

## Efeito da Concentração e Temperatura no Processo de Formação da Monocamada Automontada de Tionicotinamida sobre Ouro.

Francisco A. G. de Matos Júnior (IC), Tércio de F. Paulo (PG), Thiago dos S. Francisco (PG), Solange de O. Pinheiro (PG), Izaura C. N. Diógenes\* (PQ)

araojunior@hotmail.com; izaura@dqi.ufc.br.

Departamento de Química Orgânica e Inorgânica, Universidade Federal do Ceará, Cx. Postal 12200, 60455-970, Fortaleza-CE, Brasil.

Palavras Chave: Cinética, Monocamada automontada, Tionicotinamida

### Introdução

Monocamadas automontadas<sup>1</sup> são agregados moleculares ordenados formados espontaneamente sobre uma superfície. Aquelas formadas por tióis sobre ouro têm sido as mais estudadas e apresentam aplicações em uma larga variedade de campos, como biosensores, ciência de superfície e nanofabricação de dispositivos eletrônicos moleculares e biomoleculares. O processo de desorção redutiva em meio alcalino pela técnica de varredura linear de potencial (LSV – “Linear Sweep Voltage”) tem sido frequentemente utilizado nos estudos dessas monocamadas, uma vez que, a partir da área, forma e posição da curva, pode-se obter informações sobre a espécie adsorvida, tais como a quantidade de moléculas adsorvidas,  $\Gamma$ , estabilidade e a conformação. Este trabalho traz o estudo da influência da concentração e da temperatura no processo de formação da monocamada de tionicotinamida (TNA) na superfície de ouro policristalino utilizando o método de desorção redutiva e o modelo cinético de adsorção de Langmuir.

### Resultados e Discussão

Os efeitos da concentração de TNA e da temperatura no processo de formação da monocamada foram avaliados a partir dos valores de  $\Gamma$  obtidos a partir do processo de desorção redutiva em KOH 0,5 mol/L. estes valores foram calculados através da integração das ondas de desorção redutivas (Figura 1A) atribuídas à reação de eletrodo  $\text{RSAu} + e^- \rightarrow \text{RS}^- + \text{Au}$ , onde  $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{S}$ . Neste trabalho, foi considerado que o estágio inicial do processo de formação da monocamada automontada de TNA pode ser descrito pelo modelo de Langmuir, conforme a Equação (1):

$$\ln(1 - \theta) = -k[\text{TNA}]t \quad (1)$$

onde  $k$  é a constante de velocidade,  $[\text{TNA}]$  é concentração de TNA em mol/L,  $t$  é o tempo de imersão e  $\theta$  é a taxa de recobrimento da superfície. O valor de  $\theta$  é calculado a partir da carga ( $Q$ ) do processo de desorção redutiva, de acordo com a Equação (2):

$$\theta = \Gamma / \Gamma_{\text{max}}, \quad (2)$$

onde  $\Gamma_{\text{max}}$  é o valor de saturação.

A relação linear ilustrada na Figura 1B indica que o modelo de Langmuir adequa-se à descrição do

processo de adsorção das moléculas de TNA em tempos de imersão curtos. O valor de  $k = 1,16 \times 10^2$  L/mol.min a 298K foi calculado<sup>2</sup> a partir do coeficiente linear da relação de  $\ln(k_{\text{obs}})$  vs  $\ln([\text{TNA}])$ . A elevação da temperatura da solução modificadora, de forma geral, favorece o aumento de  $\Gamma$  na superfície do eletrodo, conforme apresentado na Figura 1C.

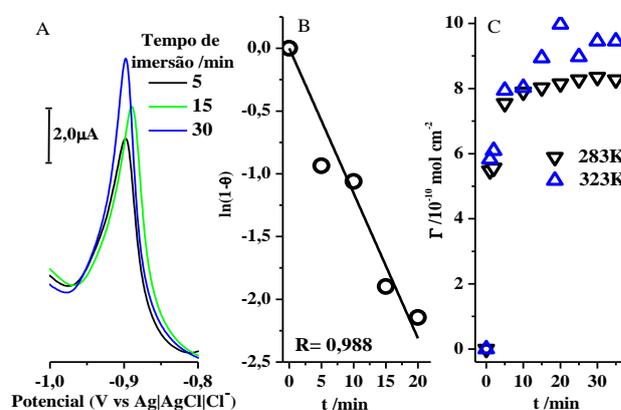


Figura 1. (A) LSV a 50 mV/s para o eletrodo de ouro após diferentes tempos de imersão a 293K; (B) Relação entre  $\ln(1-\theta)$  e tempo de imersão a 293K; (C) Relação entre  $\Gamma$  em função do tempo de imersão a (▽) 283K e (△) 323K.  $[\text{TNA}] = 2,0$  mmol/L.

### Conclusões

As curvas LSV obtidas para os eletrodos de ouro modificados com moléculas de TNA após diferentes tempos de imersão em soluções de TNA de diferentes concentrações e temperaturas, mostraram que a etapa inicial do processo de formação da monocamada automontada obedece ao modelo de Langmuir. Os valores de  $Q$  mostraram-se dependentes do tempo de imersão e da temperatura, aumentando com o aumento destes parâmetros e chegando a atingir valores de saturação de 78–92  $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ . Adicionalmente, a dependência com a temperatura sugere um processo exotérmico.

### Agradecimentos

Os autores agradecem a UFC e aos órgãos de fomento a pesquisa, FUNCAP, CAPES e CNPq.

<sup>1</sup> Ulman, A. *Chem. Rev.* **1996**, 96, 1533.

<sup>2</sup> Han, Y.; Uosaki, K. *Electrochim. Acta* **2008**, 53, 6196