

Derivado de pirrol ativado eletroquimicamente *in situ* sobre nanotubos de carbono: um novo mediador para oxidação eletrocatalítica de NADH

Richardson R. da Silva^{1,*} (PG), Phabyanno R. Lima¹ (PQ), Fred A. R. Nogueira¹ (PG), Marcelo Navarro² (PQ), Marília O. F. Goulart¹ (PQ), Adriana S. Ribeiro¹ (PQ). * richardsonr@hotmail.com

1 – Universidade Federal de Alagoas, Inst. de Química e Biotecnologia, Campus A. C. Simões, 57072-970, Maceió-AL

2 – Universidade Federal de Pernambuco, CCEN, Depto. de Química Fundamental, 50670-901, Recife-PE .

Palavras Chave: derivado de pirrol, nanotubos de carbono, eletrodo modificado quimicamente, NADH

Introdução

Diversos materiais vêm sendo explorados para configurações de novas plataformas nanoestruturadas fundamentadas em nanotubos de carbono (NTCs), o qual tem ganho notoriedade pelas inovações obtidas. Os NTCs permitem a imobilização de mediadores de elétrons de origem inorgânica ou orgânica (inclusive biológica), apresentando alta estabilidade, item imprescindível para um ótimo desempenho de sensores químicos a base destes materiais, garantindo, portanto, viabilidade operacional e confiabilidade dos resultados durante as análises. Assim, o uso de mediadores nestas plataformas a base de NTCs é de fundamental importância, pois o emprego destas em amostras complexas depende também da seletividade. Particularmente, neste trabalho foi desenvolvida, de forma simples, uma nova plataforma nanoestruturada baseada em nanotubos de carbono de paredes múltiplas (do inglês MWCNT) funcionalizados com (R)-(-)-N-(3,5-Dinitrobenzoi)- α -fenilglicinato de 3-(1-pirrolil)propila (DNBP). Uma das razões para escolha desta substância diz respeito a versatilidade estrutural, (i) possibilidade de polimerização do grupo pirrol e (ii) formação do par redox ArNO/ArNHOH a partir da ativação eletroquímica *in situ* do grupo nitro. Além disso, para estudar a atividade eletrocatalítica do eletrodo modificado, a nicotinamida adenina dinucleotídeo (NADH) foi selecionado devido à grande quantidade de enzimas desidrogenases¹ (mais de 400) que dependem do processo redox desta coenzima.

Resultados e Discussão

Inicialmente, o eletrodo de carbono vítreo (ECV) foi modificado depositando-se 4,0 μL de uma dispersão 1,0 mg mL⁻¹ de MWCNT em DMF, e deixado em estufa a 80 °C. O mesmo processo foi repetido para adição posterior de 4,0 μL da solução 1,0 mg mL⁻¹ de DNBP em DMF. Em seguida, a espécie ativa, hidroxilamina, é eletrogerada *in situ*, diretamente sobre a plataforma ECV/MWCNT, a partir do DNBP na segunda varredura de potencial de -0,5V a 0,5 V vs. Ag/AgCl em PBS 0,1 mol L⁻¹ (pH=7,0) e $v = 0,02 \text{ Vs}^{-1}$ (Fig.1A). A eletrorredução

irreversível do grupo nitro via quatro elétrons e quatro prótons do mediador confinado na superfície, em meio neutro, leva à formação da ArNHOH, que pode ser oxidada reversivelmente ao nitroso (ArNO) correspondente, como observado na Fig.1A.

A atividade eletrocatalítica do par redox ArNO/ArNHOH foi estudada na presença de NADH. A Fig.1B mostra os voltamogramas cíclicos (VCs) para um ECV/MWCNT-DNBP_{modificado} em PBS 0,1 mol L⁻¹ (pH = 7,0), usando uma varredura no sentido anódico, na presença e em ausência de NADH. Para propósito comparativo, foi verificado que nos voltamogramas obtidos em um ECV/MWCNT na presença de NADH não há evidência de picos, indicando que a oxidação direta de NADH está fora destes limites ($E_{pa} > 0,25 \text{ V vs. Ag/AgCl}$)². Na Fig.1B, o sistema redox ArNO/ArNHOH apresenta aproximadamente um $E^0 = 0,03 \text{ V vs. Ag/AgCl}$. Após adição de NADH à solução, o pico de oxidação aumenta significativamente e o pico de redução do mediador desaparece completamente na presença de altas concentrações de NADH, indicando, portanto, uma eletrocatalise eficiente com $E_p = 0,05 \text{ V}$.

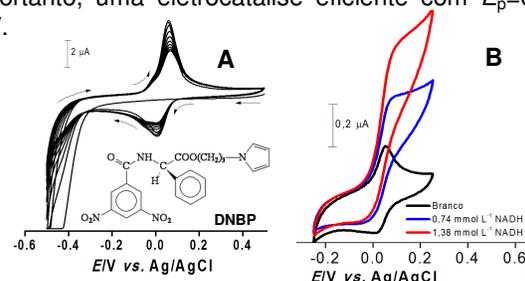


Figura 1. VCs registrados durante a ativação do grupo nitro (A) e do sistema ECV/MWCNT-DNBP_{modificado} com adição de NADH(B).

Conclusões

O MWCNT/DNBP_{modificado} apresenta-se como um forte candidato para configuração de novos biossensores com emprego de enzimas NADH dependentes .

Agradecimentos

CNPq, PNPd/CAPES, FAPEAL, PROCAD, INCT-Bio

¹Silva, F.A.S, Lopes, C.B., Costa, E.O., Lima, P.R., Kubota, L.T., Goulart, M.O.F.G., Electrochem. Commun., in press, 2010.