

Bioxidação do Hidrocarboneto Valenceno utilizando diferentes Mediadores de Lacase (LMS)

Luiz Arthur Zampieri (PG), Paulo J. S. Moran (PQ), J. Augusto R. Rodrigues (PQ) *

1 - LabioSin - Laboratório de Biocatálise e Síntese Orgânica, Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, CEP 13084-970, Campinas-SP, Brasil - * jaugusto@iqm.unicamp.br

Palavras Chave: bioxidação, Lacase, mediadores, LMS, HBT, TEMPO

Introdução

Lacases são enzimas multicobre-oxidases, que catalisam a redução de 4 elétrons de dioxigênio para água.¹ São produzidas por diversos organismos mas ocorrem em grande quantidade em fungos lignolíticos (white rot fungi), como *Trametes versicolor* (*TvL*). Embora lacases possam oxidar certos substratos com potencial redox (E^0) maiores que os dela própria (de 0,5 a 0,8 V contra NHE), muitos compostos orgânicos e inorgânicos com comparável E^0 são substratos “ruins” para lacase devido a cinética desfavorável. Sob certas condições estes compostos podem ser oxidados indiretamente através da mediação de pequenos substratos ativos em redox, chamados mediadores², em sistema LMS (Laccase Mediator System). Estudos comparativos detalhados sobre a interação entre mediador e lacase ainda precisam ser reportados, embora várias caracterizações químicas e físicas tenham sido obtidas para muitos mediadores conhecidos. A descoberta de novos e mais eficientes mediadores de lacase e a elucidação do mecanismo de mediação poderia facilitar a solução de diferentes problemas biotecnológicos.³

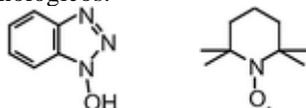


Figura 1. Mediadores HBT e TEMPO

Dois dos mais conhecidos mediadores de lacase são o HBT (1-Hidroxibenzotriazol) e o TEMPO (Tetrametilpiperidine-1-oxil radical). O íon oxoamoniun seria a forma ativa de TEMPO, restaurada via oxidação de TEMPO pela lacase que, por sua vez, é re-oxidada pelo oxigênio.⁴

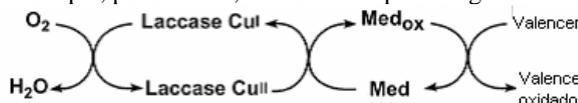


Figura 2. Esquema do sistema TvL/LMS

A oxidação utilizando TEMPO é proposta através de um mecanismo iônico enquanto a oxidação utilizando HBT é proposta via um mecanismo radical.⁴ Reportamos o que consideramos ser a primeira tentativa de utilização de TEMPO para oxidação de hidrocarbonetos através de LMS.

Resultados e Discussão



Figura 3. Esquema Bioxidação do Valenceno

Os experimentos foram realizados utilizando caldo enzimático produzido pelo fungo lignolítico *Trametes versicolor* na presença dos mediadores HBT e TEMPO.

As reações foram conduzidas em agitador orbital a 28°C e os produtos foram quantificados por GC/MS utilizando mentol como padrão interno.. Os resultados obtidos estão listados a seguir:

Tabela 1. Bioxidação utilizando HBT e TEMPO

| Mediador | Rendimento (% w/w) em função do tempo (h) | | | | | | |
|--------------|---|-----|------|------|------|------|------|
| | 1 h | 6 h | 10 h | 20 h | 29 h | 38 h | 75 h |
| HBT | | | | | | | |
| pH 3,5 | 0 | 7,0 | 13,1 | 7,8 | 2,8 | 1,8 | 3,9 |
| pH 6,5 | 0 | 6,8 | 11,9 | 15,9 | 7,4 | 2,2 | 3,9 |
| TEMPO | | | | | | | |
| pH 3,5 | 0 | 0 | 1,4 | 4,2 | 3,9 | 1,7 | 2,4 |
| pH 6,5 | 0 | 0 | 1,4 | 1,4 | 1,4 | 1,4 | 1,4 |

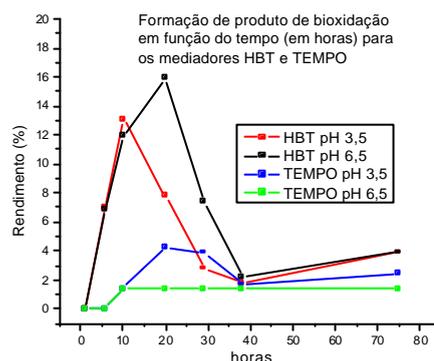


Gráfico 1. Bioxidação utilizando HBT e TEMPO

Conclusões

A comparação da bioxidação do sesquiterpeno Valenceno utilizando o sistema LMS de *Trametes versicolor* com HBT e TEMPO mostrou que ambos mediadores são capazes de realizar a reação, sendo HBT mais eficiente nas condições testadas. HBT reagiu mais rapidamente e em rendimento mais elevado que TEMPO, confirmando a lentidão deste quando utilizado sem adição de compostos de efeito sinérgico.² Experimentos com lacase purificada serão realizados para buscar avançar na elucidação do mecanismo desta reação assim como na melhoria da eficiência do processo reacional.

Agradecimentos

Os autores agradecem à FAPESP e ao CNPQ.

[1] - Solomon, E.I.; Sundaram, U.M.; Zhang, H.H.; Hedman, B.; *J.Amer.Chem.Soc.* **1997**, *119*, 12525-12540

[2] - Kulyš, J., Vidziunaite, R., Kinetics of laccase- catalysed TEMPO oxidation, *Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic*, **2005**, 79-83.

[3] M. Marzorati, M., Danieli, B., Haltrich, D and Riva, S, *Green Chem.* **7**, **2005**., p. 310.

[4] - Fabbrini, M., Galli, C., Gentili, P., and Macchitella, D.,
Tetrahedron Lett. 42 - **2001**, 7551.