

Otimização do Preparo e Caracterização de Monocamadas Auto-Organizadas de Tiois sobre Superfície de Ouro: Um estudo Cinético.

Dênio E. P. Souto^{1*} (PG), Rafaela A. Figueiredo (IC)¹, Jussara V. Silva (IC)¹, Fernando F. R. Leite (PG)¹, Wallans T. P. dos Santos (PQ)¹, Rita C. S. Luz (PQ)¹, Flávio S. Damos (PQ)¹

*denioemanuel@yahoo.com.br

¹ Departamento de Química, UFVJM, Diamantina, MG, Brasil.

Palavras chaves: SAM, Ácido mercapto undecanóico, Ácido mercapto benzóico

Introdução

A metodologia de imobilização de biomoléculas é essencial uma vez que a espécie a ser imobilizada deve manter suas propriedades de reconhecimento. Assim, o emprego de monocamadas auto-organizadas (SAM, do inglês Self-Assembled Monolayer) como fase inicial para construção de biossensores tem proporcionado maior sensibilidade e estabilidade a esses sistemas preservando as propriedades das moléculas imobilizadas. Neste contexto, o presente trabalho apresenta a otimização do preparo bem como caracterização da etapa inicial de formação de SAMs de dois ácidos mercaptocarboxílicos, o ácido mercaptoundecanóico (AMU) e o ácido mercapto benzóico (AMB) sobre a superfície de eletrodos de ouro.

Resultados e Discussão

Inicialmente, foram feitas modificações do eletrodo de ouro empregando diferentes tempos de adsorção bem como empregando várias concentrações do AMU e do AMB. A caracterização foi feita através das técnicas de voltametria cíclica e redução dessortiva.

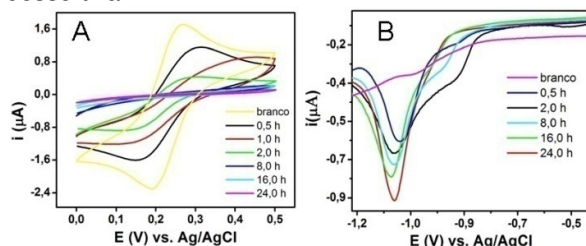
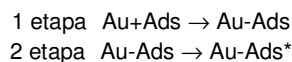


Figura 1. (A) Voltamogramas cíclicos para eletrodo de ouro modificado com AMU obtidos em ferricianeto e KCl após vários tempos de modificação. (B) Reduções dessortivas para eletrodo de ouro modificado com AMU obtidas após vários tempos de modificação através da técnica de voltametria de pulso diferencial em KOH. O Branco foi obtido em eletrodo de Au limpo.

A Figura 1, ilustra o comportamento eletroquímico observado para a interação entre a sonda redox hexacianoferrato de potássio (Fig. (A)) obtidas em diferentes tempos de adsorção do AMU bem como os respectivos voltamogramas lineares referente à redução dessortiva para os mesmos tempos de interação entre a sonda e o material eletródico (Fig. (B)). Em tempos de interação superiores a 24 horas não foram verificadas variações significativas

na corrente de redução dessortiva para a AMU e AMB. Por outro lado, a Fig. 1 (A) deixa evidente que a partir de tempos de interação superiores a 8 horas a SAM de AMU apresenta excelente supressão dos processos redox da sonda eletroquímica empregada mesmo com a cobertura parcial da superfície eletródica. Tal resultado deve estar associado com a natureza aniônica da SAM de AMU bem como do hexacianoferrato. Tais resultados indicam que o processo de adsorção das SAM investigadas ocorre de forma rápida de forma a alcançar uma cobertura de superfície elevada seguindo-se por uma etapa lenta de rearranjo molecular conforme proposto a seguir:



onde Au representa o sítio de adsorção, Ads é o tiol, Au-Ads representa a monocamada desorganizada e Au-Ads* representa a SAM no seu estado final organizado. A partir do modelo proposto a seguinte equação de ajuste foi desenvolvida:

$$\theta = A_1(1 - \exp(-k_{obs,1}t)) + A_2(1 - \exp(-k_{obs,2}t))$$

Onde A_1 e A_2 são:

$$A_1 = -k_a C(k_t - k_{obs,1}) / (k_{obs,1} - k_{obs,2}) k_{obs,1}$$

$$A_2 = -k_a C(k_t - k_{obs,2}) / (k_{obs,1} - k_{obs,2}) k_{obs,2}$$

A partir do ajuste não-linear da equação representante do modelo aos dados de redução dessortiva foi obtido o seguinte valor de constante de associação, $k_a = 2,08 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$, que está em excelente concordância a literatura¹.

Conclusões

Do exposto, fica evidente que a investigação prévia de parâmetros como tempo de adsorção e concentração de AMU bem como para AMB é de fundamental importância para a confecção de SAMs. Adicionalmente, o modelo proposto em conjunção aos dados obtidos por redução dessortiva mostram que o processo é composto pela adsorção rápida do tiol seguida pelo re-arranjo molecular.

Agradecimentos

À FAPEMIG e ao CNPq. Ao INCT-Bioanalítica pela bolsa concedida a D.E.P.S..

¹ Damos, F. S. Luz, . C. S. e Kubota, L. T., *Langmuir*. **2005**, 21, 602-609.