

Eletroquímica Direta do Citocromo C imobilizado em eletrodos modificados com cisteína e nanopartículas de ouro.

Roberto A. S. Luz¹ (PG)*, Frank N. Crespilho² (PQ)

*luzufabc@gmail.com

¹Universidade Federal do ABC / UFABC, Santo André – SP

²Instituto de Química de São Carlos / IQSC, Universidade de São Paulo / USP

Palavras Chave: Citocromo C, Nanopartículas de ouro, Transferência eletrônica direta.

Introdução

A eletroquímica direta de proteínas redox pode fornecer um bom modelo para estudos de mecanismos de transferência de elétrons (TE) em sistemas biológicos e é uma base importante para o desenvolvimento de biodispositivos¹. Dentre as várias proteínas redox, o Citocromo C (CytC) é uma importante enzima que atua como transportador de elétrons em processos respiratórios podendo servir de base para estudos de TE de proteínas heme, biossensoriamento e eletrocatalise. Entretanto, as reações de transferência de carga de proteínas heme imobilizadas em eletrodos metálicos são difíceis de serem observadas devido a problemas de desnaturação. Neste sentido, esse trabalho reporta o uso de eletrodos de ouro modificados com cisteína (Cys) e nanopartículas de ouro (GNPs) afim de facilitar a adsorção e a transferência eletrônica direta (TED) do CytC.

Resultados e Discussão

Os voltamogramas cíclicos (VC) para o eletrodo de ouro limpo e modificado com Cys/GNPs/Cys/CytC são apresentados na Fig. 1a. Para o eletrodo limpo nenhum pico voltamétrico foi observado. Por outro lado, o eletrodo modificado com o filme enzimático apresenta um par redox bem definido e quase reversível com separação de pico de 0,2 V e potencial formal de 0,09 V, indicando que a TED foi estabelecida entre o grupo heme do CytC e a superfície eletrodica.

Na Fig. 1b tem-se os VC para o eletrodo enzimático em diferentes velocidades de varredura (v). Ambas as correntes de pico anódica e catódica foram linearmente proporcionais a v numa faixa de 5 mV s^{-1} a 4 V s^{-1} (Fig. 1c), conforme esperado para pares redox imobilizados em superfícies eletrodicas. Usando as expressões de Laviron² é possível determinar a constante de velocidade de transferência de elétrons (k_s), assim como o coeficiente de transferência (α) entre o CytC e o eletrodo. Para esse propósito, os potenciais de pico (E_p) foram estudados em função do $\log v$ (Fig. 1d). Com o aumento da v , o pico de oxidação se deslocou para potenciais mais positivos, enquanto o pico de redução sofreu deslocamento para potenciais mais negativos, sendo

observado uma relação linear entre E_p e v na faixa de 0,6 a 4 V s^{-1} com inclinações de $-2.3RT/\alpha nF$ e $2.3RT/(1-\alpha)nF$ para o pico catódico e anódico, respectivamente. Assim o valor médio de α foi estimado em 0,6 e o parâmetro cinético K_s foi calculado em 1,4 s^{-1} a partir da equação $k_s = \alpha n F v / RT$. Embora bastante utilizado e discutido na literatura, o método de Laviron apresenta restrições que limitam sua aplicação para proteínas adsorvidas. Por este motivo, modelagens computacionais baseadas na teoria de Marcus^{2,3} estão em andamento, afim de se obter uma maior acurácia nos estudos de transferência eletrônica em sistemas biológicos.

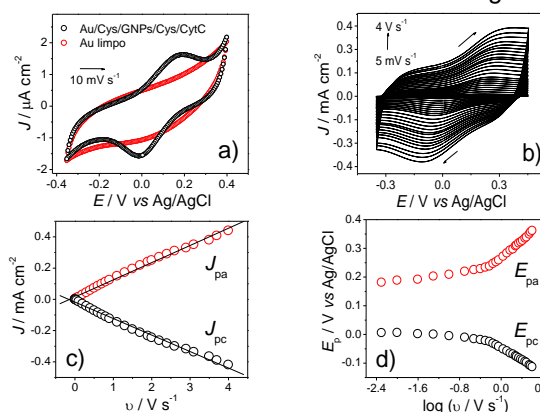


Figura 1. a) VC para Au limpo (em vermelho) e Au/Cys/GNPs/Cys/CytC (em preto); b) VC para Au/Cys/GNPs/Cys/CytC em diferentes v ; c) gráfico de J versus v ; d) gráfico do E_p versus $\log v$.

Conclusões

Os resultados apresentados demonstram que a TED entre o CytC e a superfície eletrodica pode ser facilmente alcançada através do uso dos eletrodos modificados com Cys e GNPs, sugerindo que estes eletrodos podem servir de base para estudos de transferência eletrônica de proteínas heme e são promissores para o desenvolvimento de biodispositivos.

Agradecimentos

FAPESP, CAPES, CNPq, INEO, NanoBioMed.

¹ Paulo, T. F.; *et al. Lagmuir*. **2010**, *27*, 2052.

² Eckermann, A. L.; *et al. Coord. Chem. Rev.* **2010**, *254*, 1769.

³ Léger, C.; Bertrand, P. *Chem. Rev.* **2008**, *108*, 2379.