

Estudos dos fenômenos de interface em eletrodos compósitos de carbono empregando espectroscopia de impedância eletroquímica

Juliana Barbedo de Oliveira (IC)*, Júlia Pinto Athanázio de Azevedo (IC), Felipe Silva Semaan (PQ)

Instituto de Química, Universidade Federal Fluminense, Outeiro São João Batista s/n, Niterói – RJ, CEP 24020-150.

*julianabarbedo@yahoo.com.br

Palavras Chave: espectroscopia de impedância eletroquímica, piridoxina, dodecil sulfato de sódio, pares iônicos.

Introdução

Iniciando nos anos 70, os estudos sobre a espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS, na sigla em inglês) passaram a representar uma poderosa ferramenta para abordagem de sistemas complexos, providenciando informações sobre processos físicos e químicos que ocorrem na superfície do eletrodo [1]. Seu conceito foi introduzido originalmente para descrever a resposta de sistemas compostos por capacitâncias, resistências e indutâncias, estendendo-se posteriormente aos sistemas eletroquímicos, uma vez que inúmeros processos podem contribuir para a relação entre a corrente e o potencial do sistema. Assim, a partir das medidas da impedância e ângulo de fase é possível avaliar processos como transporte de carga, condutividade de filmes, capacitância redox e de dupla camada, coeficientes de difusão de portadores de carga, entre outros. A obtenção de informações a partir dos dados de EIS pode ser conduzida mediante a utilização de diferentes modelos de medida, como circuitos equivalentes ou modelos matemáticos [2]. O presente trabalho teve por objetivo estudar a formação de pares iônicos entre dodecilsulfato de sódio e piridoxina [3] sob a ótica da EIS.

Resultados e Discussão

Tendo em vista a possibilidade de aplicação analítica do par iônico entre dodecil sulfato e piridoxina (PIR) em condições adequadas de pH foram realizadas medidas de EIS de soluções contendo SDS 3 mM, PIR 0,1 mM e SDS + PIR (3 mM + 0,1 mM, respectivamente). Todas as medidas foram realizadas em tampão acetato pH 4,2, sendo monitorados sinais em +0,8 V (vs Ag|AgCl_{sat}), com variações de 10 mV, numa frequência variável entre 0,01 e 10⁵ Hz, empregando um potenciostato com módulo de EIS Ivium Compactstat (Ivium, Holanda). Foi empregada uma cela eletroquímica de três eletrodos compostas por um eletrodo de trabalho de grafite-poliuretana 60% m/m [4], um contra-eletrodo de platina e um eletrodo de referência de Ag|AgCl_{sat}, as medidas foram realizadas a (25±1)°C. Com base aos resultados obtidos e modelagem empregando modelo de circuito de Randles, foi possível definir valores para resistências das soluções e resistências à transferência eletrônica, bem como valores de capacitância da dupla camada nas

diferentes situações abordadas, tais dados são apresentados na Figura 1, e demonstram por meio de diferentes parâmetros que a formação o par iônico em estudo gera alterações nítidas dos fenômenos de interface envolvidos.

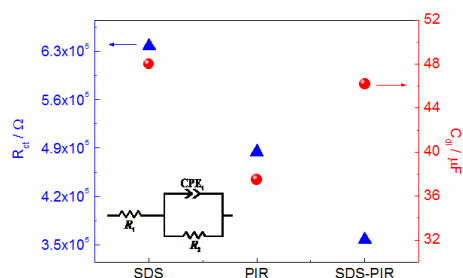


Figura 1. Valores para R_{ct} e C_{dl} nas diferentes condições avaliadas, evidenciando efeitos da formação do par iônico em estudo.

Considerando as alterações observadas foi possível avaliar o sistema e a reação do ponto de vista da constante de taxa de transferência eletrônica (K_{app}):

Tabela 1. Valores obtidos para K_{app} sob as condições descritas:

	SDS	PIR	SDS-PIR
alfa	0.95	0.93	0.93
K_{app} (cm/s)	1.39×10^{-7}	5.5×10^{-6}	7.46×10^{-6}

Conclusões

Face ao observado conclui-se que a formação de par iônico SDS-PIR oferece alterações significativas nos fenômenos de interface sobre eletrodos compósitos, o que pode ser explorado do ponto de vista eletroanalítico com foco na melhoria da seletividade e sensibilidade.

Agradecimentos

Ao CNPq, à Proppi-UFF, e à Faperj.

¹ McDonald, D. D. *Electrochimica Acta* **2006**, *51*, 1376.

² Navarro-Laboulais, J.; Trijueque, J.; García-Jareño, J. J.; Benito, D.; Vicente, F. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **1998**, *444*, 173.

³ Alizadeh, T. *Analytica Chimica Acta*, **2008**, *623*, 101.

⁴ Mendes, R. K.; Claro-Neto, S.; cavalheiro, E. T. G. *Talanta*, **2002**, *57*, 909.