

**DETERMINAÇÃO DE PARÂMETROS DA DUPLA CAMADA ELÉTRICA
PARA ADSORÇÃO DE SUBSTÂNCIAS ORGÂNICAS NEUTRAS**

Alícia Batana* e Romeu C. Rocha Filho

*Departamento de Química
Universidade Federal de S. Carlos
13560 - S. Carlos, SP - Brasil*

Ernesto Rafael González e Luis Alberto Avaca

*Instituto de Física e Química de S. Carlos
Universidade de S. Paulo
13560 - S. Carlos, SP - Brasil*

(Recebido em 10/04/81)

Há cinco anos que se iniciaram em São Carlos estudos sobre as propriedades de interfaces eletrodo-solução. Inicialmente foram abordados aspectos da adsorção, sobre eletrodos de mercúrio, de substâncias orgânicas neutras^{1,2} e, posteriormente, aqueles da adsorção de íons a partir de soluções de força iônica constante³⁻⁷.

A estrutura da interface eletrodo-solução, região conhecida como dupla camada elétrica, tem sido objeto de inúmeros estudos^{8,9}, envolvendo substâncias carregadas e neutras. Em particular, o conhecimento das características da adsorção de substâncias orgânicas neutras¹⁰ pode prover correlações úteis com o mecanismo de inibição à corrosão, com a ação de aditivos em processos de eletrodeposição, com a cinética e mecanismo de reações eletroorgânicas, etc..

Desenvolvemos, recentemente, dois programas de computador, em linguagem Fortran IV, os quais possibilitam a determinação dos parâmetros da dupla camada elétrica quando da adsorção de substâncias orgânicas neutras^{11,12}. Estes parâmetros são determinados através de equações termodinâmicas¹³, a partir de dados experimentais de capacidade diferencial, C, em função do potencial sobre o eletrodo, E. Estas equações termodinâmicas são derivadas da equação de Gibbs para uma interface carregada, no caso de adsorção de moléculas orgânicas neutras,

$$-d\gamma = q dE + \sum_i \Gamma_i d\mu_i = q dE + RT \sum_i \Gamma_i d\ln a_i \quad (1)$$

onde γ é a tensão superficial, q a densidade de carga sobre o eletrodo, R a constante dos gases, T a temperatura termodinâmica e Γ_i , μ_i e a_i são o excesso superficial, o potencial químico e a atividade da espécie neutra i, respectivamente.

Dos dois programas desenvolvidos, um deles calcula os parâmetros da dupla camada elétrica, a potencial constante, através das seguintes equações, derivadas da eq. (1) acima:

$$q = \int_{E_z}^E C dE \quad (2)$$

$$\gamma = \gamma_z - \int_{E_z}^E q dE \quad (3)$$

$$\Gamma_i = - \frac{1}{RT} \left(\frac{\partial \gamma}{\partial \ln a_i} \right)_E \quad (4)$$

onde E_z é o potencial de carga zero e γ_z a tensão superficial neste potencial; o outro programa executa os cálculos para valores de densidade de carga constantes. Para tal fazer-se necessário introduzir a função de Parsons¹⁴

$$\xi = \gamma + qE \quad (5)$$

a qual, se combinada com a eq. (1) resulta em

$$d\xi = E dq - RT \sum_i \Gamma_i d\ln a_i \quad (6)$$

Esta expressão permite a obtenção de Γ_i , à densidade de carga constante, como

$$\Gamma_i = - \frac{1}{RT} \left(\frac{\partial \xi}{\partial \ln a_i} \right)_q \quad (7)$$

Ambos os programas também determinam a queda de potencial na camada interna, ϕ_{m-2} , definida como

$$\phi_{m-2} = E - \phi_2 \quad (8)$$

onde ϕ_2 é o potencial no plano de Helmholtz externo, o qual pode ser calculado, utilizando-se a teoria de Gouy-Chapman¹³, como

$$\phi_2 = \frac{RT}{F} \ln \left\{ \frac{q}{2A} + \left[\left(\frac{q}{2A} \right)^2 + 1 \right]^{1/2} \right\} \quad (9)$$

onde F é a constante de Faraday e $A = (RT\epsilon C_s/2\pi)^{1/2}$, ϵ sendo a constante dielétrica do solvente e C_s a concentração do eletrólito suporte.

Conforme pode-se notar pelas equações acima, há necessidade de se utilizar métodos numéricos de integração e derivação, além de interpolação. O método do trapézio para dois sub-intervalos¹⁵ foi utilizado para perfazer as integrações, sendo que o ponto médio foi interpolado através da função "spline" cúbica¹⁶. Os valores das derivadas foram obtidos também através da função "spline" cúbica¹⁷, a qual, segundo Ahlberg et al.¹⁸, é extremamente eficiente para derivação numérica. Como consequência das fortes propriedades de convergência da função "spline" cúbica, faz-se necessário que os pontos a serem derivados apresentem um comportamento suave, o que se consegue através de uma regressão polinomial¹⁵ dos mesmos, antes do processo de derivação.

Ambos os programas desenvolvidos foram testados com dados de C vs. E, obtidos por Schapink et al.¹⁹, para adsorção de tiouréia sobre mercúrio, a partir de soluções contendo NaF 0,1M como eletrólito suporte. Os parâmetros da dupla camada elétrica, obtidos à carga constante sobre o eletrodo, são essencialmente os mesmos relatados por Schapink et al.¹⁹, cujas derivações foram gráficas, o que indica a validade dos programas desenvolvidos.

ISOTERMA DE ADSORÇÃO PARA TIOURÉIA²⁰

Um dos problemas fundamentais da Eletroquímica é a formulação de isotermas de adsorção adequadas. Formalmente a isoterma de adsorção poder ser escrita como²¹

$$f(\Gamma_i) = \beta a_i \quad (10)$$

onde $f(\Gamma_i)$ é a atividade da espécie i adsorvida, a_i sua atividade no seio da solução e $\beta = \exp(-\Delta G^0/RT)$ uma função da energia livre padrão de adsorção.

Como o processo de adsorção depende, essencialmente, das interações partícula-eletrodo e partícula-partícula, β será uma função do estado elétrico da interface, o qual pode ser especificado através de uma variável elétrica X . Em princípio, esta variável elétrica pode ser tanto o potencial como a carga sobre o eletrodo, sendo que se tem relatado sistemas que podem ser descritos escolhendo-se tanto uma como a outra²⁰.

Utilizando-se o método de Parsons das pressões parciais²¹ e os parâmetros da dupla camada elétrica, obtidos com os programas acima descritos, concluiu-se que a adsorção de tiouréia sobre mercúrio pode ser descrita por uma isoterma virial²¹.

$$\Gamma_i \exp(2B\Gamma_i) = \beta a_i \quad (11)$$

onde B é o segundo coeficiente virial, tanto escolhendo-se a carga sobre o eletrodo como variável elétrica, bem como o potencial.

A análise à carga constante sobre o eletrodo resultou análoga àquela feita anteriormente por Parsons²² ($B = 120 \text{ \AA}^2 \text{ molec.}^{-1}$ e $\Delta G_o^0 = -98,6 \text{ kJ mol}^{-1}$). Para a análise a potencial constante sobre o eletrodo obteve-se $B = 60 \text{ \AA}^2 \text{ molec.}^{-1}$ e $\Delta G_o^0 = -99,2 \text{ kJ mol}^{-1}$. O fato de que os valores de ΔG_o^0 para ambas as análises coincidem, indica consistência das mesmas, já que este parâmetro não pode depender da variável elétrica escolhida. Encontrou-se, ainda, uma dependência linear de ΔG^0 com E , enquanto que para a análise à carga constante ΔG^0 depende quadraticamente de q . Esta dependência linear permite explicitar a isoterma obtida como²⁰

$$\Gamma_i \exp(2B\Gamma_i) = a \exp \left\{ -[\Delta G_o^0 + \alpha(E-E_2)]/RT \right\} \quad (12)$$

para os valores de B e ΔG_o^0 já mencionados e um valor de α igual a $17,4 \text{ kJ mol}^{-1} \cdot \text{V}^{-1}$

A análise do processo de adsorção para ambas as variáveis elétricas, permitiu um melhor entendimento do mesmo. Ao mesmo tempo, reafirmou a validade dos resultados obtidos com os programas de computador aqui descritos.

AGRADECIMENTO

O auxílio financeiro da Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP), viabilizou a realização dos trabalhos aqui relatados.

* Endereço atual: *Departamento de Química
Faculdade de Ciências Exactas y Naturales
Universidad de Buenos Aires
Buenos Aires, Argentina*

- ¹A. C. Rúvolo Filho & A. Batana, *27ª Reunião Anual da SBPC*, 27, Resumo 87-F4 (1975).
- ²E. R. González, L. A. Avaca & R. C. Rocha Filho, *1º Simpósio Bras. de Eletroquímica e Electroanalítica*, São Paulo, Anais, 20-23 (1978).
- ³E. R. González, *J. Electroanal. Chem.*, 90, 431 (1978).
- ⁴A. J. Mótheo, E. R. González & L. A. Avaca, *2º Simpósio Bras. de Eletroquímica e Electroanalítica*, São Paulo, Anais, 79-92 (1980).
- ⁵R. C. Rocha Filho, E. R. González e L. A. Avaca, *V Reunión Latinoamericana de Eletroquímica y Corrosión*, Chile, Anais, 116-123 (1980).
- ⁶E. R. González, *An. Ac. Bras. Ciências*, no prelo.
- ⁷A. C. Rúvolo Filho, E. R. González & L. A. Avaca, *7ª SENACOR*, Rio de Janeiro, Anais, 123-135 (1980).
- ⁸R. Payne, *J. Electroanal. Chem.*, 41, 277 (1973).
- ⁹I. G. R. Gutz & E. A. Neves, *An. Ass. Bras. Quím.*, 30, 33 (1979).
- ¹⁰B. B. Damaskin, O. A. Petrii & V. V. Batrakov, *Adsorption of Organic Compounds on Electrodes*, Nova Iorque, Plenum Press, 1971.
- ¹¹A. Batana, R. C. Rocha Filho, E. R. González & L. A. Avaca, *2º Simpósio Nacional de Cálculo Numérico*, S. Carlos (SP), Anais, 86-92 (1979).
- ¹²A. Batana, R. C. Rocha Filho, E. R. González & L. A. Avaca, *J. Comp. Chem.*, 2 (1981), no prelo.
- ¹³D. M. Mohilner, em: A. J. Bard, Ed., *Electroanalytical Chemistry: A Series of Advances*, Nova Iorque, Marcel Dekker, 1966. Vol. I, p. 241.
- ¹⁴R. Parsons, *Trans. Faraday Soc.*, 51, 1518 (1955).
- ¹⁵R. Carnahan, H. A. Luther & L. A. Wilkes, *Applied Numerical Methods*, Nova Iorque, Wiley, 1969.
- ¹⁶D. M. Young & R. T. Gregory, *A Survey of Numerical Mathematics*, Reading (MA), Addison-Wesley, 1972. Vol. 1.
- ¹⁷A. Darezzi Filho, D. M. Milani & R. C. Rocha Filho, *2º Simp. Nacional de Cálculo Numérico*, S. Carlos (SP), Anais, p. 41-48 (1979).
- ¹⁸J. H. Ahlberg, E. N. Nilson & J. L. Walsh, *The Theory of Splines and their Applications*, Nova Iorque, Academic, 1967.
- ¹⁹F. W. Schapink, M. Oudeman, K. W. Leu & J. N. Helle, *Trans. Faraday Soc.*, 56, 415 (1960).
- ²⁰A. Batana, R. C. Rocha Filho, L. A. Avaca & E. R. González, *Electrochim. Acta*, 25, 679 (1980).
- ²¹R. C. Rocha Filho, E. R. González & L. A. Avaca, *Química Nova*, 3, 29 (1980).
- ²²R. Parsons, *Proc. Royal Soc.*, 261 A, 79 (1961).