores de las energías de enlace, en eV, correspondientes a las geometrías de las Figs. 1 y 2. Valores positivos corresponden a procesos exotérmicos.

Tabla 1. Energía de enlace de las moléculas adsorbidas para las geometrías de las Figs. 1 y 2.

Molécula	Sustrato	
	G	GDV
DA	0.647	0.652
AA	0.573	0.471
AU	0.710	0.685

Por otra parte se estudiaron las reacciones de oxidación de DA, AA y AU, donde las especies que reaccionan y las especies producto están adsorbidas en el mismo tipo de sitio³ (Ver Fig 3).

En la Tabla 2 se resumen las energías de reacción de estos procesos, en eV, y se comparan con lo que ocurre con las especies libres.

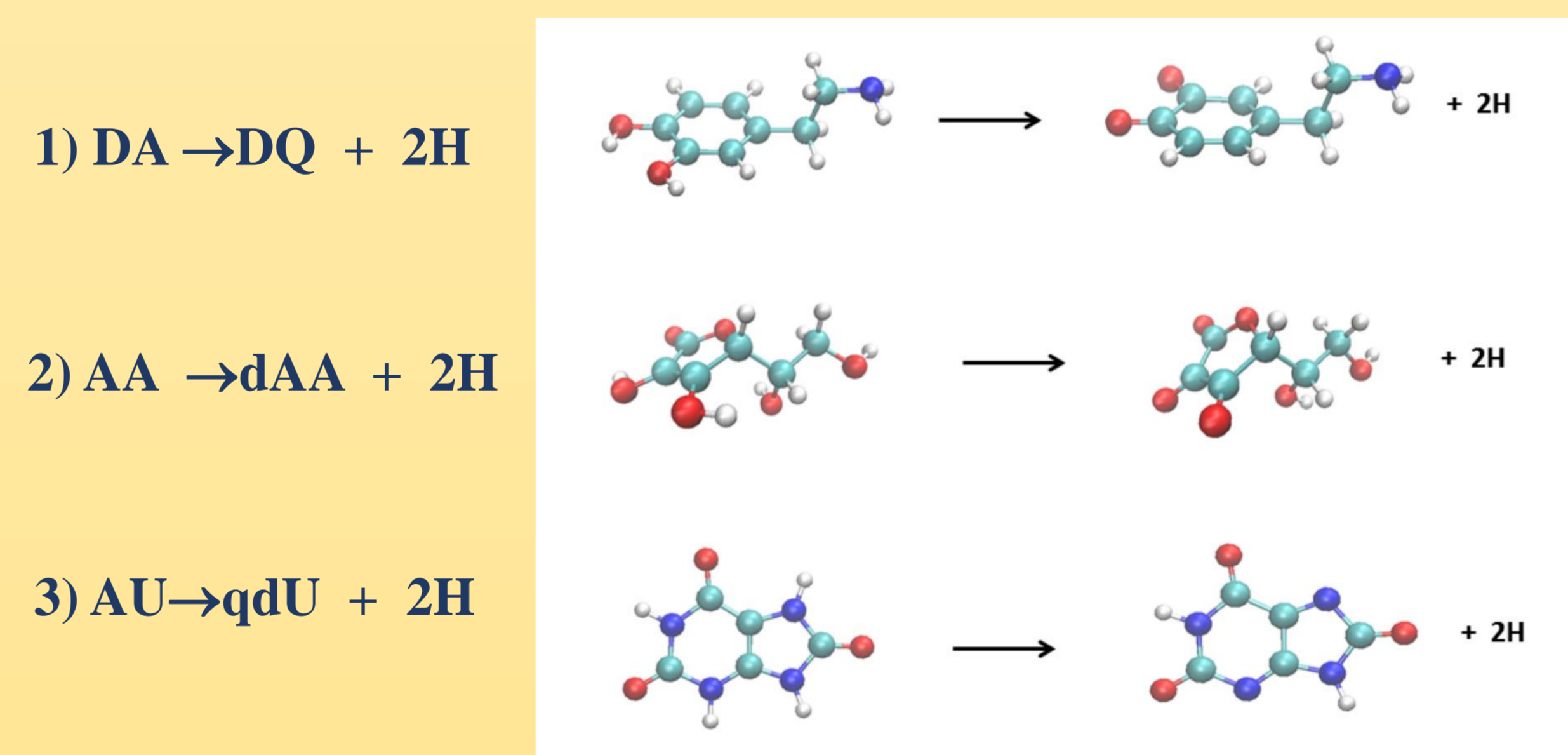


Figura 3. Reacciones de oxidación de DA, AA y AU (DQ: dopamina-o-quinona, dAA: ácido dehidroascórbico, qdU: forma quinoidimina de AU)

Tabla 2. Valores relativos del potencial de oxidación.

Reacción	Sustrato		
	G	GDV	Vacío
DA → DQ + 2H	9.01	8.97	9.02
AA → dAA + 2H	8.52	8.62	8.67
AU → qdU + 2H	9.19	9.24	9.34

CONCLUSIONES

Las orientaciones más favorables resultaron ser con las moléculas cuasi-coplanares a la superficie, con energías de enlace en el rango 0.47-0.71 eV. Los PO calculados, relativos a la molécula libre de DA, están en buen acuerdo con los resultados experimentales, mostrando la influencia de la configuración de adsorción.

REFERENCIAS

- [1] Ping, J., y otros, *Biosens. Bioelectron.*, 2012, 34, 70-76.
[2] Manbohi, A., y otro, *Sensing and Bio-Sensing Research*, 2019, 23 100270.
[3] Fabregat, G., y otros, *Phys.Chem.Chem.Phys.*, 2014, 16, 7850.