

USO DA MICROSCOPIA ELETROQUÍMICA DE VARREDURA (SECM) NO ESTUDO DA ATIVIDADE ELETROQUÍMICA DE SISTEMA BIOMIMÉTICO

Alex. S. Lima^{a*} (PG), Iorqueirene O. Matos^b (PG), Wendel A. Alves^b (PQ), Thiago R. L. C. Paixão^b (PQ),
Tiago L. Ferreira^c (PQ) e Mauro Bertotti^a (PQ)

^aInstituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo, SP, Brasil;

^bCentro de Ciências Naturais e Humanas, Universidade Federal do ABC, Santo André, SP, Brasil;

^cUniversidade Federal de São Paulo, UNIFESP, Campus Diadema, SP, Brasil.

e-mail: alexslima@usp.br

Palavras Chave: SECM, Sistemas Biomiméticos, Enzimas Multinucleares de Cobre.

Introdução

A microscopia eletroquímica de varredura (SECM, Scanning Electrochemical Microscopy)^[1] é uma técnica na qual um microeletrodo é posicionado próximo à superfície de um substrato imerso em uma solução contendo uma espécie eletroativa, possibilitando assim a obtenção de informações localizadas sobre propriedades químicas, eletroquímicas, cinéticas e topográficas das interfaces em estudo. Uma aplicação da SECM que desperta grande interesse é a obtenção de imagens que contenham informações sobre a atividade eletroquímica de um determinado material. No presente trabalho, a SECM foi utilizada para obter perfis do consumo de O₂ decorrente da redução catalítica em uma superfície de carbono vítreo modificada com o complexo de cobre(II), [Cu₄(apyhist)₄]⁴⁺, derivado do ligante (4-imidazolil)etileno-2-amino-1-etilpiridina (apyhist)^[2], imobilizado em membrana de Nafion[®].

Resultados e Discussão

Os experimentos foram realizados com um microscópio eletroquímico (Sensolytics GmbH, Bochum, Alemanha), utilizando um microeletrodo de Pt (r = 5 μm) como sonda eletroquímica. As imagens foram obtidas deslocando-se o microeletrodo no eixo xy e mantendo-se sua posição no eixo z a uma altura fixa de 50 μm em relação ao substrato. A varredura foi realizada em uma solução tampão fosfato (pH = 9) saturada de oxigênio. A Fig. 1 apresenta uma representação esquemática dos processos envolvidos durante o experimento. A corrente monitorada na superfície do microeletrodo (polarizado em um potencial de -750 mV vs. Ag/AgCl_(KCl sat.)) foi decorrente da redução do oxigênio à água.

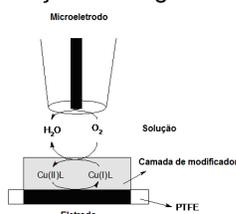


Fig. 1. Representação esquemática dos processos envolvidos nos experimentos SECM.

A Fig. 2 apresenta imagens obtidas com a SECM em duas condições experimentais diferentes. Na primeira delas, o substrato não foi polarizado (Fig. 2A) e a corrente monitorada pelo microeletrodo (referente à redução do oxigênio dissolvido na solução) é praticamente a mesma independentemente da posição do sensor. Na Figura 2B mostram-se resultados de experimentos realizados durante polarização do substrato em -500 mV, monitorando-se a corrente com o microeletrodo na mesma região estudada anteriormente. Nota-se uma significativa variação na imagem obtida, com diminuição dos valores de corrente na região central. Esta observação é explicada pelo consumo de oxigênio pelo substrato, resultando em menor corrente no microeletrodo. Conclui-se, assim, que os sítios cataliticamente ativos de Cu(I) estão localizados na região central do substrato, ou seja, a distribuição na superfície do eletrodo não é homogênea.

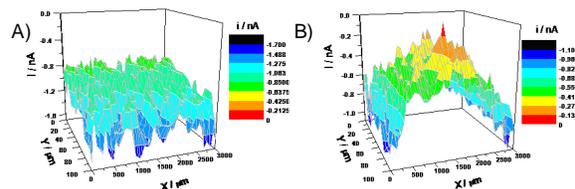


Fig. 2. Imagens SECM da superfície de carbono vítreo modificada com [Cu₄(apyhist)₄]⁴⁺ (A) substrato não polarizado e (B) substrato polarizado em -500 mV vs. Ag/AgCl_(KCl sat.).

Conclusões

A microscopia eletroquímica mostrou sua potencialidade como ferramenta para o estudo da distribuição de sítios ativos em superfícies modificadas. Pretende-se em trabalhos futuros empregar a técnica para obter informações mecanísticas sobre este processo de eletrodo envolvendo a redução do oxigênio.

Agradecimentos

FAPESP (Proc. N° 2009/04406-6), CAPES e CNPq.

[1] Bard, A. J.; et al. *Anal. Chem.* **1989**, *61*, 132.

[2] Alves, W. A.; et al. *Inorg. Chem. Commun.* **2003**, *6*, 294.