

Aplicação do complexo dinuclear manganês (III,IV) como biomimetizador da Nitrite Oxidase na construção de sensor eletroquímico para nitrito

Cibely S. Martin (PG), Bruno H. Freitas (IC) e Marcos F. S. Teixeira (PQ)*

*funcao@fct.unesp.br

Grupo de Pesquisa em Eletroanalítica e Sensores – (GPES) - Departamento de Física, Química e Biologia (DFQB)
Universidade Estadual Paulista (UNESP) – CEP 19.060-900 – Presidente Prudente/SP

Palavras Chave: Biomimetizador, nitrito, sensor eletroquímico.

Introdução

Existem evidências de que a ingestão de grandes quantidades de nitrito possa estar associada ao câncer de estômago e de intestino, à leucemia e ao surgimento de tumores cerebrais em crianças. Assim, há uma grande necessidade de monitorar a quantidade de nitrito presente em amostras ambientais, em alimentos ou até mesmo em fluidos biológicos. Diante da potencialidade dos complexos de manganês (III, IV) como mediadores de elétrons e mimetizadores enzimáticos^{1,2}, torna-se interessante investigar os processos eletroquímicos dos eletrodos modificados com complexos dinucleares de oxo-manganês. Dessa forma, o objetivo desse trabalho é avaliar a aplicação do eletrodo de pasta de carbono modificado com complexo oxo-manganês (III, IV) como sensor para nitrito.

Resultados e Discussão

O complexo $[\text{Mn}_2^{\text{III,IV}}\text{O}_2(\text{bpy})_4]^{3+}$ (bpy = bipyridina) foi sintetizado pelo método descrito por Cooper *et al.*³. O complexo foi caracterizado por espectroscopia UV-vis e voltametria cíclica, estando de acordo com os dados relatados na literatura. O sensor foi preparado contendo 60% (m/m) de pó de grafite, 10% (m/m) do complexo e 30% (m/m) de óleo mineral, os quais foram misturados em um béquer contendo 20 mL de hexano. Após a evaporação do solvente, a pasta foi colocada no interior de uma das extremidades de um tubo de Teflon® (d.i. 0,8 cm, d.e. 1,0 cm) equipado com uma haste de aço inoxidável como contato elétrico. As medidas eletroquímicas foram realizadas utilizando as técnicas de voltametria cíclica e cronoamperometria, utilizando como eletrólito suporte uma solução de tampão acetato 0,1 mol/L (pH 4,5). Para determinação de nitrito foi utilizado concentração entre $5,0 \times 10^{-6}$ mol/L e $1,6 \times 10^{-3}$ mol/L de íons nitrito. O voltamograma cíclico obtido com o eletrodo modificado (EPCM- $[\text{Mn}_2^{\text{III,IV}}\text{O}_2(\text{bpy})_4]$) em tampão acetato 0,1 mol/L (pH 4,5) com velocidade de varredura de 100 mV s^{-1} apresentou um único processo redox, onde os picos redox observados em 0,81 V (E_{pa}) e 0,46 V (E_{pc}) vs ECS podem ser atribuídos ao par redox $\text{Mn}^{\text{III}}\text{O}_2\text{Mn}^{\text{IV}} / \text{Mn}^{\text{IV}}\text{O}_2\text{Mn}^{\text{IV}}$. Na presença de nitrito ($1,0 \times 10^{-3}$ mol/L) pode se observar um incremento de corrente e uma diminuição do potencial de oxidação quando comparado com o eletrodo de pasta de carbono não modificado (Fig.1A), dessa forma o complexo oxo-manganês atua como mediador de elétrons favorecendo a cinética de oxidação do nitrito. A voltametria hidrodinâmica foi realizada para determinação de nitrito, onde diferentes valores de

potenciais (0,5 – 1,0 V vs ECS) foi aplicado, sendo a melhor resposta observada em 0,85 V vs ECS.

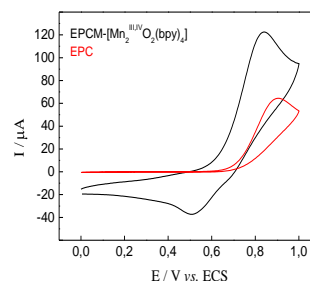


Fig. 1. Voltamogramas cíclicos para o EPC e EPCM- $[\text{Mn}_2^{\text{III,IV}}\text{O}_2(\text{bpy})_4]$ em solução de tampão acetato 0,1 mol/L (pH 4,5) contendo $1,0 \times 10^{-3}$ mol/L de íons nitrito.

A determinação cronoamperométrica foi realizada em tampão acetato 0,1 mol/L (pH 4,5) sob agitação constante (300 rpm) variando uma concentração de nitrito de $2,0 \times 10^{-5}$ mol/L a $1,6 \times 10^{-3}$ mol/L, como apresenta na Fig. 2.

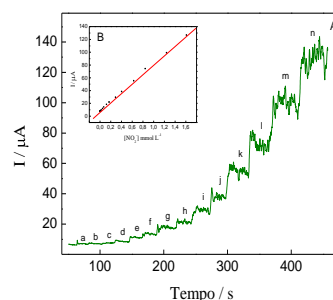


Fig. 2. (A) Cronoamperogramas obtidos para o EPCM- $[\text{Mn}_2^{\text{III,IV}}\text{O}_2(\text{bpy})_4]$ em tampão acetato 0,1 mol/L (pH 4,5) contendo diferentes concentrações de íons nitrito ($5,0 \times 10^{-6}$ à $1,6 \times 10^{-3}$ mol/L). Potencial aplicado: 0,85 V vs. ECS. Agitação: 300 rpm. (B) Variação da corrente em função da concentração de nitrito.

Conclusões

A utilização do EPCM- $[\text{Mn}_2^{\text{III,IV}}\text{O}_2(\text{bpy})_4]$ apresentou resultados preliminares promissores para a determinação de íons nitrito em baixas concentrações, demonstrando a grande potencialidade dos complexos de oxo-manganês biomimetizadores da enzima *Nitrite Oxidase*. O sensor apresentou uma sensibilidade de $0,07 \mu\text{A}/\text{mmol}$ e linearidade de resposta no intervalo de concentração de íons nitrito que varia de $2,0 \times 10^{-5}$ a $1,6 \times 10^{-3}$ mol/L, com limite de detecção de $9,6 \times 10^{-6}$ mol/L.

Agradecimentos

FAPESP (nº Proc. 2010/12524-6)

CNPq (nº Proc. 481827/2007-2) SJT

¹ Baffert C. *et al.* *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 13694.² Brudvig, G. W. *et al.* *Dalton Trans.* **2010**, 39, 3985.³ Cooper, S.R. *et al.* *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, 99, 6623.