

Modulación de la reactividad en nanozimas de magnetita mediante dopaje con Zn y Mn

Sanchez, Verónica M.¹; Grassano, Juan Santiago¹; Estrin, Darío A.¹; Nuñez, Nahuel²; Elin L. Winkler²; Morales, María del Puerto³; Ganduglia Pirovano, M. Verónica⁴

¹ DQIAyQF-FCEyN-UBA, INQUIMAE-CONICET

² CAB-CNEA, INN-CONICET

³ ICMM-CSIC

⁴ ICP-CSIC

veronicasanchez210@gmail.com

Área temática: D. Fenómenos de Superficies

Las nanopartículas de magnetita (Fe_3O_4) actúan como catalizadores tipo enzima (“nanozimas”), capaces de descomponer H_2O_2 y generar especies reactivas que impulsan procesos de oxidación en aplicaciones que van desde la biomedicina hasta la remediación ambiental [1]. Sin embargo, la comprensión microscópica de su actividad —y, en particular, de cómo modularla— sigue siendo incompleta. En este contexto, se ha observado experimentalmente que el dopaje con Zn reduce la reactividad oxidativa, aunque el origen de este efecto no está aún claramente establecido [2].

En trabajos previos, hemos abordado el mecanismo de reacción combinando cálculos de primeros principios basados en la teoría del funcional de la densidad (DFT) y espectroscopías avanzadas como EPR y FMR, mostrando que la reactividad puede describirse a través de la descomposición de H_2O_2 sobre la superficie reconstruida SCV (001) de Fe_3O_4 , con formación preferente de radicales hidroxilo acoplada a la oxidación de Fe^{2+} subsuperficial a Fe^{3+} [3].

En este trabajo extendemos este análisis para investigar el efecto del dopaje con Zn. Mediante simulaciones DFT, analizamos la sustitución de cationes Fe por Zn en la superficie SCV (001) y su impacto en la estructura, la estructura electrónica y la reactividad frente a H_2O_2 . La incorporación de Zn induce cambios apreciables tanto en la geometría local como en la distribución electrónica, afectando al equilibrio $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ y a la estabilización de intermediarios reactivos.

Como consecuencia, la descomposición de H_2O_2 se ve energéticamente menos favorecida respecto al material no dopado, en línea con las tendencias experimentales reportadas [2]. En conjunto, nuestros resultados indican que el Zn actúa como un modulador eficaz de la reactividad, a través de la interacción entre efectos estructurales y electrónicos.

Este trabajo aporta claves microscópicas para comprender y controlar la actividad tipo enzima en óxidos redox, y posiciona el dopaje como una herramienta racional para ajustar —y potencialmente diseñar— la reactividad de nanozimas.

REFERENCIAS

1. Gao, L. et al., *Nat. Nanotechnol.* 2 (2007) 577–583
2. A. Gallo-Cordova et al., *Nanoscale* 17 (2025) 19182
3. V. M. Sánchez, E. Lima Jr., J. S. Grassano et al., *Small* (2025) e07717