

Caracterização de Eletrodo de Ouro Modificado com Peptídeo para a Determinação de Íons Cu(II) por Voltametria Cíclica

Caroline L. Ribeiro^{1,2} (IC), Jonatas G. da Silva^{1,2} (PG), Luciano P. Silva¹ (PQ), Jurandir R. de Souza² (PQ), Marcelo P. Bemquerer¹ (PQ) e Clarissa S. Pires de Castro¹ (PQ) carolluch@gmail.com

¹Embrapa Recursos Genéticos e Biotecnologia, CP 2372, CEP 70.770-917, Brasília – DF

²Instituto de Química - LQAA, Universidade de Brasília, CP 4394, CEP 70.919-970, Brasília – DF

Palavras Chave: Biossensor, Peptídeo do príon, Cobre, Peptídeo sintético, Voltametria.

Introdução

O fragmento peptídico VNITKQHTVTTTT é um dos sítios de ligação para íons cobre(II) do Prion, proteína presente no tecido nervoso da maioria dos mamíferos e que é responsável por um conjunto de doenças denominadas de *Encefalopatias Espongiformes*.¹ O presente trabalho tem como objetivo a caracterização, por voltametria cíclica (CV), do eletrodo de ouro (Au), modificado com o peptídico do príon acrescido quimicamente de um grupo sulfidril (H-CVNITKQHTVTTTT-NH₂), para a determinação de íons Cu(II).

Experimental

O peptídeo H-CVNITKQHTVTTTT-NH₂ foi obtido pelo método de síntese em fase sólida, purificado por cromatografia líquida de alta eficiência em fase reversa e caracterizado por espectrometria de massas em modalidade MALDI-ToF. A solução aquosa do peptídeo foi padronizada por meio de medidas de absorbância (205, 215 e 225 nm) utilizando o método de Murphy e Kies.² O estudo voltamétrico foi realizado utilizando o analisador voltamétrico Metrohm 797 e uma célula eletroquímica composta pelos eletrodos: Au (Φ 2mm) (trabalho), Ag/AgCl (referência) e platina (auxiliar). Após a limpeza, o eletrodo de Au foi mantido em uma célula, contendo 1,0x10⁻⁵ mol L⁻¹ do peptídeo em tampão fosfato pH 7, durante 30 min (sem agitação). A adsorção do Cu(II) em solução a 1,0x10⁻⁵ mol L⁻¹, no eletrodo modificado, foi realizada em 10 mL de tampão fosfato pH 7, durante 5 min (sob agitação). A regeneração do eletrodo modificado foi realizada em solução de EDTA 1,0 x 10⁻¹ mol L⁻¹, durante 5 min (sob agitação).

Resultados e Discussão

No voltamograma cíclico (Fig.1), obtido em 10 mL de tampão fosfato pH 7 (livre de Cu(II)), no intervalo de potencial de -0,600 V (E_i) a 0,600 V (E_w) e v = 100 mV s⁻¹, observa-se um sinal em 0,125 V e outro em 0,236 V, atribuídos a oxidação e redução, respectivamente, do Cu(II) adsorvido no eletrodo modificado. No estudo do processo redox do Cu(II), no eletrodo modificado, obteve-se uma relação linear entre as correntes de pico e a v no intervalo 25–400 mV s⁻¹, (I_{pa} = 0,316 + 0,046v, r = 0,999; I_{pc} = 0,166 + 0,097v, r = 0,999) indicando um processo redox controlado por adsorção. A diferença entre os potenciais de pico (ΔE_p = E_{pa} - E_{pc}), de 0,106 V, (0,059/n), e a razão entre as correntes de pico

(I_{pa}/I_{pc}) de 0,550, juntamente com o deslocamento dos potenciais de pico com o aumento da v, indicam um processo redox quase-reversível.

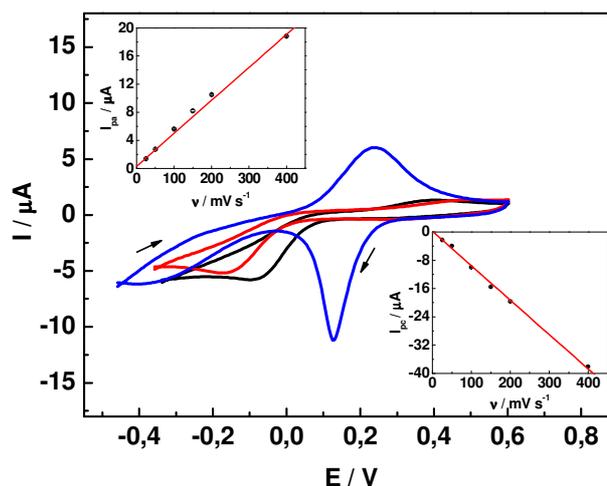


Fig.1. Voltamogramas cíclicos obtidos para o eletrodo de Au (—) modificado com o peptídeo (—) e após a adsorção de Cu(II) (—), em tampão fosfato pH 7. E_i = -0,600 V, E_w = 0,600 V, v = 100 mV s⁻¹, Eletrodo de referência: Ag/AgCl (KCl 3 mol L⁻¹).

Considerando que um elétron está envolvido no processo redox, o coeficiente de transferência de elétrons (α = 0,440) foi calculado pela inclinação (b/2 onde b é a inclinação de Tafel (-2,3RT/anF)) da relação linear entre o E_{pc} e o logv (E_{pc} = 0,063 + 0,067logv). Calculou-se o potencial condicional formal (E⁰) pela equação E⁰ = E_{pa} - α(E_{pa} - E_{pc}). Pela interseção da relação linear entre o E⁰ e o pH (E⁰ = 0,349 - 0,023pH), obteve-se um potencial padrão (E⁰_{Cu(II)/Cu(I)}) de 0,346 versus Ag/AgCl (KCl 3 mol L⁻¹).

Conclusões

A caracterização do eletrodo de Au modificado com o peptídeo do príon, após a adsorção dos íons Cu(II), utilizando a CV, indicou um processo redox quase-reversível controlado por adsorção. Estes resultados mostram que o biossensor poderá ser utilizado na detecção e quantificação de Cu(II) em diferentes amostras.

Agradecimentos

CENARGEN, UnB, CNPq e CAPES.

¹Gaggelli, E.; *et al. Chem Rev* **2006**, 106, 1995.

²Murphy, J.B.; Kies, M.W.; *Biochem. Biophys. Acta* **1960**, 45, 382.