

Caracterização do processo de adsorção da 4-aminopiridina para diferentes valores de pH em eletrodos de Ag e Co pela técnica SERS.

Gustavo F.S. Andrade (PG)¹, Marcia L.A. Temperini (PQ)^{1,*} - mltempe@iq.usp.br

Lab. de Espectroscopia Molecular-Depto. Quím. Fundamental-IQ-USP –CP 26077, CEP05513-970, São Paulo, SP.

Palavras Chave: SERS, cobalto, prata, aminopiridina, adsorção.

Introdução

O empenho de diversos grupos de pesquisa e o desenvolvimento de espectrômetros Raman altamente luminosos nos últimos anos permitiu obter espectros SERS de metais com baixo fator de intensificação, como Co, Fe, Ni e Pt, ampliando as possíveis aplicações desta técnica.¹

Neste trabalho são apresentados os resultados da caracterização pela técnica SERS da 4-aminopiridina (4-AP), $pK_{a,1}=9,72$, em eletrodos de Ag e Co para dois valores de pH, para estudar a espécie e a configuração de adsorção para os diferentes meios em função do potencial aplicado.

Resultados e Discussão

Os espectros Raman das duas soluções de 4-AP (Figura 1) apresentam bandas do composto neutro em 540, 1219 e 1611 cm^{-1} , e as bandas em 529, 1204 e 1538 cm^{-1} para o composto protonado. Estas bandas são atribuídas à deformação angular CH no plano (540 e 1219 cm^{-1}) e ao estiramento CC (1611 cm^{-1}) do anel piridínico. Observa-se também um aumento da banda em 850 cm^{-1} em relação às bandas em 1002 e 1209 cm^{-1} com a protonação.

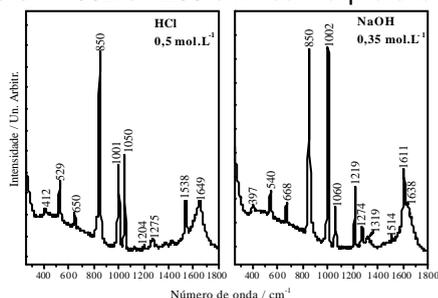


Figura 1. Espectros Raman da solução aquosa saturada de 4AP (ca. 0,3 mol.L⁻¹) para dois meios, conforme indicado. $\lambda_0=488,0$ nm.

Nos espectros SERS do eletrodo de Ag em pH=5,0 para E= -0,2 V (Figura 2) observam-se bandas em 527 e 1538 cm^{-1} que são atribuídas à adsorção da 4-AP protonada, e uma banda em 237 cm^{-1} , atribuída ao estiramento Ag-Cl, devida à adsorção de Cl⁻ no eletrodo de Ag; estas bandas diminuem para potenciais mais negativos e não são observadas a partir de -0,6 V (potencial de carga-zero (pzc) da Ag). Observam-se para potenciais mais negativos bandas

em 543, 1213 e 1611 cm^{-1} , características da espécie neutra. Para os espectros em pH=13,8 não são observadas as bandas características da espécie protonada para nenhum dos espectros SERS.

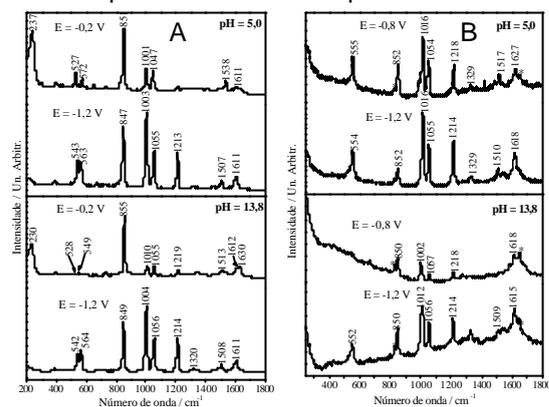


Figura 2. Espectros SERS dos eletrodos de Ag (A) e Co (B) em 0,05 mol.L⁻¹ 4AP e 0,1 mol.L⁻¹ KCl para os dois valores de pH indicados. $\lambda_0=632,8$ nm.

Para os espectros SERS do eletrodo de Co não se observam as bandas da 4-AP protonada para nenhum dos valores de potencial ou pH. Só puderam ser obtidos espectros SERS de eletrodos de Co para potenciais mais negativos que -0,8 V, abaixo do pzc(Co)= -0.65 V, o que explica porque não se observam os espectros SERS da espécie protonada em Co. Deslocamentos para maiores frequências da banda em 1002 cm^{-1} (estiramento simétrico CC), característicos da interação entre a 4-AP em complexos de Co,² ocorrem para os dois meios.

Conclusões

Para o eletrodo de Ag, na solução ácida, a 4AP protonada adsorve para potenciais maiores que o pzc através de formação de ligação de hidrogênio com os íons cloreto na superfície do eletrodo e, para potenciais mais negativos e para pH=13,8, apenas a espécie neutra adsorve.

A 4-AP adsorve na forma neutra no eletrodo de Co para meio ácido e para o básico e a interação é mais intensa do que com o eletrodo de Ag.

Agradecimentos

FAPESP e CNPq.

¹ Tian, Z.Q. e Ren B. *Ann. Rev. Phys. Chem.* **2004**, 55,197-229.

Sociedade Brasileira de Química (SBQ)

² Akyüz, S. *J. Mol. Struct.* **1999**, 482-483, 171-174.