

Estudos Cinéticos da transferência Eletrônica Direta e Mediada da enzima HRP sobre Materiais Nanoestruturados.

Saimon Moraes Silva (IC)*, Delton Martins Pimentel (IC)*, Rita de Cássia Silva Luz (PQ), Flávio Santos Damos (PQ), saimonmoraes@bol.com.br; deltonpimentel@gmail.com

Universidade Federal dos Vales do Jequitinhonha e Mucuri - UFVJM, DEQUI, Diamantina, MG, Brasil

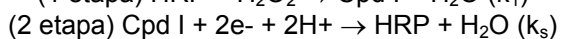
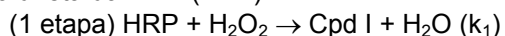
Palavras Chave: Biossensor, HRP.

Introdução

O fenômeno da bioeletrocatalise é de fundamental importância do ponto de vista prático uma vez que o entendimento da reação biológica de transferência eletrônica é essencial para o desenvolvimento de biossensores fundamentados em novos conceitos [1]. A enzima mais empregada no desenvolvimento de biossensores é a HRP e estudos do mecanismo de ação desta enzima indicam que, sobre eletrodo de grafite convencional, apenas 42% das enzimas imobilizadas atuam mediante Transferência Eletrônica Direta (TED) e o percentual restante por Transferência Eletrônica Mediada (TEM). Recentemente, o interesse no emprego de materiais nanoestruturados como suporte para TED de enzimas tem sido crescente e muitos materiais têm sido apresentados como excelentes suportes para TED ou TEM em biossensores enzimáticos embora nenhuma informação sobre o percentual de transferência eletrônica direta ou mediada seja investigado. No presente trabalho foi realizado estudo do percentual de TED e TEM da enzima HRP sobre Nanotubos de Carbono de Paredes Múltiplas já que o mesmo tem sido amplamente usado como suporte para imobilização de enzimas.

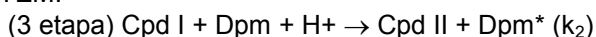
Resultados e Discussão

Com o propósito de avaliar a influência do nanotubo de carbono de paredes múltiplas (do inglês, Multi-Walled Carbon Nanotube) foram preparados biossensores com diferentes percentuais de Grafite (Merk), MWCNT e HRP. Para cada eletrodo: (a) 70% de grafite, 20% de MWCNT e 10% de HRP, (b) 45% de grafite, 45% de MWCNT e 10% de HRP e 20% de grafite, 70% de MWCNT e 10% de HRP foram realizados estudos de eletrodo disco rotatório na presença e ausência do mediador seguindo o mecanismo de ação direta da HRP (TED) [2].

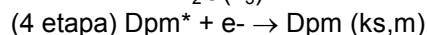
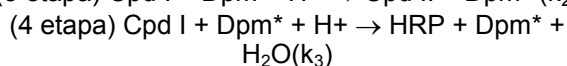
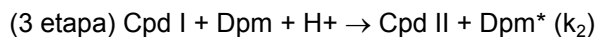


onde Cpd I representa o intermediário reacional da HRP de mais alto estado de oxidação.

Por outro lado, na presença do mediador (no presente trabalho usamos a dopamina - Dpm) as seguintes etapas são processadas configurando a TEM:



33ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química



onde, Cpd II é o intermediário enzimático de menor estado de oxidação.

Aplicando a Equação de Koutecky-Levich:

$$\frac{1}{I} = \frac{1}{I_{kin}} + \frac{1}{I_{lim}}$$

bem como as expressões a seguir para TED e TEM, respectivamente

$$\frac{1}{I_{kin}} = \frac{1}{nFE_{DET}} \left(\frac{1}{k_1 c^*} + \frac{1}{k_s} \right) e$$

$$\frac{1}{I_{kin}} = \frac{1}{2n_1 FE} \left(\frac{1}{k_1 c^*} + \frac{1}{k_3 [\text{Substrato}]} \right)$$

onde, n_1 representa o número de elétrons transferidos pela molécula doadora, c^* representa a concentração do substrato enzimático.

Neste sentido, foram obtidos os seguintes percentuais de TED: 45% para o biossensor constituído por 70% de grafite, 20% de MWCNT e 10% de HRP, 48 % para o biossensor constituído por 45% de grafite, 45% de MWCNT e 10% de HRP e 50% para o biossensor constituído por 20% de grafite, 70% de MWCNT e 10% de HRP.

Conclusões

A partir dos estudos de eletrodo disco rotatório para diferentes os sensores com diferentes percentuais de MWCNT ficou evidente que há um aumento no percentual de TED para o eletrodo modificado com maiores percentuais de nanotubos de carbono de paredes múltiplas, porém pequeno. Tais resultados indicam que é necessário o desenvolvimento de materiais com propriedades melhoradas para explorar a TED para a enzima HRP mediante um mais eficiente bloqueio da TEM.

Agradecimentos

FAPEMIG e CNPq.

[1] A.L. Ghindilis, P. Atanasov, E. Wilkins, *Electroanalysis* **9** (1997), p. 661.

[2] Damos FS, Sotomayor MDT, Kubota LT, Tanaka SMCN, Tanaka AA, *Analyst* **128** (2003), 255.