

# ESTUDIO TEÓRICO DE ADSORCIÓN Y OXIDACIÓN DE INDOL SOBRE GRAFENO

Danna Villca Centellas<sup>1\*</sup>, Jorge Velasco<sup>1,2</sup>, Mariana I. Rojas<sup>3,4,\*</sup>

<sup>1</sup> Facultad de Ingeniería Universidad Mayor de San Andrés, La Paz, Bolivia.

<sup>2</sup> IIIDPROQ – Instituto de Investigación de Procesos Químicos, La Paz, Bolivia.

<sup>3</sup> Facultad de Ciencias Químicas, Departamento de Química Teórica y Computacional, Universidad Nacional de Córdoba. Argentina.

<sup>4</sup> INFIQC-Conicet. Instituto de Investigaciones en Físicoquímica de Córdoba. Argentina.

\*emails: [danna.villca@mi.unc.edu.ar](mailto:danna.villca@mi.unc.edu.ar); [mrojas@unc.edu.ar](mailto:mrojas@unc.edu.ar)



## INTRODUCCIÓN

Las enterobacterias como la *Escherichia coli* liberan indol [1,2]. Por lo cual un sensor para la detección de indol es de gran importancia para la seguridad alimentaria. En la manufactura de (bio)sensores se emplean materiales carbonosos porque estos materiales poseen una gran área superficial y bajo costo comercial. En este trabajo se estudio la adsorción de indol sobre grafeno mediante simulaciones atómicas de primeros principios empleando el código Quantum ESPRESSO utilizando la teoría funcional de la densidad (DFT).

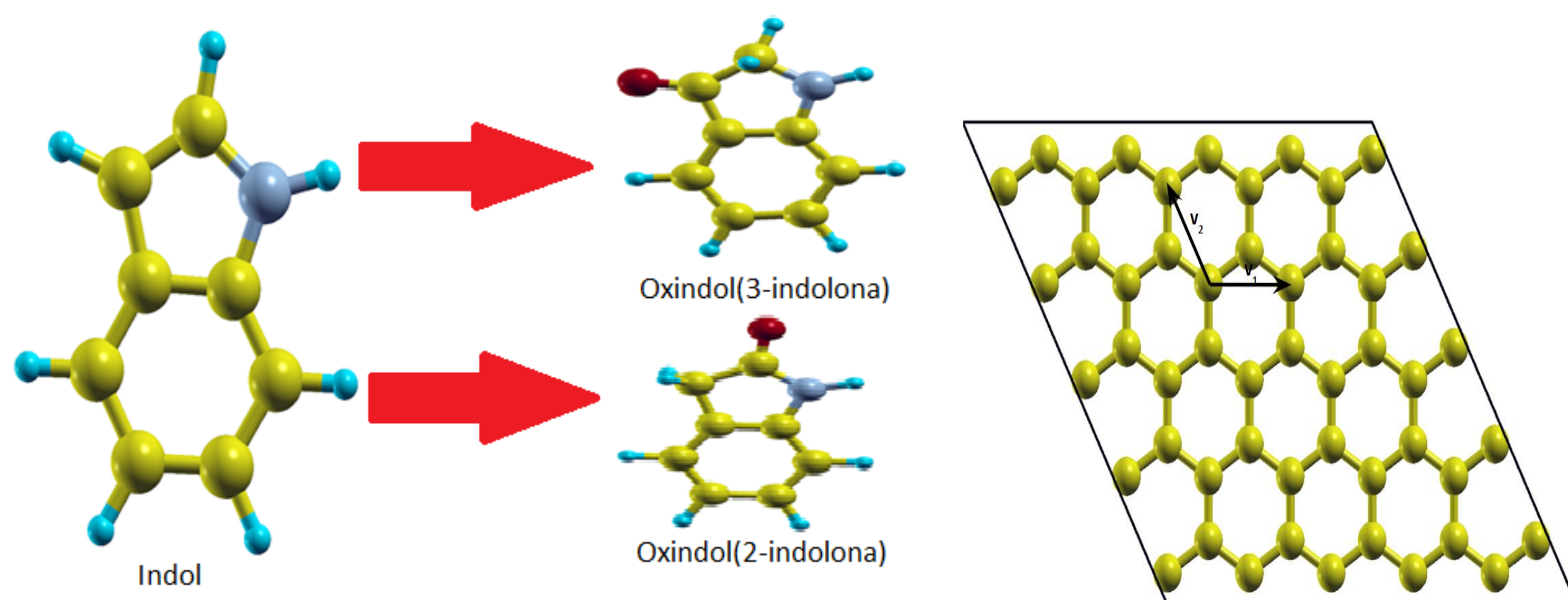


Figura 1. (Izq.) Indol (reactivo). Oxindol (productos) (Der.) Lámina de grafeno en una caja hexagonal

## DETALLES COMPUTACIONALES

Se realizó una optimización geométrica para calcular el parámetro de red del grafeno ( $a=2.461 \text{ \AA}$ ). El intercambio electrónico y la energía de correlación se modeló utilizando un Perdew - Burke- Ernzerhof (PBE) funcional  $\Delta_{sp}$  y pseudopotenciales Ultra Soft, con una energía de corte de 51 Ry y una densidad de puntos k (Monkhorst - Pack)  $5 \times 5 \times 1$ . Con el valor del parámetro de red, se construyeron sistemas, la celda unidad es hexagonal  $12.33 \text{ \AA} \times 12.33 \text{ \AA} \times 15 \text{ \AA}$  con condiciones periódicas de contorno en x, y, z. La lamina de grafeno consta de 50 átomos de C. La molécula de indol es aromática y se adsorbe en posición paralela a la superficie mediante interacciones de van der Waals. Las coordenadas de reacción se optimizarán empleando el método Nudged Elastic Band (NEB).

## RESULTADOS

Los cálculos "relax" determinaron que las energías de adsorción y el sitio de adsorción preferencial en el cual la energía de adsorción es de  $-0.97 \text{ eV}$ .

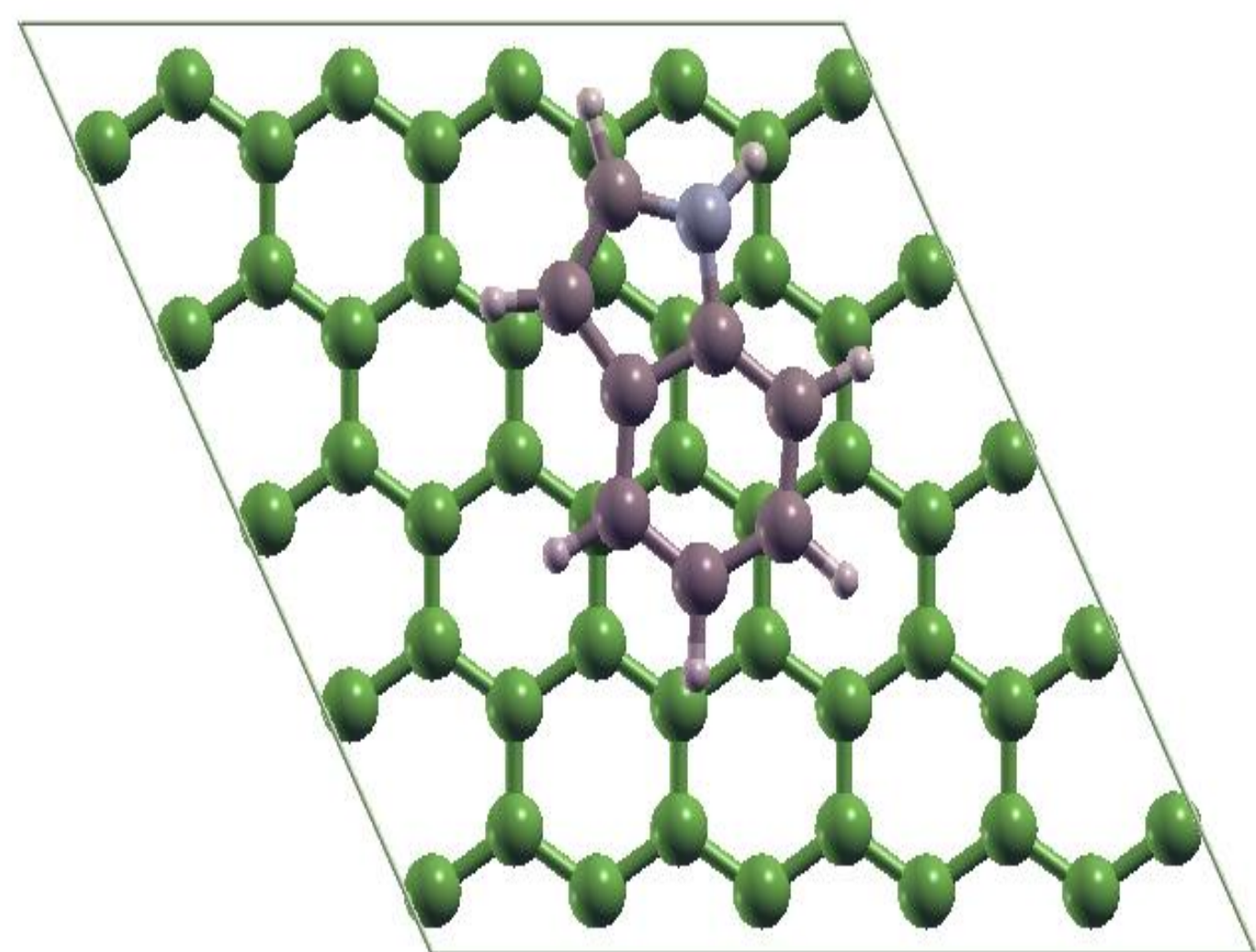


Figura 2. (Izq) Molécula de indol adsorbida sobre una lamina de grafeno.

Para diferentes concentraciones de indol en solución entre  $0.1$  a  $100 \mu\text{M}$ , se simuló el cubrimiento de la superficie mediante una isoterma de adsorción de Langmuir, observándose cubrimientos mayores al  $0.90$ .

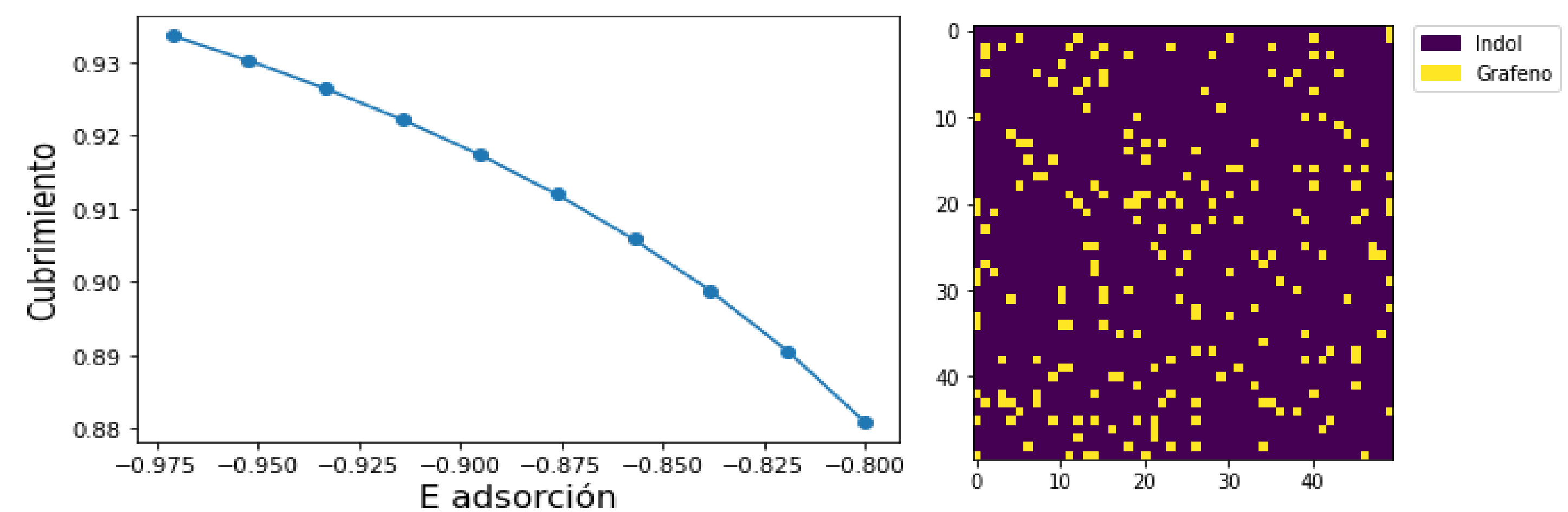


Figura 3. Izq.) Cubrimiento versus Energía de adsorción. Der.) Cubrimiento  $\theta=0.92$  en un retículo de  $50 \text{ sitios} \times 50 \text{ sitios}$ .

Para el estudio de la reacción de oxidación de indol (ROI) se propone un mecanismo, se optimizan los caminos de mínima energía y las energías de activación de cada una de las etapas.

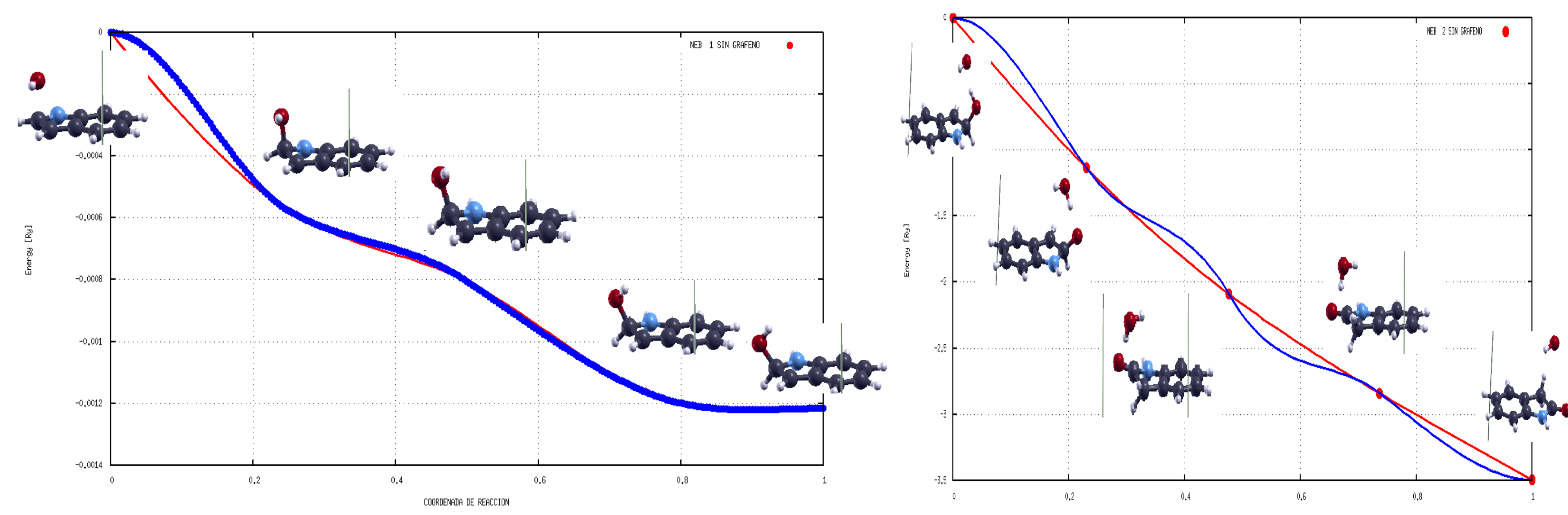


Figura 4. Izq.) Camino de Mínima Reacción: NEB1: Indol + OH  $\rightarrow$  Indol-OH Der.) NEB2: Indol-OH + OH  $\rightarrow$  Oxindol + H<sub>2</sub>O

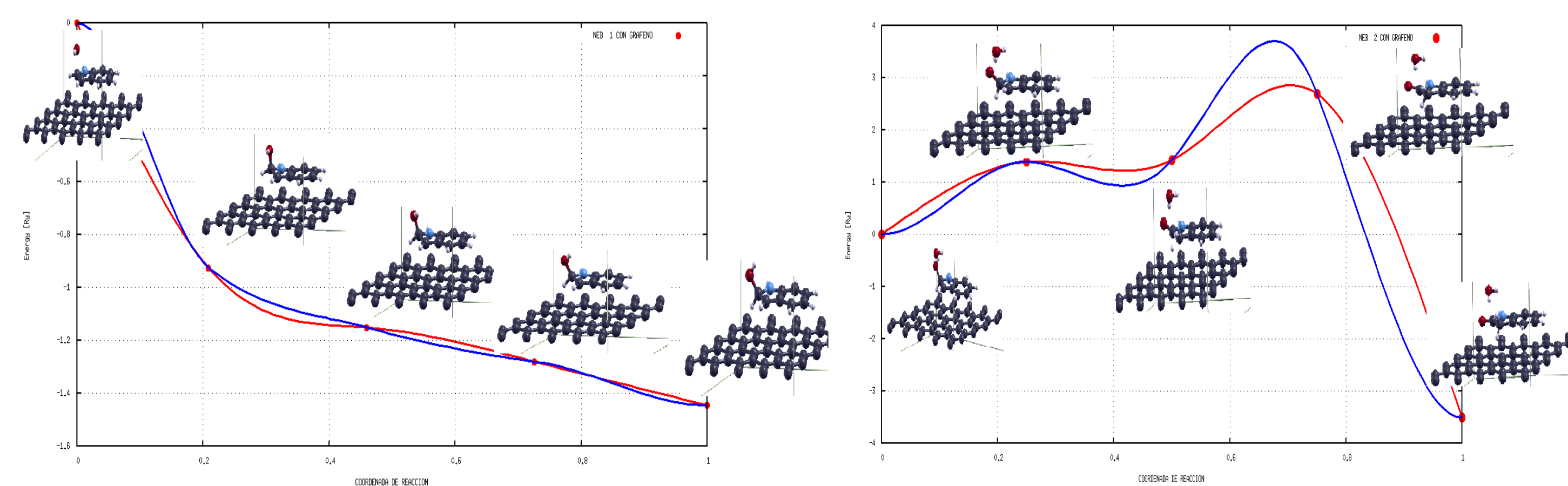


Figura 5. Izq.) Camino de Mínima Reacción: NEB1: Indol + OH  $\rightarrow$  Indol-OH Der.) NEB2: Indol-OH + OH  $\rightarrow$  Oxindol + H<sub>2</sub>O (sobre grafeno)

## CONCLUSIONES

- Se obtuvo que la  $E_{ads} = -0.97 \text{ eV}$  representa un cubrimiento mayor a  $0.9$ , el mecanismo de detección se basó en la interacción  $\pi-\pi$  entre indol y grafeno que puede afectar la señal eléctrica del grafeno.
- La reacción del indol con el oxidrilo resultó termodinámicamente más favorable ( $E = -6.70 \text{ eV}$ ). En la primera etapa se obtuvo una energía de activación de  $0.00122 \text{ eV}$  y  $1.446 \text{ eV}$  sin y con grafeno respectivamente, la segunda etapa resultó ser espontánea.

## BIBLIOGRAFÍA

- [1] Y. Zhou, M. Ding, W. Lyu, Q. Zhen, H. Chen, M. Jiang, Y. Ding, X. Zhang. A sensitive electrochemical method for indole based on the signal amplification strategy by gold/iron-oxide composite nanoparticles. *Analytica Chimica Acta*, 1142 (2021) 56-64.
- [2] M. Jin, X. Zhang, Q. Zhen, Y. He, X. Chen, W. Lyu, R. Han, M. Ding. An electrochemical sensor for indole plasma based on MWCNTs-chitosan modified screen-printed carbon electrode. *Biosensors and Bioelectronics* 98(2017) 392-397.