

Sensor Químico Fundamentado em Ácido Ferúlico Eletrodepositado *in situ* sobre Nanotubos de Carbono para Eletrocatalise de NADH

Phabyanno R. Lima¹ (PQ)*, Francisco A. S. Silva¹ (PG), Cleyton B. Lopes¹ (PG), Wilson C. da Silva¹ (PG), Lauro T. Kubota² (PQ), Marília O. F. Goulart¹ (PQ)

¹-Universidade Federal de Alagoas, UFAL, Campus A. C. Simões BR 104, Maceió, AL, Brasil.

²-Universidade Estadual de Campinas. UNICAMP, Campinas, SP, Brasil. INCT - Bioanalítica

e-mail: phaby.lima@gmail.com

Palavras Chave: Ácido Ferúlico, NADH, nanotubos de carbono, eletrocatalise.

Introdução

A compreensão das reações de transferência de elétrons (TE) entre coenzimas/enzimas e eletrodos é indispensável, uma vez que o tamanho, os diferentes tipos de interações e a orientação da enzima depositada sobre a superfície do eletrodo afetam a TE. Dessa forma, o estudo do comportamento eletroquímico das coenzimas, na ausência de enzima, tanto em solução como imobilizados sobre diferentes materiais eletródicos é necessário. A nicotinamida adenina dinucleotídeo (NADH) tem se destacado devido à grande quantidade de enzimas desidrogenases¹ (mais de 400) que dependem do processo redox desta coenzima. Por outro lado, são ainda observados problemas no tocante à instabilidade, seletividade, baixa sensibilidade da fase sensora entre outros, que devem ser resolvidos para viabilizar finalidades práticas e garantir, portanto, um diagnóstico preciso.

Para contornar tais problemas, o presente trabalho reporta o desenvolvimento de um novo sensor químico fundamentado em ácido ferúlico (AF) eletrodepositado *in situ* sobre nanotubos de carbono de paredes múltiplas (do inglês MWCNT) para oxidação eletrocatalítica de NADH.

Resultados e Discussão

Inicialmente, o eletrodo de carbono vítreo (ECV) foi modificado depositando-se 5 μL de uma dispersão 2,0 mg mL^{-1} de nanotubos de carbono (MWCNT), em DMF. Posteriormente, o AF foi eletrodepositado *in situ* sobre ECV/MWCNT, a partir de uma solução 0,8 mmol L^{-1} através de sucessivas varreduras de potencial com $E_{\text{inicial}} = -0,25 \text{ V}$ e $E_{\lambda} = 0,9 \text{ V}$ vs. Ag/AgCl (10 ciclos, $\nu = 20 \text{ mV s}^{-1}$). Em seguida, o ECV/MWCNT-poli-AF obtido foi lavado e imerso em uma nova solução tampão. Assim, foi possível observar a formação de um sistema quinona ($Q_{\text{ox}}/Q_{\text{red}}$) com $E^0 = 0,17 \text{ V}$ vs. Ag/AgCl a partir da oxidação irreversível do grupo funcional metoxila do AF. Esse processo de ativação *in situ* do AF apresenta uma série de vantagens e perspectivas, tais como (i) possibilidade de formação de polímero, (ii) formação de sistema quinona, responsável pela

atividade catalítica e (iii) funcionalização da função carboxílica importante para ancorar diversas enzimas e coenzimas. Além disso, o eletrodo modificado apresentou atividade eletrocatalítica frente ao NADH (Fig.1A). A Fig. 1 mostra os voltamogramas do ECV/MWCNT-poli-AF iniciando com uma varredura no sentido anódico, com $E_{\text{ini.}} = -0,25 \text{ V}$ e $E_{\lambda} = 0,5 \text{ V}$ vs. Ag/AgCl, na ausência (a) e na presença (b-f) de NADH. Após adição de NADH, o pico de oxidação aumenta significativamente (Figs. 1A e 1B) e o pico de redução do mediador diminui, indicando um processo eletrocatalítico eficiente, em mecanismo E_rC_i' (Fig.1C). O ΔE_p foi de aproximadamente 300 mV vs. Ag/AgCl entre o ECV/MWCNT-poli-AF e o ECV/MWCNT², confirmando, portanto, o efeito sinérgico do AF eletrodepositado sobre MWCNT.

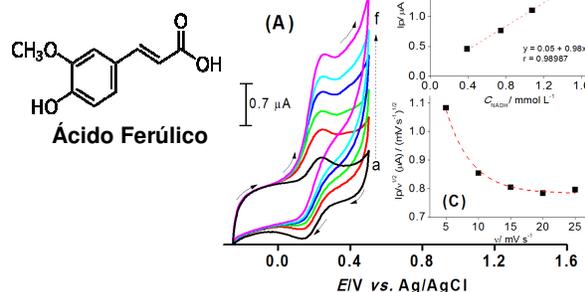


Fig. 1. (A) VCs na ausência (a) e presença de várias concentrações de NADH (a-f) no ECV/MWCNT-poli-AF. Dados obtidos em tampão fosfato 0,1 mol L^{-1} , pH 7,0 e $\nu = 5 \text{ mV s}^{-1}$. (B) $I_{p\text{NADH}}$ vs. C_{NADH} e (C) $I_{p\text{NADH}}$ vs. ν .

Conclusões

O AF eletrodepositado sobre MWCNT apresenta-se como uma alternativa simples e sensível para detecção eletrocatalítica de NADH.

Agradecimentos

À FAPEAL, PROCAD, CNPq, PNPd/CAPES e INCT-Bioanalítica pelo apoio financeiro.

¹Gorton, L., Domínguez, E., Reviews in Molecular Biotechnology 82(2002)371-392.

²Silva, 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.