

Estudo por XPS de Nanotubos de Peptídeos Modificados com Microperoxidase-11

Thiago C. Cipriano¹ (PG)*, Pedro M. Takahashi¹ (PQ), Fady El Haber² (PQ), Gerard Froyer² (PQ), Olivier Chauvet² (PQ), Wendel A. Alves¹ (PQ)

thiago.cipriano@ufabc.edu.br; wendel.alves@ufabc.edu.br

¹Centro de Ciências Naturais e Humanas, Universidade Federal do ABC, Santo André, São Paulo

²Institut des Matériaux Jean Rouxel de Nantes, Université de Nantes, France.

Palavras Chave: XPS, nanotubos de peptídeo, microperoxidase-11, biossensores.

Introdução

A espectroscopia de fotoelétrons de raios-X (XPS- *X-Ray Photoelectron Spectroscopy*) é uma técnica de análise química que fornece estudo elementar e informação sobre as ligações químicas dos materiais. A excitação induzida na amostra produz a emissão de fotoelétrons das camadas interiores dos átomos da superfície, que nos fornecem informações de sua composição.¹ Inserido neste contexto, este trabalho utilizou a técnica de XPS para determinar as diferenças existentes nos nanotubos de peptídeos (PNTs) sintetizados sob diferentes condições de pH e a sua interação com a enzima Microperoxidase-11 (MP11) no seu emprego como biossensor.

Resultados e Discussão

Os nanotubos de difenilalanina (L-Phe...L-Phe) foram obtidos por automontagem² a partir da solução do peptídeo, em pH 3, 7 e 12. Através de imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura, observa-se que as nanoestruturas apresentam diferentes morfologias devido às condições de síntese. Estas foram corroboradas pelo XPS, que mostrou diferentes picos para o oxigênio 1s. A partir dos resultados das análises dos espectros de XPS para as amostras em diferentes pH's, constatou-se que não houveram mudanças substanciais nos picos para o carbono e nitrogênio 1s. A mudança de pH não altera apenas a distribuição de carga, mas também as ligações de hidrogênio intermoleculares entre os monômeros (L-Phe...L-Phe) da nanoestrutura.

Foi realizado um estudo de intercalação da MP11 durante e após a síntese dos nanotubos de peptídeos, essas amostras foram denominadas respectivamente; *PNTs/MP11-síntese* e *PNTs/MP11-adicionada*. As amostras contendo MP11 apresentaram mudanças significantes em relação aos picos do nitrogênio e oxigênio 1s. A amostra *PNTs/MP11-síntese* apresentou somente duas componentes: N-H em 400,6 eV, N-C em 402,3 eV. Na amostra *PNTs/MP11-adicionada* pode-se observar um pico a mais em 398,1 eV que é atribuído a C-N-Fe proveniente da MP11 localizada na parte externa da nanoestrutura. Como a amostra *PNTs/MP11-síntese* não apresentou pico em 398,1 eV, este é um provável indício de que a MP-11, quando sintetizada com as nanoestruturas, encontra-se, preferencialmente, no interior das mesmas. Em ambas as amostras foi observado por UV-Vis a existência de um pico em 390 nm característico do grupo heme da porfirina da MP11, indicando que ela está presente e não desnaturada na nanoestrutura.

A análise do oxigênio 1s também mostrou que existem diferenças na superfície das nanoestruturas (PNTs/MP11). Na amostra *PNTs/MP11-adicionada* encontra-se o pico 529,9 eV, não presente na amostra *PNTs/MP11-síntese*. O pico em 529,9 eV pode ser atribuído ao Fe^{III}-O, indicando a interação da porfirina proveniente da MP-11 com o grupo COO⁻ dos PNTs. Isto é um forte indicativo de que a proteína está sobre a superfície do nanotubo. Estes materiais também foram caracterizados por FT-IR e microscopia de força atômica e corroboram com os resultados encontrados na análise de XPS.

Conclusões

Com a mudança de pH, observa-se associações laterais nos nanotubos devido a variação de interações dipolares e ligações de hidrogênio intermoleculares. Ao se adicionar a MP11 no processo de síntese das nanoestruturas se constatou que a MP11 encontra-se, provavelmente, no interior destas, pois nenhum pico característico da MP11 foi observado no espectro da amostra. Já na amostra em que a MP-11 foi adicionada após o processo de nanoestruturação, observa-se um pico característico da interação do Fe com o grupo COO⁻, indicando que a MP-11 encontra-se, também, na parte externa da nanoestrutura.

Agradecimentos

UFABC, FAPESP, IMN, CNPq, INCT de Bioanalítica, LME-LNLS.

¹ D. Briggs, M.P. Seah, *Practical Surface Analysis*, John Wiley & Sons Ltd¹⁹⁹⁰.

² Cipriano, T.C.; Takahashi, P.M.; de Lima, D.; de Oliveira Jr., V. X.; Souza, J. A. Martinho, H. ; Alves, W. A. *J. Mater. Sci.* **2010**, *aceito para publicação*.