

Caracterização voltamétrica de eletrodos de Au modificados com SAM para utilização como sensores.

Kelly Suely Galhardo* (IC), Sonia T. Tanimoto (PQ) e Sérgio A. S. Machado (PQ)

kellygalhardo@yahoo.com, sonia.tanimoto@gmail.com, sasmach@iqsc.usp.br,

GMEME - Instituto de Química de São Carlos/Ins – USP, Av. Trabalhador Sancarlense, 400 CP 780 Cep: 13560-180

Palavras Chave: Eletrodo de Au, SAM, Dopamina, $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$.

Introdução

Observa-se atualmente uma grande quantidade de estudos envolvendo eletrodos modificados com camadas auto-organizadas, devido a sua ampla aplicação (proteção a corrosão á senores eletroquímicos) e devido a sua simplicidade de preparação^{i,ii}.

Eletrodos modificados com SAM podem também ser caracterizados voltametricamente, por meio de voltametria cíclica de $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ e dopamina. Quando se realiza a modificação do eletrodo de Au com SAM o perfil voltamétrico apresentado por estas moléculas, apresenta uma leve modificação em seu perfil.

Resultados e Discussão

A modificação de eletrodos de ouro com monocamadas auto-montadas de tiol são realizadas por meio da adsorção do tiol (cistamina) em função do tempo. A adsorção do tiol é realizada inicialmente de forma desorganizada, organizando-se espontaneamente no decorrer do tempo.



Figura 1. Esquema do emparelhamento entre os alcanotóis e o retículo do ouro numa camada auto-organizada. Átomos de enxofre representados em branco e átomos de ouro em cinzaⁱⁱⁱ

Eletrodos de ouro modificados com camadas auto-montadas podem ser caracterizadas por meio da reação de oxido redução de $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$. As camadas auto-montadas modificam a superfície do eletrodo, modificando desta forma, as respostas voltamétricas apresentadas pelo eletrodo, como pode ser observado na figura abaixo.

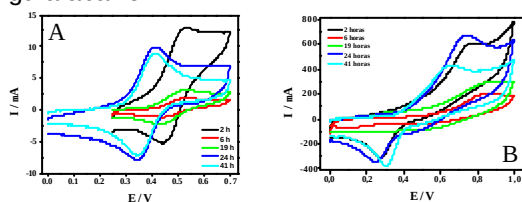


Figura 1. A) Perfil voltamétrico de $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ sobre eletrodo de Au modificado com SAM, em diferentes tempos de imersão. B) Perfil voltamétrico de dopamina sobre eletrodo de Au modificado com SAM em diferentes tempos de imersão. Ambas as soluções foram preparadas em meio de ácido sulfúrico $0,1 \text{ mol L}^{-1}$.

Observe que a medida em que se aumenta o tempo de imersão, inicialmente observa-se uma leve inibição no sinal voltamétrico até um determinado momento, para ambas as moléculas, até um considerável aumento e uma pequena queda de corrente. Isto pode ser atribuído ao fato de que nos tempos iniciais, a molécula de tiol apresenta-se adsorvida de forma desorganizada e desordenada e após um tempo maior, elas iniciam sua organização. As respostas voltamétricas demonstram a possibilidade disto acontecer, considerando que há tempos muito curtos, haja poucas moléculas presentes na superfície do eletrodo, sendo desta forma, o perfil voltamétrico semelhante ao perfil apresentado por eletrodo de Au com tempo de imersão 0. A medida em que a molécula adsorve (de forma desordenada) há um bloqueio na superfície do eletrodo, inibindo desta forma o sinal voltamétrico. Voltando a surgir, quando o eletrodo apresenta recobrimento total, ou quase total, deslocando desta forma, o potencial de oxidação de $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ e dopamina. Este deslocamento do potencial de oxidação de dopamina pode ser utilizado para determinação simultânea de dopamina e ácido ascórbico, uma vez que o ácido ascórbico apresenta-se como interferente biológico na determinação de dopamina.

Conclusões

Os perfis voltamétricos apresentados pelas moléculas de dopamina e $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$, demonstraram variação de potencial, quando o eletrodo de trabalho é modificado com SAM, caracterizando assim modificação do eletrodo. Esta modificação pode ser utilizada para a análise simultânea de ácido ascórbico e dopamina, de forma que não haja interferência entre ambos.

Agradecimentos

CNPq, FAPESP proc.

i M. Schweizer, H. Hagenström e D. M. Kolb, Surface Science, 2001, 490, L627.

ii H. Hagenström, M. A. Schneeweiss, D. M. Kolb, Electrochimica Acta, 1999, 451, 1141.

iii R. S. Freire, C. A. Pessoa, L. T. Kubota, "Emprego de monocamadas auto-organizadas no desenvolvimento de sensores eletroquímicos", Química Nova, 26 (2003), p. 381-389.