

Autoensamblados de partículas coloidales redox con lacasas recombinantes para la construcción de biocátodos

Ordoñez Terrazas, Débora Fabiana^{1, 2}; Köhler, Agustina¹; Battaglini, Fernando¹; Wirth, Sonia^{2, 3}; Coria, Lucy¹

¹ Instituto de Química Física de los Materiales, Medio Ambiente y Energía, INQUIMAE, DQIAQF, FCEN-UBA, Cdad. Universitaria, CABA, Argentina.

² Laboratorio de Agrobiotecnología, DFBMC, FCEN-UBA, Cdad. Universitaria, CABA, Argentina.

³ Instituto de Biodiversidad y Biología Experimental y Aplicada, IBBEA-CONICET-UBA, Cdad. Universitaria, CABA, Argentina

deborafordonezt@gmail.com

Área temática: B. Autoensamblado

Las celdas de combustible enzimáticas (CCE) se basan en la generación de electricidad mediante reacciones redox catalizadas por enzimas. En las CCE O₂-glucosa el proceso limitante es la reacción de reducción de oxígeno. Las lacasas destacan por su capacidad de catalizar esta reacción[1]. La lacasa bacteriana SilA, a pesar de presentar un potencial redox bajo, es una enzima halotolerante y activa a pH neutro[2]. Si bien se ha estudiado la inmovilización de SilA con polímeros redox[3], no se ha explorado como ciertas mutaciones de la enzima pueden afectar su inmovilización y la transferencia electrónica.

En este trabajo se utilizan dos mutantes de la lacasa SilA, que contienen un tracto C-terminal de 5 aspartatos (SilA-D) o 5 argininas (SilA-R). Estas enzimas fueron inmovilizadas capa-por-capo y onepot con polímeros redox en presencia de especies con grupos sulfonato (HEPES) o fosfato (TPP) a distintas condiciones de fuerza iónica, evaluando como afecta la inmovilización y la transferencia electrónica.

La presencia de HEPES a baja fuerza iónica estabilizó el polímero generando partículas de ~10 nm, mientras que con TPP a alta fuerza iónica, las partículas fueron de ~2000 nm. Estas partículas, junto con las lacasas, fueron usadas para modificar electrodos de grafito mediante autoensamblados capa-por-capo. En condiciones de baja fuerza iónica y HEPES, la respuesta catalítica de los ensamblados con SilA-D fue 7 veces mayor respecto a lo obtenido con SilA, lo cual estaría relacionado con un aumento de interacciones electrostáticas entre las cargas negativas aportadas por el tracto 5xD. Con alta fuerza iónica y TPP, la respuesta catalítica de los ensamblados con SilA-R fue 1,5 veces mayor respecto a lo obtenido con SilA, relacionado con la capacidad del entrecruzante y el tamaño de las partículas.

El agregado de enzima a la mezcla generó poblaciones de tamaños mayores en presencia de TPP con enzima libre, mientras que con HEPES no se observaron cambios significativos en el tamaño. Se observó mejora en la actividad en los sistemas onepot con SilA-R a baja fuerza iónica y HEPES (8 veces respecto de los sistemas con SilA), relacionado con una interacción específica del grupo guanidinio presente en las argininas.

La formación de estas partículas redox y las mutaciones realizadas en la lacasa recombinante SilA, no solo mejoran la respuesta catalítica de reducción de oxígeno, sino que además permite el uso de estas lacasas con polímeros redox de potenciales más altos

REFERENCIAS

1. Kyomuhimbo, H. D., & Brink, H. G. *Heliyon* 9(2) 2023)
2. Coria-Oriundo, L. L., Battaglini, F., & Wirth, S. A. *Ecotoxicology and Environmental Safety* 217 (2021) 112237
3. Köhler, A., Wirth, S. A., Cortez, M. L., Azzaroni, O., Alvarez-Malmagro, J., Prieto-Dapena, F., Coria-Oriundo, L. L. *Journal of Materials Chemistry A* 13 (2025) 35632-35644