

Nanoestruturas de L-difenilalanina Aplicadas à Redução de Peróxido de Hidrogênio e Oxigênio Molecular.

Iorquirene de O. Matos* (PG), Wendel A. Alves (PQ).

*iorquirene.matos@ufabc.edu.br, wendel.alves@ufabc.edu.br

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

Palavras-Chave: nanotubos de peptídeo, complexo de cobre(II), peróxido de hidrogênio, oxigênio molecular.

Introdução

Recentemente, nosso grupo de pesquisa descreveu as características de um filme formado por nanotubos de peptídeo de L-difenilalanina (NTPs) modificados com complexo de cobre(II) com ligante tridentado do tipo base de Schiff, imobilizados em membrana Nafion[®], sobre superfície de eletrodo de carbono vítreo (CV). O filme obtido foi caracterizado por MEV e FTIR. Com um eletrodo de CV modificado com este filme estudamos a determinação de dopamina, utilizando a técnica de voltametria de onda quadrada [1]. Os resultados demonstraram que os NTPs são facilmente dispersos em solução de membrana Nafion[®] e que a presença dos NTPs aumentou a corrente de pico e, também diminuiu o sobrepotencial anódico. Dessa forma, devido ao fato da dopamina apresentar no seu mecanismo de oxidação o envolvimento de H₂O₂ e O₂, neste trabalho utilizou-se o mesmo híbrido descrito acima, para o estudo da redução de peróxido de hidrogênio e oxigênio molecular. Os resultados obtidos, comparados a um filme na ausência dos NTPs, indicam uma influência positiva na atividade eletrocatalítica com a utilização desses materiais.

Resultados e Discussão

Os voltamogramas sem rotação representados na Figura 1A para os filmes Cu/Nafion[®] e Cu/NTPs/Nafion[®] apresentam pico anódico em, aproximadamente, -0,30 V e catódico em, aproximadamente, -0,40 V, atribuídos ao par redox Cu^{II}L/Cu^IL na superfície do eletrodo. Observa-se, que na presença dos NTPs, há um aumento da corrente de pico, indicando uma maior facilidade de transferência eletrônica na superfície do eletrodo, mantendo-se a mesma quantidade de cobre(II) em ambos os casos. Nota-se, também, na Figura 1A, que com a adição do analito ao meio, a redução do H₂O₂ para o filme na presença de NTPs resultou em uma corrente maior, além disso, neste caso a reação inicia-se em potenciais menos negativos, favorecendo a atividade eletrocatalítica. Utilizando-se a equação de Koutecky-Levich ($F = 96485 \text{ C mol}^{-1}$, $A = 0,247 \text{ cm}^2$, $D(\text{H}_2\text{O}_2) = 1,61 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, $\nu = 0,01 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, $C(\text{H}_2\text{O}_2) = 1,25 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$), por meio de estudos de disco anel rotatório, calculou-se o valor de n para ambos os casos, que foi de 1,8

para Cu/Nafion[®] e 2,2 para Cu/NTPs/Nafion[®]. O valor da constante de velocidade do processo eletroquímico (k'_{ME}) também foi obtido, sendo de $6,62 \times 10^{-4} \text{ cm s}^{-1}$ e $7,69 \times 10^{-3} \text{ cm s}^{-1}$ para Cu/Nafion[®] e Cu/NTPs/Nafion[®], respectivamente. O maior valor obtido na presença dos NTPs indica a maior facilidade de transferência eletrônica neste caso, como observado no *insert* da Figura 1A. Além disso, no estudo de estabilidade frente à detecção de H₂O₂ em diferentes valores de pH, observa-se que a presença dos NTPs conferiu uma maior estabilidade ao complexo de cobre(II) intercalado na matriz, comparando-se os dois tipos de filmes, por toda a faixa de pH estudada (Figura 1B). Este comportamento pode estar relacionado ao fato da espécie tetranuclear de cobre(II) encontrar-se em equilíbrio em solução aquosa com a respectiva espécie mononuclear, que é menos reativa frente à reação com H₂O₂ [2]. Os mesmos estudos realizados para o H₂O₂ foram feitos para o O₂ e apresentaram o mesmo comportamento.

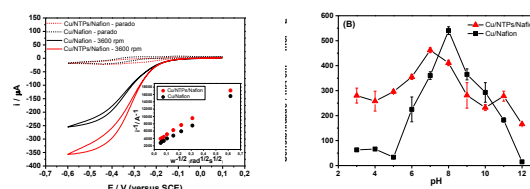


Figura 1. (A) Estudo da redução de H₂O₂ utilizando disco anel rotatório. *Insert*: Gráfico de Koutecky-Levich: 25, 100, 200, 400, 900, 1600, 2500 e 3600 rpm (10 mVs⁻¹). (B) Estudo comparativo de sensibilidades obtidas frente à resposta amperométrica do H₂O₂ em soluções tampão fosfato (0,1 mol L⁻¹) de diversos valores de pH (potencial aplicado -0,50 V vs SCE).

Conclusões

Os resultados obtidos mostraram que apesar da característica isolante dos NTPs, quando funcionalizados com complexo de cobre(II), estes materiais favoreceram a resposta eletrocatalítica da redução de H₂O₂ e O₂, além de conferir uma maior estabilidade ao sistema.

Agradecimentos

UFABC, FAPESP, CNPq, LNLS e INCT-Bioanalítica.

¹ Matos, I. O.; Alves, W. A., *Appl. Mater. Interfaces*, **2011**, 3, 4437-4443.

² Matos, I. O.; Ferreira, T. L.; Paixão, T. R. L. C.; Lima, A. S.; Bertotti, M.; Alves, W. A., *Electrochim. Acta*, **2010**, 55, 5223-5229.