

A APLICAÇÃO DA TÉCNICA DE IMPEDÂNCIA A.C. AO ESTUDO DA ADSORÇÃO DE ISOBUTIRAMIDA SOBRE ELETRÓDO DE OURO POLICRISTALINO

R. Feliciano e A. J. Motheo

Departamento de Físico-Química - Instituto de Química de São Carlos - Universidade de São Paulo - Cx. P. 369 - 13560-970 São Carlos - SP

Recebido em 22/7/94; aceito em 15/3/95

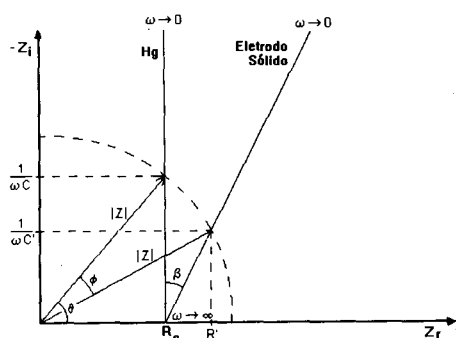
In the present work the experimental aspects to obtain the differential capacity as a function of the potential of the polycrystalline gold / 0.1 M H₂SO₄ aqueous solution interface containing different isobutyramide concentrations at 25°C, are analyzed. The reproducibility of the measurements and the frequency dispersion phenomena are discussed. The differential capacity versus potential curves, obtained taking into account the phase angle shift, are discussed and compared with those present in the literature obtained at a single frequency and by the cronocoulometry technique.

Keywords: a.c. impedance; gold polycrystalline; electrical double layer.

INTRODUÇÃO

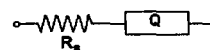
Dentre as técnicas eletroquímicas, o grupo mais comumente utilizado em estudos sobre a dupla camada elétrica (dce) é aquele que envolve a aplicação de um sinal alternado e a análise da resposta do sistema a esta perturbação. A aplicação desta técnica a eletrodos gotejantes de mercúrio foi realizada pela primeira vez por Grahame¹ na década de quarenta e, a partir daí, teve sua utilização generalizada aos estudos de adsorção de íons^{2,3} e moléculas orgânicas^{4,5}. A aplicação da técnica de impedância a.c. a estudos da dce em eletrodos de mercúrio, cujo circuito equivalente é uma resistência em série com um capacitor (circuito RC), consiste basicamente em analisar a dependência da componente imaginária da impedância do sistema (Z_i) em função da correspondente componente real (Z_r). O gráfico resultante para este caso é uma reta vertical, paralela ao eixo imaginário, com intersecção no eixo real no valor da resistência da solução (R_s).

Em interfaces envolvendo uma superfície eletródica sólida a dependência de Z_i com Z_r apresenta uma dispersão de frequências, causada pela distribuição não-uniforme da densidade de corrente, que pode ser representada como:



Esta não-uniformidade da corrente na superfície do eletrodo tem sido atribuída a rugosidade e heterogeneidade da superfície do eletrodo sólido⁶ resultando em um diagrama de impedância linear com intersecção no eixo de Z_r com um ângulo menor que 90°^{7,8}. Consequentemente, um circuito RC simples não fornece uma descrição adequada da resposta a.c. e assim,

é introduzido ao circuito eletrônico um elemento de fase constante (EFC), sendo o circuito equivalente da interface eletrodo-solução descrito como:



cuja impedância pode ser expressa na forma:

$$\hat{Z}(\omega) = Q(j\omega)^{-n} \quad (1)$$

onde $\omega (= 2 \pi f)$ é a frequência angular, Q uma constante relativa ao EFC, $j = \sqrt{-1}$ e n um parâmetro adimensional cujo valor situa-se entre 0,5 e 1,0 e é comumente relacionado a rugosidade da superfície⁹. Assim, a representação clássica da impedância total do sistema (Z), utilizada para superfícies eletródicas lisas e homogêneas, descrita pela equação:

$$Z = R_s + (j\omega C_d)^{-1} \quad (2)$$

deve ser substituída por uma representação na forma:

$$Z = R_s + (C_d j\omega)^{-n} R_s^{1-n} \quad (3)$$

onde C_d é a capacidade real da dupla camada elétrica.

Alguns métodos alternativos para a determinação da capacidade da dce tem sido apresentados. Clavier¹⁰, na década de sessenta, propôs um método de medida que consistia em impor uma tensão simoidal de alguns milivolts e amplitude constante entre a extremidade do eletrodo de referência e o eletrodo de trabalho. Uma tensão variando linearmente com o tempo (sinal triangular) é então aplicada ao eletrodo de trabalho e a resposta registrada em um osciloscópio. A velocidade de um ciclo de potencial contínuo é de 50s e a frequência do sinal senoidal de 170Hz. Este método foi muito empregado para estudos qualitativos do comportamento de curvas de capacidade diferencial de interface ouro / solução aquosa puramente iônica^{11,12}.

Uma tentativa de comparação entre a técnica de impedância a.c. e cronocoulometria foi realizada por Richer e Lipkowski^{13,14}. Nestes trabalhos foram estudadas a adsorção de dietileter¹³ e ciclohexanol¹⁴ sobre ouro sendo que os valores de carga sobre o eletrodo, obtidos pelo método cronocoulométrico, resultaram significativamente diferentes daqueles provenientes de medidas de capacidade diferencial. Estas medidas de capacidade diferencial foram realizadas basicamente pelo método de impedância

sugerido por Clavilier¹⁰, a velocidade de varredura de 5 mV/s e empregando um sinal alternado com frequência de 25Hz.

Com base a uma comparação semelhante a apresentada acima, foi realizado mais recentemente um estudo sobre a limitação da técnica de impedância a.c. em estudos de uma interface ouro policristalino/solução 0,1M de KClO₄¹⁵. Neste trabalho foram empregadas medidas a diferentes frequências do potencial alternado, sendo os resultados experimentais tratados através de métodos gráficos e de mínimos quadrados¹⁵. Contudo, o estudo da adsorção de moléculas orgânicas sobre eletrodos sólidos através de impedância a.c. ainda necessita do estabelecimento de critérios tanto para medidas experimentais propriamente ditas quanto para a análise dos resultados. Assim, no presente trabalho, são apresentados os resultados obtidos através da aplicação da técnica de impedância a.c. em um estudo sobre a interface ouro policristalino/solução de H₂SO₄ 0,1M + isobutiramida (ISB). A molécula de ISB foi escolhida para este estudo tendo em vista a disponibilidade de um estudo prévio sobre sua adsorção em mercúrio no qual, foi constatado que a ISB apresenta um processo de reorientação na superfície do eletrodo.

EXPERIMENTAL

O sistema experimental utilizado no presente trabalho foi composto de um eletrodo de ouro policristalino em contato com uma solução aquosa com a seguinte composição: 0,1M H₂SO₄ + X M (CH₃)₂CHCONH₂, para valores de X de: 0, 0,00035, 0,00056, 0,00063, 0,0009, 0,0012, 0,0017, 0,0056 e 0,032, a 25 ± 1°C.

Os diferentes aspectos experimentais envolvidos no presente estudo podem ser divididos como:

Eletrodos

Como eletrodo de trabalho foi utilizado um cilindro de ouro policristalino com $\phi = 0,4$ cm, preparado através de fusão de ouro 99,99% em um molde de grafite espectroscópica. O contato elétrico foi feito através de um fio de ouro fundido a uma das extremidades do cilindro. A outra extremidade do cilindro foi utilizada como superfície do eletrodo tendo sido preparada através do seguinte processo: primeiro, o cilindro foi imerso em água régia para remoção de uma camada superficial de ouro e impurezas. Após esta etapa de limpeza as facetas corresponsáveis aos diferentes planos cristalográficos foram observadas, atestando assim a natureza policristalina do eletrodo. A segunda etapa foi um polimento eletroquímico para evitar a subida de solução, por capilaridade, pelas paredes do cilindro na configuração final de menisco. Esses tratamentos preliminares foram seguidos de polimento mecânico da superfície do eletrodo com lixas 320 e 600 e, com suspensão de alumina até o tamanho final de 0,05 μ . Entre cada etapa do polimento, o eletrodo foi colocado em um banho de ultrassom e lavado com água em abundância. Em seguida o eletrodo foi tratado termicamente a 700°C sob vácuo e submetido posteriormente a um tratamento químico com HF, NaOH, HNO₃ e H₂SO₄, nesta ordem. Finalmente, o eletrodo foi mantido imerso em água até sua utilização nas medidas eletroquímicas, quando foi então aquecido ao rubro e resfriado em água ultrapura ("flame annealing"). Após o resfriamento, o eletrodo foi transferido para a célula eletroquímica com uma gota de água recobrando a superfície. Esta gota d'água previne eventuais contaminações da superfície bem como, facilita a formação de um menisco. A área geométrica da face do eletrodo em contato com a solução foi de 0,1257cm².

O contra eletrodo foi um fio de ouro, em forma de espiral, submetido ao mesmo tratamento químico e térmico já descrito para o eletrodo de trabalho. O eletrodo de referência foi um eletrodo normal de hidrogênio (ENH) em contacto com a célula através de um capilar de Luggin.

Reagentes

A água utilizada para lavagem da célula, resfriamento do eletrodo, purificação da isobutiramida e preparo das soluções foi obtida através de um sistema de purificação de água Milli-Q (Millipore) e tinha resistividade de 18MOhms. O ácido sulfúrico, utilizado sem purificação prévia, foi de qualidade suprapur (Merck). A isobutiramida foi recristalizada a partir de solução aquosa e seca em uma pistola de secagem sob vácuo.

Montagem Experimental

O sistema experimental utilizado nas medidas de impedância a.c. foi constituído de um Frequency Response Analyzer (Solartron modelo 1255 SI), acoplado a um potenciostato/galvanostato (EG&G/PARC 273A) e controlados através de um microcomputador. Na saída do potenciostato foi conectado um registrador X-Y (HP 7046B) para o registro de voltamogramas cíclicos (V.C.), antes e depois de cada conjunto de medidas de impedância.

Um experimento típico foi iniciado pela obtenção de um V.C. a 10mV/s para verificação da limpeza da solução, célula e superfície do eletrodo, bem como para estabelecer o intervalo de potenciais a ser utilizado nas medidas de impedância a.c. O sistema foi então controlado pelo computador através do software de impedância M398 (EG&G/PARC) tendo como parâmetros de entrada: a) potencial contínuo, fixados para nove valores em sequência com variações de 25mV, sendo as medidas sempre iniciadas pelo potencial mais negativo (-0,1V vs. ENH) e terminando a 1,35V; b) tempo de estabilização no potencial antes da medida de impedância de 30s; c) faixa de frequência de 10 a 10kHz (fixa para todos os experimentos); d) amplitude do sinal alternado de 5mV rms. Os dados de impedância foram então coletados em arquivos para posterior análise e um V.C. foi obtido para verificação da manutenção das condições de pureza do sistema experimental.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Como descrito em vários trabalhos^{11,12}, e mencionado anteriormente, a técnica de voltametria cíclica é uma valiosa ferramenta para testar a pureza da solução e da superfície do eletrodo, bem como para estabelecer a região de potenciais onde não ocorrem processos de transferência de carga. Na Figura 1 são apresentados V.C. obtidos na ausência e na presença de ISB. As características do V.C. referente a solução de H₂SO₄ sem ISB (Figura 1a) estão completamente de acordo com aquelas

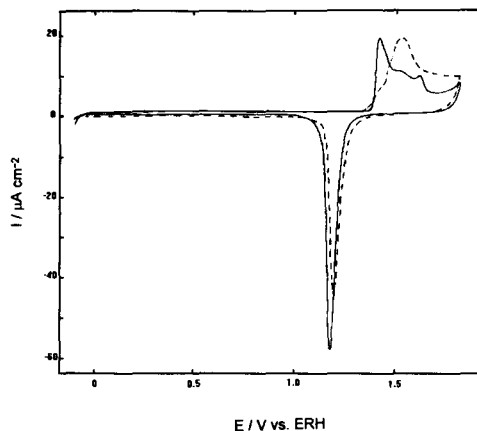


Figura 1. Voltamogramas cíclicos de ouro policristalino em solução aquosa de 0,1 M de H₂SO₄ na ausência de isobutiramida (—) e na presença de 0,032 M de isobutiramida (- - -). Velocidade de varredura de 10 mV/s.

descritas na literatura. A simetria com respeito a $i = 0$ na região da dce demonstra que a solução está isenta de oxigênio e não há a ocorrência de subida da solução nas paredes laterais do eletrodo. Um ligeiro decréscimo da corrente no limite de potenciais negativos do V.C. indica que a $-0,1V$ vs. ENH começa a ocorrer a reação de despreendimento de hidrogênio, o que provê a necessária indicação do limite negativo das medidas de impedância a.c. Na presença de ISB (Figura 1b) o limite negativo de potenciais é mantido para todas as concentrações utilizadas, bem como o limite positivo indicado pelo aumento da corrente a $1,3V$. A potenciais mais positivos que $1,3V$ os picos de oxidação de ouro observados na ausência de ISB são deformados havendo a tendência de aparecimento de um pico largo atribuído a oxidação da molécula orgânica, sem alteração da região da dce.

A dependência da componente imaginária da impedância com a componente real é exemplificada na Figura 2, onde pode ser observado o comportamento tipicamente linear, característico da região de potenciais onde não ocorrem processos faradaicos (região da dce), e o deslocamento da verticalidade (deslocamento do ângulo de fase), já esperado, por se tratar de um eletrodo com superfície heterogênea e rugosa. Esses resultados experimentais foram analisados através do software CNLS (Complex Nonlinear Least Squares Immittance Fitting Program) desenvolvido por Macdonald¹⁶, o qual ajusta os parâmetros R_s , n e T , referentes ao circuito descrito anteriormente levando em conta um EFC, onde T é igual ao segundo termo do lado direito da Equação (3). Ainda na Figura 2, pode ser observado o ajuste dos parâmetros em questão representado pela linha contínua traçada pelos pontos experimentais.

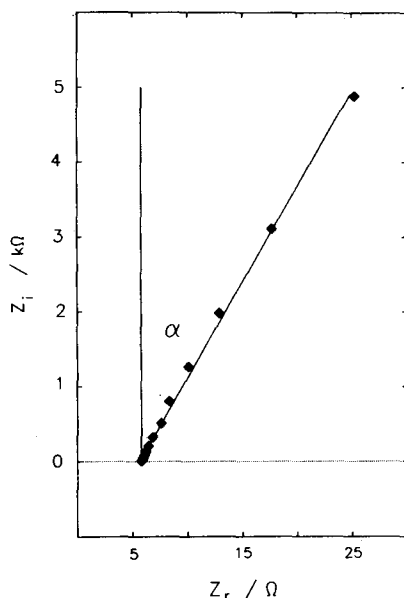


Figura 2. Dependência típica da componente imaginária da impedância (Z_i) com a componente real (Z_r) na região de potenciais referente a dce. Os pontos referem-se as diferentes frequências e a linha cheia à curva ajustada, tomando como análogo eletrônico um resistor em série com um elemento de fase constante.

Os erros nos parâmetros de ajuste foram praticamente constantes ($< 1\%$), com exceção do parâmetro n o qual, a potenciais mais negativos, apresenta um desvio médio padrão da ordem de $0,25\%$ mas, a potenciais referentes a região de dupla camada, este desvio decresce para valores em torno de $0,05\%$. Foi observado que o erro no parâmetro n não apresenta uma dependência com o potencial na região da dupla camada. Contudo, para todos os potenciais estudados, existe uma dependência do

erro com a frequência do potencial alternado, aumentando a medida que a frequência torna-se menor. A Figura 3 mostra um exemplo típico dos resíduos relativos nas componentes real e imaginária da impedância em função do logaritmo da frequência, devidos ao método de ajuste empregado.

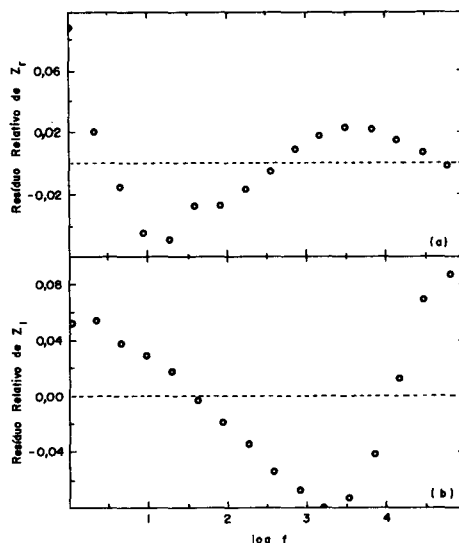


Figura 3. Erro residual relativo nas componentes (a) em fase e (b) fora de fase da impedância em função do logaritmo da frequência, obtido no tratamento dos dados experimentais de impedância a.c. relativos a interface ouro policristalino/solução aquosa de $0,1 M$ de H_2SO_4 + $0,0009 M$ de isobutiramida.

Este mesmo método de ajuste foi empregado para os dados referentes as regiões de potenciais referentes aos limites catódicos e anódicos das medidas. Contudo, para esses dados, foram observados diagramas de impedância que desviavam da linearidade a baixas frequências. Assim, para o ajuste nestes potenciais, foi necessária a introdução de um elemento resistivo no circuito equivalente da interface eletrodo-solução. Este elemento pode ser relacionado a uma resistência de transferência de carga, tendo em vista que a potenciais mais positivos ocorre a oxidação de ouro, e provavelmente a oxidação da molécula de ISB, enquanto no limite negativo de potenciais inicia-se a reação de despreendimento de hidrogênio.

O primeiro parâmetro resultante do processo de ajuste a ser analisado é a resistência da solução, R_s . Pela Figura 4 pode ser observado que R_s tem um valor baixo e sem variações significativas com o potencial contínuo, com exceção aos casos referentes às soluções com concentrações mais elevadas de ISB. A variação de R_s com a concentração de ISB na solução está mostrada, através de seus valores médios e respectivos desvios padrão, na Tabela 1. Esta forma de determinação foi comparada com a sugerida anteriormente¹⁵ de graficar Z_i contra Z_r , obtendo o valor de R_s na situação de $Z_i = 0$ ($f \rightarrow \infty$). A comparação da aplicação dos dois métodos resultou em valores praticamente coincidentes principalmente devido ao grande número de pontos envolvidos.

Na Figura 5 é mostrada a dependência do parâmetro n com o potencial referente à soluções com diferentes concentrações de ISB. Este parâmetro pode também ser obtido considerando a dependência de Z_r com a frequência angular dada por:

$$\ln Z_r = \ln \cos [(1 - n)\pi/2] - n \ln C_d - n \ln \omega + (1 - n) \ln R_s \quad (4)$$

e o valor de n obtido através do coeficiente angular de um gráfico de $\ln Z_r$ versus $\ln \omega$. A aplicação do processo gráfico, além de mais trabalhoso, resultou em valores com maiores erros

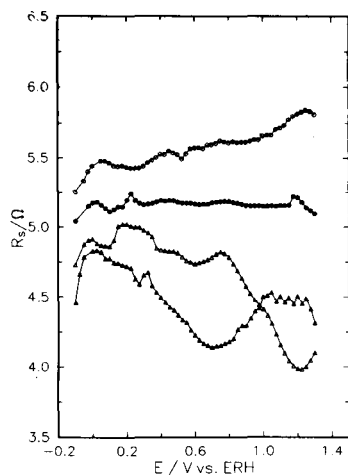


Figura 4. Dependência da resistência da solução (R_s), determinada pelo método de ajuste, com o potencial para as seguintes concentrações de isobutiramida: 0,0 (○), 0,00056 (●), 0,0017 (Δ) e 0,032 (▲) M.

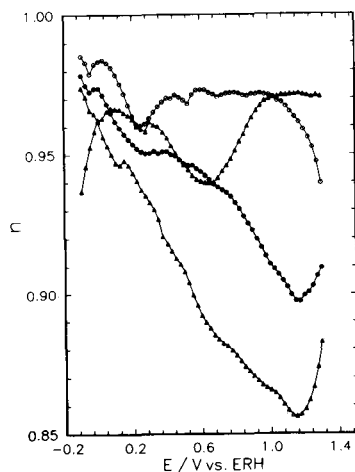


Figura 5. Dependência do parâmetro de ajuste referente ao deslocamento do ângulo de fase, n , com o potencial para as seguintes concentrações de isobutiramida: 0,0 (○), 0,0009 (●), 0,0017 (Δ) e 0,032 (▲) M.

que os obtidos pelo processo de ajuste computacional. Contudo ambos os métodos demonstraram que os valores de n são dependentes tanto do potencial quanto da concentração de ISB. Esta dependência pode ser analisada através dos valores apresentados na Tabela 1. De uma forma geral, o valor de n decresce com o aumento da concentração de ISB, sendo menor na região de potenciais relativa a maior adsorção da molécula orgânica sobre a superfície do eletrodo. Esses resultados mostram que o eletrodo de ouro comporta-se quase como perfeitamente liso na região de potenciais inicial e final. Fora desta região a não-homogeneidade da superfície torna-se mais importante e n decresce, chegando a valores abaixo de 0,85. Isto corresponde a um EFC tendo uma componente fora-de-fase muito próxima de 90° com respeito a em-fase e o valor mudando, de forma que, a componente fora-de fase passa a ter um ângulo de aproximadamente 75° com a componente em-fase. É interessante neste ponto especular sobre as razões desta variação. Pode ser que a quimissorção da molécula de ISB, um processo que ocorre quando o eletrodo é polarizado na direção positiva, seja preferencial em certas faces da superfície policristalina. Na região mais positiva, antes da ocorrência da oxidação do ouro, o parâmetro n sobe rapidamente devido a desorção da molécula da superfície do eletrodo. Esta explicação

Tabela 1. Valores médios e respectivos desvios padrão obtidos do ajuste dos dados de impedância a.c. ao circuito equivalente, constituído de um resistor em série com um elemento de fase constante, utilizando o procedimento desenvolvido por R. MacDonald¹⁶, para diferentes concentrações, C, de isobutiramida em solução 0,1 M de H_2SO_4 .

C/mol l ⁻¹	R_s /Ohm	σ_{R_s} /Ohm	n	σ_n	$T \times 10^5$	$\sigma_T \times 10^5$
0,00	5,6	0,1	0,970	0,018	4,09	0,91
0,00035	7,8	0,1	0,965	0,020	3,79	0,89
0,00056	5,2	0,06	0,954	0,027	3,95	0,96
0,00063	7,4	0,2	0,951	0,028	3,48	0,74
0,00090	4,1	0,1	0,943	0,029	3,62	0,73
0,0012	3,9	0,2	0,921	0,039	3,58	0,72
0,0017	4,7	0,3	0,915	0,045	2,75	0,65
0,0056	5,1	0,3	0,909	0,051	2,56	0,92
0,032	4,5	0,2	0,961	0,015	1,28	0,33

parece ser mais racional que a possível ocorrência do fenômeno de reconstrução da superfície do eletrodo de ouro, observada por Kolb e colaboradores^{17,18} e utilizada por Fawcett et al.¹⁵, para explicar a variação de n em meio de $KClO_4$ 0,05M, tendo em vista que n retorna a valores próximos de 1 a potenciais mais positivos. Para a concentração mais elevada de ISB empregada no presente trabalho, o comportamento de n com o potencial é diferente, tendo valores próximos de 0,97 para todo o intervalo de potenciais, em parte confirmando a especulação acima. A molécula adsorvida sobre o eletrodo nesta concentração "elevada" está saturando a superfície do eletrodo, formando, de certa maneira, um filme que pode impedir a diferenciação das faces cristalinas do eletrodo de ouro pelas moléculas de ISB.

O último parâmetro obtido através do ajuste dos dados de impedância a.c. é a capacidade da dupla camada elétrica (C_d). As Figuras 6 e 7 exemplificam a dependência de C_d com a frequência do sinal alternado para soluções sem ISB e com concentração de ISB de 0,001M, respectivamente. Na Tabela 1 são apresentados os valores médio do parâmetro T e seus respectivos desvios padrão. Tanto na presença quanto na ausência de ISB as curvas de capacidade tem uma dependência marcante com a frequência, como esperado. Contudo, pode ser observado que as curvas com valores mais elevados de capacidade são as correspondentes às frequências mais baixas e também, são as que apresentam maior definição nos picos das curvas. Ao

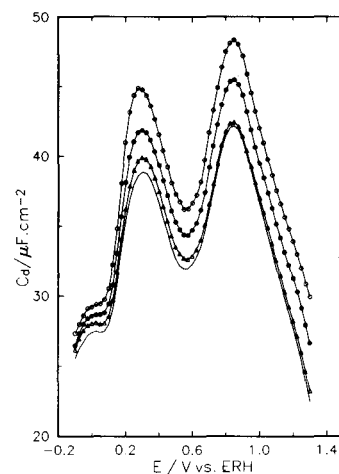


Figura 6. Curvas de capacidade diferencial versus potencial de ouro policristalino obtidas em solução de H_2SO_4 0,1M a diferentes frequências do potencial alternado: 10 (○), 100 (●) e 1000 (Δ) Hz. A curva contínua é o resultado do cálculo empregando o método de ajuste descrito no texto.

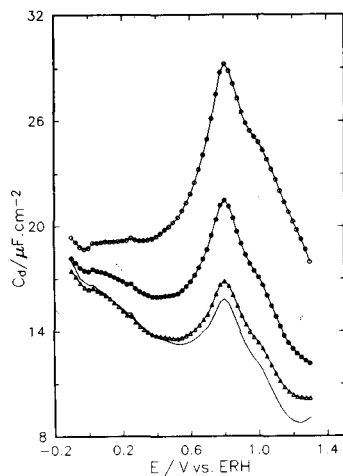


Figura 7. Curvas de capacidade diferencial versus potencial de ouro policristalino obtidas em solução de H_2SO_4 0,1M + 0,0012M de isobutiramida, a diferentes frequências do potencial alternado: 10 (○), 100 (●) e 1000 (Δ) Hz. A curva contínua é o resultado do cálculo empregando o método de ajuste descrito no texto.

aumentar a frequência, além dos valores de C_d decrescerem, a curva em função do potencial apresenta também menores variações. A curva obtida pelo método de ajuste de um circuito equivalente é mostrada nas Figuras 6 e 7 por uma linha contínua, sendo interessante notar que esta apresenta valores próximos àquela correspondente a $f = 1$ kHz. Isto mostra que o método desenvolvido por Clavilier¹⁰, e utilizado principalmente por Lipkowski e colaboradores^{13,14}, fornece valores muito elevados de capacidade por não levarem em conta a rugosidade e a heterogeneidade da superfície do eletrodo. Interessante também é o fato que, para valores de frequência maiores de 1 kHz, as curvas apresentam valores de C_d muito menores que os determinados pelo método de ajuste. De certa forma, esta observação define o intervalo racional de frequências a ser utilizado nas medidas experimentais de impedância a.c., com um limite superior por volta de 1 kHz. Finalmente, a dependência das curvas de C_d em função do potencial, para as diferentes concentrações de ISB é mostrada na Figura 8 onde pode ser observado que, ao ser aumentada a concentração da substância orgânica no seio da solução: a) os valores de capacidade diferencial decrescem, chegando a um limite inferior de aproximadamente $6 \mu F cm^{-2}$;

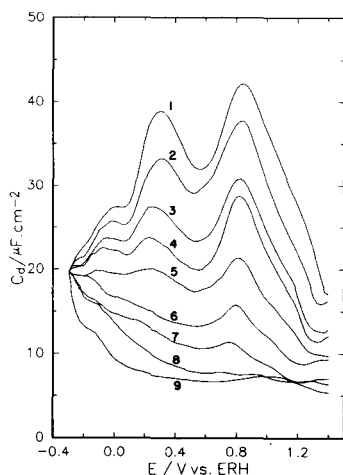


Figura 8. Curvas de capacidade diferencial versus potencial de ouro policristalino obtidas em solução de H_2SO_4 0,1 M com diferentes concentrações de isobutiramida: 0,0 (1), 0,00035 (2), 0,00056 (3), 0,00063 (4), 0,0009 (5), 0,0012 (6), 0,0017 (7), 0,0056 (8) e 0,032 (9) M.

b) os picos das curvas de capacidade são inibidos até praticamente desaparecerem, devido ao aumento da adsorção de ISB na superfície do eletrodo.

Comparando as curvas de capacidade diferencial apresentadas na Figura 8 com aquelas obtidas para mercúrio¹⁹, a principal diferença que pode ser observada é o intervalo de concentrações. Em mercúrio, a concentração de 1,6M de ISB, as curvas de capacidade não apresentam um mínimo, referente a adsorção da molécula orgânica na superfície do eletrodo, tão acentuado quanto as observadas no presente trabalho a concentração de 0,032M. Em parte isto poderia ser explicado pelo tempo das medidas de impedância em cada potencial, se levado em conta os estudos realizados por Lipkowski^{13,14} onde foram analisados intervalos de concentração semelhantes aos utilizados em estudos de adsorção sobre mercúrio.

CONCLUSÕES

Das medidas de impedância a.c. realizadas na presença de ISB puderam ser feitas várias observações as quais demonstram a viabilidade do método experimental em estudos de adsorção sobre eletrodos sólidos. Em primeiro lugar, o método de medidas experimentais a uma única frequência desenvolvido por Clavilier¹⁰ é quantitativamente inadequado por não levar em conta a não-homogeneidade da superfície. Contudo, não é o bastante determinar a rugosidade da superfície eletródica, pois o fator n é dependente de várias propriedades da superfície do eletrodo, entre as quais, a sua heterogeneidade, que pode ser muito pequena em eletrodos monocristalinos mas, em se tratando de estruturas policristalinas, a sua contribuição no valor de n é significativa.⁶ Adicionalmente, os parâmetros empregados pelo método de ajuste, considerando um análogo eletrônico contendo um EFC, dependem do potencial e da concentração das espécies em solução o que torna crítica a necessidade de análise dos resultados para cada potencial individualmente. Outro ponto interessante é o intervalo de frequências empregado nas medidas experimentais, o qual, para o caso específico do sistema aqui estudado, tem como limite máximo frequências da ordem de 1 kHz. O limite inferior de frequências por sua vez é determinado pela montagem experimental disponível e os erros envolvidos nas medidas, o qual no presente trabalho foi próximo a 10 Hz. Finalmente, o presente estudo demonstrou que, em meio de ácido sulfúrico, a adsorção de ISB sobre ouro, através de medidas de impedância a.c., tem que ser analisada em um intervalo de concentrações de 50 a 100 vezes menor do que aquele empregado usualmente em estudos sobre mercúrio.

AGRADECIMENTOS

Esta pesquisa foi financiada através de auxílios concedidos pela Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP). Os autores agradecem ainda as bolsas individuais concedidas pelo CNPq e ao auxílio extremamente valioso do Sr. José Ribeiro dos Santos Júnior nas medidas experimentais.

REFERÊNCIAS

- Grahame, D. C.; *Chem. Rev.*, (1947), **41**, 441.
- Lawrence, J.; Parsons, R.; Payne, R.; *J. Electroanal. Chem.*, (1968), **16**, 193.
- Gonzalez, E. R.; Motheo, A. J.; *Electrochim. Acta*, (1989), **34**, 641.
- Parsons, R.; *Proc. R. Soc.*, (1961), **A261**, 79.
- Fawcett, W. R.; Champagne, G. Y.; Motheo, A. J.; *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, (1990), **86**, 4037.
- Motheo, A. J.; Machado, S. A. S.; Van Kampen, M.H.; Santos Jr., J. R.; *J. Braz. Chem. Soc.*, (1993), **4**, .
- Armstrong, R. D.; Dickinson, T.; Willis, P. M.; J.

- Electroanal. Chem.*, (1974), **53**, 389.
8. Brug, G. J.; Van den Eeden, A. L. G.; Sluyters-Rehbach, M.; Sluyters, J. H.; *J. Electroanal. Chem.*, (1984), **176**, 275.
 9. Fricke, H.; *Phil. Mag.*, (1932), **14**, 310.
 10. Clavilier, J.; *C. R. Acad. Sc. Paris*, (1966), **263**, 191.
 11. Hamelin, A.; Vitanov, T.; Sevastyanov, E.; Popov, A; *J. Electroanal. Chem.*, (1983), **145**, 225.
 12. Strbac, S.; Adzic, R. R.; Hamelin, A.; *J. Electroanal. Chem.*, (1988), **249**, 291.
 13. Lipkowski, J.; Nguyen Van Huong, C.; Hinnen, C.; Parsons, R; *J. Electroanal. Chem.*, (1983), **143**, 375.
 14. Richer, J.; Lipkowski, J.; *J. Electrochem. Soc.*, (1986), **133**, 121.
 15. Fawcett, W. R.; Kováčová, Z.; Motheo, A. J.; Foss Jr., C. A.; *J. Electroanal. Chem.*, (1992) **326**, 91.
 16. Macdonald, J. R.; *Complex Nonlinear Least Squares Impedance Fitting Program*, University of North Carolina (1986).
 17. Kolb, D. M.; Schneider, J.; *Electrochim. Acta*, (1986), **31**, 929.
 18. Zei, M. S.; Lehmpfuhl, G.; Kolb, D. M.; *Surf. Sci.*, (1989), **221**, 23.
 19. Motheo, A. J.; *Anais do V Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica*, Campinas, SP (1992) 149.

Publicação financiada pela FAPESP