

Utilização da Microperoxidase-11 como Modelo Mimético da Citocromo c Oxidase e sua Imobilização em Superfícies de Ouro.

Daísa de Lima* (IC), Camila Pinheiro Sousa (IC), Pablo Alejandro Fiorito (PQ), Vani Xavier de Oliveira Junior (PQ), Wendel Andrade Alves (PQ). daisa.lima@ufabc.edu.br, wendel.alves@ufabc.edu.br

Centro de Ciências Naturais e Humanas, Universidade Federal do ABC, Santo André, São Paulo.

Palavras Chave: Microperoxidase-11, biocélula a combustível, eletrodos de ouro, citocromo c oxidase.

Introdução

Estudos biomiméticos envolvendo sistemas heteronucleares como a citocromo c oxidase (CcO) e o seu mecanismo de ativação do oxigênio molecular têm despertado um grande interesse da comunidade científica.¹ Embora significativos avanços tenham sido feitos para identificação e detecção dos intermediários de O_2 no ciclo catalítico da CcO, maiores detalhes ainda são necessários. O esquema reacional inicialmente proposto continua evoluindo, buscando entender a relação entre as espécies intermediárias contendo oxigênio e o processo de bombeamento de prótons.¹

Neste contexto, o presente trabalho tem como objetivo preparar e caracterizar novos sistemas biomiméticos da enzima citocromo c oxidase utilizando a microperoxidase 11 (MP11) e diferentes seqüências de resíduos aminoácidos na coordenação ao íon de cobre(II). Em seguida, pretende-se desenvolver estudos da imobilização destes complexos miméticos em superfícies de ouro para possíveis aplicações como cátodos em células a combustível enzimática.

Resultados e Discussão

Muito freqüentemente, as modificações de superfícies por filmes poliméricos finos, compósitos e SAMs acarreta numa diminuição na constante de velocidade de reações faradaicas e densidade de corrente, aumento na R_{ct} , separação dos picos (ΔE_p) e na irreversibilidade dos processos redox. Entretanto, um comportamento mais reversível é observado para os eletrodos de ouro modificado com uma monocamada de cisteamina (CA) em soluções ácidas. Uma das explicações esta relacionada à interação eletrostática entre a carga positiva do grupamento amino na superfície do eletrodo (NH_3^+) com a espécie $[Fe(CN)_6]^{3-/4-}$ facilitando o processo de transferência de carga. Estudos de variação de pH têm mostrado que a velocidade de transferência de elétrons pode ser sensivelmente afetada pela variação do pH da solução em função da modificação da superfície do eletrodo Au-CA. Utilizando a técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica foi possível estimar os valores de R_{ct} em diferentes pHs

da solução. Desta forma, foi possível estimar o pK_a da superfície ($pK_a = 7,6$), por meio de uma curva de R_{ct} x pH. Em seguida, realizou-se a condensação com a MP11 sobre a superfície do eletrodo Au-CA. A modificação da superfície Au-CA-MP11 foi monitorada por voltametria cíclica (Figura 1). Observa-se neste caso picos de oxidação/redução em cerca de -450 mV vs SCE atribuído ao processo redox $Fe^{3+/2+}$ do anel porfirínico da MP11. Medidas de espectroscopia Raman (SERS) do eletrodo Au-CA-MP11 obtidos com excitação no visível, mostram bandas em 1650, 1296 e 1193 cm^{-1} atribuídas ao sítio heme da MP11. Além disso, como esperado o eletrodo Au-CA-MP11 mostrou uma alta sensibilidade frente a eletroredução do peróxido de hidrogênio ($1744 \mu Ammol^{-1} Lcm^{-2}$) a +50 mV.

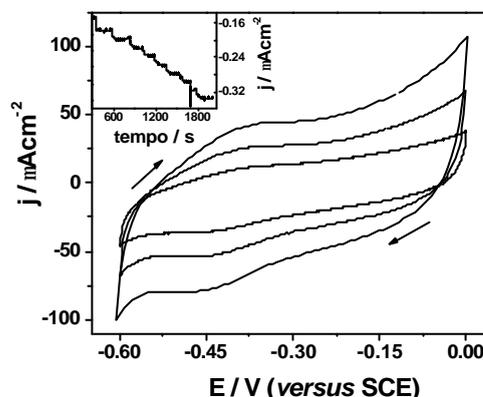


Figura 1. Voltamogramas cíclicos obtidos do eletrodo Au-CA-MP11 em uma solução tampão fosfato pH 7,0 ($0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$) em diferentes velocidades de varredura: 0,25; 0,50 e $1,0 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$. Medida amperométrica frente à detecção de H_2O_2 a +50 mV vs SCE em solução tampão fosfato pH 7,0.

Conclusões

Foi possível modificar uma superfície de ouro lisa e nanoestruturada com a MP11. O eletrodo modificado apresentou uma alta atividade para eletroredução catalítica de H_2O_2 a +50 mV. Atualmente estamos promovendo a condensação entre o eletrodo Au-CA-MP11 e os ligantes peptídicos para coordenação ao íon de cobre(II).

Agradecimentos

Sociedade Brasileira de Química (SBQ)

PIBIC/CNPq e CNPq (Proc. N° 555592/2006-5).

¹ Dallacosta, C.; Alves, W. A.; Ferreira, A.M.D.C.; Monzani, E.; Casella, L. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2007**, 21, 2197.