

Artigo

Análise Morfológica e Eletroquímica de uma Monocamada do Ácido 3-Mercaptopropiônico sobre Eletrodo de Ouro

Santos, C. S.; Mossanha, R.; Marchesi, L. F.; Pessoa, C. A.*

Rev. Virtual Quim., 2015, 7 (5), 1677-1691. Data de publicação na Web: 5 de setembro de 2015

<http://www.uff.br/rvq>

Morphological and Electrochemical Analysis of a Self-Assembled Monolayer of 3-Mercaptopropionic Acid on Gold Electrode

Abstract: This paper investigates the morphology of a polycrystalline gold electrode modified with a monolayer of 3-MPA (Au/MPA) constructed in different immersion times and thiol concentrations, using the techniques of electrochemical impedance spectroscopy (EIS) and atomic force microscopy (AFM). It was verified that both surface roughness as the capacitance of the Au/MPA are dependent on the concentration and the organization of the 3-MPA molecules adsorbed on the gold electrode surface. Voltammetric results demonstrated that the coverage is dependent on the immersion time and concentration of the 3-MPA solution. These results are in agreement with the EIS results which showed the increased in charge transfer resistance (R_{ct}) as a function of the immersion time, due to increase of the electron transfer block caused by the monolayer. However, the R_{ct} increased until 180 min. and higher immersion times did not show significant variations in resistance.

Keywords: Electrochemical impedance spectroscopy; atomic force microscopy; self assembled monolayer; mercaptopropionic acid.

Resumo

Este artigo investiga a morfologia do eletrodo de ouro policristalino modificado com monocamada do 3-MPA (Au/MPA) construído em diferentes tempos de imersão e concentrações do tiol, utilizando as técnicas de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) e microscopia de força atômica. Verificou-se que tanto a rugosidade da superfície, como a capacitância do Au/MPA são dependentes da concentração e da organização das moléculas de 3-MPA adsorvidas na superfície do eletrodo de ouro. Resultados voltamétricos demonstraram que o recobrimento é dependente do tempo de imersão e da concentração da solução de 3-MPA. Estes resultados estão de acordo com as medidas de EIE, pois estes mostraram um aumento na resistência de transferência de carga de (R_{ct}) em função do tempo de imersão, devido ao aumento do bloqueio da transferência de elétrons causado pela monocamada. No entanto, a R_{ct} aumentou até 180 min. e tempos de imersão superiores não apresentaram variações significativas nos valores de resistência.

Palavras-chave: Espectroscopia de impedância eletroquímica; microscopia de força atômica; monocamada auto-organizada; ácido mercaptopropiônico.

* Universidade Estadual de Ponta Grossa, Departamento de Química, sala 109, CEP 84030-000, Ponta Grossa-PR, Brasil.

✉ christiana.pessoa@pq.cnpq.br

DOI: [10.5935/1984-6835.20150095](https://doi.org/10.5935/1984-6835.20150095)

Análise Morfológica e Eletroquímica de uma Monocamada do Ácido 3-Mercaptopropiônico sobre Eletrodo de Ouro

Cleverson S. Santos,^a Rosana Mossanha,^a Luís Fernando Marchesi,^b Christiana A. Pessoa^{a,*}

^a Universidade Estadual de Ponta Grossa, Departamento de Química, CEP 84030-000 Ponta Grossa-PR, Brasil.

^b Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Departamento de Engenharia Química, CEP 84016-210, Ponta Grossa-PR, Brasil.

* christiana.pessoa@pq.cnpq.br

Recebido em 27 de abril de 2015. Aceito para publicação em 2 de setembro de 2015

1. Introdução

2. Parte Experimental

2.1. Reagentes e soluções

2.2. Otimização do processo de formação da monocamada de 3-MPA

2.3. Caracterização eletroquímica do Au/MPA

2.4. Caracterização microscópica do Au/MPA

3. Resultados e Discussão

3.1. Caracterização da concentração e do tempo de formação da monocamada de 3-MPA

3.2. Caracterização morfológica da monocamada de 3-MPA

3.3. Caracterização eletroquímica da monocamada de 3-MPA

3.4. Estudos de impedância eletroquímica do eletrodo Au/MPA

3.5. Caracterização eletroquímica do eletrodo Au/MPA

4. Conclusão

1. Introdução

Muitas aplicações tecnológicas demandam materiais com propriedades físicas e químicas bem definidas. Neste sentido, fenômenos de superfície e de interface são amplamente estudados com o intuito de melhorar ou desenvolver novos

materiais.¹

Modificações de superfícies metálicas com camadas auto-organizadas (SAM) têm sido extensivamente estudadas e apresentam-se como uma alternativa promissora para controlar as propriedades físicas e químicas de superfícies, tais como, estrutura eletrônica do substrato e interações superficiais.² Estas SAMs podem ser aplicadas na proteção

contra corrosão, catálise e no desenvolvimento de sensores e biossensores eletroquímicos.³⁻⁵

SAM de alcanotióis formadas sobre a superfície de ouro (Au) tem sido extensivamente estudadas devido à espontaneidade do processo de quimiossorção e da estabilidade obtida pela forte interação entre o átomo de enxofre e o substrato metálico.^{6,7} No entanto a estabilidade e o ordenamento da monocamada dependem de vários fatores, tais como limpeza da superfície de Au, natureza do solvente, tamanho da cadeia alquílica do tiol, presença de grupos funcionais, do tempo de imersão e da concentração do tiol.⁸⁻¹⁰

A SAM formada por tióis pode ser dividida em três regiões distintas: (1) extremidade onde se encontra o átomo de enxofre ligado aos átomos da superfície de Au, (2) cadeia alquílica, a qual estabelece interações intermoleculares com as moléculas de tiol adsorvidas paralelamente e contribui para a estabilidade e o ordenamento da monocamada, (3) extremidade que pode apresentar grupos funcionais terminais, tais como metílicos, carboxílicos, hidroxílicos e aminos.^{6,11} Os grupos funcionais terminais presentes na monocamada são fundamentais, pois, dependendo do pKa do grupo funcional, é possível carregar a superfície da monocamada negativamente ou positivamente, as quais permitem interações ou repulsões eletrostáticas.¹² Na literatura há relatos que reportam a utilização de monocamadas de tióis para a modificação de eletrodos de ouro, visando a aplicação no desenvolvimento de sensores e biossensores eletroquímicos.^{6,13-16} Portanto, para garantir a reprodutibilidade destes dispositivos, a otimização das variáveis envolvidas no processo de modificação é essencial.

Estudos dos efeitos superficiais que ocorrem na interface Au/SAM/eletrolito são fundamentais para compreender as propriedades de transferência de elétrons. Por exemplo, em um trabalho desenvolvido por Benites et al.¹⁷ foi possível comprovar, a partir de experimentos de voltametria cíclica,

que a rugosidade superficial de eletrodos de ouro pode afetar a resposta de bloqueio elétrico oferecido pela adsorção dos tióis sobre a superfície metálica. Foi observado que o controle da rugosidade dos eletrodos por meio de adequados pré-tratamentos é fundamental para a garantia da realização de experimentos com respostas analíticas confiáveis e reprodutíveis, já que as interações eletrostáticas laterais das cadeias de alcanotióis podem ser prejudicadas em superfícies com fator de rugosidade elevado. Tais estudos fundamentais são de grande relevância para o estudo de eletrodos modificados utilizando-se a técnica SAM, sendo determinantes na correta compreensão dos sinais derivados destes sensores.

A técnica de AFM é uma ferramenta que permite avaliar a morfologia e a rugosidade da superfície modificada com a monocamada. No entanto, quando as caracterizações morfológicas são combinadas com caracterizações eletroquímicas, tais como voltametria cíclica e espectroscopia de impedância eletroquímica, estas possibilitam avaliar o efeito da rugosidade com a capacitância da dupla camada.¹³

Desta forma, neste trabalho foram combinadas as técnicas eletroquímicas e microscópicas com o objetivo de investigar a influência dos parâmetros de formação da monocamada tais como tempo de imersão e concentração da solução de tiol no recobrimento superficial e na morfologia da monocamada de 3-MPA formada sobre a superfície do eletrodo de ouro policristalino. Tais estudos experimentais são de considerável relevância a fim de possibilitar a realização de experimentos com respostas analíticas confiáveis e reprodutíveis, para futura aplicação das SAMs em sensores e biossensores eletroquímicos.

2. Parte Experimental

2.1. Reagentes e soluções

Todos os reagentes utilizados foram de pureza e grau analítico e utilizados como recebidos. O ácido 3-mercaptopropiônico, ferricianeto de potássio $K_3[Fe(CN)_6]$, ferrocianeto de potássio $K_4[Fe(CN)_6]$, fosfato de sódio monobásico (NaH_2PO_4), fosfato de sódio dibásico (Na_2HPO_4), cloreto de sódio ($NaCl$) e hidróxido de sódio ($NaOH$) foram adquiridos da Sigma-Aldrich e utilizados sem procedimento prévio de purificação. A solução tampão fosfato (PBS) $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ foi preparada com $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de NaH_2PO_4 , $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de Na_2HPO_4 e $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ $NaCl$. O pH foi ajustado para 7,2 pela adição de $NaOH$ $1,0 \text{ mol L}^{-1}$. Para preparação das soluções foi utilizada água destilada.

2.2. Otimização do processo de formação da monocamada de 3-MPA

Para que ocorra a formação de monocamadas homogêneas, é necessária uma superfície limpa e livre de contaminantes, portanto o eletrodo de ouro policristalino com área geométrica de $0,028 \text{ cm}^2$, foi submetido ao procedimento de

limpeza descrito por Carvalho *et al.*¹⁸ A influência da concentração de 3-MPA na modificação do eletrodo foi estudada, utilizando diferentes concentrações (na faixa de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ a $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$) com tempo de imersão fixo em 30 min. Após a otimização da concentração da solução do tiol, o tempo de imersão na solução de 3-MPA foi otimizado, nos seguintes intervalos: 30, 60, 180 e 360 min. Após cada modificação o eletrodo foi submetido ao processo de limpeza.

2.3. Caracterização eletroquímica do Au/MPA

Tanto as medidas da otimização do tempo de formação da monocamada como da concentração de 3-MPA foram realizadas utilizando voltametria cíclica em solução de $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ H_2SO_4 , com velocidade de varredura de 30 mV.s^{-1} em um intervalo de potenciais de potenciais de 0,2 a 1,6 V vs $Ag|AgCl$, com o intuito de investigar o recobrimento superficial (θ) do eletrodo de ouro pela monocamada de 3-MPA. O θ foi estimado de acordo com a Equação 1.^{19,20}

$$\theta (\%) = (Q_{Au} - Q_{Au_modificado}) / Q_{Au} \times 100 \quad \text{Eq. 1}$$

Onde Q_{Au} é carga obtida do pico de redução da camada de óxido de ouro durante a varredura catódica, $Q_{Au_modificado}$ é carga obtida do pico de redução da camada de óxido de ouro proveniente do eletrodo de ouro modificado com a monocamada de 3-MPA.

Tanto o eletrodo de Au como o Au/MPA, foram caracterizados pelas técnicas de voltametria cíclica e de EIE utilizando PBS $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, pH = 7,2, na presença de $5,0 \text{ mmol L}^{-1}$ do par redox $[Fe(CN)_6]^{3-/4-}$. A janela de varredura utilizada foi de -0,2 a 0,6 V vs $Ag|AgCl$, com velocidade de varredura de 50 mV.s^{-1} . Para as medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica, a faixa de frequência utilizada foi de 10 KHz a 0,1 Hz,

em potencial de circuito aberto (OCP), com uma perturbação de AC de 10 mV. Antes de cada medida de EIE, o eletrodo era deixado em circuito aberto até valores constantes de corrente, garantindo assim o estado estacionário.

As caracterizações da desorção eletroquímica foram realizadas utilizando voltametria linear, na presença de $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ $NaOH$ na faixa de potencial de -0,1 a -1,0 V vs $Ag|AgCl$, com velocidade de varredura de 10 mV.s^{-1} .

Os valores de excesso superficial (Γ) foram obtidos integrando a área do pico catódico proveniente do processo de desorção. O excesso superficial é descrito matematicamente pela Equação 2.

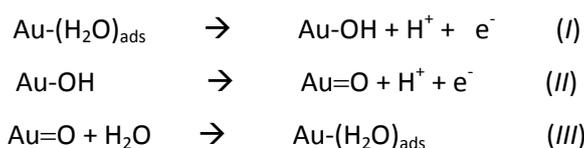
$$\Gamma = Q/n_eFA \quad \text{Eq. 2}$$

Onde Q é carga determinada pela integral da área do pico catódico, n_e é o número de elétrons envolvido no processo de dessorção (no caso $n_e = 1$ para 3-MPA), F é a constante de Faraday, e A a área geométrica da superfície do eletrodo.²¹

Todas as caracterizações voltamétricas e por espectroscopia de impedância eletroquímica foram realizadas em um potenciostato AUTOLAB modelo PGSTAT 100, utilizando uma célula eletroquímica com volume de 10 mL, como eletrodo de referência Ag|AgCl, o eletrodo auxiliar consistiu de uma placa de platina com área geométrica de 1,0 cm² e eletrodo de ouro modificado como a SAM de ácido mercaptopropiônico (Au/MPA) como eletrodo de trabalho.

2.4. Caracterização morfológica do Au/MPA

O eletrodo de Au e os eletrodos Au/MPA construídos com diferentes tempos de imersão foram caracterizados por Microscopia de força atômica, no modo não



Na primeira etapa do mecanismo ocorre à adsorção de água sobre a superfície metálica e posteriormente a água adsorvida é oxidada. Em seguida ocorre o processo denominado de *turnover*, onde a camada externa hidroxilada apresenta um rearranjo e ocorre a formação do óxido de ouro II. Na varredura

catódica observa-se um pico catódico em 0,9 V, o qual é referente à redução dos hidróxidos e óxidos formados. Em função da maior definição do pico catódico, este foi escolhido para estimar o recobrimento superficial dos eletrodos modificados com a monocamada de 3-MPA.

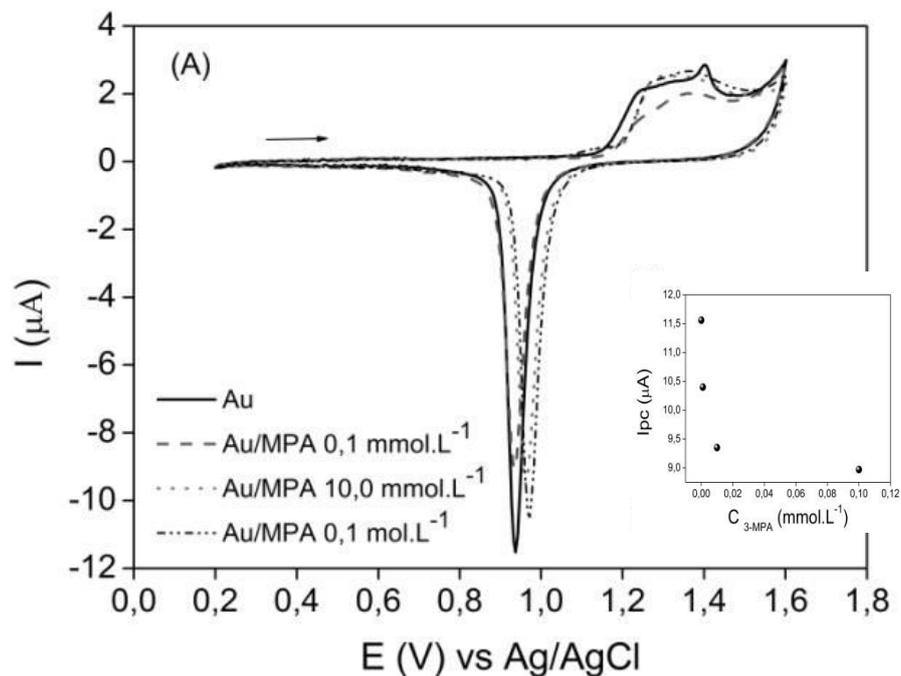
3. Resultados e Discussão

3.1. Caracterização da concentração e do tempo de formação da monocamada de 3-MPA

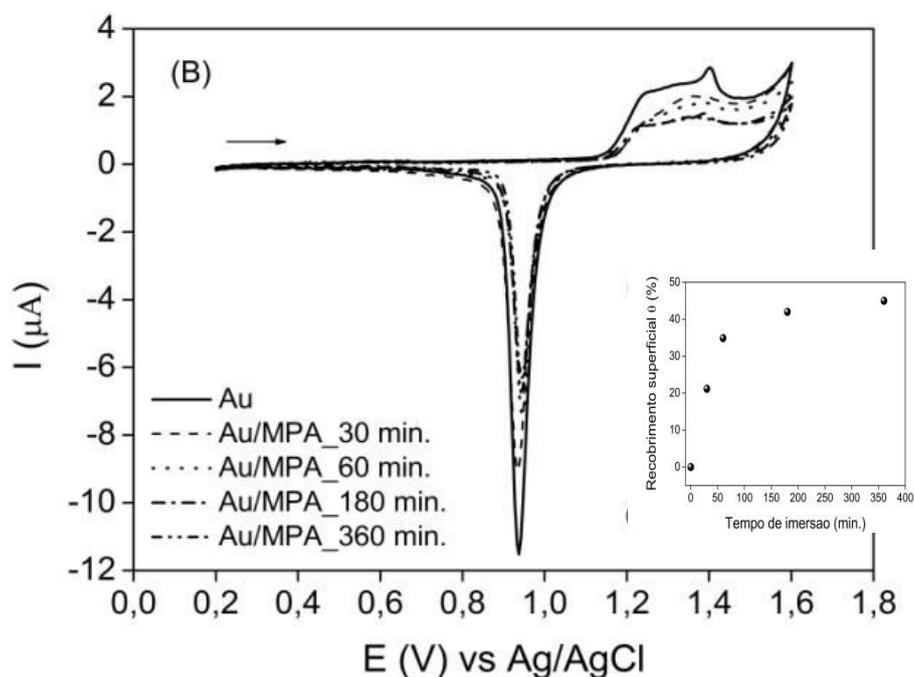
A cinética de adsorção e o recobrimento superficial (θ) por alcanotóis pode ser alterada tanto em função da concentração como do tempo de imersão na solução do modificador.⁷ Portanto a influência destas duas variáveis foi avaliada por voltametria cíclica e os resultados são apresentados na Figura 1.

A Figura 1A mostra os voltamogramas do eletrodo de Au não modificado e do eletrodo Au/MPA modificado com diferentes concentrações do 3-MPA. Nestes é evidente a presença de picos anódicos na faixa de 1,2 a 1,5 V vs Ag/AgCl, proveniente da formação de hidróxido e óxidos, os quais são descritos pelos seguintes mecanismos:

catódica observa-se um pico catódico em 0,9 V, o qual é referente à redução dos hidróxidos e óxidos formados. Em função da maior definição do pico catódico, este foi escolhido para estimar o recobrimento superficial dos eletrodos modificados com a monocamada de 3-MPA.



(A)



(B)

Figura 1. (A) Efeito da concentração da solução de 3-MPA na faixa de 1,0 a 0,1 mol.L⁻¹, com tempo de imersão fixo em 15 min. A Figura inserida mostra a correlação entre a concentração de 3-MPA e a I_{pc} . (B) Estudo do tempo de imersão na solução de 3-MPA na faixa de 30 a 360 min. na formação da monocamada sobre a superfície de Au com concentração de 10,0 mol L⁻¹. A figura inserida mostra a influencia do tempo de imersão no recobrimento superficial

Comparando as intensidades de correntes de pico catódica (I_{pc}), provenientes da redução da camada de óxido de Au, verifica-se que há a dependência da I_{pc} com a concentração de 3-MPA. Pode ser observado que o eletrodo de Au não modificado apresentou $I_{pc} = 11,52 \mu\text{A}$, enquanto que após este ficar imerso em solução $1,0 \text{ mmol.L}^{-1}$ de 3-MPA para a construção do eletrodo Au/MPA, verificou-se a supressão na intensidade de corrente ($I_{pc} = 10,40 \mu\text{A}$). Aumentando a concentração do 3-MPA para $10,0 \text{ mmol.L}^{-1}$, o eletrodo apresentou $I_{pc} = 9,35 \mu\text{A}$, e manteve-se constante para concentrações superiores, como pode ser observado na Figura 1A inserida. Portanto $10,0 \text{ mmol.L}^{-1}$ foi a concentração utilizada para as demais caracterizações. Asiaei et al.²² estudou a cinética de formação da monocamada de 11-mercaptoundecanoico (11-MUA) sobre eletrodo de ouro, utilizando diferentes concentrações do modificador ($1,0 \text{ mmol.L}^{-1}$ e $10,0 \text{ mmol.L}^{-1}$). Foi evidenciado que a monocamada é formada em ambas as concentrações. No entanto, utilizando $1,0 \text{ mmol.L}^{-1}$ da solução de 11-MUA foi necessário 24 h para formar a monocamada, enquanto que utilizando $10,0 \text{ mmol.L}^{-1}$, 15 min de imersão foi suficiente.

A Figura 1B mostra que há uma relação entre I_{pc} e o tempo de imersão, portanto esta dependência está relacionada com a eficiência da formação da SAM sobre a superfície do eletrodo, que pode ser expressa em termos de recobrimento superficial. A correlação entre a variação do recobrimento em função do tempo de imersão está apresentada na Figura inserida 1B.

A Figura inserida 1B mostra o aumento do recobrimento superficial em função do tempo de imersão. Pode ser observado que após 30 min. de imersão já ocorre a formação da monocamada apresentando um recobrimento superficial em torno de 20 %. Este resultado demonstra que a cinética de

adsorção de monocamadas de alcanotóis de cadeia curta é rápida,⁶ diferente do que ocorre quando é utilizado alcanotóis de cadeias alquílicas longas, como por exemplo o 11-MUA. Nestas monocamadas, o tempo médio necessário para formar e estabilizar a monocamada é aproximadamente 24 horas.¹³ Aumentando-se o tempo de imersão para 60, 180 e 360 min. observa-se o aumento do recobrimento de 34,9, 42,0 e 45,0 % respectivamente. Entretanto, comparando os recobrimentos superficiais obtidos com os tempos de imersão de 180 e 360 min. a variação do recobrimento é pequena (3 %). Este fato indica que a formação de monocamadas de 3-MPA sobre eletrodos de ouro, pode ocorrer em duas etapas: uma etapa rápida que consiste na adsorção aleatória das moléculas de 3-MPA seguida por outra etapa lenta que consiste na organização e no empacotamento progressivo das moléculas adsorvidas, devido às interações intermoleculares.^{23,24} No entanto, o recobrimento superficial é limitado pela repulsão e impedimento estérico causado pelos grupos funcionais terminais.¹⁰ O valor de θ encontrado em torno de 40% está de acordo com monocamadas formadas por alcanotóis de cadeia alquílica curta.¹⁹

3.2. Caracterização morfológica da monocamada de 3-MPA

O tempo de imersão influencia no recobrimento superficial e pode alterar a morfologia dos eletrodos modificados, portanto o eletrodo de Au e os eletrodos modificados Au/MPA construídos com diferentes tempos de imersão utilizando-se uma concentração fixa de $10,0 \text{ mmol.L}^{-1}$ de MPA foram caracterizados utilizando microscopia de força atômica. Os resultados são apresentados na Figura 2.

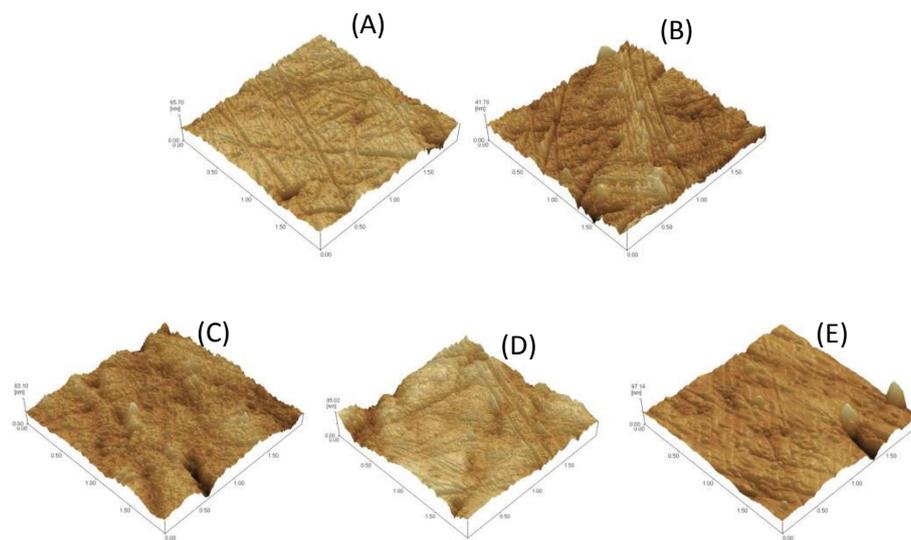


Figura 2. Imagens de microscopia de força atômica do eletrodo de Au não modificado e dos eletrodos Au/MPA modificados com diferentes tempos de imersão, (A) Au, (B) 30 min, (C) 60 min, (D) 180 min, e (E) 360 min, com janela de 2 x 2

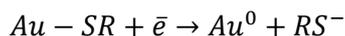
Analisando as imagens, verifica-se que há alterações na morfologia das superfícies modificadas pela monocamada em função do tempo de imersão, comparadas ao eletrodo de ouro. Entretanto, verifica-se que a partir de 60 min de imersão não há variações significativas na morfologia devido ao aumento do recobrimento da superfície do eletrodo de ouro.²⁵

A partir das imagens de AFM determinou-se a rugosidade média quadrática (R_q) de cada uma das superfícies. Verificou-se que o R_q varia em função do tempo de imersão, pois o eletrodo de Au apresentou R_q de 5 nm e após 30 min de imersão na solução de 3-MPA, a superfície apresentou R_q de 9,60 nm. No entanto, as imagens de AFM mostraram que aumentando-se o tempo de imersão para 60, 180 e 360 min a R_q diminuiu para 8,09, 6,03 e 5,16 nm respectivamente. Este resultado é um indicativo de que nos primeiros minutos de imersão, ocorre à adsorção de moléculas de 3-MPA, porém de forma randômica, pois a R_q aumentou em comparação ao eletrodo não modificado. Isto está de acordo com os valores de recobrimento superficial (θ), pois verificou-se que utilizando o tempo de imersão de 30 min ocorre à adsorção das moléculas de 3-MPA,

no entanto de forma aleatória, pois o recobrimento superficial foi de apenas 20% acarretando um aumento na rugosidade comparado ao eletrodo de ouro não modificado. Como mostrado na Figura 1B, aumentando o tempo de imersão há o aumento do recobrimento e conseqüentemente ocorre a redução da R_q . Isto ocorre, pois maiores tempos de imersões permitem que as moléculas aleatoriamente adsorvidas orientem-se perpendicularmente à superfície do eletrodo de ouro, devido às interações intermoleculares, permitindo a adsorção de novas moléculas, desta forma ocorre o aumento do empacotamento da monocamada e a redução da R_q .

3.3. Caracterização eletroquímica da monocamada de 3-MPA

A SAM formada por alcanotióis, sulfetos ou dissulfetos quando submetidos a varreduras de potenciais na faixa de 0,0 a 1,0 V em eletrólitos alcalinos, podem desorver da superfície.²⁶ O processo eletroquímico de desorção redutiva pode ser representado pela seguinte semi-reação:



A Figura 3 mostra os voltamogramas lineares do processo de dessorção dos eletrodos Au/MPA construídos com

diferentes tempos de imersão. Como a área do pico de dessorção é diretamente proporcional a concentração de moléculas adsorvidas, esta foi utilizada para calcular o excesso superficial (Γ).²¹

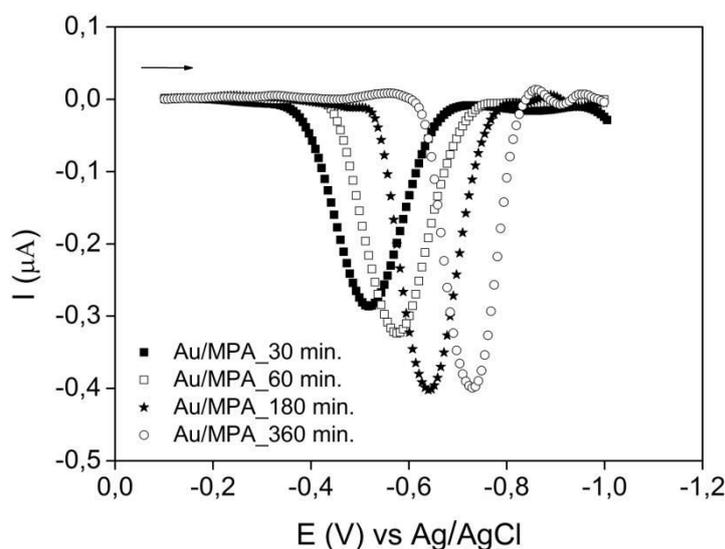


Figura 3. Voltamogramas lineares obtidos dos eletrodos Au/MPA construídos em diferentes tempos de imersão

O potencial no qual ocorre a dessorção de alcanotióis depende de alguns fatores, tais como: da cristalinidade do substrato, do número de interações intermoleculares, do ordenamento das moléculas adsorvidas e também do comprimento da cadeia alquílica.²⁶ Monocamadas de alcanotióis de cadeias alquílicas longas como do mercaptoundecanoico (11-MUA) apresentam Epc de dessorção maiores do que -1,0 V, porém monocamadas de cadeia curta assim como o 3-MPA apresentam Epc de dessorção menores do que -1,0 V vs Ag|AgCl.²⁶

Verifica-se na Figura 3, que ocorre o deslocamento do Epc de -0,55 a -0,77 V, à medida que o tempo de imersão varia de 30 a 360 min. e o aumento na intensidade de Ipc em função do aumento do tempo de imersão. Este resultado é atribuído ao aumento da densidade e da organização de moléculas adsorvidas, pois a organização assim como o empacotamento da

monocamada é dependente do tempo de imersão do eletrodo na solução do tiol.¹⁰

Utilizando a área dos picos de dessorção apresentados na Figura 3, foi estimado o Γ nos diferentes tempos de imersão. Estes resultados estão resumidos na Tabela 2. Analisando os dados de Γ verifica-se que a adsorção das moléculas de 3-MPA é rápida, pois com 30 min. de imersão a concentração de moléculas de 3-MPA adsorvidas é de 4,8 nmol.cm⁻². Entretanto, aumento o tempo para 60 e 180 min. a concentração estimada foi de 6,1 e 8,5 nmol.cm⁻², e manteve-se constante para tempos superiores. Estes resultados sugerem que o aumento do tempo de imersão permite que as moléculas randomicamente adsorvidas, organizem-se devido às interações intermoleculares entre as cadeias alquílicas das moléculas adsorvidas, promovendo o ordenamento da monocamada. Entretanto, a presença dos grupos carboxílicos presentes nas

extremidades das cadeias alquílicas causam repulsões eletrostáticas e impedimentos estéricos e desta forma podem limitar a densidade de moléculas de 3-MPA adsorvidas sobre a superfície do eletrodo e consequentemente limitam o recobrimento superficial pela monocamada de 3-MPA.²⁷

3.4. Estudos de impedância eletroquímica do eletrodo Au/MPA

A técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) é uma ferramenta utilizada para investigar fenômenos de corrosão, estrutura da dupla camada elétrica, e também no estudo de recobrimento de monocamadas auto-

organizadas.^{9,28,29} Os espectros de impedância do eletrodo de Au e também dos eletrodos modificados com 3-MPA em diferentes tempos de imersão foram obtidos na presença da molécula sonda $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$, são apresentados na Figura 4.

Esta Figura mostra que todos os espectros apresentam duas regiões distintas dependentes do tempo de imersão: (1) região de alta frequência onde se observa um semicírculo que corresponde à reação de oxidação do par redox $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ e também a capacitância da dupla camada na interface eletrodo/solução. A região de alta frequência é seguida por uma região linear (2) que corresponde ao processo de transferência de massa da espécie redox da solução até a interface eletrodo/solução.^{30,31}

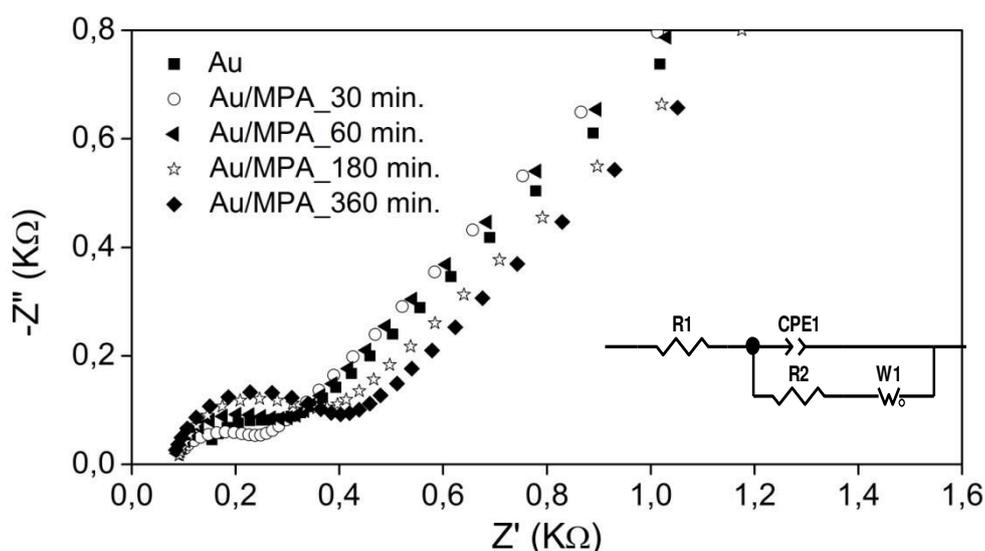


Figura 4. Diagramas de Nyquist obtidos em PBS 0,1 mol L⁻¹ na presença de 5,0 mmol L⁻¹ de $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ dos eletrodos Au/MPA construídos com diferentes tempos de imersão

Utilizando a metodologia de circuitos equivalentes (inserido na Figura 4), ajustou-se os dados de EIE. O circuito proposto consiste em uma resistência (R1) representando a resistência da solução, outro elemento (R2) representando os processos faradaicos, um elemento (W1) o qual representa a difusão semi-finita e um elemento de fase constante (CPE)

representando a capacitância da dupla-camada elétrica.³¹ Esse último elemento é utilizado para a obtenção de um melhor ajuste e é representado matematicamente pela Equação 3.³²

$$Z_{CPE} = 1/C(j\omega)^n \quad \text{Eq. 3}$$

Onde C é capacitância ($F.s^{-n-1}$) e n são valores empíricos, j é um número imaginário ($j = \sqrt{-1}$) e ω a frequência angular.^{33,34} O parâmetro n pode assumir valores entre 0 e 1. Pelas unidades de C , quando n assume valores de 1, o elemento de fase constante representa um capacitor ideal de placas planas paralelas. Quando o capacitor não é ideal, n assume valores distintos e menores

que 1, o que pode ser relacionado com a não homogeneidade da superfície do eletrodo.^{9,32}

Um elemento de Warburg (W), representa a difusão semi-infinita da molécula sonda na solução (região linear de baixa frequência), também foi adicionado ao circuito.^{33,35} Os resultados dos ajustes pela metodologia dos circuitos equivalentes são apresentados na Tabela 2. Estes resultados foram comparados com os valores de Γ obtidos a partir dos resultados estudos de desorção eletroquímica.

Tabela 1. Valores de excesso superficial, resistência, capacitância e de n , obtidos do eletrodo de ouro modificados com a monocamada de 3-MPA utilizando concentração de 10,0 mmol L⁻¹, formada com diferentes tempos de imersão

Eletrodo	Γ (nmol.cm ⁻²)	Rct (Ohm)	C ($\mu F.s^{-n-1}$)	n
Au	-	145	0,71	0,91
Au/MPA_30 min.	4,8	160	6,12	0,75
Au/MPA_60 min.	6,1	209	5,27	0,82
Au/MPA_180 min.	8,5	254	3,50	0,87
Au/MPA_360 min.	8,7	289	1,89	0,88

Verifica-se que o aumento de Γ promove o aumento da Rct, pois aumentando a concentração de moléculas de 3-MPA adsorvidas, ocorre o aumento do recobrimento superficial e redução de defeitos na monocamada, conseqüentemente ocorre o aumento do bloqueio causado pela monocamada de 3-MPA. A partir dos dados da Tabela 2, pode-se também confirmar que a adsorção de 3-MPA é rápida, pois com apenas 30 min. de imersão a capacitância aumentou, quando comparada com a capacitância do eletrodo de Au não modificado. No entanto, aumentando o tempo de imersão de 60 até 360 min. a capacitância tende a diminuir. Este resultado indica que as moléculas de 3-MPA são adsorvidas inicialmente de maneira aleatória, alterando a morfologia da superfície do eletrodo de ouro. Entretanto o aumento do tempo de imersão permite que as moléculas randomicamente adsorvidas, organizem-se devido às interações intermoleculares entre

as cadeias alquílicas das moléculas adsorvidas, desta forma promovem a redução da capacitância.^{36,37} Pode ser observado também um aumento na Rct em função do tempo de imersão comparado ao eletrodo não modificado, devido ao maior ordenamento e aumento da concentração das moléculas de 3-MPA adsorvidas. Como consequência há a redução dos defeitos da monocamada devido ao aumento do recobrimento superficial, fato que é característico de monocamadas de alcanotóis.⁹

Utilizando a Equação 3 e o ajuste dos dados foi determinado fator de idealidade (n) para o eletrodo de Au ($n = 0,91$). Após a imersão do eletrodo de Au na solução de 3-MPA por 30 min. o fator de idealidade diminuiu de 0,91 para 0,75. Este afastamento de idealidade é um indicio de que ocorreu o aumento da rugosidade superficial e a presença de defeitos na superfície, com base no recobrimento superficial. Este resultado

era esperado, pois com 30 min. de imersão apenas 20 % da superfície foi recoberta. No entanto, quando o tempo de imersão foi prolongado para 60 e 180 min. o valor de n aumentou para 0,82 e 0,87 respectivamente, e manteve-se constante para tempos de imersão superiores. Estes resultados corroboram com os valores de θ e Γ , pois utilizando os tempos de imersão de 60 e 180 min. obteve-se o aumento da densidade de moléculas adsorvidas que correspondem respectivamente aos recobrimentos superficiais de 34 e 42 %. O aumento da

densidade de moléculas adsorvidas e do empacotamento da monocamada em função do tempo de imersão bem como a redução dos valores de rugosidades obtidos das imagens de *AFM* corrobora com a formação de uma superfície mais homogênea.

Após otimizar e caracterizar a monocamada de 3-MPA sobre o eletrodo de ouro, o processo de transferência eletrônica foi avaliado, na presença da molécula sonda $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$. Os resultados são apresentados na Figura 5.

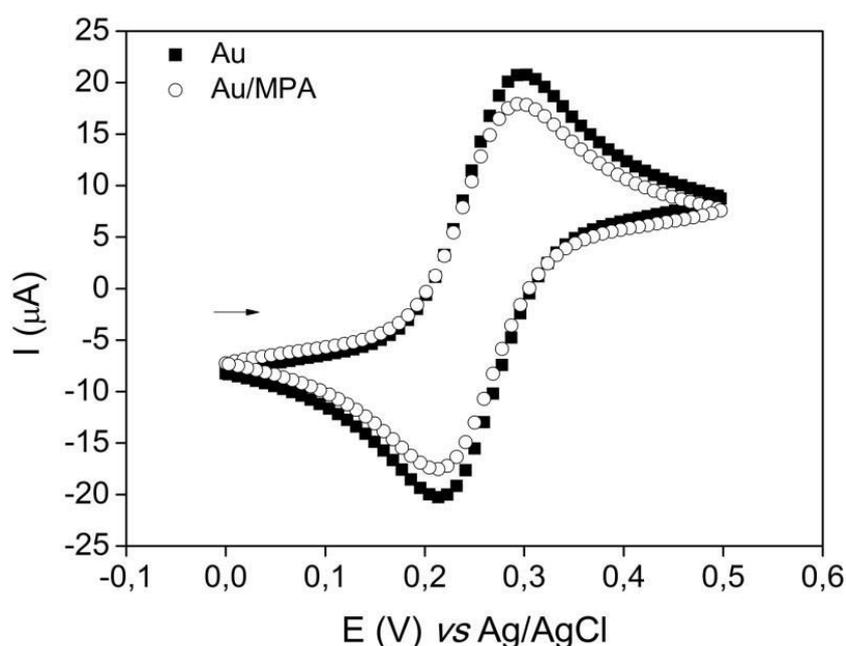


Figura 5. Voltamogramas cíclicos do Au e Au/MPA obtido com concentração de 3-MPA de $10,0 \text{ mmol L}^{-1}$ e tempo de imersão de 180 min. As varreduras foram realizadas em PBS $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ na presença de $5,0 \text{ mmol.L}^{-1}$ de $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$, com $v = 50 \text{ mV.s}^{-1}$

O voltamograma do eletrodo de ouro não modificado apresentou a $I_{pa} = 20,67 \text{ } \mu\text{A}$ e $I_{pc} = 20,31 \text{ } \mu\text{A}$, com uma variação de potenciais de picos $\Delta E_p = 0,080 \text{ V}$. O eletrodo modificado com a monocamada de 3-MPA, apresentou um perfil voltamétrico semelhante ao eletrodo não modificado, com $I_{pa} = 17,98 \text{ } \mu\text{A}$ e $I_{pc} = 17,44 \text{ } \mu\text{A}$, com $\Delta E_p = 0,085 \text{ V}$. Esta pequena diferença entre os potenciais de picos está relacionada ao

pequeno bloqueio da superfície causado pela monocamada de 3-MPA, pois o θ foi de 45 %. Segundo a literatura² a transferência de elétrons na interface eletrodo/solução, pode ocorrer tanto pelos possíveis defeitos existentes na monocamada quanto por tunelamento. Este fato explica a pequena diferença das intensidades de correntes de picos entre o eletrodo não modificado e o eletrodo modificado com a monocamada.

4. Conclusão

Neste trabalho foi demonstrado, utilizando-se as técnicas eletroquímicas e por microscopia de força atômica, que tanto a concentração como o tempo de imersão do eletrodo de ouro na solução do 3-MPA influenciam no processo de formação da monocamada e nas suas propriedades eletroquímicas. Os resultados voltamétricos mostram que utilizando o tempo de imersão de 180 min é possível adsorver $8,5 \text{ nmol.cm}^{-2}$, que corresponde ao recobrimento 42% da superfície do eletrodo de ouro. O aumento do recobrimento superficial em função do tempo de imersão é acompanhado pelo aumento da resistência a transferência de carga. No entanto, tempos de imersão superiores a 180 min. não proporcionaram variações significativas na resistência, indicando uma saturação. Pelas medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica e das imagens de AFM também foi possível constatar que a concentração e a organização das moléculas adsorvidas alteram a morfologia do substrato de ouro, pois os valores da rugosidade e do fator de rugosidade (n) são afetados pelo tempo de imersão. Após uma etapa inicial de adsorção do 3-MPA, onde observa-se um aumento da rugosidade e um decréscimo no valor de n (30 minutos), ocorre um empacotamento das moléculas de 3-MPA com concomitante diminuição da rugosidade e um aumento nos valores de n até a saturação em 180 min onde não mais se observaram variações significativas neste valor.

Os resultados apresentados neste trabalho podem ser úteis para posteriores investigações da modificação de eletrodo de ouro utilizando-se de tióis de cadeias curtas que apresentem grupos funcionais terminais semelhantes ao 3-MPA. Com base nos resultados pode-se afirmar que os estudos realizados constituem uma base útil para o desenvolvimento de sensores ou biosensores eletroquímicos.

Referências Bibliográficas

- ¹ Montemor, M. F. Functional and smart coatings for corrosion protection: A review of recent advances. *Surface & Coatings Technology* **2014**, *258*, 17. [[CrossRef](#)]
- ² Eckermann, A. L.; Feld, D. J.; Shaw, J. A.; Meade, T. J. Electrochemistry of redox-active self-assembled monolayers. *Coordination Chemistry Reviews* **2010**, *254*, 1769. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
- ³ Santos, C. S.; Mossanha, R.; Pessoa, C. A.; Biosensor for carbaryl based on gold modified with PAMAM-G4 dendrimer. *Journal of Applied Electrochemistry* **2015**, *45*, 325. [[CrossRef](#)]
- ⁴ Uehara, T. M.; Aguiar, H. B.; Bergamaski, K.; Miranda, P. B. Adsorption of alkylthiol self-assembled monolayers on gold and the effect of substrate roughness: a comparative study using scanning tunneling microscopy, cyclic voltammetry, second-harmonic generation, and sum-frequency generation. *Journal of Physical Chemistry C* **2014**, *118*, 20374. [[CrossRef](#)]
- ⁵ Guo, Q.; Li, F. Self-assembled alkanethiol monolayers on gold surfaces: resolving the complex structure at the interface by STM. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2014**, *16*, 19074. [[CrossRef](#)]
- ⁶ Love, J. C.; Kriebel, L. A. E. J. K.; Nuzzo, R. G.; Whitesides, G. M. Self-assembled monolayers of thiolates on metals as a form of nanotechnology. *Chemical Reviews* **2005**, *105*, 1103. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
- ⁷ Honga, H.; Park, W. A study of adsorption kinetics and thermodynamics of ω -mercaptoalkylhydroquinone self-assembled monolayer on a gold electrode. *Electrochimica Acta* **2005**, *51*, 579. [[CrossRef](#)]
- ⁸ Haensch, C.; Hoepfener, S.; Schubert, U. S.; Chemical modification of self-assembled silane based monolayers by surface reactions. *Chemical Society Reviews*. **2010**, *39*, 2323. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
- ⁹ Mendes, R. K.; Freire, R. S.; Fonseca, C. P.; Neves, S.; Kubota, L. T. Characterization of self-assembled thiols monolayers on gold

- surface by electrochemical impedance spectroscopy *Journal of the Brazilian Chemical Society* **2004**, *15*, 849. [CrossRef]
- ¹⁰ Ulman, A. Formation and structure of self-assembled monolayers. *Chemical Reviews* **1996**, *96*, 1533. [CrossRef] [PubMed]
- ¹¹ Cancino, J; Machado, S. A. S. Microelectrode array in mixed alkanethiol self-assembled monolayers: electrochemical studies. *Electrochimica Acta* **2012**, *72*, 108. [CrossRef]
- ¹² Zhao, J; Luo, L; Yang, X; Wang, E; Dong, S. Determination of surface pK_a of SAM using an electrochemical titration method. *Electroanalysis* **1999**, *11*, 1108. [CrossRef]
- ¹³ Mosanha, R; Ramos, M. K; Santos, C. S; Pessoa, C. A. Mixed self-assembled monolayers of mercaptoundecanoic acid and thiolactic acid for the construction of an enzymatic biosensor for hydroquinone determination. *Journal of the Electrochemical Society* **2015**, *162*, 145. [CrossRef]
- ¹⁴ Demirkol, D. O; Yildiz, H. B; Sayinc, S; Yilmaz, M. Enzyme immobilization in biosensor constructions: self-assembled monolayers of calixarenes containing thiols. *Royal Society Chemistry Advances* **2014**, *4*, 19900. [CrossRef]
- ¹⁵ Samanta, D; Sarkar, A. Immobilization of bio-macromolecules on self-assembled monolayers: methods and sensor applications. *Chemical Society Reviews* **2011**, *40*, 2567. [CrossRef] [PubMed]
- ¹⁶ Mandler, D. Kraus-Ophir, S; Self-assembled monolayers (SAMs) for electrochemical sensing. *Journal of Solid State Electrochemistry* **2011**, *15*, 1535. [CrossRef]
- ¹⁷ Benites, T. A; Ribeiro, W. C; Góes, M. S; Ferreira, A. A. P; Bueno, P. R. Effects of surface roughness on properties of passivation of self-assembled organic monolayers. *Química Nova* **2014**, *37*, 1533. [CrossRef]
- ¹⁸ Carvalho, R. F; Freire, R. S; Kubota, L. T. Polycrystalline gold electrodes: a comparative study of pretreatment procedures used for cleaning and thiol self-assembly monolayer formation. *Electroanalysis* **2005**, *17*, 1251. [CrossRef]
- ¹⁹ Shervedani, R. K; Mehrjardi, A. H. Comparative electrochemical behavior of glucose oxidase covalently immobilized on mono-, di- and tetra-carboxylic acid functional Au-thiol SAMs via anhydride-derivatization route. *Sensors and Actuators B: Chemical* **2009**, *137*, 195. [CrossRef]
- ²⁰ Tremiliosi-Filho, G; Dall'Antonia, L. H; Jerkiewicz, G. Growth of surface oxides on gold electrodes under well-defined potential, time and temperature conditions. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **2005**, *578*, 1. [CrossRef]
- ²¹ Hager, G; Brolo, A. G. Adsorption/desorption behaviour of cysteine and cystine in neutral and basic media: electrochemical evidence for differing thiol and disulfide adsorption to a Au(111) single crystal electrode. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **2003**, *550*, 291. [CrossRef]
- ²² Asiaei, S; Nieva, P; Vijayan, M. M. Fast kinetics of thiolic self-assembled monolayer adsorption on gold: modeling and confirmation by protein binding. *The Journal of Physical Chemistry B* **2014**, *118*, 13697. [CrossRef]
- ²³ Shervedani, R. K; Mehrjardi, A. H; Babadi, M. K. Comparative electrochemical study of self-assembled monolayers of 2-mercaptobenzoxazole, 2-mercaptobenzothiazole, and 2-mercaptobenzimidazole formed on polycrystalline gold electrode. *Electrochimica Acta* **2007**, *52*, 7051. [CrossRef]
- ²⁴ Ferreira, A. A. P; Fugivara, C. S; Barrozo, S; Suegama, P. H; Yamanaka, H; Benedetti, A. V. Electrochemical and spectroscopic characterization of screen-printed gold-based electrodes modified with self-assembled monolayers and Tc85 protein. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **2009**, *634*, 111. [CrossRef]
- ²⁵ Albonetti, C; Casalini, S; Borgatti, F; Floreano, L; Biscarini, F. Morphological and mechanical properties of alkanethiol self-

- assembled monolayers investigated via bimodal atomic force microscopy. *Chemical Communications* **2011**, *47*, 8823. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
- ²⁶ Sun, K; Jiang, B; Jiang, X. Electrochemical desorption of self-assembled monolayers and its applications in surface chemistry and cell biology. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **2011**, *656*, 223. [[CrossRef](#)]
- ²⁷ Sawaguchi, T; Sato, Y; Mizutan, F. Ordered structures of self-assembled monolayers of 3-mercaptopropionic acid on Au(111): in situ scanning tunneling microscopy study. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2001**, *3*, 3399. [[CrossRef](#)]
- ²⁸ Barsoukov, E; Macdonald, R. J; *Impedance Spectroscopy Theory Experiment and Applications*, 2a. ed. Wiley: New Jersey, **2005**.
- ²⁹ ²⁹ Diao, P; Jiang, D; Cui, X; Gu, D; Tong, R; Zhong, B. Studies of structural disorder of self-assembled thiol monolayers on gold by cyclic voltammetry and ac impedance. *Journal Electroanalytical Chemistry* **1999**, *464*, 61. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
- ³⁰ Lima-Neto, P; Parente, M. M. V; Moreira, Í. S; Diógenes, I. C. N; Mattos, O. R; Barcia, O. E; Santos, R. P; Freire, V. N. The influence of 4-mercaptopyridine layer instability on rapid electron transfer reaction. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **2008**, *619*, 26. [[CrossRef](#)]
- ³¹ Macdonald, D. D. Reflections on the history of electrochemical impedance spectroscopy. *Electrochimica Acta* **2006**, *51*, 1376. [[CrossRef](#)]
- ³² Soboleva, T; Xie, Z; Shi, Z; Tsang, E; Navessin, T; Holdcroft, S. Investigation of the through-plane impedance technique for evaluation of anisotropy of proton conducting polymer membranes. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **2008**, *622*, 145. [[CrossRef](#)]
- ³³ Brett, C. M. A; Kresak, S; Hianik, T; Brett, A. M. O. Studies on self-assembled alkanethiol monolayers formed at applied potential on polycrystalline gold electrodes. *Electroanalysis* **2003**, *15*, 557. [[CrossRef](#)]
- ³⁴ Lasia, A. Impedance of porous electrodes. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **1995**, *397*, 27. [[CrossRef](#)]
- ³⁵ Orazem, M. E; Tribollet, B; *Electrochemical Impedance Spectroscopy*, Wiley: New Jersey, **2008**.
- ³⁶ Douglass Jr., E. F; Driscoll, P. F; Liu, D; Burnham, N. A; Lambert, C. R; McGimpsey, W. G. Effect of electrode roughness on the capacitive behavior of self-assembled monolayers. *Analytical Chemistry* **2008**, *80*, 7670. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
- ³⁷ Mihailescu, C. M; Stan, D; Iosub, R; Moldovan, C; Savin, M. A Sensitive capacitive immunosensor for direct detection of human heart fatty acid-binding protein (h-FABP). *Talanta* **2015**, *132*, 37. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]