

Estudo da Oxidação de Cisteína sobre Eletrodo de Pt em Meio Ácido

André H. B. Dourado¹ (IC)*, Paulo Teng An Sumodjo¹ (PQ)

¹ Instituto de Química USP - Av. Prof. Lineu Prestes, 748 Butantã – São Paulo, SP
*dourado_baraldi@yahoo.com.br

Palavras Chave: Adsorção eletroquímica, aminoácidos, cisteína, eletrocatalise.

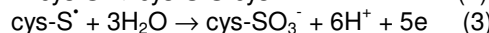
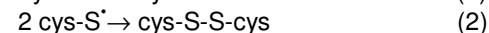
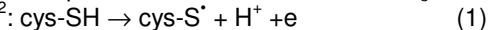
Introdução

O estudo da cinética e mecanismos da eletrooxidação de proteínas pode contribuir para o entendimento do funcionamento de sensores bioeletroquímicos. A amano lípase PS (ALPS) é uma enzima muito utilizada em biocatálise, e há possibilidade de usá-la em biocélulas a combustível¹. Como uma proteína é constituída de vários aminoácidos e a cisteína (cys) é um dos componentes da ALPS, decidiu-se inicialmente estudar a eletrooxidação da cys. Este trabalho discute resultados preliminares desse estudo, em meio ácido sobre eletrodo de Pt platinizada. Foram empregadas a cronamperometria e a voltametria cíclica.

Resultados e Discussão

Estudou-se a eletrooxidação da cys 0,1 mol L⁻¹ em H₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹ no eletrodo de Pt(Pt). Aplicou-se um potencial de 0,40 V (vs Ag|AgCl) por 200 s, com e sem agitação. Os cronamperogramas anódico resultantes coincidem, dentro do erro experimental.

Admite-se que o mecanismo da eletrooxidação da cys seja²:



Foi evidenciado³, por SERS, a presença de espécies adsorvidas na oxidação eletroquímica do cys. Portanto, pode-se admitir que o transiente de corrente relaciona-se à reação (1) e que a reação não é controlada por transporte de massa.

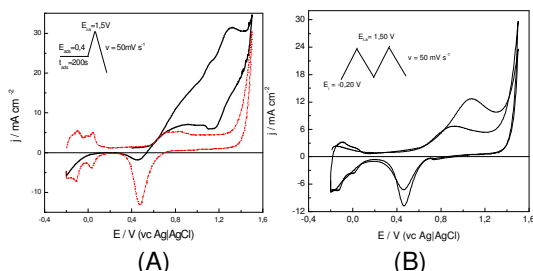


Figura 1 (A): Voltamograma cíclico do Pt em cys 0,1 mol L⁻¹ e H₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹, obtido conforme programa e o do branco. **(B):** Voltamogramas cíclicos no branco após adsorção e lavagem.

A Figura 1A mostra o voltamograma cíclico (VC) obtido pela aplicação do programa esquematizado e também o correspondente do branco. Análise inicial

34^a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química

da figura permite inferir que a cys é oxidada em potenciais mais positivos que 0,65 V, e que há um ombro de corrente em torno de 1,3 V.

A seguir, realizou-se o seguinte ensaio: após a etapa de adsorção em 0,4V na solução contendo cys, o eletrodo de trabalho foi retirado da célula enxaguado com água destilada, imerso numa célula contendo somente o eletrólito suporte e submetido a duas varreduras triangulares sucessivas de potencial (Figura 1B). Análise dos VCs mostra que durante a primeira varredura de potenciais surge um pico de corrente anódica em torno de 1,3 V e que o VC da segunda varredura de potenciais coincide com o correspondente do branco (não mostrado). Portanto, pode-se admitir que a carga anódica observada no primeiro VC, $Q_{\text{EFA}} = 37 \text{ mC cm}^{-2}$, é associada à oxidação de espécies fortemente adsorvidas (EFA) formadas durante a etapa de adsorção. A carga envolvida durante a polarização potencioestática vale $Q_{\text{ads}} = 170 \text{ mC cm}^{-2}$. Como Q_{ads} é maior que Q_{EFA} deve-se admitir que em 0,40 V podem ocorrer várias reações paralelas ou consecutivas. Portanto, o mecanismo é mais complexo do que aquele apresentado por Baizer². É interessante observar que o potencial de pico anódico em 0,13 V observado no VC da Figura 1B coincide com o potencial do ombro observado no VC da Figura 1A. A corrente anódica observada no VC da Figura 1A pode corresponder à oxidação das EFA, de espécies fracamente adsorvidas, da oxidação direta da cys e da superfície da platina, confirmando a complexidade do processo.

Conclusões

A eletrooxidação da cisteína sobre platina em meio ácido e condições potenciodinâmicas é um processo complexo e pode envolver uma ou várias etapas de adsorção e diferentes espécies adsorvidas. A adsorção é dissociativa e a etapa determinante da velocidade é controlada por ativação.

Agradecimentos

À reitoria da USP, ao CNPq e à FAPESP.

¹Lee, J. Y.; Kim, S. W. *J. of Mol. Cat. B: Enzymatic*, 59 **2009** 274–278

²Baizer, M. M. *Organic Electrochemistry* 3^a e, Marcel Dekker, Nova York, 1991.

³Broló, A. G., Hagger, G. J. *Phys. Chem. B*, 106 **2002** 5982–8987.