MARIA JOÃO DA ENCARNAÇÃO FERREIRA SOTTOMAYOR

Licenciada em Química (U.P.)

ESTRUTURAS E PROPRIEDADES INTERFACIAIS
OURO MONOCRISTALINO E POLIÓIS ISÓMEROS

Dissertação para Doutoramento em Química na Faculdade de Ciências da Universidade do Porto

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

FACULDADE DE CIÊNCIAS DO PORTO

PORTO

1993

MARIA JOÃO DA ENCARNAÇÃO FERREIRA SOTTOMAYOR

Licenciada em Química (U.P.)

ESTRUTURAS E PROPRIEDADES INTERFACIAIS
OURO MONOCRISTALINO E POLIÓIS ISÓMEROS

Dissertação para Doutoramento em Química na Faculdade de Ciências da Universidade do Porto

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

FACULDADE DE CIÊNCIAS DO PORTO

PORTO

1993

RESUMO

A influência do arranjo atómico superficial nas interacções ouro-água foi estudada determinando coeficientes de temperatura da capacidade diferencial e do potencial de carga zero. Os resultados foram discutidos comparativamente com os obtidos para outras estruturas cristalográficas.

Efectuou-se o estudo da adsorção de sorbitol e manitol em eléctrodos de ouro monocristalino com diferentes orientações cristalográficas. Os resultados obtidos para as faces (111) e (100), em soluções diluídas de $HClO_4$ e $NaClO_4$, indicam que o processo de adsorção pode ser descrito por uma isotérmica de Frumkin, cujos parâmetros foram determinados e são discutidos. Os valores da função de Gibbs padrão de adsorção são característicos de adsorção física, sugerindo a ausência de interacções específicas das moléculas adsorvidas com a superfície do metal. Contrariamente ao observado em mercúrio, os valores dos coeficientes de interacção lateral são negativos para os dois compostos, indicando uma interacção global atractiva na camada adsorvida. Os valores da função de Gibbs padrão de adsorção e do coeficiente de interacção lateral de cada um dos compostos são significativamente diferentes, o que foi interpretado em termos das configurações das moléculas na camada adsorvida.

A oxidação electrocatalítica dos polióis isómeros sorbitol e manitol foi estudada por voltametria cíclica em eléctrodos de ouro monocristalino. Registaram-se voltamogramas cíclicos para diferentes orientações cristalográficas, variando algumas condições experimentais, nomeadamente, o pH e a concentração do soluto e do electrólito de suporte, a temperatura, os limites de potencial e a velocidade de varrimento. Em meio ácido, a oxidação apresenta uma acentuada dependência na orientação cristalográfica da superfície. Em meio alcalino todas as faces estudadas apresentam uma actividade considerável para a oxidação de ambos os polióis mas a influência da estrutura da superfície na oxidação electroquímica é muito menos acentuada.

ABSTRACT

The role played by the surface atomic arrangement on gold-water interactions was studied by measurements of temperature coefficients of the differential capacity and of the potential of zero charge for gold (100) in perchloric acid solutions. The results have been discussed in comparison with other surface arrangements.

The adsorption of mannitol and sorbitol on single crystal gold electrodes has been followed by measurements of differential capacity. Results obtained for the adsorption of these polyalcohols on gold (111) and gold (100), in dilute solutions of $HClO_4$ and $NaClO_4$, showed that the adsorption process could be described by a Frumkin isotherm the parameters of which were determined and discussed. The values of the standard Gibbs function of adsorption suggest physical adsorption of mannitol and sorbitol, without the existence of specific interactions of the adsorbed molecules with gold. Differently from what was observed on mercury, the values of the interaction parameters are both negative, indicating a net attractive interaction in the adsorbed layer. There are noticeable differences between the values of the standard Gibbs function of adsorption and of the interaction parameter for the two polyols, which have been interpreted in terms of the conformational properties of the two isomers in the adsorbed layer.

The electrocatalytic oxidation of the two stereoisomeric polyols, mannitol and sorbitol, was investigated, by cyclic voltammetry, on gold single crystal faces. Cyclic voltammograms were obtained for five single crystal face electrodes of gold varying some experimental parameters such as: the pH and the concentrations of organic solute and electrolyte, the temperature, the potential limits and the rate of the potential sweep. In acid solution the oxidation shows a pronounced dependence on the crystallographic orientation of the surface. In alkaline solution all the faces of gold studied show a considerable activity for the oxidation of both polyols but the structural sensitivity of the electrochemical oxidation is much less pronounced than in acid solution.

AGRADECIMENTOS

Ao Professor Doutor António Fernando Sousa da Silva, meu supervisor, agradeço o apoio científico e o ter-me proporcionado as melhores condições para a execucão do projecto proposto.

Aos meus colegas da área de Química-Física o meu agradecimento pelo apoio e incentivo que sempre me dispensaram.

À Doutora Antoinette Hamelin do Laboratoire d'Electrochimie Interfaciale, C.N.R.S. (Bellevue), agradeço o apoio concedido nos estágios efectuados no seu laboratório.

Ao I.N.I.C. agradeço a concessão de uma bolsa de estudo, a tempo inteiro, no País.

Ao Departamento de Química da Faculdade de Ciências da Universidade do Porto agradeço a dispensa de serviço docente.

ÍNDICE

RESUMO i

ABSTRACT ii

AGRADECIMENTOS iii

ÍNDICE iv

SIMBOLOS E ABREVIATURAS viii

1. INTERFACE METAL/SOLUÇÃO. BREVES CONSIDERAÇÕES TEÓRICAS 1

1.1. Introdução 1

1.2. Descrição Qualitativa da Dupla Camada Eléctrica 5

1.3. Termodinâmica da Interface Idealmente Polarizável. Equação de Gibbs 6

1.4. Modelos da Dupla Camada Eléctrica 8

1.5. Modelos da Camada Interna 10

1.6. Adsorção de Compostos Orgânicos em Eléctrodos Sólidos 12

1.6.1. Determinação da Concentração Superficial de Excesso pelo Método "Back Integration" 12

1.6.2. Isotérmicas de Adsorção 17

1.7. Estrutura de Superfícies Monocristalinas 21

1.7.1. Superfícies Monocristalinas Ideais. Modelo T.L.K. 21

1.7.2. Reconstrução de Superfícies Monocristalinas 23

1.8. Parâmetros Energéticos Característicos de uma Superfície Monocristalina e de uma Interface Metal Monocristalino/Solução 26

1.8.1. Energia de Superfície e Trabalho de Extracção 26

1.8.2. Potencial de Carga Zero 27

1.9. Correlação entre Parâmetros Característicos da Superfície

e Parâmetros Característicos da Interface 29

1.10. Coeficientes de Temperatura de Propriedades Interfaciais 32

1.10.1. Coeficiente de Temperatura do Potencial de Carga Zero 33

1.10.2. Coeficiente de Temperatura da Capacidade Diferencial. Entropia de Formação da Interface 34

1.10.3. Coeficiente de Temperatura da Capacidade da Camada Interna 35

Figuras 37

2. TÉCNICAS EXPERIMENTAIS 45

2.1. Preparação de Eléctrodos Monocristalinos 45

2.2. Estudos Electroquímicos 46

2.2.1. Material de vidro 47

2.2.2. Soluções 47

2.2.3. Célula e Eléctrodos 48

2.2.4. Execução Experimental 49

2.2.5. Técnicas Electroquímicas 50

2.2.5.1. Voltametria Cíclica 50

2.2.5.2. Capacidade Diferencial 51

2.2.5.2.1. Determinação das Componentes da Impedância 52

2.2.5.2.2. Calibração 55

2.2.5.3. Instrumentação 56

2.3. Tratamento de Resultados 56

2.3.1. Determinação do Mínimo de Curvas Capacidade-Potencial 57

2.3.2. Integração de Curvas Capacidade-Potencial 57

2.3.3. Coeficiente de Temperatura da Capacidade Diferencial 57

Figuras 59

3. COEFICIENTES DE TEMPERATURA E INTERACÇÕES METAL-SOLVENTE 65

3.1. Introdução 65

3.2. Resultados Experimentais
Estudo da Interface Au (100)/Solução Aquosa de $HClO_4$ 66

3.2.1. Oxidação de Au (100)
Influência da Concentração e da Temperatura 68

3.2.2. Curvas de Capacidade Diferencial 68

3.2.2.1. Influência da Concentração na Capacidade Diferencial 69

3.2.2.2 Influência da Temperatura na Capacidade Diferencial 69

3.2.3. Potencial de Carga Zero 70

3.2.4. Curvas Capacidade-Densidade de Carga 72

3.2.5. Entropia de Formação da Interface Au (100)/$HClO_4$ 72

3.2.6. Capacidade da Camada Interna 74

3.3. Discussão 75

Figuras 85

4. ADSORÇÃO DE SORBITOL E MANITOL EM ELÉCTRODOS DE OURO 101

4.1. Introdução 101

4.2. Sorbitol e Manitol 102

4.3. Resultados Experimentais 103

4.3.1. Adsorção de Sorbitol e Manitol em Au (111) 104

4.3.1.1. Curvas de Capacidade em Solução de $HClO_4$ 104

4.3.1.2. Curvas de Capacidade em Solução de $NaClO_4$ 105

4.3.1.3. Análise de Resultados 106

4.3.2. Adsorção de Sorbitol e Manitol em Au (100) 112

4.3.3. Adsorção de Sorbitol e Manitol em Au (110) 113

4.3.3.1. Curvas de Capacidade em Solução de $HClO_4$ 113

4.3.3.2. Curvas de Capacidade em Solução de $NaClO_4$ 115

4.3.3.3. Curvas de Capacidade em Solução de NaOH 115

4.3.3.4. Análise de Resultados 116

4.3.4. Adsorção de Sorbitol e Manitol em Au (210) 120

4.3.5. Adsorção de Sorbitol e Manitol em Au (311) 122

4.4. Discussão 126

Figuras 137

5. OXIDAÇÃO DE SORBITOL E MANITOL EM ELÉCTRODOS DE OURO 169

5.1. Introdução 169

5.2. Resultados Experimentais 172

5.2.1. Oxidação de Manitol em $HClO_4$ 172

5.2.2. Oxidação de Manitol em $NaClO_4$ 178

5.2.3. Oxidação de Manitol em NaOH 181

5.2.4. Oxidação de Sorbitol em $HClO_4$ 184

5.2.5. Oxidação de Sorbitol em $NaClO_4$ 187

5.2.6. Oxidação de Sorbitol em NaOH 188

5.3. Discussão 190

Figuras 197

CONSIDERAÇÕES FINAIS 215

BIBLIOGRAFIA 217

SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

a	actividade de um composto em solução
A	coeficiente de interacção lateral da isotérmica de Frumkin
c	concentração de um composto em solução
C	capacidade diferencial da dupla camada eléctrica
C_d	capacidade da camada difusa
C_i	capacidade da camada interna
C_m	contribuição do metal para a capacidade da camada interna
C_{min}	valor mínimo da capacidade diferencial
C_s	contribuição do solvente para a capacidade da camada interna
C_0	capacidade na solução de electrólito
C_1	capacidade correspondente a uma monocamada de composto adsorvido
d_{bb}	densidade de rotura de ligações entre átomos adjacentes
$d\varepsilon$	deformação superficial elástica
E	potencial eléctrico
E_{min}	potencial correspondente ao mínimo de capacidade
E_i	potencial de início da oxidação
$E_{\sigma=0}$	potencial de carga zero
E_0	potencial em que não ocorre adsorção
f	tensão superficial elástica
F	constante de Faraday
$g^S(dip)$	contribuição dipolar para a diferença de potencial do solvente
$g_S^M(ion)$	contribuição iónica para a diferença de potencial
I	intensidade de corrente

I_F	componente em fase da corrente alterna
I_Q	componente em quadratura da corrente alterna
IHP	plano interior de Helmholtz
j	densidade de corrente
j_{max}	densidade de corrente de pico
OHP	plano exterior de Helmholtz
p	pressão
R	constante dos gases
s	excesso superficial de entropia
S^*	entropia de formação da interface
S_i^*	entropia de formação da camada interna
S_d^*	entropia de formação da camada difusa
T	temperatura
v	excesso superficial de volume
Z	impedância de uma célula electroquímica
α	ângulo de corte de um eléctrodo
β	constante de equilíbrio de adsorção ($= \exp[-\Delta G^0_{ads} / RT]$)
δ	espessura da camada adsorvida
$\delta\chi^M$	perturbação do potencial de superfície do metal
ΔG^0_{ads}	função de Gibbs padrão de adsorção
$\Delta\Phi^i_S$	potencial galvani da fase i relativamente à solução
ε	constante dieléctrica efectiva da interface
Φ	trabalho de extracção
Φ	pressão superficial a carga constante
γ	trabalho superficial (sólidos) ou tensão interfacial (líquidos)
γ^S	parâmetro generalizado de superfície

Γ	concentração superficial de excesso
Γ_m	concentração superficial de excesso correspondente a uma monocamada de composto adsorvido
μ	potencial químico
μ^0	potencial químico padrão
π	pressão superficial a potencial constante
θ	grau de cobertura da superfície ($= \Gamma / \Gamma_m$)
σ	densidade de carga no metal
σ_0	densidade de carga em que não ocorre adsorção
υ	velocidade de varrimento de potencial
ω	frequência angular de um sinal alterno
ξ	função de Parsons ($= \gamma + E\,\sigma$)

1

INTERFACE METAL / SOLUÇÃO

BREVES CONSIDERAÇÕES TEÓRICAS

1.1. INTRODUÇÃO

Quando duas fases são postas em contacto, forma-se entre elas uma região com propriedades distintas das de cada uma das fases adjacentes, que se designa por interfase. No caso de fases condutoras, forma-se uma interfase electroquímica, em que se verifica a ocorrência de redistribuição de carga eléctrica. A distribuição de carga em cada uma das fases adjacentes a uma interfase electroquímica pode resultar de: transferência de carga; acumulação ou diminuição da quantidade de iões e electrões na interfase; adsorção e orientação de moléculas polares na interfase; deformação de moléculas polarizáveis devido a gradientes de potencial através da interfase.

Designa-se por interface o plano ideal que separa duas fases adjacentes [1]. Nos casos em que se pretende referir apenas uma das fases, o plano ideal que separa a referida fase do meio exterior é designada por superfície. A região tridimensional de cada uma das fases adjacentes, cujas propriedades diferem das do interior da respectiva fase, designa-se por região superficial. Analogamente, a região compreendida entre duas fases adjacentes, cujas propriedades diferem das do interior de cada uma das fases, é designada por região interfacial (figura 1.1), que pode ser considerada como uma fase distinta, designando-se por interfase. É, no entanto, prática corrente utilizar o termo "interface" para designar a região interfacial ou "interfase". Os processos interfaciais dependem não só de propriedades das duas fases envolvidas como também das propriedades da interface,

sendo estas consequência da interacção entre as fases adjacentes.

A interface formada entre um metal e uma solução de electrólito é caracterizada por uma distribuição de electrões no metal e de iões e dipolos na solução, de modo a que a carga acumulada em cada uma das fases seja igual e simétrica. A distribuição de carga, à superfície de cada uma das fases, designa-se por dupla camada eléctrica. Se uma das fases fôr sólida, uma das fronteiras da interface é a superfície sólida, cuja estrutura poderá ter um papel primordial em qualquer reacção que ocorra entre as duas fases.

Grande parte do conhecimento actual da interface metal/solução resulta do estudo de interfaces idealmente polarizáveis, isto é, em que não ocorre transferência de carga através da interface, qualquer que seja o valor de potencial imposto externamente. Neste tipo de interfaces, a perturbação do equilíbrio provoca um rearranjo de carga em cada uma das fases adjacentes, sem a ocorrência de transferência de carga através da interface. Este processo denomina-se usualmente por não faradaico ou capacitivo. Embora nenhum eléctrodo seja idealmente polarizável, em todo o intervalo de potencial acessível experimentalmente, existem eléctrodos como o mercúrio e o ouro, por exemplo, que apresentam um comportamento próximo da polarizabilidade ideal, num intervalo de potencial limitado. Pelo contrário, há interfaces que são caracterizadas por um estado de equilíbrio dinâmico de transferência de carga entre as duas fases adjacentes. A perturbação do equilíbrio provoca uma transferência de carga através da interface, que se denomina usualmente por processo faradaico. Neste caso, designam-se por interfaces idealmente não polarizáveis

A interface metal/solução num eléctrodo idealmente polarizável pode considerar--se um condensador com acumulação de cargas iguais e de sinais contrários de cada um dos lados da interface, isto é, no metal e na solução.

O eléctrodo de mercúrio, cuja superfície é energeticamente uniforme e facilmente renovável, apresenta características invulgares de repetibilidade e reprodutibilidade.

Contrariamente, as superfícies dos eléctrodos sólidos, extremamente sensíveis à presença de impurezas, são difíceis de manter "limpas" e são não homogéneas, pelo que é necessário um controle rigoroso das condições experimentais. Assim se justifica que o estudo e caracterização de interfaces metal/solução apresente para eléctrodos sólidos um atraso considerável, relativamente ao que sucede com o eléctrodo de mercúrio. Refira-se, no entanto, que o estudo das interfaces formadas no contacto de metais sólidos com soluções aquosas tem vindo a merecer, nos últimos tempos, uma crescente atenção, principalmente no caso de metais cujas características físicas de superfície são controláveis. Entre estes conta-se o ouro monocristalino com superfícies de arranjo atómico determinado.

No estudo de propriedades eléctricas de equilíbrio da dupla camada eléctrica, a exigência no controle das condições experimentais é ainda maior, pelo que os resultados experimentais são dependentes de um elevado número de variáveis que, por isso, têm que ser rigorosamente controladas. Em particular, já se reconheceu a importante contribuição do arranjo atómico da superfície para as propriedades da interface sólido/solução, pelo que é conveniente utilizar superfícies monocristalinas, introduzindo assim uma variável adicional, a estrutura da superfície, que é necessário controlar. Idêntica exigência é indispensável relativamente à composição das fases adjacentes, o que implica a utilização de materiais de elevado grau de pureza na sua preparação.

Actualmente, existem três áreas fundamentais de investigação no estudo das propriedades de interfaces metal/solução: a electroquímica, recorrendo a técnicas tradicionais como voltametria cíclica e medições de capacidade diferencial; a espectroscopia, desenvolvida ou adaptada para o estudo de interfaces metal/solução; a física com o desenvolvimento teórico de modelos da interface. As experiências electroquímicas continuam a ser determinantes como elo de ligação entre as diferentes áreas. O trabalho apresentado nesta tese está inserido na área de electroquímica,

pretendendo-se que seja uma contribuição para o esclarecimento da influência da estrutura do metal nas propriedades da interface metal/solução.

Um dos aspectos essenciais na compreensão das propriedades da dupla camada eléctrica é o conhecimento da distribuição na interface dos componentes da solução. O solvente, por ser o componente mais abundante, terá um papel relevante nas propriedades da interface. O objectivo específico do presente trabalho é determinar sistematicamente a influência da orientação cristalográfica de superfícies de ouro monocristalino nas propriedades do solvente na interface ouro/solução aquosa.

Uma das estratégias para obter informação sobre o solvente na interface tem sido a determinação de propriedades médias do solvente, nomeadamente, o valor da diferença de potencial devida aos dipolos, a distribuição de potencial electrostático, a entropia de formação da interface e a correlação entre algumas destas propriedades e a natureza e estrutura do metal e do solvente [2].

Por outro lado, o estudo da adsorção de substâncias orgânicas em eléctrodos permite obter informação sobre a estrutura da dupla camada eléctrica [3, 4], em particular relativamente ao solvente, sobre a cinética de reacções de transferência electrónica [5], sobre processos de corrosão [6] e ainda sobre mecanismos de processos de eléctrodo [7, 8].

É genericamente aceite que a adsorção de um soluto de uma solução numa interface sólido/líquido consiste numa reacção de substituição de moléculas de solvente, existentes à superfície, por moléculas da espécie adsorvida [9]. Consequentemente, os parâmetros de adsorção são representativos, não só das propriedades da espécie adsorvida, como também do solvente, isto é, podem ser usados para obter informação acerca das propriedades do solvente na interface [10]. Discussões relevantes para este tema têm surgido recentemente na literatura [11 - 16].

Apesar de ser possível obter informação *in situ* acerca da estrutura da camada

adsorvida por técnicas não electroquímicas [17], a análise termodinâmica dos valores de concentrações superficiais, ou concentrações superficiais de excesso, continua a ser o método mais utilizado no estudo da adsorção de compostos orgânicos [18], contribuindo para a interpretação dos resultados obtidos por técnicas *in situ*. O modo de proceder à análise termodinâmica, com vista à descrição dos resultados por uma isotérmica de adsorção e à construção de um modelo de adsorção, é também objecto de discussão na literatura [12, 13, 19].

Os resultados já conhecidos indicam que as particularidades do comportamento de adsorção em metais de compostos alifáticos em solução aquosa parecem ser determinadas, essencialmente, pela formação de ligações de hidrogénio entre as moléculas de água interfacial e pela influência do campo eléctrico nestas ligações, na região interfacial. Assim, as características do comportamento de adsorção de compostos alifáticos, de solução aquosa, em eléctrodos metálicos podem permitir obter informação acerca do papel das ligações de hidrogénio entre as moléculas de água interfacial [20 - 23]. Por outro lado, o estudo comparativo da adsorção de compostos estruturalmente semelhantes pode contribuir para o esclarecimento da influência da estrutura molecular nas características estruturais da camada adsorvida [24 - 26].

1.2. DESCRIÇÃO QUALITATIVA DA DUPLA CAMADA ELÉCTRICA

Quando se coloca um eléctrodo em contacto com uma solução aquosa, a sua superfície fica coberta com moléculas de água, mesmo na ausência de campo eléctrico. Os iões presentes em solução podem substituir as moléculas de água na superfície, podendo considerar-se duas situações distintas: adsorção puramente electrostática, em que os iões conservam a sua camada de solvatação, e adsorção específica, em que os iões perdem parte da água de solvatação, ficando em contacto com a superfície do eléctrodo.

Na adsorção electrostática, uma vez que os iões mantém a sua camada de solvatação, as interacções entre o eléctrodo e os iões são devidas apenas a forças electrostáticas de longa distância. O plano hipotético que passa pelo centro dos iões hidratados situados à distância mínima possível do eléctrodo é denominado plano exterior de Helmholtz (OHP) (figura 1.2-a).

A possibilidade de adsorver especificamente depende das propriedades particulares do ião. É necessário que ele perca, pelo menos, parte da camada de solvatação e substitua uma ou mais moléculas de água à superfície do eléctrodo, o que depende das interacções água-eléctrodo, água-água, ião-eléctrodo e ião-água. Em geral, o último factor é o determinante, pelo que os iões fortemente solvatados (Na^+, K^+) não adsorvem especificamente, contrariamente aos iões pouco solvatados (Cs^+, Cl^-, Br^-, I^-) que podem adsorver especificamente. As forças em jogo na adsorção específica são forças de curta distância, cuja natureza é mal conhecida. O plano hipotético que passa pelo centro dos iões adsorvidos especificamente é denominado plano interior de Helmholtz (IHP) (figura 1.2-b).

1.3. TERMODINÂMICA DA INTERFACE IDEALMENTE POLARIZÁVEL EQUAÇÃO DE GIBBS

A equação de Gibbs para uma interface plana tem a forma:

$$s\,dT - v\,dp + d\gamma + \Sigma\,\Gamma_i\,d\mu_i = 0 \qquad (1.1)$$

em que T é a temperatura, p a pressão, γ a tensão interfacial e μ_i o potencial químico da espécie i. O somatório é estendido a todas as espécies químicas que constituem a interface e as fases adjacentes, com excepção de uma, escolhida arbitrariamente como componente

de referência. s, v e Γ são, respectivamente, os excessos superficiais, por unidade de área, de entropia, de volume e de concentração.

No caso de uma interface electrificada, o sistema pode ser descrito termodinamicamente por uma equação electrocapilar em que é considerado o estado eléctrico da interface. A análise termodinâmica de interfaces polarizáveis, desenvolvida a partir do estudo da interface mercúrio/solução aquosa de electrólito [27 - 30], está bem estabelecida e tem sido objecto de diversos artigos de revisão [29, 31, 32]. Para uma interface polarizável é possível demonstrar que a equação de Gibbs é:

$$s\,dT - v\,dp + d\gamma + \sigma\,dE + \Sigma\,\Gamma_i\,d\mu_i = 0 \qquad (1.2)$$

em que σ é a densidade de carga no metal e E o potencial eléctrico.

Nos eléctrodos sólidos as distâncias interatómicas podem ser afectadas por variações de potencial ou de excessos superficiais, pelo que o tratamento termodinâmico da interface se torna mais complexo.

No caso de um eléctrodo sólido sob deformação puramente elástica, o termo correspondente à tensão interfacial, γ, na equação (1.2) deve ser substituído pelo parâmetro generalizado de superfície, γ^S [1, 33]:

$$d\gamma^S = d\gamma + (\gamma - f)\,d\varepsilon \qquad (1.3)$$

em que γ é o trabalho superficial, definido como o trabalho reversível de formação por clivagem de uma nova superfície de área unitária, f é a tensão superficial elástica, definida como o trabalho reversível de formação por alongamento de uma nova superfície de área unitária e $d\varepsilon$ é a deformação superficial elástica (variação da área superficial por unidade de área) [33, 34].

Neste caso, a equação (1.2), a pressão e temperatura constantes, tem a forma (como se considerará apenas o caso de pressão e temperatura constantes, nas equações que se seguem omitem-se os respectivos índices):

$$- d\gamma = [\sigma + (\gamma\text{-}f)\ (\partial\varepsilon/\partial E)_{\mu}\ ]\ dE + \Sigma\ [\Gamma_i + (\gamma\text{-}f)\ (\partial\varepsilon/\partial\mu)_E]\ d\mu_i \qquad (1.4)$$

Para eléctrodos sólidos, sob deformação puramente elástica, foi estimado [35, 36] que o termo $(\gamma\text{-}f)\ (\partial\varepsilon/\partial E)_{\mu}$ na equação (1.4) não é significativo. Do mesmo modo, segundo Parsons [37] é possível admitir que o termo $(\gamma\text{-}f)\ (\partial\varepsilon/\partial\mu)_E$ pode também ser ignorado. Admitindo ainda que o ouro, por ter um elevado ponto de fusão, não sofre deformação plástica no intervalo de temperaturas estudado, pode considerar-se que a equação:

$$- d\gamma = \sigma\ dE + \Sigma\ \Gamma_i\ d\mu_i \qquad (1.5)$$

permite descrever termodinamicamente os sistemas Au(hkl)/solução aquosa, a pressão e temperatura constantes.

1.4. MODELOS DA DUPLA CAMADA ELÉCTRICA

Desde os trabalhos de Helmholtz, ainda no século XIX, a dupla camada eléctrica tem sido estudada teórica e experimentalmente. Durante muito tempo, este tipo de trabalhos foi efectuado apenas na interface mercúrio/solução, devido às vantagens, do ponto de vista experimental, que este eléctrodo apresenta. Consequentemente, as teorias inicialmente desenvolvidas para a dupla camada eléctrica visavam a interpretação do comportamento daquela interface.

O conceito actual de dupla camada eléctrica numa interface metal/solução baseia-se num modelo proposto por Grahame [38] construído a partir do modelo de Stern [39], que por sua vez resultou de modificações introduzidas na teoria da dupla camada de Gouy [40] e Chapman [41]. Segundo esta teoria, a dupla camada eléctrica pode considerar-se dividida em duas camadas, a camada interna (ou camada de Helmholtz) e a camada difusa.

A camada interna, adjacente ao eléctrodo, contém moléculas de solvente e, eventualmente, espécies adsorvidas, cuja presença influencia as propriedades da camada de solvente e os processos de interface. Em estudos de adsorção de moléculas orgânicas neutras a existência de iões adsorvidos dificulta a interpretação dos resultados, pelo que se deve escolher um electrólito de suporte que adsorva o menos possível. A espessura da camada interna depende da natureza das espécies adsorvidas.

A camada difusa, compreendida entre o plano exterior de Helmholtz e a solução, contém, além do solvente, as espécies adsorvidas electrostaticamente. A sua espessura depende da concentração iónica em solução. Na camada difusa, os iões estão submetidos a forças coulombianas unidireccionais e a forças multidireccionais devidas à agitação térmica.

Considerando que a dupla camada eléctrica pode ser representada por um modelo de dois condensadores em série [41, 42], a capacidade diferencial da dupla camada eléctrica pode ser expressa como:

$$1 / C = 1 / C_i + 1 / C_d \qquad (1.6)$$

em que C_i e C_d são, respectivamente, a capacidade da camada interna e da camada difusa, uma vez que, sendo V_i a diferença de potencial na camada interna e V_d a diferença de potencial na camada difusa, a capacidade diferencial da dupla camada é dada por:

$$1 / C = \partial V / \partial \sigma = \partial V_i / \partial \sigma + \partial V_d / \partial \sigma \qquad (1.7)$$

em que σ é a densidade de carga no metal.

A equação (1.6) mostra que, apesar de a teoria não dar informação detalhada sobre a camada interna, é possível calcular os valores de capacidade da camada interna a partir dos valores experimentais de capacidade diferencial e dos valores calculados da camada difusa.

De entre os diversos trabalhos em que se discute detalhadamente o conceito de dupla camada eléctrica, pode referir-se, por exemplo, o tratamento de Mohilner [29].

1.5. MODELOS DA CAMADA INTERNA

Têm sido propostos diversos modelos para descrever a orientação dos dipolos de água em função da carga do eléctrodo e do campo eléctrico, com o objectivo de tentar conhecer exactamente a estrutura microscópica da interface metal/solução. Inicialmente, dedicou-se particular atenção à componente da interface resultante da solução, tendo-se desenvolvido modelos para a estrutura da camada de solvente adjacente ao metal.

O primeiro modelo molecular, proposto por Watts-Tobin [43], considera que os dipolos do solvente podem adoptar duas orientações extremas possíveis, diferindo apenas no sentido do momento dipolar das moléculas de solvente. Posteriormente, foram propostos diferentes modelos para descrever a estrutura do solvente interfacial. No modelo mais simples, proposto por Bockris *et al* [9] admite-se que não há interacção entre os dipolos do solvente. Nos modelos posteriores esta restrição foi retirada, admitindo-se a formação de agregados de moléculas, através de ligações de hidrogénio. De acordo com o número de estados permitidos para os dipolos do solvente, foram desenvolvidos

modelos de dois estados [9, 44 - 47], três estados [44, 46, 48, 49] e quatro estados [45].

Estes modelos, baseados na reorientação, dependente do potencial, dos dipolos do solvente, da camada adjacente à superfície do eléctrodo, incluem interacção com a carga do eléctrodo e com os dipolos de moléculas adjacentes e formação de agregados de moléculas de solvente. O eléctrodo é considerado como um reservatório homogéneo e unidimensional de electrões, ou seja, o único parâmetro relativo ao metal é a densidade de carga à superfície.

Com base nos primeiros resultados experimentais com qualidade, obtidos para eléctrodos sólidos, ficou claro que os valores de capacidade e a sua dependência no potencial variam com o metal. Este facto sugeriu a necessidade de incluir a contribuição do metal em qualquer modelo que pretenda descrever a dupla camada eléctrica. As teorias desenvolvidas naquele sentido, baseadas, essencialmente, em estudos da interface metal/vácuo [50 - 52], consideram uma fronteira difusa do eléctrodo, em que a densidade de carga electrónica decai exponencialmente.

Segundo o modelo mais simples, modelo "jellium" [50, 53 - 55], o metal é representado como um plasma de electrões num fundo ("background") de carga positiva constante, devida aos iões, que se anula à superfície. A contribuição do metal para as propriedades da interface resulta da variação do dipolo eléctrico na superfície do metal, devida a indução de carga eléctrica na superfície [56 - 58]. Um melhoramento importante deste modelo resulta da substituição da carga uniforme por pseudopotenciais em pontos da malha cristalina, de modo a ter em conta a natureza discreta da malha iónica [59 - 63]. A utilização de pseudopotenciais permite obter uma melhor descrição do efeito das cargas positivas do metal no perfil de densidade electrónica [60, 64, 65]. Em todos os casos, o perfil de densidade electrónica é obtido por minimização da energia do sistema, considerando um valor constante no metal, igual ao valor médio da densidade electrónica. Modelos posteriores combinam o modelo "jellium" com modelos para as soluções de

electrólitos [54, 59, 62, 63, 65 - 67].

Estes modelos teóricos permitem uma descrição mais realista da interacção do solvente com o eléctrodo mas são ainda unidimensionais relativamente ao metal. É considerável o número de propriedades electroquímicas de eléctrodos metálicos sólidos que dependem da orientação cristalográfica da superfície, por exemplo, curvas de capacidade diferencial, potenciais de carga zero, características de oxidação-redução. Estas diferenças não podem ser explicadas pelo modelo "jellium", pelo que têm sido também desenvolvidos modelos em que o metal é estruturado e a solução é considerada homogénea [68 - 72].

A validade dos diferentes modelos, para descrever o comportamento da interface metal/solução, só pode ser testada com base em resultados experimentais. O papel dos electroquímicos será fornecer resultados experimentais que permitam testar a validade dos diferentes modelos de comportamento de interfaces metal/solução e conduzam ao eventual estabelecimento de modelos mais adequados.

1.6. ADSORÇÃO DE COMPOSTOS ORGÂNICOS EM ELÉCTRODOS SÓLIDOS

1.6.1. DETERMINAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO SUPERFICIAL DE EXCESSO PELO MÉTODO "BACK INTEGRATION"

Considerando a equação (1.5), verifica-se que a concentração superficial de excesso por unidade de área da interface, para uma única espécie adsorvida, Γ, pode ser calculada, a pressão, temperatura e potencial constantes, através da equação:

$$\Gamma = - (\partial\gamma / \partial\mu)_E \qquad (1.8)$$

Uma vez que o potencial químico da espécie adsorvida, μ, é definido pela equação:

$$\mu = \mu^{o} + RT \ln a \tag{1.9}$$

em que μ^{o} é o potencial químico padrão e a é a actividade da espécie adsorvida, pode escrever-se:

$$d\mu = RT \, d \ln a \tag{1.10}$$

Num intervalo de concentrações suficientemente pequeno para que se possa considerar que as variações de actividade são aproximadamente iguais a variações de concentração [73 - 75], a equação (1.8) é equivalente a:

$$\Gamma = - (1 / RT) (\partial\gamma / \partial \ln c)_{E} \tag{1.11}$$

em que c é a concentração da espécie a estudar em solução.

A densidade de carga no metal pode ser calculada por integração da capacidade diferencial em função do potencial do eléctrodo, através da equação:

$$\sigma(E) = \int_{E_{\sigma=0}}^{E} C \, dE \tag{1.12}$$

cuja constante de integração é igual a zero (valor da carga no potencial de carga zero).

A equação (1.5) mostra que a tensão interfacial, γ, pode ser determinada, a composição da solução constante, por integração da densidade de carga:

$$-\gamma(E) = \int_{E_{\sigma=0}}^{E} \sigma \, dE - \gamma(E_{\sigma=0}) \qquad (1.13)$$

desde que o valor de $\gamma(E_{\sigma=0})$ seja conhecido. Assim, a tensão interfacial poderá, em princípio, ser calculada a partir da dupla integração da capacidade diferencial.

No entanto, no caso de eléctrodos sólidos, o valor de $\gamma(E_{\sigma=0})$ não pode ser facilmente determinado, pelo que é impossível obter valores absolutos de tensão interfacial. Pode-se apenas calcular a diferença de tensão interfacial, a um determinado valor de potencial, entre a solução contendo a espécie orgânica e a solução de electrólito, isto é, a pressão superficial, π, definida como:

$$\pi(E) = \gamma_{c=0}(E) - \gamma_c(E) \qquad (1.14)$$

Se existir um valor de potencial, E_0, em que não ocorra adsorção da espécie orgânica, qualquer que seja a sua concentração, o valor da capacidade a esse valor de potencial é independente da concentração da espécie orgânica. Utilizando o valor de E_0 em vez do valor de $E_{\sigma=0}$ como limite inferior de integração, a equação (1.13) pode escrever-se:

$$-\gamma(E) = \int_{E_0}^{E} \sigma \, dE - \gamma(E_0) \qquad (1.15)$$

Embora o valor de $\gamma(E_0)$ também não possa ser facilmente determinado para eléctrodos sólidos, as constantes de integração na equação (1.15), $\gamma_{c=0}(E_0)$ e $\gamma_c(E_0)$, têm o mesmo valor, uma vez que $\gamma(E_0)$ é independente da concentração da espécie orgânica, pelo que se pode escrever:

$$\pi (E) = \int_{E_0}^{E} (\sigma_c - \sigma_{c=0}) \, dE \qquad (1.16)$$

Diferenciando a equação (1.14) relativamente a ln c, a potencial constante, obtém-se:

$$(d\pi / d\ln c)_E = - (d\gamma / d\ln c)_E \qquad (1.17)$$

e a equação (1.11) pode escrever-se sob a forma:

$$\Gamma = (1 / RT) (\partial\pi / \partial\ln c)_E \qquad (1.18)$$

que evidencia que a concentração superficial de excesso pode ser calculada em eléctrodos sólidos, desde que exista um valor de potencial, acessível experimentalmente, em que a espécie orgânica não adsorva, independentemente da sua concentração em solução.

É possível utilizar a densidade de carga, em vez do potencial, como variável eléctrica, utilizando uma função, ξ, definida por Parsons [9, 76] pela seguinte equação:

$$\xi = \gamma + E \sigma \qquad (1.19)$$

Diferenciando a equação (1.19), obtém-se:

$$d\xi = d\gamma + E \, d\sigma + \sigma \, dE \qquad (1.20)$$

Substituindo a equação (1.20) na equação (1.5), para uma única espécie adsorvida, obtém-se uma equação análoga, mas em que a variável eléctrica é a densidade

de carga:

$$d\xi = E\, d\sigma - \Gamma\, d\mu \tag{1.21}$$

A concentração superficial de excesso, Γ, a densidade da carga constante, pode então ser calculada utilizando a equação:

$$\Gamma = - (\partial\xi / \partial\mu)_{\sigma} \tag{1.22}$$

equivalente a

$$\Gamma = - 1 / RT\, (\partial\xi / \partial \ln c)_{\sigma} \tag{1.23}$$

desde que seja possível substituir os valores de actividade por valores de concentração.

O valor de ξ pode ser determinado por integração do potencial relativamente à densidade de carga, a composição da solução constante:

$$\xi(\sigma) = \int_0^{\sigma} E\, d\sigma + \xi(0) \tag{1.24}$$

O facto de se desconhecer a constante de integração não permite a determinação de valores absolutos de ξ, pelo que se define uma nova quantidade, a pressão superficial a carga constante, Φ, que permite determinar valores relativos de ξ:

$$\Phi(\sigma) = \xi_{c=0}(\sigma) - \xi_{c}(\sigma) \tag{1.25}$$

Sendo possível seleccionar um valor de densidade de carga, σ_0, em que não ocorre adsorção, a equação (1.25) é equivalente a:

$$\Phi(\sigma) = \int_{\sigma_0}^{\sigma} (\xi_{c=0} - \xi_c)\, d\sigma \qquad (1.26)$$

As constantes de integração $\xi_{c=0}(\sigma_0)$ e $\xi_c(\sigma_0)$ são iguais, uma vez que são independentes da concentração, o que permite determinar valores de pressão superficial, Φ, a partir dos valores de densidade de carga, σ.

Diferenciando a equação (1.25) relativamente a ln c, a densidade de carga constante, obtém-se:

$$(\partial\Phi / \partial \ln c)_\sigma = - (\partial\xi / \partial \ln c)_\sigma \qquad (1.27)$$

que, substituindo na equação (1.23), permite calcular a concentração superficial de excesso, a densidade de carga constante, a partir da equação:

$$\Gamma = 1 / RT\, (\partial\Phi / \partial \ln c)_\sigma \qquad (1.28)$$

1.6.2. ISOTÉRMICAS DE ADSORÇÃO

A adsorção em eléctrodos de moléculas orgânicas em solução é geralmente considerada um processo de substituição de moléculas de solvente. Admitindo que a camada adsorvida pode ser tratada como uma fase diferente [12, 77], o processo de adsorção pode ser representado pela equação:

$$O^{sol} + r\,S^{ads} \leftrightarrow O^{ads} + r\,S^{sol} \qquad (1.29)$$

em que O e S representam, respectivamente, a espécie adsorvida e o solvente, r é o número de moléculas de solvente substituídas por uma molécula orgânica e os índices "sol" e "ads" se referem a espécies em solução e na superfície, respectivamente.

O processo de adsorção depende de diferentes tipos de interacções [78], nomeadamente, interacções superficiais molécula orgânica-metal e solvente-metal, bem como interacções molécula orgânica-solvente, molécula orgânica-molécula orgânica e solvente-solvente, tanto à superfície como em solução.

Isotérmicas de adsorção são, por definição, relações termodinâmicas que traduzem o equilíbrio da espécie orgânica à superfície e em solução através dos valores das actividades à superfície e em solução, a temperatura, composição dos restantes componentes e campo eléctrico constantes [79].

Genericamente é possível obter uma isotérmica de adsorção, para o processo de equilíbrio representado pela equação (1.29), igualando a soma dos potenciais químicos das espécies representadas de cada um dos lados da equação [80, 81]:

$$\mu_O{}^{sol} + r\,\mu_S{}^{ads} = \mu_O{}^{ads} + r\,\mu_S{}^{sol} \qquad (1.30)$$

Exprimindo os potenciais químicos, μ_i, em termos de actividades, a_i:

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i \qquad (1.31)$$

em que μ_i^0 é o potencial químico padrão da espécie i, a constante de equilíbrio de adsorção, β, pode ser expressa como:

$$\beta = \exp(-\Delta G^{0}_{ads} / RT) = [\, a_O^{ads} (a_S^{sol})^r / a_O^{sol} (a_S^{ads})^r \,] \qquad (1.32)$$

em que ΔG^{0}_{ads} é a função de Gibbs padrão de adsorção:

$$\Delta G^{0}_{ads} = (\mu_O^{ads,0} + r\,\mu_S^{sol,0}) - (\mu_O^{sol,0} + r\,\mu_S^{ads,0}) \qquad (1.33)$$

A equação (1.32) pode ser reescrita de modo a expressar uma isotérmica de adsorção genérica:

$$\beta\, a_S^{sol} = F(\theta) \qquad (1.34)$$

em que θ é o grau de cobertura da superfície, relacionado com a actividade da espécie adsorvida na superfície (considerando que os valores de concentração superficial de excesso, Γ, são idênticos aos valores de concentração superficial, para baixos valores de concentração em solução [80], em soluções diluídas $\theta = \Gamma / \Gamma_m$ em que Γ_m é a concentração superficial de excesso limite). $F(\theta)$ é uma função arbitrária, cuja forma depende essencialmente do tipo de interacções consideradas descritas por diferentes equações de estado [9, 28, 79, 82]. Na tabela 1.1 apresentam-se algumas isotérmicas e as respectivas equações de estado [30].

Tabela 1.1 Isotérmicas de adsorção fundamentais e respectivas equações de estado.

Nome	Equação de estado	Isotérmica
Henry	$\pi = RT\,\Gamma$	$\beta c / 55.5 = \theta$
Langmuir	$\pi = - RT\,\Gamma_{max} \ln(\Gamma_{max} - \Gamma)$	$\beta c / 55.5 = \theta / (1 - \theta)$
Frumkin	$\pi = - RT\,[\Gamma_{max} \ln(\Gamma_{max} - \Gamma) + A\Gamma^2 / 2]$	$\beta c / 55.5 = [\theta / (1 - \theta)]\, e^{A\theta}$
Virial	$\pi = RT\,[\Gamma + B\Gamma^2]$	$\beta c / 55.5 = \theta\, e^{2B\theta}$
Flory - Huggins	$\pi = - RT\,[r\,\Gamma_{max} \ln(\Gamma_{max} - \Gamma) + (r - 1)\,\Gamma]$	$\beta c / 55.5 = \theta / [e^{(r - 1)} (1 - \theta)^r]$

1.7. ESTRUTURA DE SUPERFÍCIES MONOCRISTALINAS

1.7.1. SUPERFÍCIES MONOCRISTALINAS IDEAIS. MODELO T.L.K.

Um monocristal metálico perfeito é caracterizado geometricamente por um arranjo periódico tridimensional dos átomos que o constituem. É possível obter-se uma representação aproximada de uma estrutura utilizando um modelo de esferas rígidas, em que o cristal é descrito como um arranjo de esferas em contacto, segundo determinadas direcções [83]. As diferentes estruturas são caracterizadas por arranjos distintos, sendo a estrutura cúbica de faces centradas uma das mais compactas.

Cortando um cristal segundo um determinado plano, sem perturbar as posições relativas dos átomos, obtém-se uma superfície cuja configuração atómica depende da orientação do plano de corte relativamente aos eixos de simetria do cristal.

Os índices de Miller são usados universalmente como sistema de notação para as faces de um cristal. A orientação do plano de uma face é atribuída relativamente aos eixos do cristal, pelo que todos os planos paralelos têm os mesmos índices. Uma superfície de orientação (hkl) pode ser descrita como resultante do corte de um determinado arranjo segundo um plano de orientação (hkl). Como é evidente, uma superfície assim formada apresenta propriedades particulares e uma estrutura dependente da sua orientação. Se não se verificarem rearranjos atómicos ou fenómenos de relaxação, a superfície diz-se ideal e a sua estrutura depende do plano de corte relativamente aos eixos de simetria do cristal [83].

No sistema cúbico de faces centradas as superfícies (111) e (100) correspondem aos planos de maior densidade atómica (figuras 1.3, 1.4). Sendo as menos rugosas à escala atómica, são consideradas semelhantes a terraços. A descrição das restantes superfícies pode considerar-se uma sucessão de planos de elevada densidade "terraços" e "degraus" atómicos.

As orientações cristalográficas de baixos índices de Miller, (111), (100) e (110) (figuras 1.3 - 1.5), representam, no sistema de projecção estereográfica dos cristais cúbicos, os vértices do triângulo unitário (figura 1.6).

Para as orientações cristalográficas de índices mais elevados, que correspondem na malha cristalina a planos atómicos complexos, foi proposta uma representação atómica superficial simples, baseada num modelo de "terraços", "degraus" e "defeitos" ("terraces", "ledges", "kinks"). Neste modelo, os terraços são constituídos pelos planos de índices simples, (111), (100) e (110), admitindo-se que as diferentes orientações resultam do aparecimento progressivo, na superfície, de "degraus" atómicos, com ou sem "defeitos" (figura 1.7). Além das faces de índices simples, as faces (210) (figura 1.8) e (311) (figura 1.9) são as de maior interesse, uma vez que são consideradas pontos de inversão em termos de ordem de ligação.

A notação cristalográfica habitual, que define um plano pelos seus índices de Miller (hkl), embora não apresente qualquer ambiguidade quanto à definição da superfície, não dá grande informação quanto à semelhança entre dois planos distintos. Lang *et al* [84] propuseram uma notação em que se supõe que uma superfície complexa consiste num arranjo regular de terraços de orientação (hkl) com n átomos de largura, separados por degraus monoatómicos de orientação (h´k´l´). Esta notação, que põe em evidência a estrutura da superfície, é mais elucidativa que a notação de índices de Miller. Para algumas orientações, são possíveis duas representações equivalentes. Por exemplo, (311) = 2 (111) - (100) = 2 (100) - (111), isto é, pode considerar-se a orientação (311) formada por terraços (111) de dois átomos e degraus monoatómicos (100) ou por terraços (100) de dois átomos e degraus monoatómicos (111).

Diferentes faces cristalinas podem ser caracterizadas pela sua densidade de rotura de ligações entre átomos adjacentes. É possível calcular o número total de ligações partidas entre átomos adjacentes quando se produz uma superfície por clivagem de um

cristal. Este número pode ser expresso em termos dos índices de Miller que descrevem a face de um cristal. A densidade de ligações partidas, d_{bb}, pode ser calculada dividindo o número de ligações partidas, por célula unitária, pela área da célula unitária. Considerando os índices de Miller segundo a ordem habitual, isto é, $h \geq k \geq l \geq 0$, a densidade de ligações partidas num cristal cúbico de faces centradas é [85]:

$$d_{bb} = \frac{8h + 4k}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \tag{1.35}$$

em que a área da célula unitária é expressa em unidades de a^2, sendo a o parâmetro da malha cristalina. Na tabela 1.2 apresentam-se os valores de d_{bb} calculados para as faces (110), (100), (111), (210) e (311) do sistema cúbico de faces centradas. Analisando os valores apresentados na tabela, verifica-se que a ordem de densidade de ligações partidas para as faces consideradas é:

$$(111) < (100) < (311) < (110) < (210) \tag{1.36}$$

1.7.2. RECONSTRUÇÃO DE SUPERFÍCIES MONOCRISTALINAS

É conhecido que as superfícies de alguns metais em vácuo sofrem reconstrução, isto é, há rotura e formação de ligações entre os átomos superficiais, alterando-se a estrutura electrónica da superfície [86, 87]. Deste modo, os átomos da camada superficial adquirem uma posição diferente da esperada com base na estrutura do metal, obtendo-se uma diminuição da energia de superfície [88, 89]. No caso do ouro, foi observada reconstrução em vácuo das faces (100) [90 - 92], (110) [93] e (111) [94].

Apesar de a superfície reconstruída ser termodinamicamente mais estável do que

a respectiva superfície não reconstruída, verifica-se que a adsorção de átomos ou moléculas remove a reconstrução, uma vez que, geralmente, a adsorção é mais favorável na superfície não reconstruída [95 - 97].

O facto de a adsorção remover a reconstrução em vácuo, sugeria que, provavelmente, uma superfície reconstruída não seria estável em contacto com uma solução de electrólito. No entanto, para as faces de índice simples de ouro monocristalino, em solução aquosa de electrólito, a reconstrução da superfície foi invocada para explicar a histerese observada nas curvas de capacidade e os diferentes valores de potencial de carga zero [98, 99]. No caso das faces com degraus admite-se que não existe reconstrução [100]. Posteriormente, resultados obtidos simultaneamente por técnicas electroquímicas e de alto vácuo, para as faces de índice simples de ouro monocristalino, foram também interpretados em termos de reconstrução da superfície [101 -- 105].

Actualmente, está estabelecido que as três faces de índice simples de ouro monocristalino, na forma reconstruída, são estáveis em solução aquosa de electrólito mediante certas condições experimentais [101, 104], apesar de os resultados electroquímicos serem ainda controversos [106, 107].

A comparação dos resultados obtidos por técnicas electroquímicas com resultados obtidos por métodos ópticos *in situ* poderá contribuir para a descrição microscópica da estrutura da superfície [108]. Em particular, resultados *in situ* de SXRS ("surface x-ray scattering") [109] e de STM ("scanning tunneling microscopy") [110 - 116] têm contribuído para o estudo de superfícies de ouro em interfaces electroquímicas.

Tabela 1.2 Densidade de rotura de ligações entre átomos adjacentes por a^2, em que a é o parâmetro do cristal.

Orientação cristalográfica	d_{bb} por unidade de a^2
(111)	6,928
(100)	8,000
(110)	8,485
(210)	8,944
(311)	8,442

1.8. PARÂMETROS ENERGÉTICOS CARACTERÍSTICOS DE UMA SUPERFÍCIE MONOCRISTALINA E DE UMA INTERFACE METAL MONOCRISTALINO / SOLUÇÃO

A caracterização *in situ* da estrutura atómica, molecular e iónica de uma interface metal/solução não é acessível pelos métodos de estudo clássicos das interfaces metal/vácuo. É necessário recorrer a métodos indirectos, isto é, estudar os parâmetros energéticos característicos das propriedades de uma interface e tentar estabelecer correlações entre estes parâmetros e os característicos da superfície do metal. Estas correlações podem definir os diferentes tipos de interacção existentes na interface e conduzir à proposta de modelos estruturais. A energia de superfície e o trabalho de extracção são os parâmetros energéticos, característicos de interfaces metal/vácuo, mais estudados, enquanto o potencial de carga zero é um dos parâmetros que melhor caracteriza uma estrutura interfacial.

1.8.1. ENERGIA DE SUPERFÍCIE E TRABALHO DE EXTRACÇÃO

A energia de superfície de metais sólidos puros é relativamente pouco estudada experimentalmente, devido à dificuldade inerente aos métodos de medição desta propriedade. Existem, por isso, estimativas da energia de superfície de metais sólidos bem como da sua anisotropia.

O trabalho de extracção, Φ, de metais sólidos é um parâmetro de superfície relativamente bem estudado. O trabalho de extracção de uma superfície metálica, no vazio, é a quantidade de energia que é necessário fornecer a um electrão para ele passar do nível electrónico de Fermi ao nível do vazio, quando a densidade de carga no metal é nula. O trabalho de extracção é um parâmetro anisotrópico e portanto depende da estrutura cristalina da superfície.

1.8.2. POTENCIAL DE CARGA ZERO

Numa solução de electrólito, a distribuição das diferentes espécies na interface metal/solução pode ser descrita como resultante não só do campo eléctrico, como também de factores dependentes de interacções ião-ião, ião-solvente, solvente-solvente, ião-metal e metal-solvente [117].

Os factores responsáveis pela estrutura da interface eléctrodo/solução estão fortemente interligados, não podendo ser determinados separadamente. No entanto, a variável adicional que caracteriza as interfaces electroquímicas, o campo eléctrico, pode ser controlada separadamente.

Uma forma de cancelar os efeitos do campo eléctrico resultantes da existência de carga, em cada um dos lados da interface, considerando apenas as contribuições de curta distância, químicas ou dipolares, consiste em restringir a discussão à condição de densidade de carga nula, isto é, ao potencial de carga zero, $E_{\sigma=0}$. No caso de uma interface metal/solução aquosa de electrólito, na ausência de reacções faradaicas e de adsorção iónica ou de espécies neutras, a polarização da interface no potencial de carga zero permite obter informação sobre as forças de interacção metal-água.

Medições interfaciais no potencial de carga zero, isto é, na ausência de campo coulombiano, permitem estudar o efeito específico do metal e da sua anisotropia na distribuição e orientação das moléculas de água em contacto com a superfície. A determinação do estado de polarização da primeira camada de dipolos de água pode permitir estabelecer o carácter mais ou menos hidrofílico do metal (e do plano cristalino considerado) e obter indicações sobre a natureza das ligações metal-água. Inversamente, se se admitir que a adsorção e orientação dos dipolos de água pode alterar a densidade electrónica superficial e, consequentemente, o potencial de superfície do metal, então o estado de adsorção da água pode ter influência no valor do potencial de carga zero da interface.

É de salientar a semelhança entre os problemas que se levantam neste tipo de estudo electroquímico e os encontrados em física das superfícies, em particular, nos estudos de adsorção de água em metais por determinação do trabalho de extracção.

A dependência do potencial de carga zero na orientação cristalográfica de eléctrodos de ouro foi evidenciada em solução aquosa de diferentes electrólitos, nomeadamente, NaF [118, 119], BF_4^- [120], PF_6^- [121, 122] e ClO_4^-[123], que são considerados os aniões que adsorvem em ouro em menor extensão. Para os metais sp e sd, verifica-se que o valor de $E_{\sigma=0}$ é tanto mais elevado quanto mais densa é a estrutura de uma face, à escala atómica.

As diferenças de comportamento electroquímico de diferentes faces de um mesmo metal poderão ser explicadas por diferenças nas interacções metal solvente. Os resultados apresentados por Valette, para prata monocristalina, evidenciam o efeito da estrutura da superfície não só na força da interacção metal-solvente [124 - 127] como no grau de adsorção iónica [128, 129]. Os resultados obtidos em vários electrólitos, para eléctrodos de ouro com diferentes orientações cristalográficas, indicam que genericamente a adsorção específica de aniões é mais pronunciada na face com densidade atómica mais elevada, ou seja, Au (111) [100, 120].

O método mais utilizado para a determinação do potencial de carga zero, em eléctrodos sólidos, é a determinação do potencial do mínimo das curvas capacidade diferencial-potencial, C(E). Este método, baseado na teoria da camada difusa de Gouy [40] e Chapman [41] e no modelo da dupla camada electroquímica de Stern [39] e Grahame [38], começou por ser utilizado para o eléctrodo de mercúrio. Naquele caso, a possibilidade de determinar a tensão interfacial por medições electrocapilares, permite comparar os resultados obtidos por este método com os resultantes de medições de capacidade diferencial. No caso de eléctrodos sólidos, os métodos de medição de tensões interfaciais não são suficientemente precisos para permitirem comparar os resultados com

os obtidos a partir de medições de capacidade diferencial.

1.9. CORRELAÇÃO ENTRE PARÂMETROS CARACTERÍSTICOS DA SUPERFÍCIE E PARÂMETROS CARACTERÍSTICOS DA INTERFACE

A influência da natureza do metal nas propriedades interfaciais foi reconhecida há muito tempo, particularmente, a partir da observação da existência de correlação entre o trabalho de extracção e o potencial de carga zero, na ausência de adsorção iónica ou orgânica.

Tendo-se verificado que a presença de moléculas de água numa superfície de ouro provoca um abaixamento considerável do trabalho de extracção e que esta diminuição depende do estado de adsorção das moléculas (física ou química), tem-se tentado estabelecer correlações entre o potencial de carga zero de uma interface metal/solução aquosa e o trabalho de extracção do metal no vazio.

Parsons [27] e Trasatti [130] estabeleceram relações, para a interface metal/solução, em que figuram termos que caracterizam as perturbações nos potenciais de superfície de cada uma das fases devidas à presença da fase adjacente.

Trasatti estabeleceu que a relação entre a diferença de potencial através da interface metal/solução (E) e o trabalho de extracção (Φ) é dada por [131, 132]:

$$E = \Phi + \delta\chi^M - g^S(dip)_\sigma + g_S^M(ion)_\sigma + const \qquad (1.37)$$

em que o trabalho de extracção, Φ, é a contribuição do metal e $\delta\chi^M$, $g^S(dip)_\sigma$ e $g_S^M(ion)_\sigma$ são as contribuições interfaciais para a diferença de potencial [132 - 135].

$\delta\chi^M$ é a perturbação do potencial de superfície do metal quando este é posto em

contacto com a solução, $g^S(dip)_\sigma$ é a contribuição para o potencial devida à orientação preferencial do solvente, $g_S^M(ion)_\sigma$ é o termo devido à presença de cargas livres de ambos os lados da interface e a parcela constante só depende do eléctrodo de referência. $g^S(dip)$ é considerado negativo quando o átomo de oxigénio está dirigido para a superfície do metal já que, neste caso, dá uma contribuição negativa para o potencial medido e daí o facto de aparecer afectado com o sinal negativo na equação (1.37).

Quando a densidade superficial de carga é zero ($\sigma=0$), a equação (1.37) pode escrever-se:

$$E_{\sigma=0} = \Phi + [\delta\chi^M - g^S(dip)]_{\sigma=0} + const \qquad (1.38)$$

Para uma face de um eléctrodo monocristalino a equação (1.38) pode escrever-se sob a forma:

$$E_{\sigma=0}(hkl) = \Phi(hkl) + [\delta\chi^M - g^S(dip)]_{\sigma=0}(hkl) + const \qquad (1.39)$$

O termo $[\delta\chi^M - g^S(dip)]$ não pode ser determinado directamente a partir dos valores experimentais de $E_{\sigma=0}$ e de Φ. No entanto, é possível obter valores relativos de $\delta\chi^M$ e $g^S(dip)$, por comparação dos valores de $E_{\sigma=0}$ e Φ para metais distintos ou para diferentes orientações cristalográficas do mesmo metal, representando graficamente $E_{\sigma=0}$ em função de Φ [3, 136, 137].

$$\Delta_2^1 E_{\sigma=0} = \Delta_2^1 \Phi + \Delta_2^1 [\delta\chi^M - g^S(dip)]_{\sigma=0} \qquad (1.40)$$

O termo $[\delta\chi^M - g^S(dip)]$ pode considerar-se uma medida das alterações produzidas quando as duas fases são postas em contacto.

Enquanto o termo $[\delta\chi^M - g^S(dip)]$ se pode considerar representativo das interacções metal-solvente, isto é, uma propriedade característica do contacto do metal com a solução e, por isso, de natureza electroquímica, Φ é uma propriedade da interface metal/vácuo e, portanto, do domínio da ciência de superfícies.

Representações gráficas de $E_{\sigma=0}$ em função de Φ têm sido propostas numa tentativa de detectar uma possível diferença entre a estrutura de interfaces metal/vácuo e metal/solução [27, 117, 130, 138]. Com base na equação (1.40) é possível verificar que se $\Delta_2^1 E_{\sigma=0} = \Delta_2^1 \Phi$, então o principal factor responsável pela variação de $E_{\sigma=0}$ é a energia electrónica total, tendo os factores interfaciais um papel menor.

Nestas representações, considera-se como referência a recta de declive unitário que passa pelo ponto representativo do mercúrio. O facto relevante das correlações já efectuadas [3, 130, 136, 138] é que todos os pontos correspondentes aos diferentes metais se situam à esquerda da recta de referência, o que significa que $[\delta\chi^M - g^S(dip)]$ é mais negativo que para o mercúrio. Este facto pode ser devido a uma contribuição mais negativa de $g^S(dip)$, isto é, a uma maior orientação das moléculas do solvente, ou a um valor mais negativo de $\delta\chi^M$ [59, 139], não sendo fácil determinar qual a parcela dominante.

Os valores do potencial de carga zero para diferentes metais ou para diferentes orientações cristalográficas do mesmo metal podem reflectir diferentes interacções metal--solvente e a correlação entre $E_{\sigma=0}$ e Φ tem sido considerada uma importante fonte de informação relativamente à extensão da orientação preferencial de moléculas de solvente na interface.

Uma vez que os valores de $E_{\sigma=0}$ e de Φ são determinados com amostras distintas, e que o valor de Φ é particularmente sensível à estrutura superficial do metal, a escolha do valor de Φ a usar na representação é um passo fundamental, podendo condicionar o resultado da correlação [136].

Sendo o trabalho de extracção, Φ, uma quantidade anisotrópica, é de esperar que todos os termos da equação (1.38) também o sejam, em particular, o potencial de carga zero, $E_{\sigma=0}$. No caso de superfícies monocristalinas, a escolha do valor de Φ a utilizar nas representações de $E_{\sigma=0}$ em função de Φ é ainda mais crítica, uma vez que a variação de Φ com a orientação cristalográfica é pequena [136].

A anisotropia do potencial de carga zero pode ser devida a diferentes valores do trabalho de extracção ou a diferentes graus de interacção do metal com o solvente, sendo possível encontrar na literatura opiniões divergentes relativamente a qual dos aspectos será preponderante. A questão fundamental, na interpretação da anisotropia de $E_{\sigma=0}$, é estabelecer se existe um termo dominante na equação (1.38) e, caso exista, se é devido ao metal ou à interacção metal-solvente. É importante notar que este tipo de estudo das interacções metal-solvente é independente de quaisquer modelos teóricos da interface metal/solução.

1.10. COEFICIENTES DE TEMPERATURA DE PROPRIEDADES INTERFACIAIS

Os coeficientes de temperatura das propriedades interfaciais, em particular, da capacidade diferencial, dC(E)/dT, e do potencial de carga zero, $dE_{\sigma=0}/dT$, são de interesse primordial uma vez que são mais sensíveis aos detalhes estruturais da interface que os respectivos parâmetros [140]. Embora sejam pouco numerosos os estudos do efeito da temperatura nos parâmetros de interfaces metal/solução, são de salientar os resultados obtidos em mercúrio [141 - 144], em prata [145 - 148] e em ouro [123, 149 - 153].

Os coeficientes de temperatura da capacidade diferencial da dupla camada e do potencial de carga zero, na ausência de adsorção específica, permitem descrever o efeito do campo eléctrico sobre a orientação preferencial dos dipolos de solvente e, assim, concluir sobre a existência de orientações preferenciais a diferentes valores de densidade

de carga acumulada. De igual modo, o coeficiente de temperatura do potencial de carga zero, $dE_{\sigma=0}/dT$, permite postular a existência de interacções específicas dos dipolos de água com o metal, não dependentes da carga eléctrica. O valor de $dE_{\sigma=0}/dT$ pode ser considerado um suporte experimental do modelo em que se admite a existência de orientações preferenciais das moléculas de água resultantes não só do campo eléctrico aplicado, como também da existência de interacções específicas da água com o metal.

1.10.1. COEFICIENTE DE TEMPERATURA DO POTENCIAL DE CARGA ZERO

Analisando a equação (1.38), verifica-se de imediato que o coeficiente de temperatura do potencial de carga zero contém duas contribuições, uma proveniente do trabalho de extracção e outra proveniente das interacções metal-solvente. O valor e o sinal de $dE_{\sigma=0}/dT$ dependem dos valores relativos de cada uma das contribuições:

$$dE_{\sigma=0} / dT = d\Phi / dT + d[\delta\chi^M - g^S(dip)]_{\sigma=0} / dT \qquad (1.41)$$

A eventual predominância de um dos termos é tema de discussões na literatura e sugestões opostas têm sido feitas com base em medições experimentais de $E_{\sigma=0}$, de Φ e das derivadas $d\sigma/dE = C$ e $dE_{\sigma=0}/dT$.

A equação 1.41 é válida para células não isotérmicas e para células isotérmicas com a correcção correspondente ao coeficiente de temperatura do eléctrodo de referência. Trasatti foi o primeiro a utilizá-la na discussão do coeficiente de temperatura dos dipolos da água na interface mercúrio/solução aquosa [154].

Para uma face de um eléctrodo monocristalino o coeficiente de temperatura do potencial de carga zero pode ser dado por:

$$d[E_{\sigma=0}(hkl)] / dT = d[\Phi(hkl)] / dT + d\{[\delta\chi^M - g^S(dip)]_{\sigma=0}(hkl)\} / dT \qquad (1.42)$$

1.10.2. COEFICIENTE DE TEMPERATURA DA CAPACIDADE DIFERENCIAL ENTROPIA DE FORMAÇÃO DA INTERFACE

É possível mostrar que a entropia de formação de uma interface metal/solução, S*, pode ser calculada a partir de coeficientes de temperatura da capacidade diferencial da dupla camada, através da equação [141, 155, 156]:

$$S^*_\sigma - S^*_{\sigma=0} = -\int_{\sigma=0}^{\sigma} \left(\int_{\sigma=0}^{\sigma} (\partial(1/C) / \partial T)_\sigma \, d\sigma + \partial/\partial T \, (\Delta\Phi^M_S)_{\sigma=0} \right) d\sigma \qquad (1.43)$$

em que $\partial/\partial T \, (\Delta\Phi^M_S)_{\sigma=0}$ é o coeficiente de temperatura do potencial galvani através da interface, a densidade de carga nula.

A entropia de formação da dupla camada, na ausência de adsorção específica, é determinada pelo número e grau de orientação das moléculas de solvente na região adjacente ao eléctrodo. Esta quantidade deverá ser máxima quando o campo eléctrico da interface metal/solução fôr suficientemente forte para neutralizar a orientação das moléculas de solvente devida à sua interacção com o metal.

Para mercúrio, em solução aquosa, na ausência de adsorção iónica ou orgânica, a dependência da entropia de formação da interface na densidade de carga é aproximadamente parabólica. Os aspectos mais importantes da curva $S^*(\sigma)$ são a existência de um máximo para valores negativos de densidade de carga ($\sigma \approx -4 \, \mu C \, cm^{-2}$) e o acentuado decréscimo de entropia observado com o aumento da densidade de carga, positiva ou negativa. A explicação proposta [157, 158] consiste em admitir que, na

presença de campos eléctricos elevados, as moléculas de água se encontram orientadas com os dipolos alinhados com o campo eléctrico. A passagem de uma determinada orientação, quando a carga é positiva, para a orientação oposta, quando a carga é negativa, ocorre com a diminuição da intensidade do campo eléctrico aplicado, permitindo que um maior número de moléculas de água possam ter diferentes orientações na interface, o que faz aumentar a entropia. O facto de o máximo da curva $S^*(\sigma)$ não ocorrer a carga nula, mas sim a um valor negativo de carga, sugere que na ausência de campo eléctrico, isto é, para $E_{\sigma=0}$, existe uma orientação preferencial das moléculas de água, resultante de uma interacção específica com o metal. O facto de o máximo da curva ocorrer a um valor negativo de densidade de carga sugere que a orientação preferencial das moléculas de água corresponde a uma posição do dipolo em que o polo negativo fica adjacente ao metal.

1.10.3. COEFICIENTE DE TEMPERATURA DA CAPACIDADE DA CAMADA INTERNA

Tem sido sugerido que quanto maior é o valor de capacidade da camada interna, a carga nula, $C_i(\sigma=0)$, mais fortes são as interacções metal-solvente. Valores elevados de capacidade têm sido associados a valores elevados de $g^S(dip)$, uma vez que quanto mais forte é a interacção, maior é a reorientação dos dipolos com o campo eléctrico.

A utilização de curvas $C_i(\sigma)$ com o objectivo de elucidar as interacções metal-solvente apresenta grandes dificuldades uma vez que é necessário utilizar soluções diluídas para evitar adsorção e, nestas condições, a precisão dos resultados experimentais é menor devido à resistência da solução. Deste modo, enquanto para concentrações suficientemente elevadas para reduzir a influência da contribuição da camada difusa, a existência de adsorção iónica não permite obter resultados conclusivos, as curvas $C_i(\sigma)$ para baixas concentrações apresentam pontos de descontinuidade e valores negativos para

σ=0, resultantes da incerteza associada à determinação da capacidade e consequente propagação no cálculo de C_i, para baixos valores de densidade de carga [159]. Em face destas dificuldades, só tem significado discutir valores de capacidade da camada interna a carga nula de um ponto de vista qualitativo.

Admitindo a validade da equação (1.6) e que os valores experimentais da capacidade diferencial, a carga nula, são suficientemente precisos para permitir o cálculo da capacidade da camada interna, é possível efectuar uma "representação de Parsons-Zobel modificada" que consiste em representar 1/C em função de $1/C_d$, a carga nula, para diferentes temperaturas, à mesma concentração [151]. Este tipo de representação permite obter o sinal do coeficiente de temperatura da capacidade da camada interna, uma vez que se o declive fôr unitário o coeficiente de temperatura de C_i é nulo, se o declive fôr menor que 1 o coeficiente de temperatura de C_i é positivo e se o declive fôr superior a 1 o coeficiente de temperatura de C_i é negativo.

A interpretação do efeito da temperatura na capacidade da camada interna, na ausência de adsorção específica, não é fácil, atendendo a que modelos recentes consideram que a capacidade da camada interna tem duas contribuições, uma do metal (C_m) e outra do solvente (C_s) [54, 62, 63]:

$$1/C_i = 1/C_m + 1/C_s \qquad (1.44)$$

pelo que os coeficientes de temperatura da capacidade da camada interna reflectem o efeito da temperatura não só em C_s como também em C_m. No entanto, admite-se que, em primeira aproximação, a contribuição do metal não depende acentuadamente da temperatura [160], pelo que o efeito da temperatura em C_i reflecte essencialmente a parcela resultante da solução.

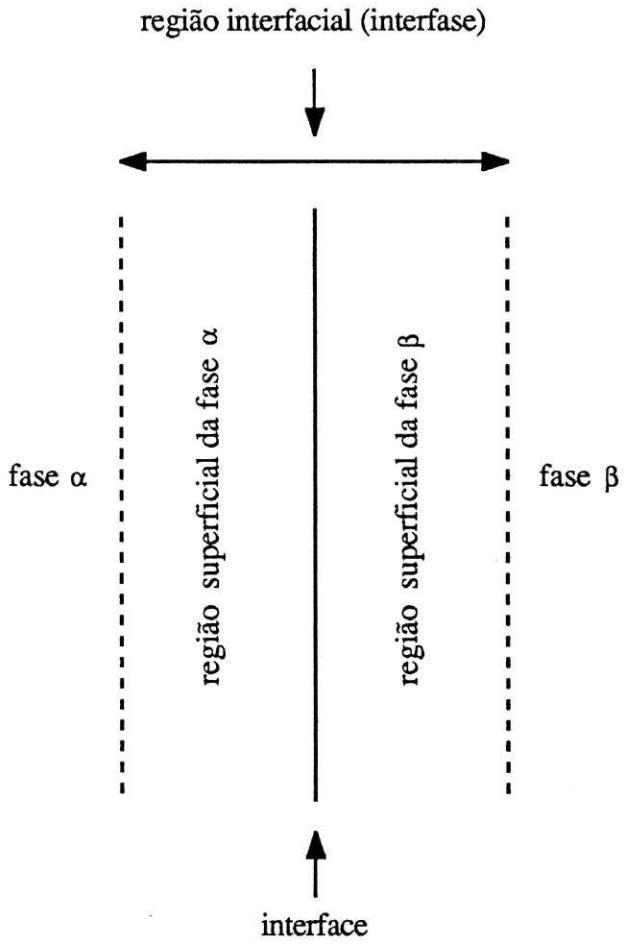


Figura 1.1 Representação esquemática da interfase criada entre duas fases adjacentes.

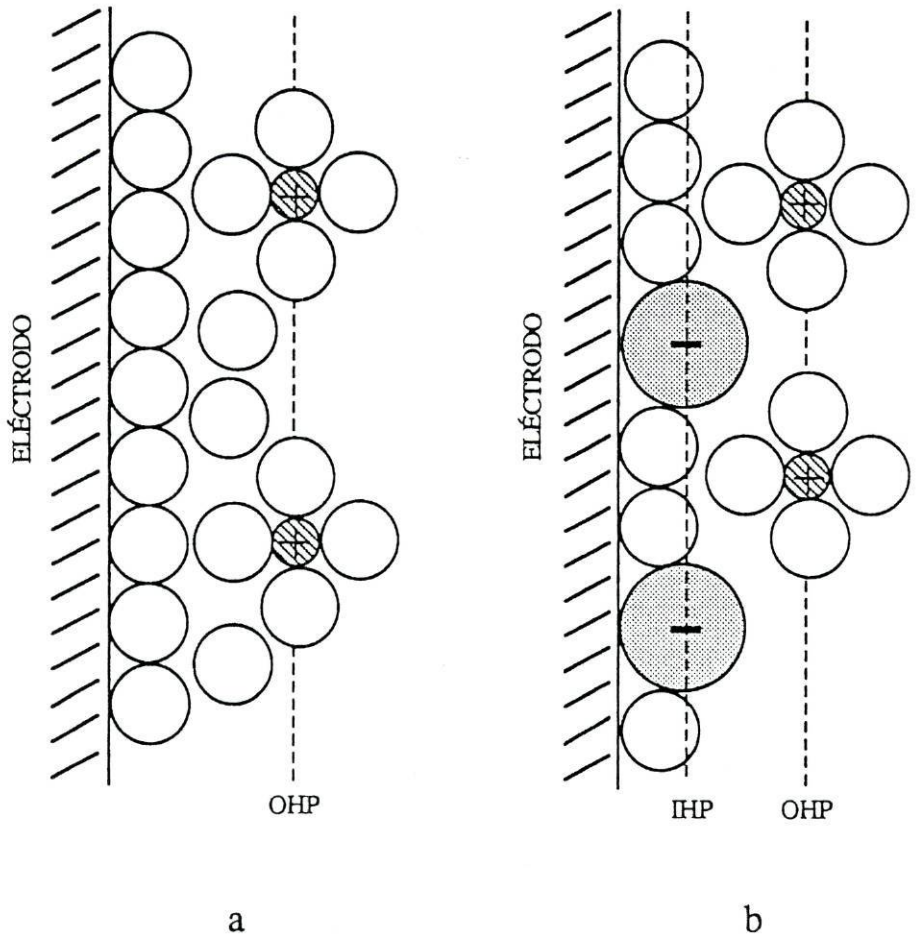
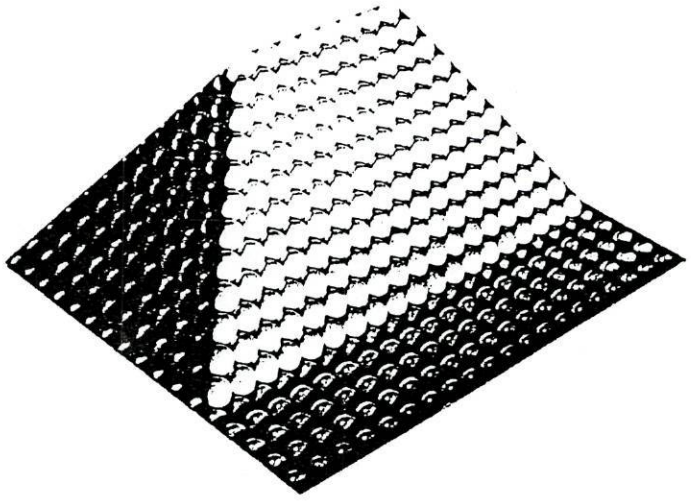
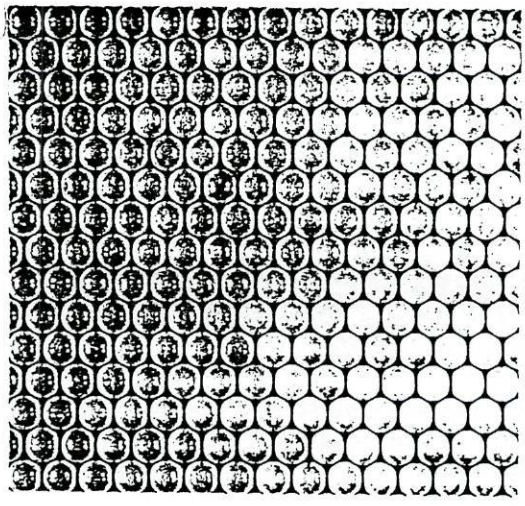


Figura 1.2 Representação esquemática da dupla camada eléctrica.



a



b

Figura 1.3 Modelo da superfície (111) do sistema cúbico de faces centradas:

a - modelo baseado em camadas (100);

b - modelo baseado em camadas (111).

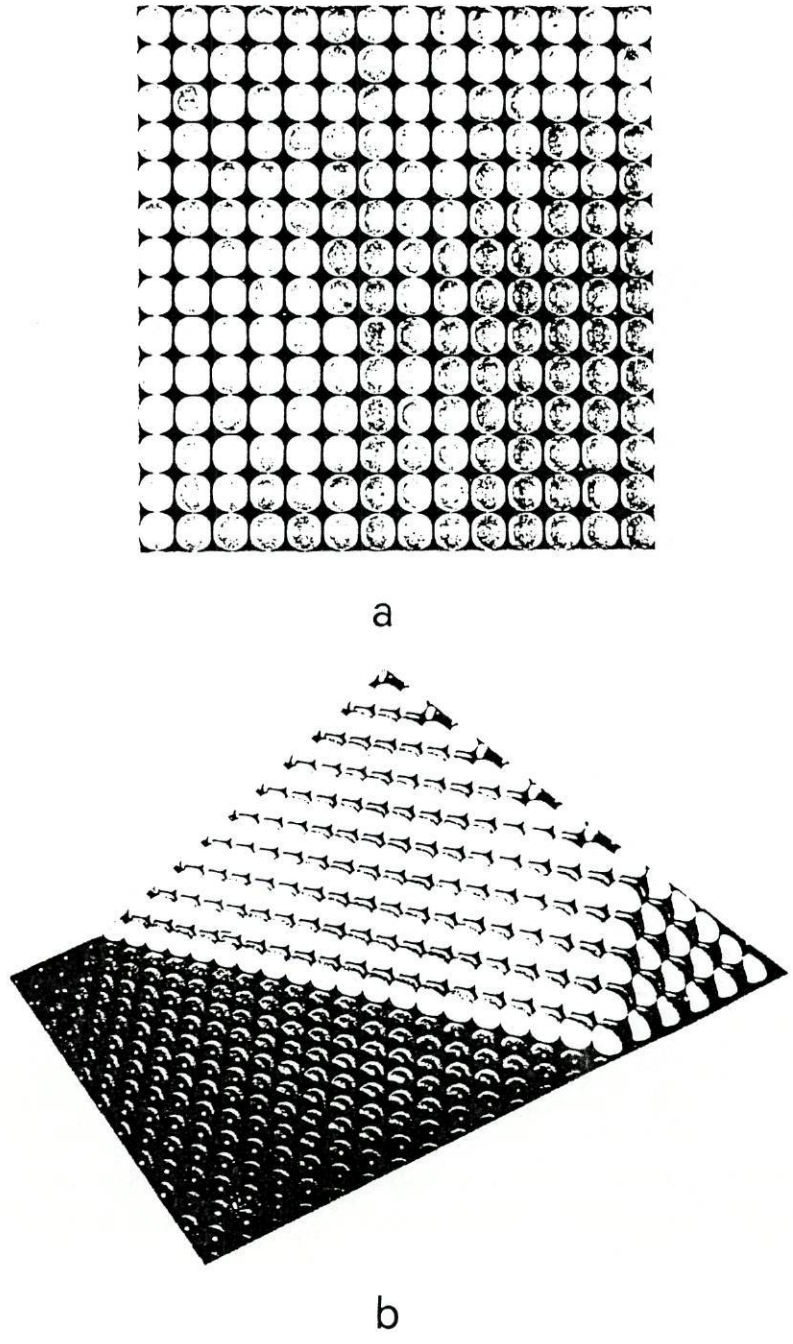


Figura 1.4 Modelo da superfície (100) do sistema cúbico de faces centradas:

a - modelo baseado em camadas (100);

b - modelo baseado em camadas (111).

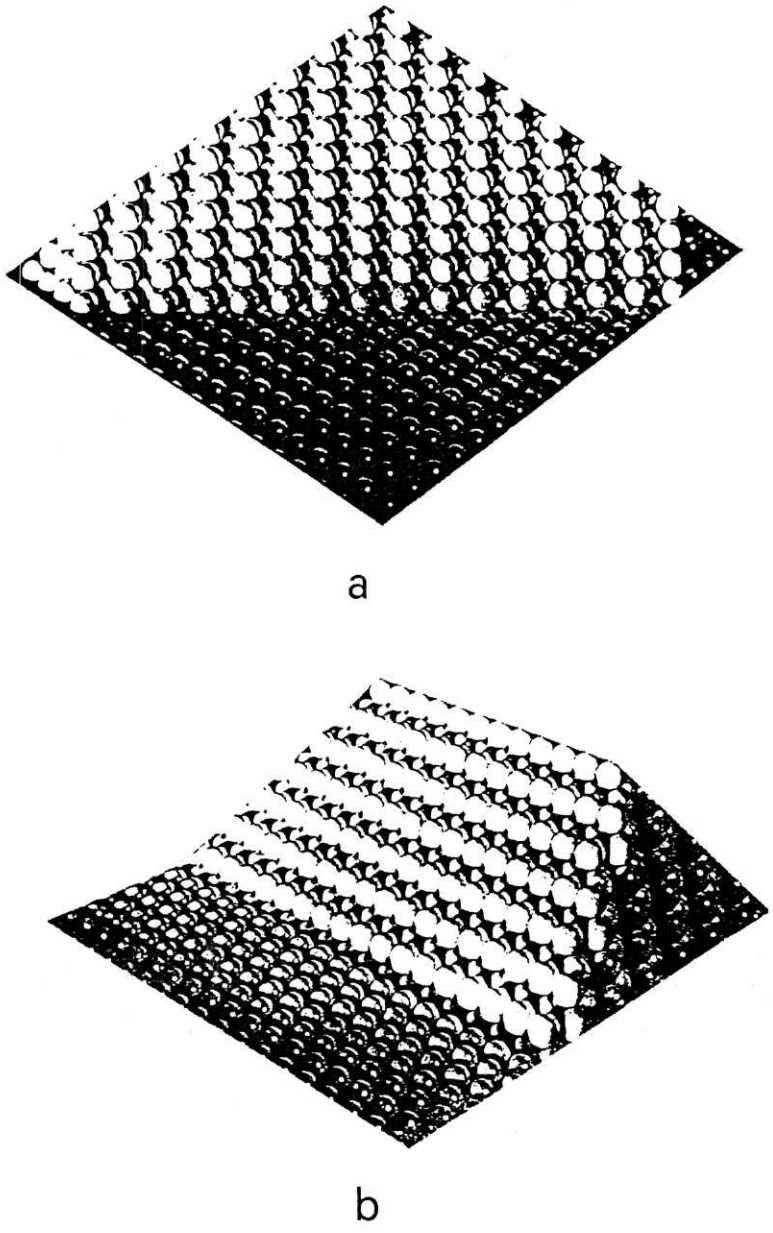


Figura 1.5 Modelo da superfície (110) do sistema cúbico de faces centradas:
a - modelo baseado em camadas (100);
b - modelo baseado em camadas (111).

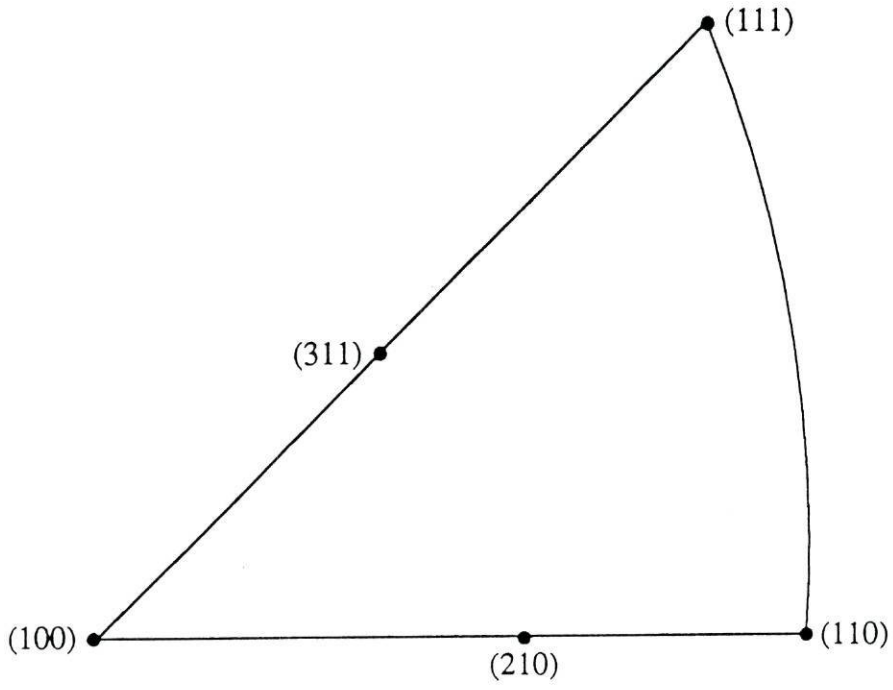


Figura 1.6 Triângulo estereográfico unitário do sistema cúbico de faces centradas.

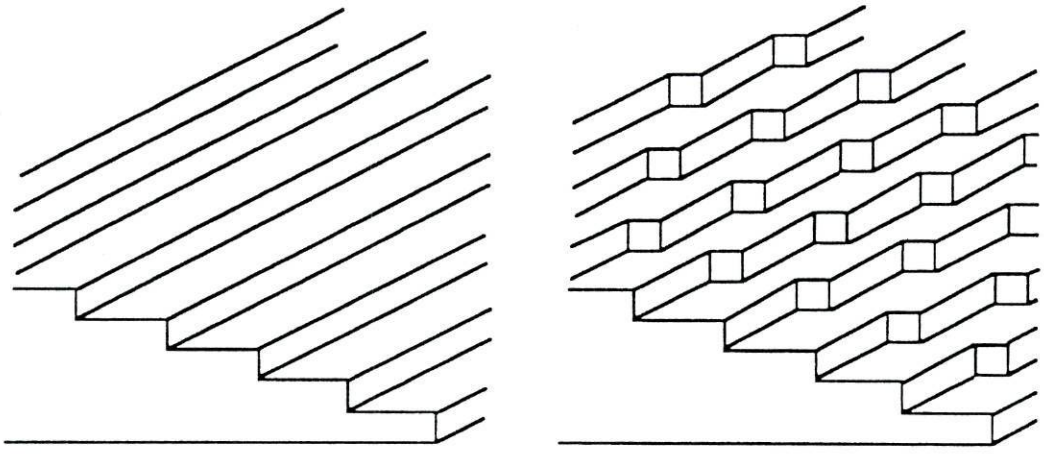
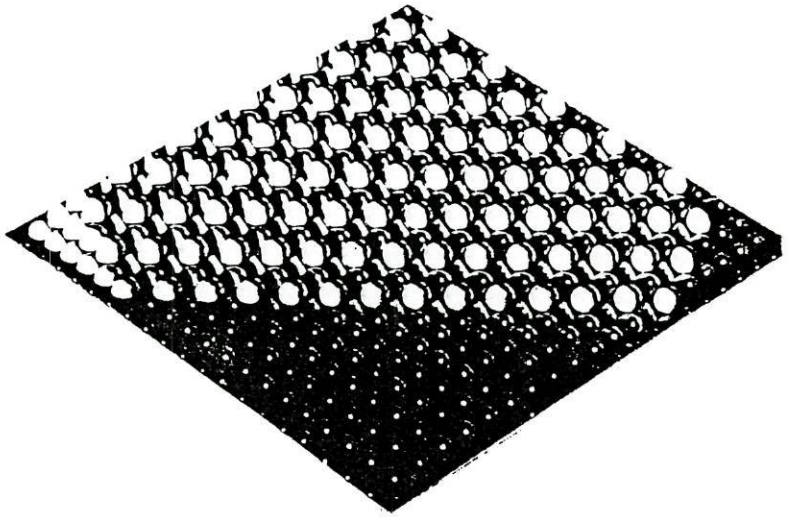
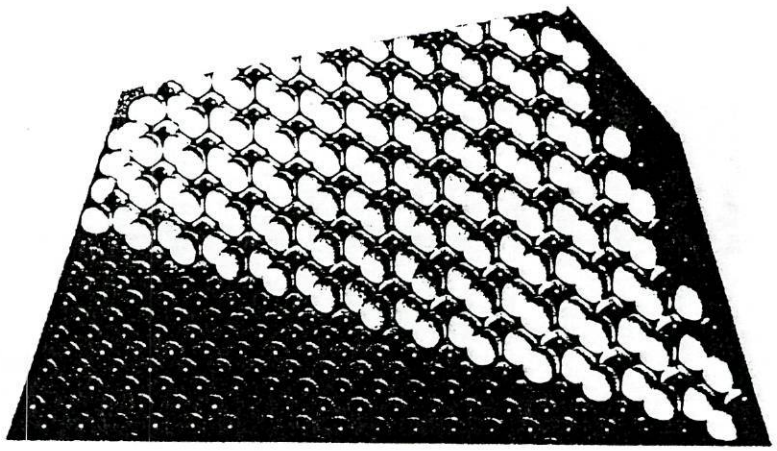


Figura 1.7 Representação esquemática do modelo "TLK".



a



b

Figura 1.8 Modelo da superfície (210) do sistema cúbico de faces centradas:

a - modelo baseado em camadas (100);

b - modelo baseado em camadas (111).

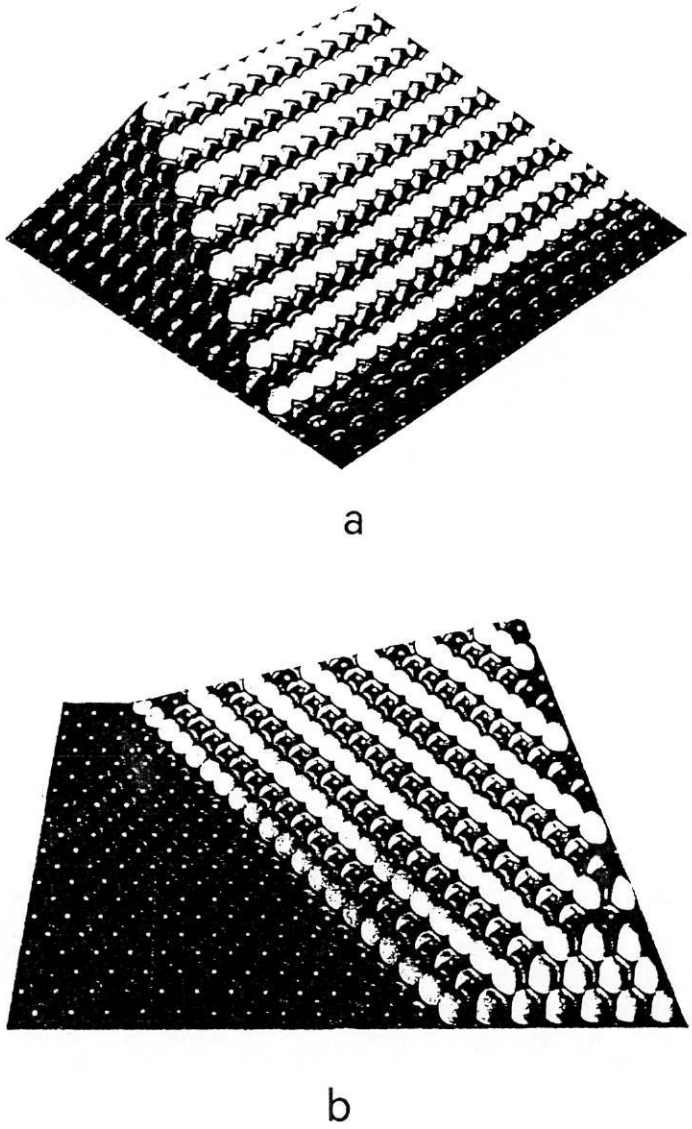


Figura 1.9 Modelo da superfície (311) do sistema cúbico de faces centradas:

a - modelo baseado em camadas (100);

b - modelo baseado em camadas (111).

2

TÉCNICAS EXPERIMENTAIS

2.1. PREPARAÇÃO DE ELÉCTRODOS MONOCRISTALINOS

A preparação de superfícies metálicas com arranjo atómico bem definido envolve operações que exigem técnicas de precisão, nomeadamente, a orientação e o corte do cristal. A fase de polimento é crucial para que o cristal não apresente defeitos de superfície.

Os eléctrodos de ouro monocristalino foram preparados utilizando a técnica de Bridgeman, segundo o método desenvolvido por Hamelin [161], no Laboratório de Electroquímica Interfacial do CNRS - Bellevue - França, sob a orientação de A. Hamelin.

Utiliza-se ouro policristalino de elevado grau de pureza (99.999 %) que é introduzido num cadinho duplo de grafite espectrograficamente pura e fundido sob vazio, no interior de um tubo de quartzo, num forno de indução (figura 2.1). O cristal, cilíndrico, com cerca de 3 mm de diâmetro e 20 mm de comprimento, é obtido por arrefecimento lento (20 a 30 minutos). Esta fase é crucial para garantir a formação de um monocristal.

O cristal é removido do cadinho de grafite, sendo necessário verificar que se trata efectivamente de um monocristal antes de se iniciar o processo de orientação pelo método de difracção de raios X de Laüe [162]. O monocristal é colocado num suporte de Kel-F, fixo com resina epóxido (Epofix, Struers) (figura 2.2), que por sua vez se coloca num cilindro, com um sistema que permite orientar o cristal, em que serão efectuadas as operações de corte e polimento (figura 2.3).

A partir do diagrama de raios X, é possível determinar o ângulo da orientação desejada relativamente ao eixo principal do cilindro. Através de parafusos, é possível inclinar o cristal no interior do cilindro até que a orientação desejada se encontre exactamente perpendicular ao eixo do cilindro. O corte e polimento são efectuados mecanicamente, com papel abrasivo e pastas de diamante sucessivamente mais finas.

Após o polimento mecânico, a estrutura cristalina da superfície encontra-se consideravelmente perturbada. A eliminação da camada superficial é efectuada por dissolução anódica, em solução aquosa de cianeto de potássio e tartarato de potássio e sódio.

Concluídas estas operações, a superfície do monocristal apresenta uma estrutura cristalina bem definida, admitindo-se que a incerteza na orientação cristalográfica é inferior a 2 °.

2.2. ESTUDOS ELECTROQUÍMICOS

As técnicas electroquímicas utilizadas neste trabalho foram a voltametria cíclica e a determinação de capacidade diferencial, a partir de medições de impedância a frequência fixa.

As interfaces electroquímicas, em particular, as que envolvem superfícies sólidas são muito sensíveis à presença de impurezas, mesmo em níveis de concentrações muito baixos, pelo que é necessário tomar precauções rigorosas para garantir a ausência de contaminações. Este aspecto é particularmente importante no que se refere ao conjunto de operações prévias de cada experiência electroquímica, nomeadamente, lavagem da célula e do material de vidro, preparação de soluções, montagem da célula, desoxigenação da solução, limpeza da superfície do eléctrodo com chama e estabelecimento do contacto com a solução.

2.2.1. MATERIAL DE VIDRO

Todo o material de vidro, incluindo a célula electroquímica, é lavado com ácido sulfúrico concentrado, após o que é submetido a lavagens sucessivas com água corrente, água ultrapura e, finalmente, água ultrapura em ebulição. Este tratamento não necessita de ser efectuado no início de cada série de experiências. Neste caso, a célula electroquímica, assim como o restante material de vidro, é lavada apenas com água ultrapura em ebulição.

2.2.2. SOLUÇÕES

As soluções devem estar completamente isentas de qualquer tipo de contaminação, pelo que se usam reagentes de elevado grau de pureza e água ultrapura.

A água utilizada, tanto na lavagem do material como na preparação de soluções, foi purificada num sistema Millipore, constituído por uma unidade Milli-Q, tendo sido previamente desionizada e destilada. A água obtida por este processo apresenta um elevado grau de pureza, sendo praticamente isenta de substâncias orgânicas, e tem um valor de resistividade nunca inferior a 18 MΩ cm. Todas as soluções foram preparadas imediatamente antes da sua utilização.

Utilizaram-se reagentes com o grau de pureza mais elevado que é possível obter comercialmente. Não foi efectuada qualquer purificação prévia, excepto secagem. Em alguns casos, utilizaram-se amostras provenientes de fabricantes distintos, não se tendo encontrado quaisquer diferenças nos resultados obtidos.

2.2.3. CÉLULA E ELÉCTRODOS

A célula electroquímica, representada na figura 2.4-a, foi especialmente desenhada para permitir uma lavagem eficiente, sendo constituída exclusivamente por peças de vidro. Basicamente, a célula consiste num vaso de paredes duplas, com circulação de água proveniente de um banho termostatizado, e uma tampa com diversos orifícios.

O eléctrodo de trabalho é um monocristal de ouro (99.999%) preparado segundo o método descrito anteriormente. O eléctrodo é suspenso de um fio de ouro, colocado num suporte, sendo o contacto com a solução efectuado pelo método do electrólito suspenso [163] (figura 2.4-b).

Como eléctrodo de referência utilizou-se um eléctrodo saturado (NaCl) de calomelanos ou um eléctrodo reversível de hidrogénio (em parte das experiências de determinação de coeficientes de temperatura). Em ambos os casos, o eléctrodo de referência é colocado em compartimento exterior termostatizado. Todos os resultados são apresentados na escala de potencial em que foram determinados.

A temperatura é controlada ($\pm$ 0.2 ^{o}C), tanto na célula electroquímica como no compartimento do eléctrodo de referência, por circulação de água proveniente de banhos termostatizados. O contacto entre o compartimento do eléctrodo de referência e a célula é efectuado através de uma ponte salina, em que uma das extremidades é um capilar de Luggin.

No caso do eléctrodo reversível de hidrogénio, a solução do compartimento exterior é igual à solução da célula electroquímica, eliminando assim completamente a existência de junções líquidas. No caso do eléctrodo saturado de calomelanos, coloca-se no compartimento exterior solução de electrólito, igual à utilizada na célula electroquímica, ou solução saturada de cloreto de sódio. Neste caso, a ponte salina contém solução de electrólito do lado da célula electroquímica e solução de cloreto de

sódio do lado do compartimento do eléctrodo de referência, existindo assim uma junção líquida na torneira da ponte salina.

No orifício central da célula electroquímica é colocado o suporte do eléctrodo de trabalho através de uma junta esférica, o que permite o ajuste do ângulo, relativamente ao eixo do eléctrodo, de modo que a face em estudo fique na posição horizontal. O eléctrodo auxiliar, constituído por um fio de ouro (99.999%) com 0.5 mm de diâmetro, enrolado em hélice, e o capilar de Luggin da ponte salina são colocados nos orifícios colineares com o orifício central. O capilar de Luggin foi desenhado de modo que a sua extremidade fique próxima do eléctrodo de trabalho, para minimizar a queda óhmica. Nos restantes orifícios são colocados dois tubos, um para borbulhar azoto na solução e outro para manter uma corrente de azoto sobre a solução, e um termómetro.

Tanto a célula electroquímica como a célula do eléctrodo de referência são colocadas numa gaiola de Faraday, para isolar todo o sistema electroquímico de eventual ruído eléctrico.

2.2.4. EXECUÇÃO EXPERIMENTAL

No início de cada experiência, faz-se borbulhar azoto U na solução durante o tempo necessário para retirar o oxigénio dissolvido (aproximadamente 20 minutos em meio ácido e 40 minutos em meio alcalino). Durante este tempo, a temperatura estabiliza, tanto na célula como no compartimento do eléctrodo de referência. Em seguida, efectua-se o recozimento da superfície do eléctrodo com uma chama oxidante. Transfere-se o eléctrodo para a célula com a superfície coberta com uma gota de água e estabelece-se o contacto com a solução.

No decorrer da experiência mantém-se a circulação de azoto sobre a solução. A solução é agitada por uma barra magnética para garantir uma composição homogénea

junto da superfície do eléctrodo.

Nas experiências efectuadas a diferentes temperaturas, o intervalo de tempo decorrido entre duas experiências consecutivas nunca é inferior a 30 minutos.

2.2.5. TÉCNICAS ELECTROQUÍMICAS

Têm-se tentado obter critérios, baseados em métodos indirectos, que permitam a caracterização electroquímica de uma determinada superfície em contacto com uma determinada solução de electrólito. O critério mais usado tem sido o voltamograma cíclico e/ou a curva capacidade diferencial-potencial (em soluções diluídas).

No caso do ouro monocristalino, em soluções ácidas, os voltamogramas cíclicos, obtidos em condições experimentais controladas e bem definidas, são considerados "impressões digitais" de cada uma das orientações cristalográficas [161, 164].

2.2.5.1. VOLTAMETRIA CÍCLICA

As experiências de voltametria cíclica consistem na aplicação de uma rampa linear de potencial, em ciclos contínuos, entre dois limites pré-estabelecidos de potencial, e medição da intensidade de corrente resultante.

O registo de voltamogramas cíclicos permite, nomeadamente: a) verificar a ausência de contaminações na superfície do eléctrodo; b) detectar a presença de oxigénio na solução, assim como a eventual existência de contacto entre a solução e a superfície lateral do eléctrodo; c) definir o intervalo de potencial em que o eléctrodo é idealmente polarizável; d) caracterizar a natureza de processos interfaciais, em particular através das características voltamétricas associadas à região da dupla camada e à formação irreversível

de óxidos superficiais e respectiva redução; e) obter informação relativamente a processos de oxidação electroquímica, através da análise das características dos voltamogramas, nomeadamente, forma dos picos, dependência da corrente de pico e do potencial de pico na velocidade de varrimento, e diferença de potencial entre os picos.

2.2.5.2. CAPACIDADE DIFERENCIAL

A determinação dos valores de capacidade diferencial foi efectuada a partir de medições de impedância, por sobreposição de um sinal alterno de frequência conhecida e baixa amplitude (5-10 mV pp) a uma rampa linear de potencial e medição das componentes em fase e em quadratura da intensidade de corrente resultante.

A determinação das curvas de capacidade foi efectuada no decorrer de ciclos contínuos, num intervalo de potencial incluindo a dupla camada eléctrica e a formação e redução de uma monocamada de óxido superficial. Foram utilizados programas tempo--potencial bem definidos. Para a medição das curvas capacidade-potencial, é necessário alterar a velocidade de varrimento do valor do registo do voltamograma cíclico (50 mV s^{-1}) para uma velocidade compatível com a frequência do sinal alterno (20 ou 40 Hz) e com o tempo de resposta do sistema de medição (5 ou 10 mV s^{-1}). Teve-se em consideração que o valor de potencial a que a velocidade de varrimento é alterada pode ter influência na curva de capacidade.

Na medição de curvas de capacidade diferencial é necessário controlar um elevado número de parâmetros experimentais, sendo de particular importância, pela influência nos resultados obtidos, os seguintes: velocidade de varrimento do potencial dc; frequência do potencial ac; constante de tempo do sistema de medição e registo; queda óhmica entre o eléctrodo de referência e o eléctrodo de trabalho; existência de junções líquidas na célula.

2.2.5.2.1. DETERMINAÇÃO DAS COMPONENTES DA IMPEDÂNCIA

A impedância de uma célula electroquímica pode ser traduzida, de acordo com a lei de Ohm, por:

$$Z = V_{ER} / I \qquad (2.1)$$

em que Z, V_{ER} e I são quantidades complexas, respectivamente, a impedância, o potencial e a intensidade de corrente através da célula.

Sob controle potenciostático do potencial aplicado ao circuito que contém a impedância desconhecida e para determinados valores de frequência, V_{ER} é constante e em fase com o potencial aplicado. Usando o sinal à saída do oscilador como sinal de referência para o "lock in amplifier" e duas referências em fase e em quadratura com aquele, é possível exprimir a equação (2.1) em termos de apenas duas quantidades complexas e, assim, calcular a impedância, medindo as componentes em fase e em quadratura da intensidade de corrente, através da equação

$$Z = V / (I_F + j\, I_Q) \qquad (2.2)$$

em que I_F e I_Q são, respectivamente, as componentes em fase e em quadratura da intensidade de corrente.

A intensidade de corrente ac que atravessa a célula pode ser expressa como uma quantidade complexa em termos das suas componentes em fase, I_F, e em quadratura, I_Q:

$$I = I_F + j\, I_Q \qquad (2.3)$$

e o potencial à saída do "current follower" é:

$$V_S = R\, I_F + j\, R\, I_Q \tag{2.4}$$

em que R é a resistência no circuito de "feedback" do "current follower".

Vs é o sinal introduzido no "lock in amplifier" que determina as respectivas componentes em fase, V_F, e em quadratura, V_Q:

$$V_S = V_F + j\, V_Q \tag{2.5}$$

Combinando as equações (2.4) e (2.5), é possível exprimir as componentes em fase e em quadratura da intensidade de corrente em função das quantidades medidas, V_F e V_Q:

$$I_F = V_F / R \tag{2.6}$$

$$I_Q = V_Q / R \tag{2.7}$$

Substituindo as equações (2.6) e (2.7) na equação (2.1), obtém-se:

$$Z = \frac{V_{ER}}{V_F / R + j\, V_Q / R} \tag{2.8}$$

equivalente a:

$$Z = \frac{V_{ER}\, V_F / R - j\, V_{ER}\, V_Q / R}{(V_F / R)^2 + (V_Q / R)^2} \tag{2.9}$$

Na ausência de corrente faradaica, a célula electroquímica pode ser representada por um circuito equivalente RC em série em que R é a resistência do electrólito e C é a capacidade da interface metal/solução.

A impedância, Z, da célula pode ser expressa em termos da resistência e da capacidade em série:

$$Z = R + \frac{1}{j\,\omega\,C} \tag{2.10}$$

em que ω é a frequência angular do sinal alterno ($\omega = 2\pi$ f, sendo f a frequência linear do sinal alterno).

Substituindo a equação (2.10) na equação (2.9), obtém-se:

$$R = \frac{V_{ER}\,V_F}{R}\,\frac{R^2}{V_F^{\,2} + V_Q^{\,2}} \tag{2.11}$$

$$\frac{1}{\omega\,C} = \frac{V_{ER}\,V_Q}{R}\,\frac{R^2}{V_F^{\,2} + V_Q^{\,2}} \tag{2.12}$$

Uma vez que V_{ER} e R são constantes, as equações (2.11) e (2.12) podem escrever-se na forma:

$$R = k_1\,\frac{V_F}{V_F^{\,2} + V_Q^{\,2}} \tag{2.13}$$

$$\frac{1}{\omega\,C} = k_1\,\frac{V_Q}{V_F^{\,2} + V_Q^{\,2}} \tag{2.14}$$

e, para cada valor particular de frequência, pode escrever-se:

$$1 / R = k_2 \; V_F \, (1 + (V_Q / V_F)^2) \tag{2.15}$$

$$C = (k_2 / \omega) \; V_Q \, (1 + (V_F / V_Q)^2) \tag{2.16}$$

As equações (2.15) e (2.16) mostram que, nas condições indicadas, deve existir uma relação linear entre a capacidade e $V_Q \, (1 + (V_F / V_Q)^2)$.

2.2.5.2.2. CALIBRAÇÃO

Em cada série de experiências, o sistema de medição é calibrado, para cada valor de frequência, usando uma célula de simulação constituída por uma resistência e um condensador em série (figura 2.5). O valor da resistência é seleccionado de modo que a célula de simulação represente o melhor possível a célula experimental.

A calibração consiste em medir as componentes em fase e em quadratura da intensidade de corrente, para diferentes valores de capacidade, e ajustar por regressão linear uma recta aos valores de capacidade em função de $V_Q \, (1 + (V_F / V_Q)^2)$.

Os resultados de calibração indicam que o método utilizado para o cálculo da capacidade é aceitável, apesar de a recta de calibração não passar na origem, como seria de esperar, o que pode ser explicado em termos de uma resistência não compensada em qualquer ponto do sistema. O coeficiente de correlação encontrado nunca é inferior a 0.9999.

2.2.5.3. INSTRUMENTAÇÃO

As experiências foram efectuadas utilizando um potenciostato PAR modelo 173 ligado a um gerador de rampa de potencial programável PAR modelo 175. Na determinação da capacidade diferencial utilizou-se ainda um gerador de funções Philips modelo 5131 e um detector sensível de fase ("lock-in-amplifier"), de dois canais, PAR modelo 5249. Na medição das componentes em fase e em quadratura da corrente ac, para o cálculo da capacidade diferencial, utilizou-se um sistema automatizado de controle e aquisição de dados, constituído por um computador Apple e uma interface Adalab com um comutador de oito canais. Como equipamento periférico, utilizou-se um voltímetro digital, um registador XY, uma impressora e um traçador de gráficos. Na figura 2.6 representa-se esquematicamente um diagrama do equipamento utilizado.

2.3. TRATAMENTO DE RESULTADOS

A utilização de um sistema automático de aquisição de dados, na determinação de curvas capacidade-potencial, permite obter um volume considerável de valores experimentais, pelo que se torna indispensável o tratamento numérico dos mesmos.

Os resultados experimentais obtidos na determinação de uma curva de capacidade diferencial consistem numa matriz de valores digitalizados das componentes em fase e em quadratura da corrente, para cada valor de potencial. Através das constantes de calibração, efectuada para cada experiência, e conhecida a área do eléctrodo, obtêm-se matrizes capacidade-potencial, (E,C), que são guardadas para tratamento numérico posterior.

2.3.1. DETERMINAÇÃO DO MÍNIMO DE CURVAS CAPACIDADE - POTENCIAL

A determinação do mínimo das curvas de capacidade foi efectuada por ajuste polinomial a um intervalo restrito da curva, contendo o mínimo, utilizando-se os coeficientes do polinómio ajustado para o cálculo do mínimo (figura 2.7). Para cada curva experimental, foram efectuadas diversas determinações, variando a largura do intervalo e o grau do polinómio. Foram testados polinómios de grau dois a grau dez, tendo-se verificado que se obtinha uma menor dispersão dos valores calculados utilizando polinómios de grau três ou grau quatro. Cada valor de mínimo foi obtido calculando a média de cinco determinações, cujos resultados não diferissem mais do que 0.005 V.

2.3.2. INTEGRAÇÃO DE CURVAS CAPACIDADE - POTENCIAL

A integração numérica das curvas capacidade-potencial, C(E), foi efectuada ajustando um polinómio de grau três a quatro pontos consecutivos da curva experimental e integrando, utilizando os coeficientes do polinómio no ponto médio do intervalo, sendo a constante de integração o valor de densidade de carga, σ, no ponto inicial. O segmento cúbico vai-se movendo ao longo da curva experimental, ponto a ponto, repetindo-se o processo de integração para cada conjunto de quatro pontos. Obtidas as matrizes (E, C, σ) a partir das matrizes (E, C) e usando a mesma técnica de ajuste cúbico, calcularam-se novas matrizes a intervalos constantes de potencial e de densidade de carga.

2.3.3. COEFICIENTE DE TEMPERATURA DA CAPACIDADE DIFERENCIAL

Os coeficientes de temperatura do inverso da capacidade diferencial, d(1/C)/dT,

foram obtidos por ajuste de polinómios, de grau dois ou três, às funções 1/C vs. T, a densidade de carga constante, utilizando-se os coeficientes do polinómio para calcular o coeficiente de temperatura a 298 K.

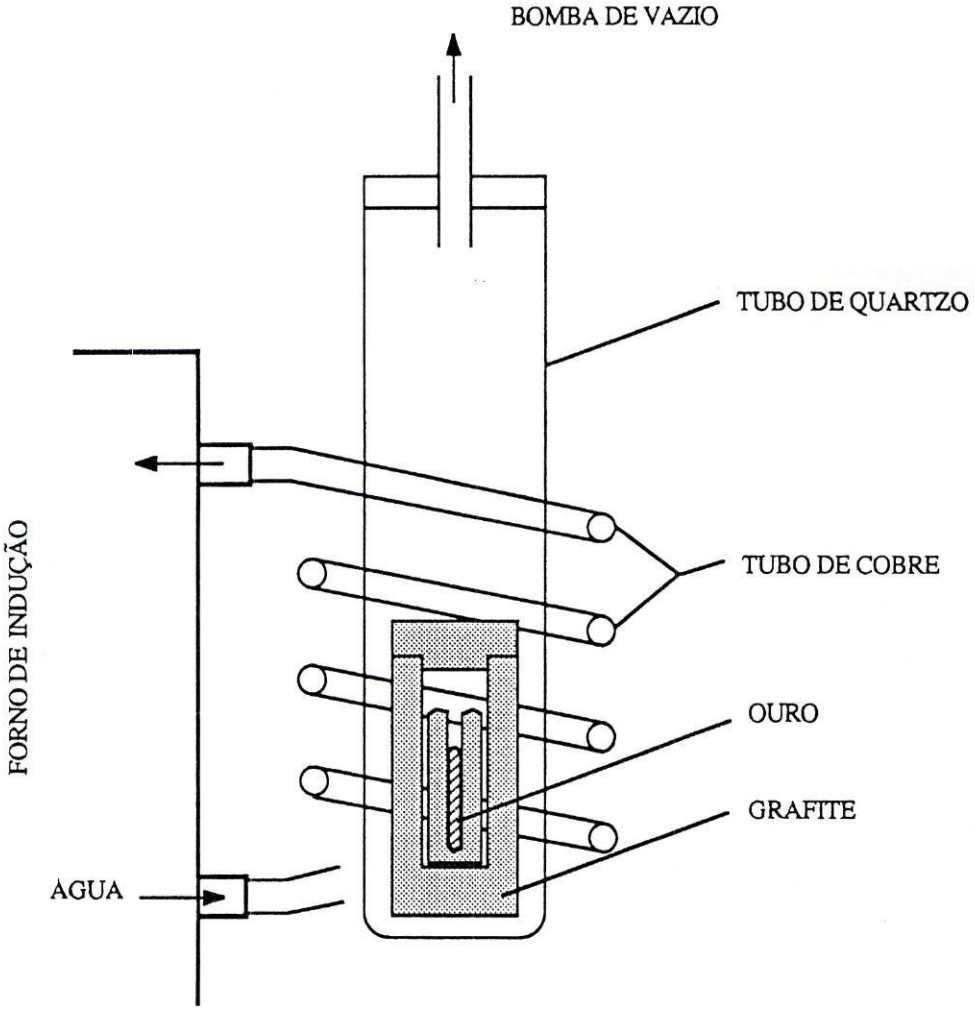


Figura 2.1 Sistema para crescimento de monocristais num cadinho, na hélice de um forno de indução.

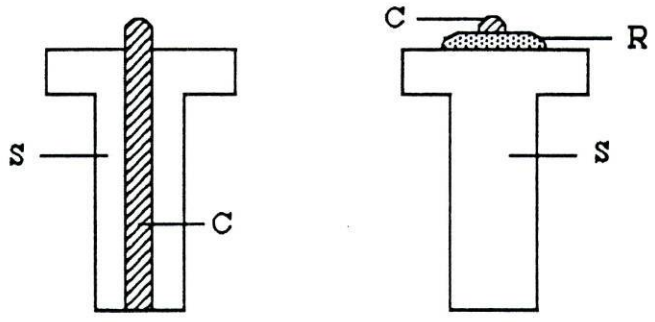


Figura 2.2 Cristal de ouro (C) fixo com resina epóxido (R) num suporte de Kel-F (S).

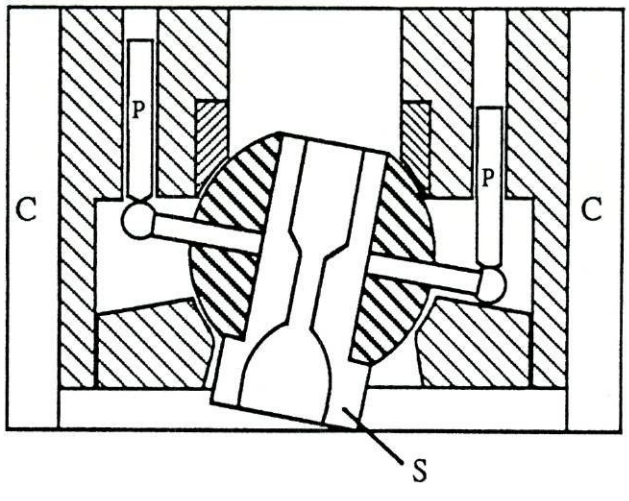


Figura 2.3 Sistema para orientação de monocristais num cilindro (C), através de parafusos (P) que actuam sobre um suporte (S).

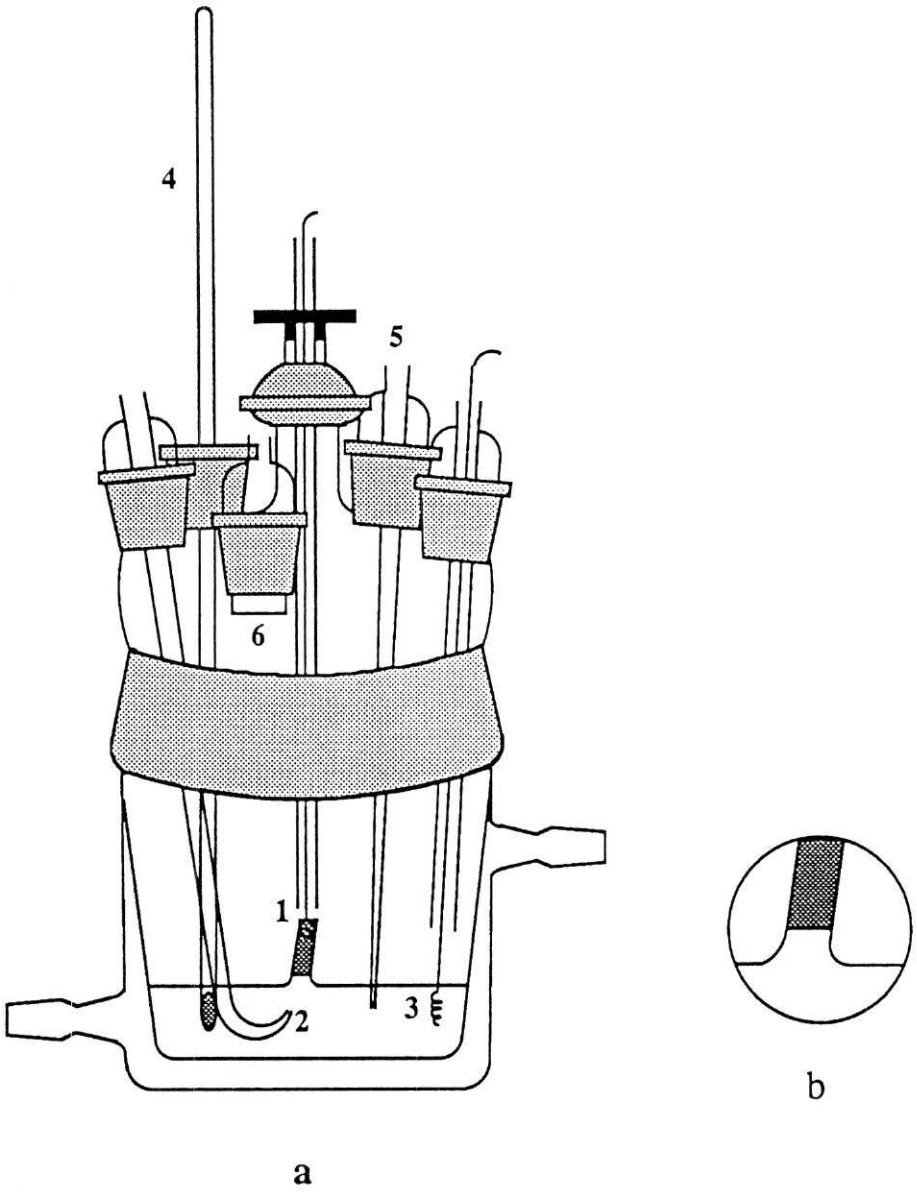


Figura 2.4 a - Célula electroquímica:

1) eléctrodo de trabalho; 2) Luggin da ponte salina; 3) eléctrodo auxiliar; 4) termómetro; 5) borbulhador de azoto; 6) entrada de azoto.

b - Pormenor do contacto do eléctrodo de ouro com a solução.

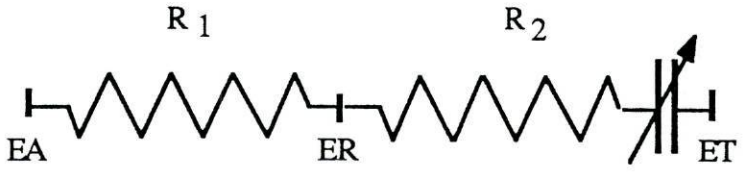


Figura 2.5 Esquema da célula de simulação utilizada para calibração na determinação de capacidade diferencial.

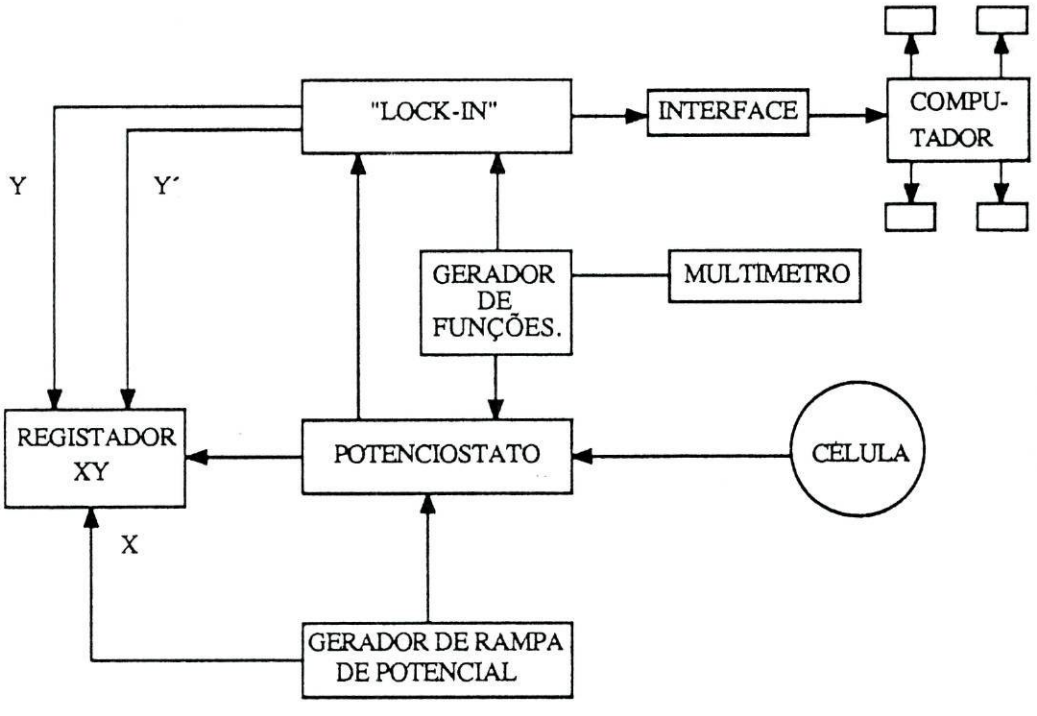


Figura 2.6 Diagrama esquemático da instrumentação.

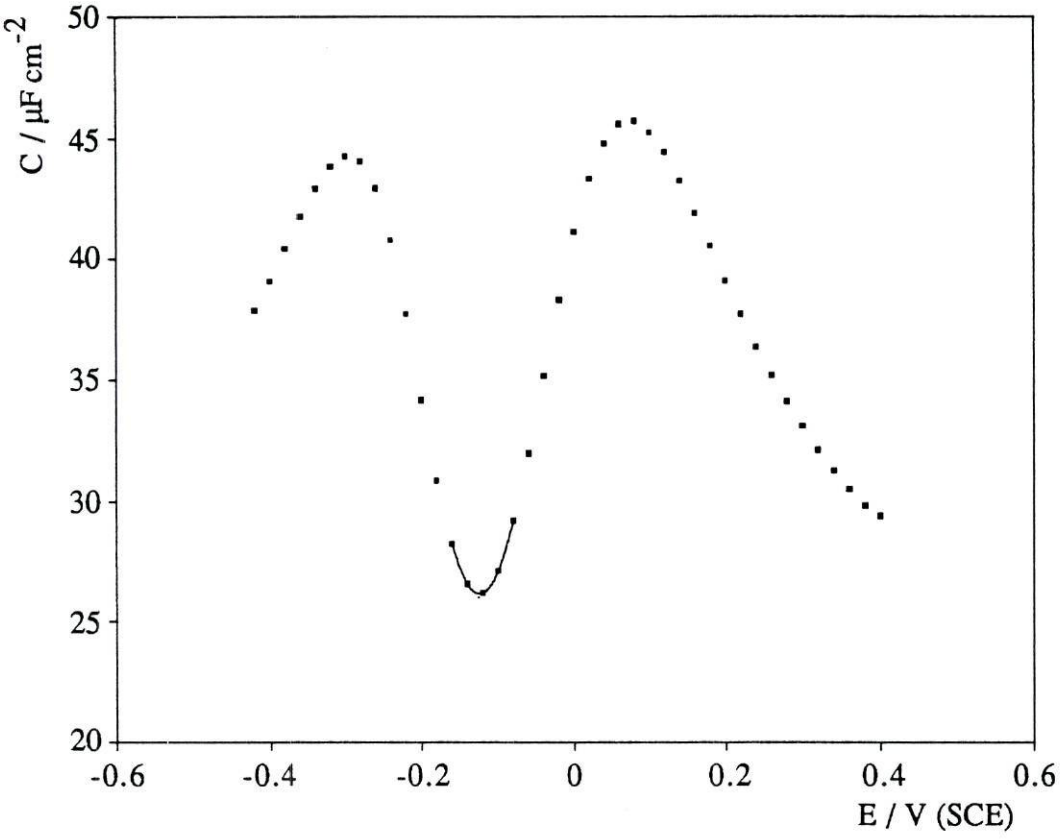


Figura 2.7 Determinação do mínimo de capacidade por ajuste de um polinómio a um intervalo restrito da curva experimental.

3

COEFICIENTES DE TEMPERATURA E INTERACÇÕES METAL - SOLVENTE

3.1. INTRODUÇÃO

Admitindo que uma interface metal/solução se comporta como um condensador eléctrico, a estrutura e propriedades da interface poderão ser determinadas a partir da diferença de potencial e da sua dependência na densidade de carga, isto é, da capacidade diferencial em função da natureza e estrutura do metal, da temperatura, do solvente e da natureza do soluto.

As propriedades electroquímicas normalmente medidas no estudo e caracterização de interfaces metal/solução (papel do metal e da sua estrutura e interacções com os componentes da solução) são a capacidade diferencial, C(E), e respectivo coeficiente de temperatura, dC(E)/dT, e o potencial de carga zero, $E_{\sigma=0}$, e respectivo coeficiente de temperatura, $dE_{\sigma=0}/dT$.

A influência da temperatura na estrutura e propriedades de interfaces ouro/solução aquosa, entre 273 e 323 K, foi demonstrada previamente para as faces (111) [149] e (110) [151] em soluções diluídas de $HClO_4$. Para a face (210), a influência da temperatura foi estudada não só em soluções diluídas de $HClO_4$ naquele intervalo de temperaturas [150], como também em $HClO_4 \cdot 5.5H_2O$ entre 171 e 298 K [152].

Pelo facto de a face (210) apresentar um tipo de comportamento mais simples que as restantes, foi possível efectuar um estudo detalhado em soluções diluídas de $HClO_4$ [150]. A anisotropia azimutal da face (110) foi utilizada para justificar que não se

efectuasse a análise completa dos resultados electroquímicos [151]. No caso da face (111), verificou-se que os coeficientes de temperatura dos parâmetros da dupla camada são fortemente dependentes do programa tempo-potencial utilizado, uma vez que os valores de capacidade dependem do facto de se ter formado previamente uma monocamada de óxido à superfície [149]. A formação/redução de uma monocamada de óxidos na face (111) provoca defeitos na superfície, que desaparecem mantendo o potencial a um valor situado na região da dupla camada [165].

Sendo clara a necessidade de estudar outras faces para compreender a influência da temperatura nas propriedades interfaciais, efectuou-se este estudo para a face (100) de ouro monocristalino em solução aquosa de $HClO_4$.

3.2. RESULTADOS EXPERIMENTAIS
ESTUDO DA INTERFACE Au (100) / SOLUÇÃO AQUOSA DE $HClO_4$

A face (100) de ouro, que apresenta um comportamento electroquímico extremo, tem sido estudada extensivamente [98, 99, 101, 104 -107, 111, 113, 121, 162, 172 - 175], tendo vindo a ser preferencialmente escolhida para demonstrar a influência da orientação cristalográfica nas propriedades da interface Au (hkl)/solução aquosa. No entanto, apenas um trabalho [153] focou a influência da temperatura nas propriedades interfaciais para Au (100).

O voltamograma cíclico em solução ácida, incluindo a formação de uma monocamada de óxido superficial (no caso de adsorção iónica praticamente inexistente), tem sido aceite pela maioria dos electroquímicos, que trabalham com eléctrodos de ouro monocristalino, como uma primeira verificação do estado físico da superfície do eléctrodo. A observação das curvas capacidade-potencial, C(E), particularmente no caso de soluções suficientemente diluídas para ser possível observar a contribuição da camada

difusa, é também de extrema importância uma vez que, na ausência de adsorção, o potencial do mínimo de capacidade, E_{min}, está relacionado com o trabalho de extracção pelo que é característico do arranjo atómico da superfície do eléctrodo.

No caso da face (100) de ouro verificou-se que o programa tempo-potencial utilizado experimentalmente tem influência não só no voltamograma cíclico, como também na curva capacidade-potencial. A influência dos limites de potencial no voltamograma cíclico pode ser claramente observada, ampliando o voltamograma na região correspondente à dupla camada eléctrica (figura 3.1): a alteração dos limites de potencial altera ligeiramente os valores de E_{min} e do pequeno pico de corrente, cuja carga é atribuída à histerese dos valores de capacidade entre os dois sentidos de varrimento de potencial [98]. A figura 3.2 permite verificar que os valores de E_{min} e C_{min} dependem não só do limite negativo como também do sentido de varrimento de potencial. A estabilidade das curvas experimentais é também uma forma de verificação do estado da interface. No entanto, para Au (100) verifica-se uma evolução no tempo das propriedades da interface para um valor de potencial fixo correspondente a uma densidade de carga negativa [99, 153].

A complexidade do comportamento electroquímico de Au (100) foi tida em consideração no estudo da influência da temperatura nas propriedades interfaciais, particularmente, na escolha dos programas tempo-potencial utilizados, uma vez que a ambiguidade dos testes habituais dificulta a análise dos resultados. Atendendo ao comportamento peculiar da face (100), foi dada particular atenção ao estudo desta face em solução aquosa de $HClO_4$, no sentido de estabelecer a influência da temperatura e da concentração de $HClO_4$ não só nas propriedades interfaciais, como também na formação de uma monocamada de óxido superficial e respectiva redução. A escolha de $HClO_4$ como electrólito justifica-se por permitir obter um efeito tampão considerável, a um valor de pH em que não ocorre adsorção de ião OH^-, e pelo facto de o anião ClO_4^- ser um dos

iões que adsorve em ouro em menor extensão [176].

3.2.1. OXIDAÇÃO DE Au (100)

INFLUÊNCIA DA CONCENTRAÇÃO E DA TEMPERATURA

A influência da concentração da solução nos voltamogramas cíclicos traduz-se apenas num deslocamento de potencial de todos os picos de oxidação e redução (figura 3.3), mantendo-se a forma dos voltamogramas idêntica no intervalo de concentrações estudado (0.003 a 1 mol dm^{-3}), isto é, não há alteração do número e posição relativa dos picos de oxidação e redução.

A influência da temperatura nos voltamogramas cíclicos é análoga à observada para as faces (210) [150], (110) [151] e (111) [149]: com o aumento da temperatura, aumenta a reversibilidade da formação e redução do óxido superficial, o que se traduz por uma diminuição do intervalo de potencial entre os respectivos picos (figura 3.4). O efeito da temperatura traduz-se essencialmente na variação da posição e amplitude dos picos de corrente, sendo a forma geral dos voltamogramas idêntica em todo o intervalo de temperaturas estudado (273 a 313 K).

3.2.2. CURVAS DE CAPACIDADE DIFERENCIAL

Todas as curvas de capacidade diferencial foram registadas nos dois sentidos de varrimento de potencial, tendo-se verificado que, em soluções diluídas, o mínimo de capacidade é mais pronunciado no sentido negativo de varrimento, em todo o intervalo de concentrações e temperaturas estudadas.

Para cada programa tempo-potencial previamente definido, efectuaram-se séries

de experiências utilizando eléctrodos distintos, com a mesma orientação cristalográfica mas diferentes ângulos de corte, no sentido de avaliar o erro eventualmente introduzido pela técnica do electrólito suspenso. Em cada experiência foram efectuados três registos da curva C(E), verificando-se que as curvas obtidas são sobreponíveis.

3.2.2.1. INFLUÊNCIA DA CONCENTRAÇÃO NA CAPACIDADE DIFERENCIAL

Na figura 3.5 representa-se a variação das curvas de capacidade com a concentração de $HClO_4$, a 298 K. Para soluções diluídas, é possível observar um mínimo bem definido na curva C(E). Verifica-se um ligeiro deslocamento de E_{min} com a concentração, no sentido de valores mais negativos de potencial (cerca de 0.030 V entre 0.001 e 0.03 mol dm^{-3}), sugerindo adsorção pouco acentuada de ião ClO_4^-. O valor do mínimo de capacidade, C_{min}, varia linearmente com a concentração para as curvas registadas no sentido negativo de varrimento de potencial, o mesmo não se verificando, no entanto, para as curvas registadas no sentido positivo (figura 3.6).

3.2.2.2. INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA NA CAPACIDADE DIFERENCIAL

Efectuaram-se experiências em condições isotérmicas e em condições não isotérmicas. No segundo caso, o compartimento do eléctrodo de referência era mantido a 298 K. Na célula não isotérmica verifica-se a existência de uma junção térmica, resultante da diferença de temperatura entre os dois compartimentos. Na célula isotérmica as duas junções térmicas, verificadas na ponte salina, são iguais e de sinal contrário, pelo que se anulam.

O efeito da temperatura nas curvas capacidade-potencial é semelhante, para todas as concentrações estudadas (0.003 a 1 mol dm^{-3}), independentemente do programa tempo-potencial utilizado: a capacidade diminui com o aumento da temperatura. No entanto, observam-se variações nas curvas C(E) dependentes do programa tempo--potencial e do sentido de varrimento de potencial, como se pode ver por comparação das figuras 3.7, 3.8 e 3.9.

Determinou-se o coeficiente de temperatura do mínimo de capacidade, dC_{min}/dT, tendo-se obtido o valor -0.08 $\mu F\ cm^{-2}\ K^{-1}$, independentemente da concentração e do programa tempo-potencial utilizado.

3.2.3. POTENCIAL DE CARGA ZERO

Admitiu-se que para baixas concentrações, o potencial do mínimo de capacidade, E_{min}, corresponde ao potencial de carga zero, $E_{\sigma=0}$. Esta hipótese foi verificada determinando o efeito da concentração de $HClO_4$ no valor do potencial do mínimo e medindo o coeficiente de temperatura do potencial de carga zero usando diferentes concentrações de $HClO_4$.

Os coeficientes de temperatura do potencial de carga zero foram obtidos por regressão linear dos valores de E_{min}, a diferentes temperaturas, medidos relativamente a um eléctrodo de referência de potencial constante (eléctrodo saturado de calomelanos) ou ao eléctrodo reversível de hidrogénio. Os valores de E_{min} determinados em células isotérmicas foram corrigidos com o coeficiente de temperatura do eléctrodo de referência. Genericamente, [150],

$$\Delta\Phi_S^i = E_{exp} + \Delta\Phi_{S(el.\ ref.)}^{Pt} \qquad (3.1)$$

em que $\Delta\Phi_S^i$ é o potencial galvani da fase i relativamente à solução e E_{exp} é o potencial observado experimentalmente.

Num eléctrodo de ouro não carregado (σ=0),

$$(\Delta\Phi_S^{Au})_{\sigma=0} = (E_{exp})_{\sigma=0} + (\Delta\Phi^{Pt}_{S(el.\ ref.)})_{\sigma=0} \qquad (3.2)$$

Diferenciando a equação (3.2), em ordem à temperatura, obtém-se:

$$\frac{d}{dT}(\Delta\Phi_S^{Au})_{\sigma=0} = \frac{d}{dT}(E_{exp})_{\sigma=0} + \frac{d}{dT}(\Delta\Phi^{Pt}_{S(el.\ ref.)})_{\sigma=0} \qquad (3.3)$$

A equação (3.3) mostra que o coeficiente de temperatura do potencial galvani é igual ao coeficiente de temperatura do potencial de carga zero determinado numa célula não isotérmica (neste caso, $\frac{d}{dT}(\Delta\Phi^{Pt}_{S(el.\ ref.)})_{\sigma=0} = 0$). Se o coeficiente de temperatura do potencial de carga zero fôr determinado numa célula isotérmica, é necessário adicionar ao respectivo valor o coeficiente de temperatura do eléctrodo de referência para obter o coeficiente de temperatura do potencial galvani [150].

Para cada valor de concentração, os valores de E_{min} variam com a temperatura, com o programa tempo-potencial e com o sentido de varrimento de potencial. Determinaram-se os valores do coficiente de temperatura de E_{min}, dE_{min}/dT, numa escala de potencial fixa, para todas as soluções, tendo-se obtido os valores +1.0 mV K^{-1}, para as curvas registadas no sentido positivo, e +0.5 mV K^{-1}, para as curvas registadas no sentido negativo. No entanto, em algumas experiências, verificou-se uma variação não monótona de E_{min} com a temperatura (figura 3.10).

3.2.4. CURVAS CAPACIDADE - DENSIDADE DE CARGA

A obtenção de curvas capacidade-densidade de carga, $C(\sigma)$, envolve a integração das curvas experimentais capacidade-potencial, C(E), pelo que é necessário conhecer o valor do potencial da carga zero, $E_{\sigma=0}$. Considerando o facto de o valor de E_{min} depender do programa tempo-potencial utilizado, a integração de cada curva C(E) foi efectuada utilizando o respectivo valor de E_{min}.

Admitindo que E_{min} corresponde ao potencial de carga zero, $E_{\sigma=0}$, o valor de $E_{\sigma=0}$ para uma solução concentrada pode ser obtido por extrapolação [150]. Para solução aquosa de $HClO_4$ 1 mol dm^{-3} os valores de $E_{\sigma=0}$ foram obtidos por extrapolação de E nas curvas C(E) e confirmados por extrapolação das representações E_{min} vs. log c, a cada temperatura, numa escala de potencial fixa. Apesar de o valor assim obtido ser apenas uma estimativa, permite, em primeira aproximação, a integração da curva experimental C(E). Na figura 3.11 representa-se a curva $C(\sigma)$ obtida para a solução 1 mol dm^{-3}.

3.2.5. ENTROPIA DE FORMAÇÃO DA INTERFACE Au (100) / $HClO_4$

A entropia de formação da dupla camada eléctrica na interface Au (100)/solução aquosa de $HClO_4$, $S^*(\sigma)$, foi calculada a partir dos coeficientes de temperatura das curvas capacidade-densidade de carga, $C(\sigma)$, utilizando a equação 1.43. O valor de $\frac{d}{dT}(\Delta\Phi_S^{Au})_{\sigma=0}$ foi obtido a partir do coeficiente de temperatura do potencial de carga zero, após correcção para o coeficiente de temperatura do eléctrodo de referência [150], no caso de células isotérmicas.

Uma vez que o programa tempo-potencial utilizado afecta não só os valores de

capacidade como também os valores de potencial correspondentes ao mínimo de capacidade, isto é, o potencial de carga zero em soluções diluídas, a análise dos resultados foi efectuada para as curvas de capacidade registadas nos dois sentidos de varrimento de potencial, para os diferentes programas tempo-potencial utilizados.

Para calcular a entropia de formação da dupla camada, $S^*(\sigma)$, é necessário efectuar duas integrações consecutivas. A primeira integração requer, como constante de integração, o coeficiente de temperatura do potencial galvani. A constante para a segunda integração é a entropia do estado de referência, considerando-se que a carga nula o valor de S^* é zero, isto é, $S^*(\sigma=0) = 0$.

Admitindo que não há adsorção específica, é possível calcular a entropia de formação da camada interna, S_i^*, a partir da entropia de formação da dupla camada, $S_i^* = S^* - S_d^*$, em que S_d^* é a entropia de formação da camada difusa [150]. Com base nos resultados obtidos para Au (210) [150], admitiu-se que os valores de S_i^* conduziriam aos mesmos resultados que os valores de S^*, pelo que aquele cálculo não foi efectuado para a face (100).

Na figura 3.12 representam-se as curvas $S^*(\sigma)$, correspondentes a curvas C(E) registadas no sentido positivo de varrimento de potencial, utilizando dois programas tempo-potencial distintos. As curvas de entropia são praticamente sobreponíveis, verificando-se que o efeito do limite negativo de potencial se reflecte apenas na redução do intervalo de densidade de carga. O facto de as curvas de entropia serem independentes do programa tempo-potencial utilizado, contrariamente à forte dependência observada nas curvas capacidade-potencial, pode resultar do facto de nas curvas de entropia se utilizar uma escala de carga, construída com base nos valores experimentais de E_{min} obtidos em cada caso.

Analogamente, as curvas de entropia obtidas para eléctrodos distintos com a mesma orientação cristalográfica mas diferentes ângulos de corte, α, são reprodutíveis.

Na figura 3.13 representam-se as curvas de entropia obtidas a partir de curvas de capacidade determinadas para dois eléctrodos, nomeadamente, S1 (α = 18.28 °, A = 7.94 mm^2) e S21 (α = 1.25 °, A = 7.55 mm^2)

A diferença entre as curvas $S^*(\sigma)$ obtidas a partir de curvas C(E) registadas nos dois sentidos de varrimento de potencial (figura 3.14), observada para todas as concentrações, permitiu sugerir [153] que a origem do efeito do limite negativo de potencial na curva C(E) pode estar relacionada com a possível reconstrução da superfície [98, 105, 107].

Na figura 3.15 representam-se as curvas de entropia obtidas para diferentes concentrações de $HClO_4$. Apesar de a curva $S^*(\sigma)$ correspondente à concentração 1 mol dm^{-3} poder ser afectada por um erro resultante da determinação de $E_{\sigma=0}$ para esta concentração, verifica-se que o efeito do aumento da concentração é semelhante para densidades de carga negativas e positivas: a entropia diminui com o aumento da concentração.

A comparação entre as curvas de entropia obtidas para Au (100) e Au (210) [150], para a mesma concentração de $HClO_4$ (figura 3.16), mostra que a dependência na densidade de carga da entropia de formação da interface Au (100)/$HClO_4$ é semelhante à observada para a face (210): verifica-se uma diminuição dos valores de entropia com o aumento da densidade de carga. É possível que exista um máximo de entropia para valores negativos de densidade de carga que, no entanto, não é acessível experimentalmente.

3.2.6. CAPACIDADE DA CAMADA INTERNA

Para todas as concentrações estudadas, o máximo da curva de capacidade da

camada interna ocorre a valores positivos de densidade de carga. Apesar de os valores de carga correspondentes ao máximo das curvas ser apenas uma estimativa, atendendo às aproximações efectuadas, os resultados obtidos parecem indicar um deslocamento do máximo das curvas no sentido positivo de densidade de carga, com o aumento da concentração. Não se observa qualquer variação sistemática do valor de densidade de carga correspondente ao máximo das curvas com a temperatura.

Por ajuste polinomial das curvas $C_i(\sigma)$ (após eliminação dos valores, correspondentes a densidades de carga próximas de zero, sem significado devido ao método de cálculo), verificou-se que o coeficiente de temperatura da capacidade da camada interna é positivo para as soluções mais diluídas e negativo para soluções com concentração superior a 0.01 mol dm^{-3}. Este facto, aparentemente surpreendente, está de acordo com o coeficiente de temperatura, a carga zero, das curvas experimentais C(E) para a solução 1 mol dm^{-3}, que também é negativo, admitindo que para concentrações elevadas, em que a contribuição da camada difusa não é significativa, o coeficiente de temperatura da capacidade da camada interna terá o mesmo sinal que o coeficiente de temperatura da capacidade diferencial.

Para evitar as dificuldades inerentes ao cálculo da capacidade da camada interna em soluções diluídas, determinou-se o sinal do coeficiente de temperatura, a carga nula, a partir do declive de uma "representação de Parsons-Zobel modificada" [151]. Os resultados obtidos em $HClO_4$ 0.003 e 0.007 mol dm^{-3} confirmam que o coeficiente de temperatura da capacidade da camada interna em soluções diluídas é positivo, contrariamente ao observado para a face (110) [151].

3.3. DISCUSSÃO

As superfícies dos metais sd (ouro e prata) apresentam elevada anisotropia, o

que é posto em evidência pela variação do potencial de carga zero, $E_{\sigma=0}$, com o arranjo atómico da superfície em contacto com a solução. Esta variação pode ser devida a diferentes valores do trabalho de extracção, Φ, ou à existência de interacções metal--solvente, $[\delta\chi^M - g^S(dip)]_{\sigma=0}$, dependentes da orientação cristalográfica. A questão fundamental consiste em estabelecer se existe um termo dominante e, se esse fôr o caso, se ele resulta do metal ou da interacção metal-solvente.

A favor da hipótese de que o termo dominante é o trabalho de extracção, na interface metal-vácuo, existem argumentos baseados na boa correlação entre o valor de $E_{\sigma=0}$ e Φ e o paralelismo entre $E_{\sigma=0}$ e o índice de rotura de ligações entre átomos da superfície, proposto como uma medida da energia de superfície do metal [85].

A variação do potencial de carga zero com a orientação cristalográfica de eléctrodos de ouro monocristalino em solução de NaF é análoga à do trabalho de extracção para cobre, metal semelhante ao ouro [177]. Este resultado está de acordo com o paralelismo entre o trabalho de extracção e o potencial de carga zero, proposto por diferentes autores [27, 130]. Foi também verificado um bom acordo entre o potencial de carga zero e a energia de superfície de ouro em vácuo, calculada considerando apenas as interacções entre átomos mais próximos [118, 177, 178].

Estas correlações parecem indicar que as interacções ouro-água são aproximadamente constantes independentemente da orientação cristalográfica, uma vez que o trabalho de extracção e a energia de superfície não dependem do contacto do metal com o solvente.

Por outro lado, a representação gráfica de $E_{\sigma=0}$ em função de Φ para diferentes metais (ouro, prata e cobre) parece indicar que as interacções metal-solvente são decisivas na determinação da anisotropia dos potenciais de carga zero. O declive das rectas ajustadas aos pontos representativos das diferentes faces de cada metal varia com o metal, sendo mais elevado para a prata do que para o cobre e o ouro [3, 136]. A recta que passa

pelo ponto representativo do mercúrio tem declive unitário e é considerada como referência. O facto de a recta ajustada aos pontos representativos das diferentes orientações cristalográficas não ter declive unitário indica que as interacções ouro-água dependem da orientação cristalográfica. Verifica-se ainda que a contribuição do termo $[\delta\chi^M - g^S(dip)]_{\sigma=0}$ para o potencial é mais negativa no caso do ouro do que no caso do mercúrio. Considerando que a distância na horizontal entre cada ponto e a recta de referência é uma medida do valor relativo de $[\delta\chi^M - g^S(dip)]_{\sigma=0}$, então a ordem de interacção ouro água para as faces de índice simples seria [136]: (111) < (100) < (110).

Outro argumento importante a favor da importância das interacções metal--solvente reside no facto de, para a mesma orientação cristalográfica do mesmo metal, o potencial de carga zero variar significativamente com a natureza do solvente [179 - 181]. Este facto é extremamente importante e sugere um papel decisivo das interacções metal-solvente nas propriedades e estrutura de interfaces metal/solução.

A análise dos coeficientes de temperatura do potencial de carga zero pode também dar indicações sobre os factores responsáveis pelas propriedades da interface e da sua dependência na estrutura da superfície. Os valores de $dE_{\sigma=0}/dT$ para as faces (111) [123], (100) [153], (110) [151], (210) [150] e (311) [123] (tabela 3.1) são positivos, dependentes da orientação cristalográfica, sendo o correspondente à face (210) idêntico ao obtido para mercúrio em solução aquosa [142].

Os valores positivos do coeficiente de temperatura do potencial de carga zero sugerem uma estruturação do solvente na interface, quando a densidade de carga é nula, com uma orientação média dos dipolos contribuindo negativamente para o potencial do solvente o que confirma a hipótese de que as moléculas de água na camada interna estão orientadas com o dipolo negativo adjacente ao metal [48, 182]. O aumento da temperatura acentua o grau de "desorganização" dos dipolos de água, diminuindo a contribuição negativa para o potencial na camada interna, o que provoca um deslocamento do potencial

Tabela 3.1 Valores do coeficiente de temperatura do potencial de carga zero de superfícies de ouro monocristalino em solução aquosa de $HClO_4$.

Orientação cristalográfica	$(dE_{\sigma=0}/dT)$ / mV K^{-1}
(111)	2.3[123]
(100)	1.0[153]
(110)	0.9[151]
(210)	0.5[150]
(311)	1.3[123]

de carga zero no sentido positivo.

A variação dos valores de $dE_{\sigma=0}/dT$ com a orientação cristalográfica é uma indicação clara da influência do arranjo atómico superficial na interacção do metal com as moléculas de solvente. Pretende-se verificar se os valores de $dE_{\sigma=0}/dT$ para diferentes orientações cristalográficas do mesmo metal são determinados pelo solvente interfacial ou pela superfície do metal. Não é possível determinar quantitativamente a contribuição de $d\Phi/dT$ para o valor de $dE_{\sigma=0}/dT$, uma vez que não existem na literatura valores de coeficientes de temperatura do trabalho de extracção para ouro monocristalino. No entanto, valores obtidos por cálculos teóricos [154] ou determinados experimentalmente [183] indicam que os valores de $d\Phi/dT$ para cobre e prata são negativos e dependentes da orientação cristalográfica, aumentando em valor absoluto segundo a ordem: (111) < < (100) < (110). Não existindo valores experimentais de $d\Phi/dT$ para ouro e uma vez que os três metais cristalizam no sistema cúbico de faces centradas, parece razoável admitir que $d\Phi/dT$, no caso do ouro, é também negativo e varia com a orientação cristalográfica segundo a mesma ordem. Assim, os valores positivos de $dE_{\sigma=0}/dT$ devem resultar de valores positivos de $d[\delta\chi^M - g^S(dip)]_{\sigma=0}/dT$. Admite-se que os valores de $[\delta\chi^M - g^S(dip)]_{\sigma=0}$ sejam negativos no caso de ouro em contacto com água [184] pelo que um valor positivo do respectivo coeficiente de temperatura sugere que as interacções ouro-água diminuem com o aumento da temperatura.

Os valores dos coeficientes de temperatura apresentados na tabela 3.1 seguem praticamente a mesma ordem que os valores de potencial de carga zero, na ausência de adsorção, isto é, são mais positivos quanto mais denso é o arranjo atómico. Admitindo que os coeficientes de temperatura variam do mesmo modo que o valor absoluto da força de interacção, a variação dos valores de $dE_{\sigma=0}/dT$ com a orientação cristalográfica sugere que a força de interacção ouro-água segue a ordem:

$$\text{Au (111)} > \text{Au (311)} > \text{Au (100)} > \text{Au (110)} > \text{Au (210)} \qquad (3.4)$$

Todavia, pode ser argumentado que a "desorganização" provocada por um aumento de temperatura será tanto mais intensa quanto menor fôr a interacção. Se a extensão da "desorganização" se reflectir na variação de $E_{\sigma=0}$, então a variação dos valores de $dE_{\sigma=0}/dT$ com a orientação cristalográfica sugere que a ordem da força de interacção ouro-água é oposta à indicada anteriormente.

Para tirar alguma conclusão relativamente ao sinal de $d[g^S(dip)]_{\sigma=0}/dT$, a partir dos valores de $dE_{\sigma=0}/dT$, e, consequentemente, qualquer informação estrutural acerca do solvente, é necessário admitir que $d(\delta\chi^M)/dT$ é desprezável relativamente a $d[g^S(dip)]_{\sigma=0}/dT$ ou que apresenta o mesmo tipo de variação. Apesar de esta hipótese não ser bem fundamentada, se se verificar, conduz a valores positivos de $d[g^S(dip)]_{\sigma=0}/dT$ para todas as faces de ouro estudadas.

A correlação existente entre o valor de $dE_{\sigma=0}/dT$ e o termo representativo das interacções metal-solvente foi estabelecida admitindo a hipótese de que o termo mais sensível à estrutura da superfície é o termo dipolar com origem no solvente, $g^S(dip)$, isto é, a contribuição dipolar, proveniente da "desorganização" induzida pelo aumento de temperatura, é a que determina os valores positivos de $dE_{\sigma=0}/dT$ observados.

Admitindo que a contribuição do solvente para o valor de $dE_{\sigma=0}/dT$ é o factor dominante, um valor mais positivo de $dE_{\sigma=0}/dT$ implicará uma maior interacção metal--solvente, isto é, um valor mais elevado de $g^S(dip)_{\sigma=0}$, o que está de acordo com a ordem da força de interacção proposta em (3.4).

Há indicações de que para $\sigma = 0$ as moléculas de água na dupla camada têm uma orientação preferencial de modo a originar uma contribuição negativa para a diferença de potencial. Usando um modelo simples das interacções metal-solvente, Badiali [185] estimou que para $\sigma = 0$ os dipolos do solvente estão sujeitos ao campo de uma carga

residual. Simulações de Monte Carlo [186] indicaram uma orientação preferencial das moléculas de água com o extremo negativo dirigido para a superfície não carregada.

Modelos moleculares da estrutura da água em interfaces [187] prevêm, genericamente, valores positivos de $d[g^S(dip)]_{\sigma=0}/dT$, particularmente, quando incluem interacções laterais complexas. Aloisi e Guidelli [140], com base num modelo tridimensional que tem em conta as propriedades direccionais das ligações de hidrogénio na água, sugeriram que para $\sigma = 0$ as moléculas de água tendem a assumir orientações de compromisso que permitem a formação de ligações de hidrogénio paralelas à superfície do eléctrodo, conduzindo à impossibilidade de ligações de hidrogénio em direcção ao metal mas mantendo a capacidade de formar ligações de hidrogénio em direcção à solução. A distribuição de orientações dá origem a uma orientação média dos dipolos da água com o extremo negativo dirigido para a superfície do metal. Admitindo esta orientação média, o efeito da temperatura nas moléculas de água na interface será, globalmente, o de tornar os dipolos mais horizontais, relativamente ao metal, com o aumento da temperatura, provocando assim uma diminuição de potencial.

A possibilidade de formação de ligações de hidrogénio na interface, traduzindo-se na existência de agregados de água em equilíbrio com monómeros, foi também considerada para interpretar resultados obtidos por métodos espectroscópicos [188] na interface de ouro policristalino em contacto com solução aquosa de $HClO_4$ 1 mol dm^{-3}. Foi sugerido que a diminuição de carga provoca um aumento da população de dímeros e monómeros de água na superfície. É admissível que um aumento de temperatura tenha um efeito semelhante, reduzindo a população de polímeros e aumentando a população de dímeros e monómeros com orientações menos rígidas, o que provocaria uma diminuição do potencial devido aos dipolos.

As curvas de capacidade da camada interna em função da densidade de carga permitem também obter informação sobre as interacções metal-solvente, ainda que de um

ponto de vista qualitativo. O máximo da capacidade é usualmente atribuído à reorientação de moléculas de água livres, pelo que um valor positivo do coeficiente de temperatura da capacidade indicaria que o número de moléculas de água livres diminui quando a temperatura diminui [152].

Atendendo às dificuldades inerentes ao cálculo de valores de capacidade da camada interna para baixos valores de densidade de carga, em soluções diluídas, será talvez preferível utilizar as curvas $C_i(\sigma)$ obtidas para concentrações elevadas, uma vez que a precisão dos resultados é superior. A valores de densidade de carga baixos, a extensão de adsorção iónica deve ser de tal modo reduzida que não altera significativamente a forma geral das curvas.

Considerando que para uma solução 1 mol dm^{-3} a contribuição da camada difusa não é relevante e que o efeito da adsorção iónica não altera significativamente as curvas, tal como foi verificado para a face (210) [150], é possível comparar, qualitativamente, as curvas C(E) obtidas para diferentes faces de ouro monocristalino em soluções de $HClO_4$ 1 mol dm^{-3} [150, 151, 153, 189]. Os valores de capacidade a densidade de carga nula sugerem que a ordem da interacção ouro-água será (100) > (110) > (111) o que não está de acordo com a ordem proposta com base nos valores dos coeficientes de temperatura do potencial de carga zero.

O aspecto mais interessante na dependência experimental da capacidade diferencial na temperatura é a existência de pontos de cruzamento nas curvas capacidade--potencial, a diferentes temperaturas, que conduzem a pontos invariantes com a temperatura das curvas capacidade-densidade de carga, isto é, a capacidade apresenta coeficientes de temperatura de sinais opostos de cada um dos lados daqueles pontos. Tal como observado para o mercúrio e para as faces (111) [145] e (100) [146, 147] de prata monocristalina, as curvas de capacidade das faces de ouro monocristalino (210) [150], (110) [151] e (100) [153] apresentam um ponto invariante com a temperatura, a um valor de

potencial mais positivo que o potencial de carga zero de cada uma das faces. Para as faces (111) e (311) não foi possível identificar claramente pontos isosbésticos na dependência das curvas capacidade-densidade de carga na temperatura [123, 149]. Ainda não há explicação para a existência destes pontos.

O efeito da temperatura na capacidade diferencial não contribui para o esclarecimento da contradição dos resultados, uma vez que se observam dois tipos de comportamento distintos dos coeficientes de temperatura no máximo da curva de capacidade que ocorre a valores positivos de densidade de carga: enquanto as faces (111) [149] e (100) [153] apresentam coeficientes de temperatura negativos, as faces (210) [150] e (110) [151] apresentam coeficientes de temperatura positivos.

Poderia argumentar-se que estes resultados reflectem o efeito da temperatura não só nas propriedades do solvente como também no fenómeno de adsorção iónica. Os estudos efectuados em mercúrio do efeito da temperatura na adsorção iónica permitiram concluir que, em geral, o aumento da temperatura diminui a extensão da adsorção iónica. Assim, será de esperar que o aumento da temperatura provoque uma diminuição da quantidade adsorvida e, consequentemente, uma diminuição do valor da capacidade no máximo. Os resultados obtidos para as faces (210) e (110) apresentam o comportamento oposto, pelo que, em princípio, a adsorção iónica não deverá ser responsável pelos coeficientes de temperatura da capacidade. No caso das faces (100) e (111), pelo contrário, a diminuição de adsorção iónica com o aumento de temperatura poderia explicar os resultados encontrados.

Cálculos baseados em modelos teóricos [190], efectuados para mercúrio, indicam que o efeito da temperatura na contribuição do solvente para a capacidade diferencial, a carga nula, é negativa, ou seja, a capacidade diminui com o aumento da temperatura. Este é o comportamento apresentado pelas faces (100) e (111), contrariamente ao observado para as faces (210) e (110).

A comparação das curvas de entropia obtidas para as faces (100) [153] e (210) [150] não permite obter conclusões quanto à ordem da interacção metal-solvente, uma vez que o máximo da curva $S^*(\sigma)$, que deverá ocorrer a valores negativos de densidade de carga, não é acessível experimentalmente. No entanto, o máximo da curva deverá ocorrer a valores de densidade de carga mais negativos que no caso do mercúrio, o que sugere interacções com a água mais fortes no caso do ouro do que no mercúrio.

Admitindo que a contribuição dos electrões do metal [191] para a entropia de formação da interface é muito menor que a contribuição do solvente [140], a maior variação da curva de entropia com a densidade de carga observada para a face (100) comparativamente com a face (210) sugere uma menor interacção ouro-água no caso de Au (100). No entanto, a diferença observada entre as duas curvas, para densidades de carga positivas, poderá ser devida a adsorção mais extensa de ião ClO_4^- em Au (100) do que em Au (210). Por outro lado, a estrutura atómica da face (100) não é constante em todo o intervalo de densidade de carga, devido à ocorrência de reconstrução induzida pelo potencial, pelo que as variações de entropia poderão não reflectir apenas alterações na estrutura do solvente, contrariamente à face (210) que não apresenta reconstrução.

Em conclusão, os diferentes conjuntos de resultados experimentais indicam claramente que a interacção metal-solvente depende não só da natureza do metal como também da estrutura da superfície. A influência da orientação cristalográfica pode ser devida a diferentes valores do trabalho de extracção ou a diferentes graus de interacção do metal com o solvente, não existindo ainda provas concludentes de qual o termo dominante.

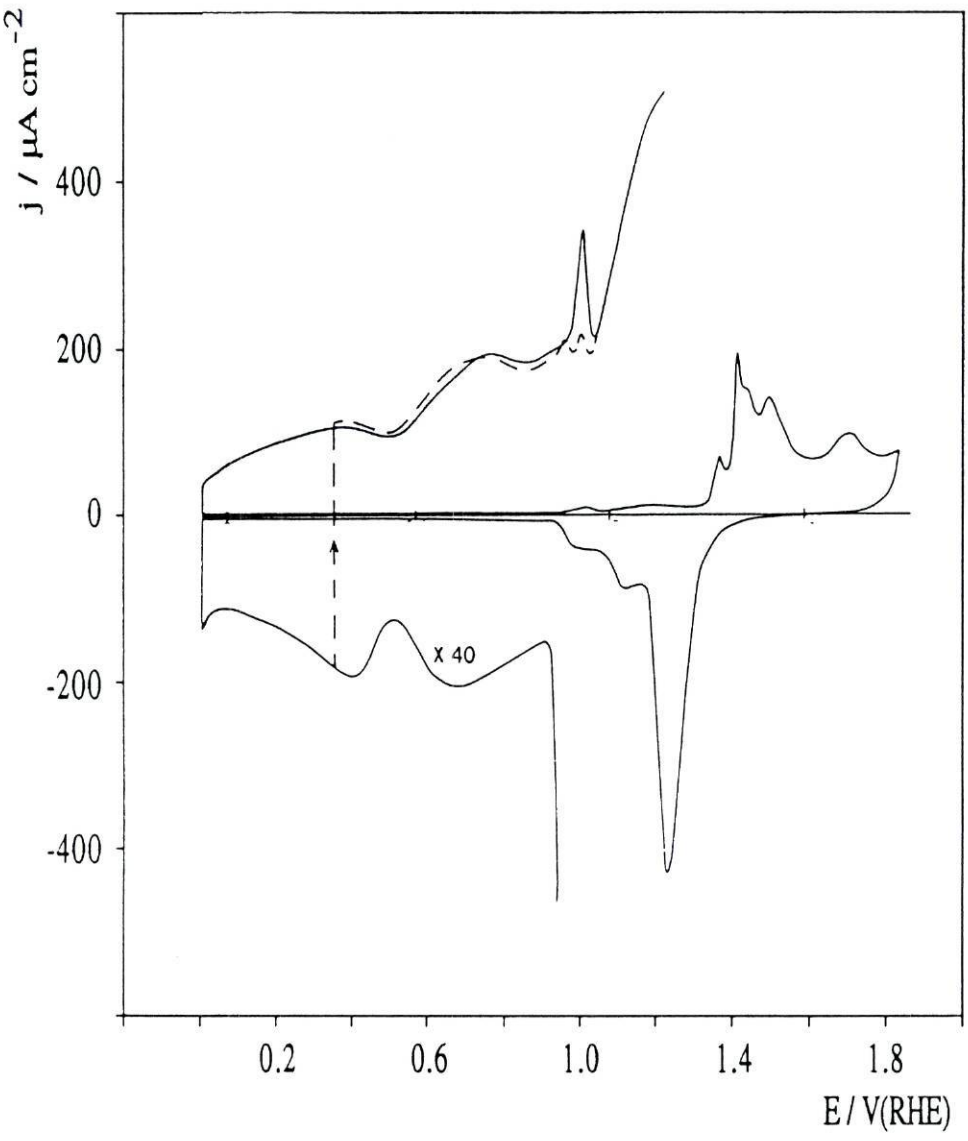


Figura 3.1 Voltamograma cíclico para Au (100) em solução de $HClO_4$ 0.01 mol dm^{-3}. T = 298 K; υ = 80 mV s^{-1}.

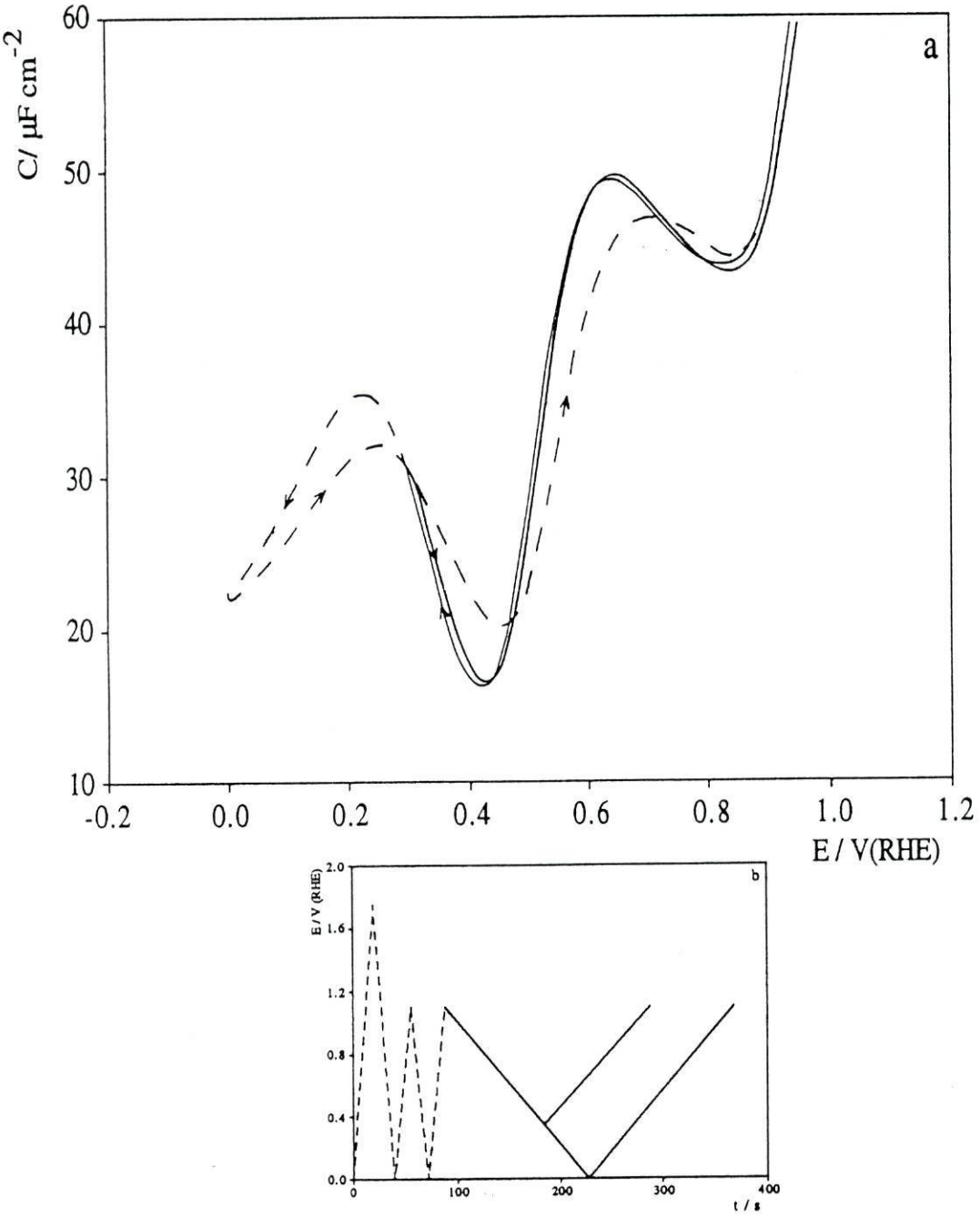


Figura 3.2 a - Curva capacidade-potencial para Au (100) em solução de $HClO_4$ 0.01 mol dm^{-3}.

$T = 298$ K; $\omega = 20$ Hz; $\upsilon = 5$ mV s^{-1}.

b - Programa tempo-potencial.

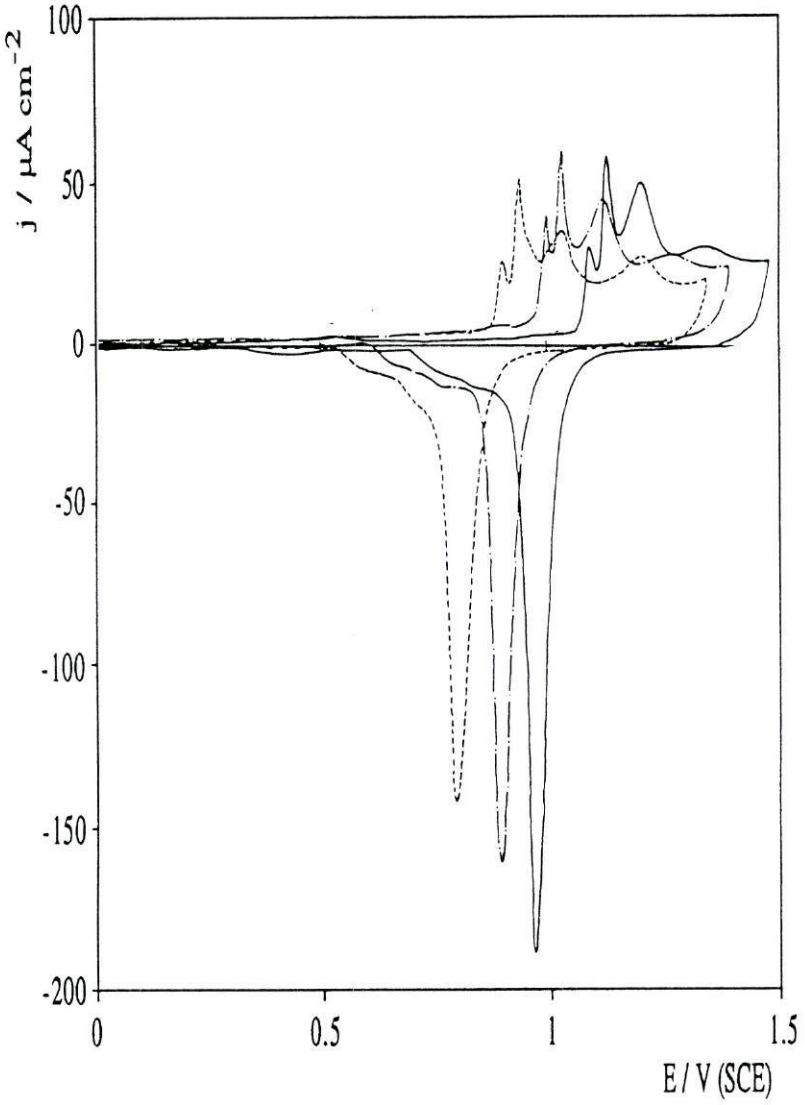


Figura 3.3 Voltamogramas cíclicos para Au (100) em solução de $HClO_4$ com diferentes concentrações: (- -) 0.01, (– · –) 0.1, (—) 1 mol dm^{-3}.

T = 298 K; υ = 20 mV s^{-1}.

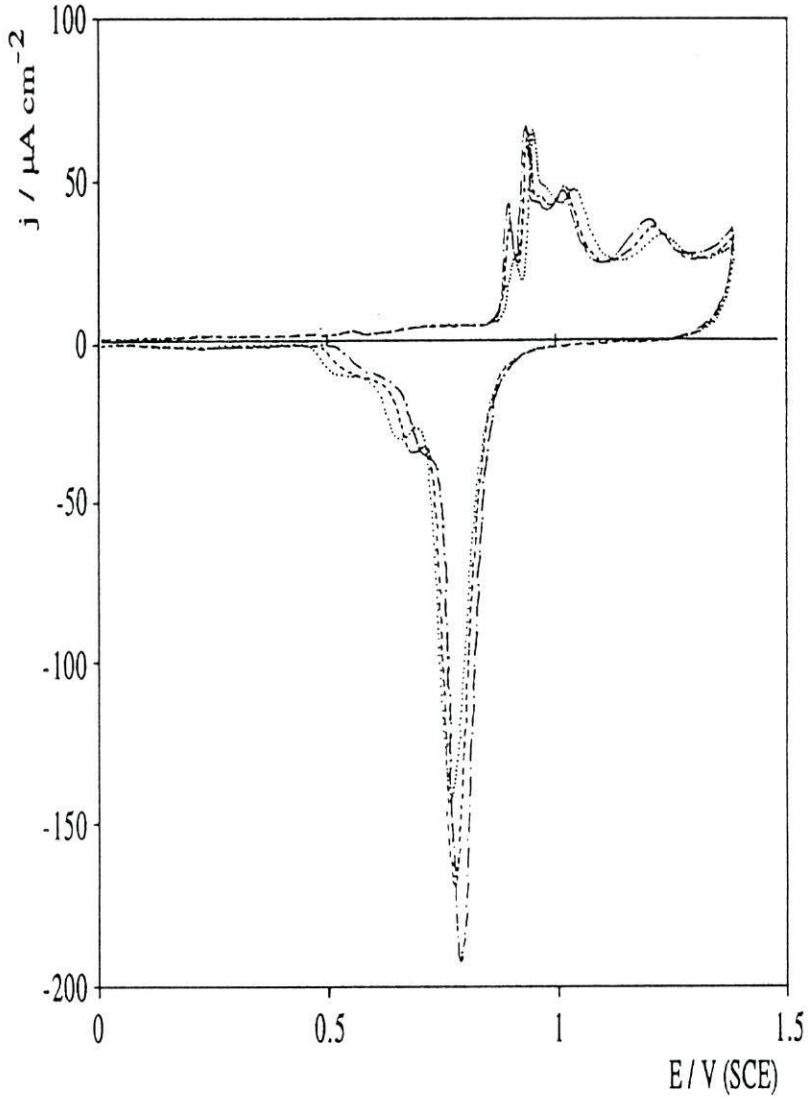


Figura 3.4 Voltamogramas cíclicos para Au (100) em solução de $HClO_4$ 0.01 mol dm^{-3} a diferentes temperaturas: (·····) 288K; (- - -) 298 K; (– · –) 308 K.

υ = 20 mV s^{-1}.

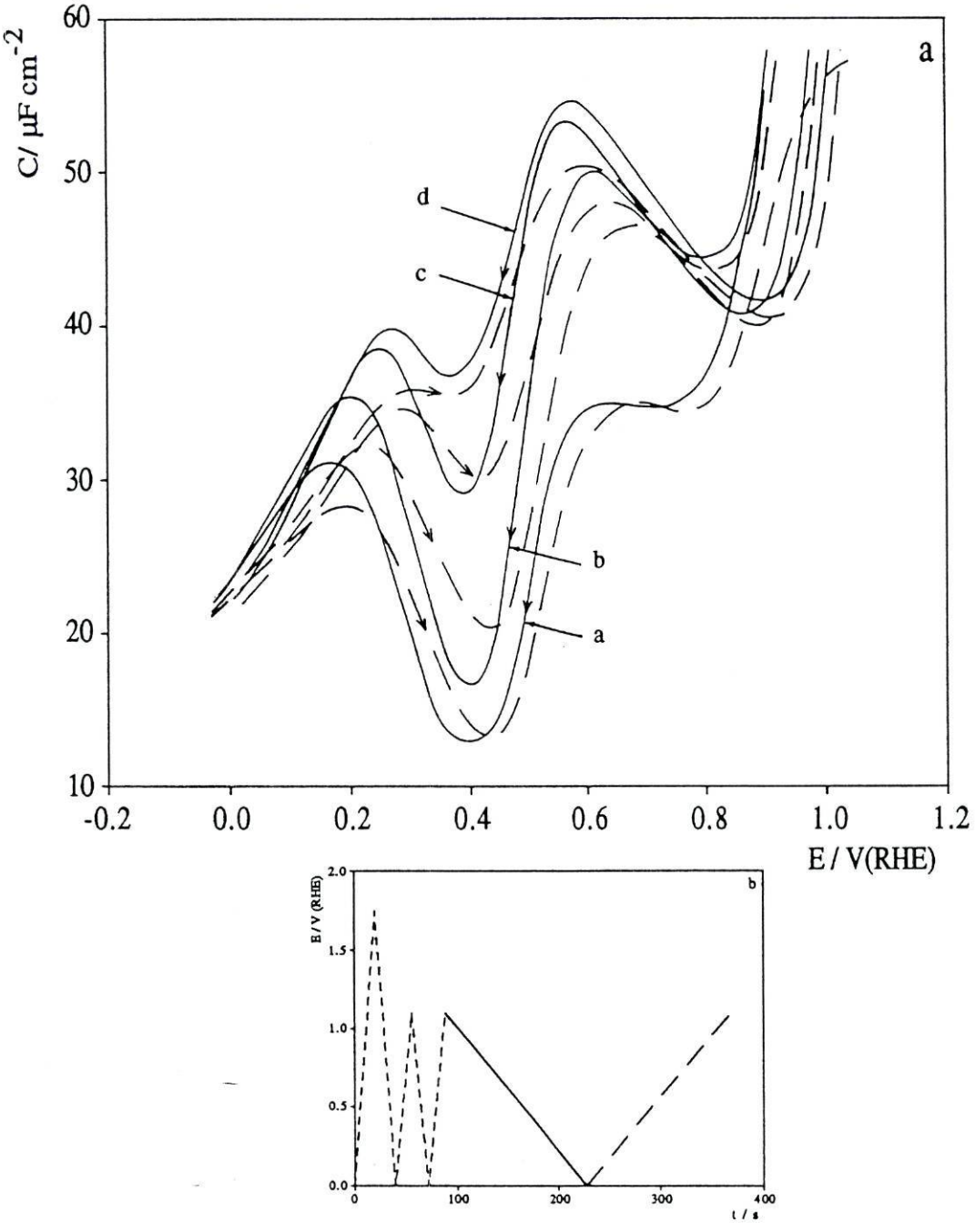


Figura 3.5 a - Curvas capacidade-potencial para Au (100) em solução de $HClO_4$ com diferentes concentrações: (a) 0.001, (b) 0.005, (c) 0.02, (d) 0.03 mol dm^{-3}.
T = 298 K; ω = 20 Hz; υ = 5 mV s^{-1}.

b - Programa tempo-potencial.

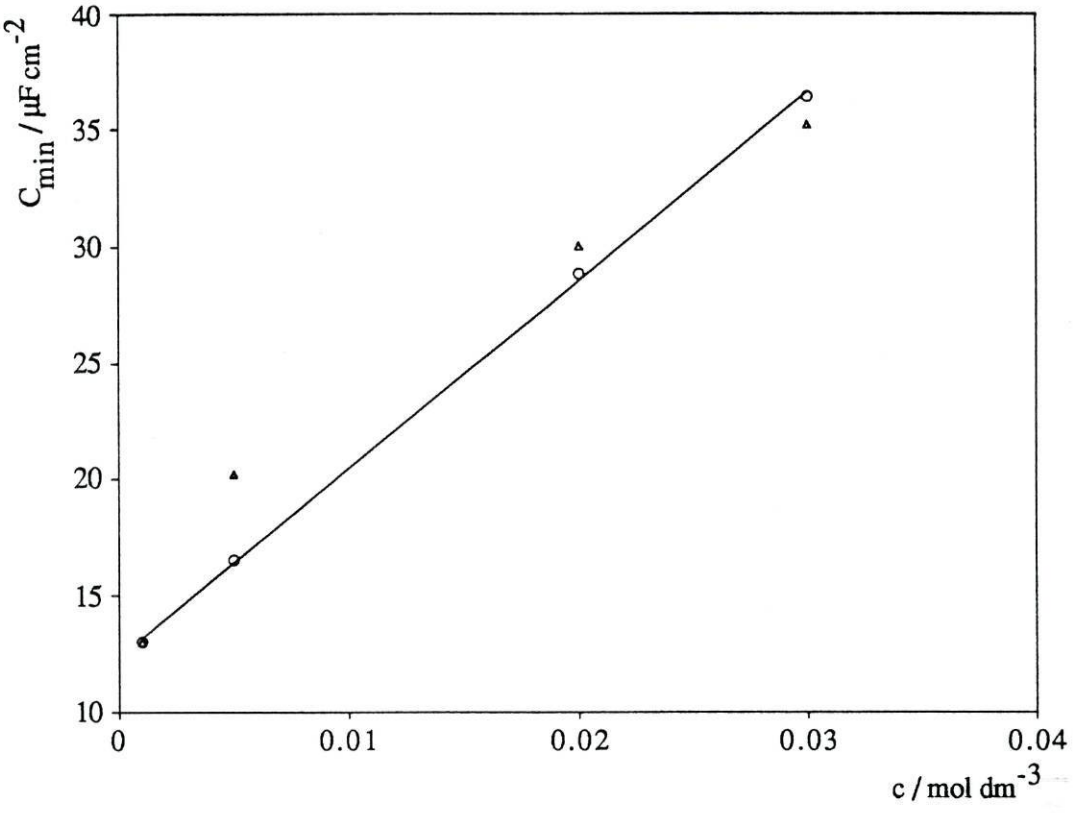


Figura 3.6 Variação de C_{min} com a concentração de $HClO_4$ para curvas capacidade-potencial registadas no sentido positivo (Δ) e no sentido negativo (o) de varrimento de potencial.

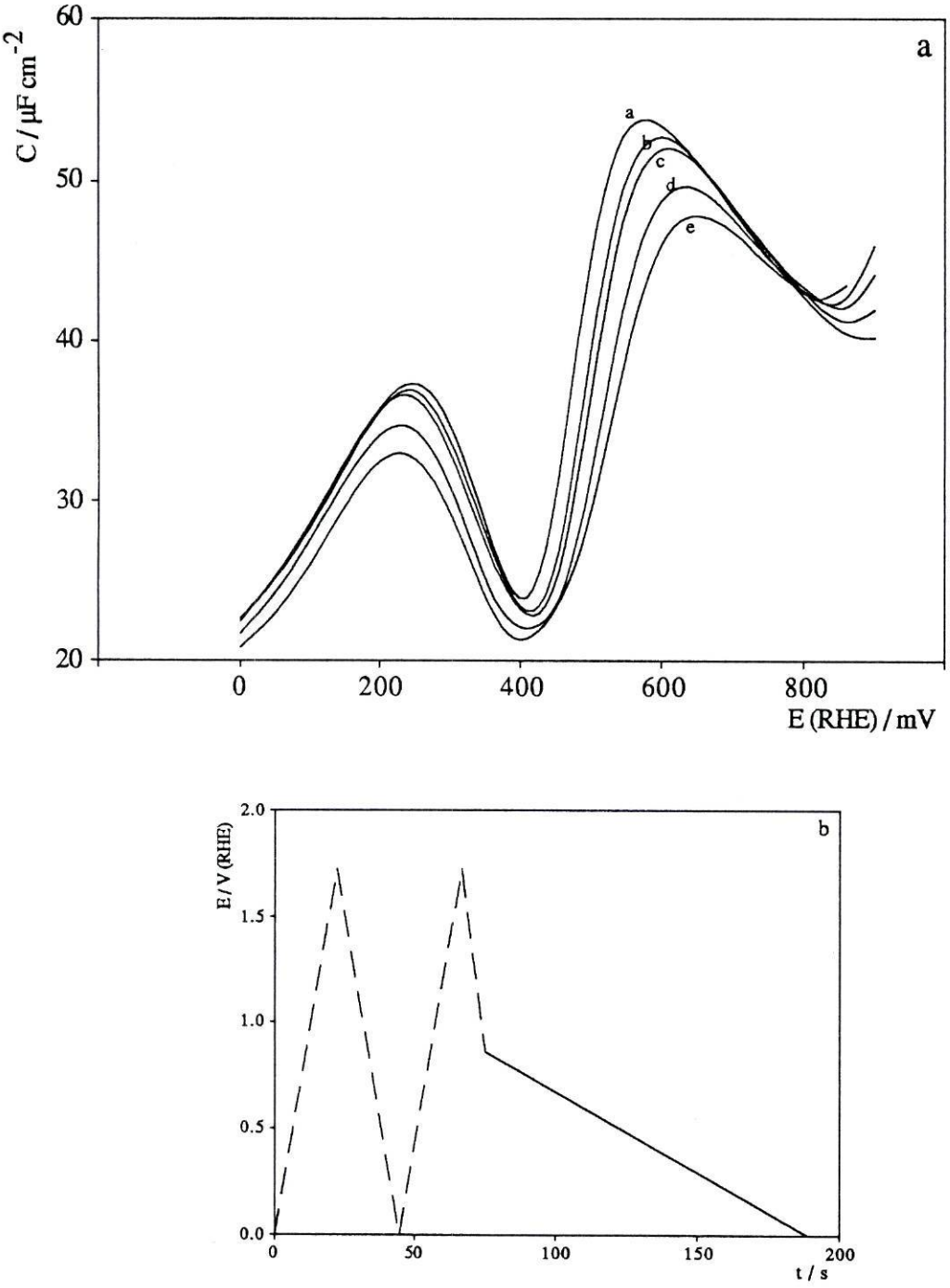


Figura 3.7 a - Curvas capacidade-potencial para Au (100) em solução de $HClO_4$ 0.01 mol dm^{-3} a diferentes temperaturas: (a) 273.5, (b) 284, (c) 293, (d) 303, (e) 314 K.

b - Programa tempo-potencial.

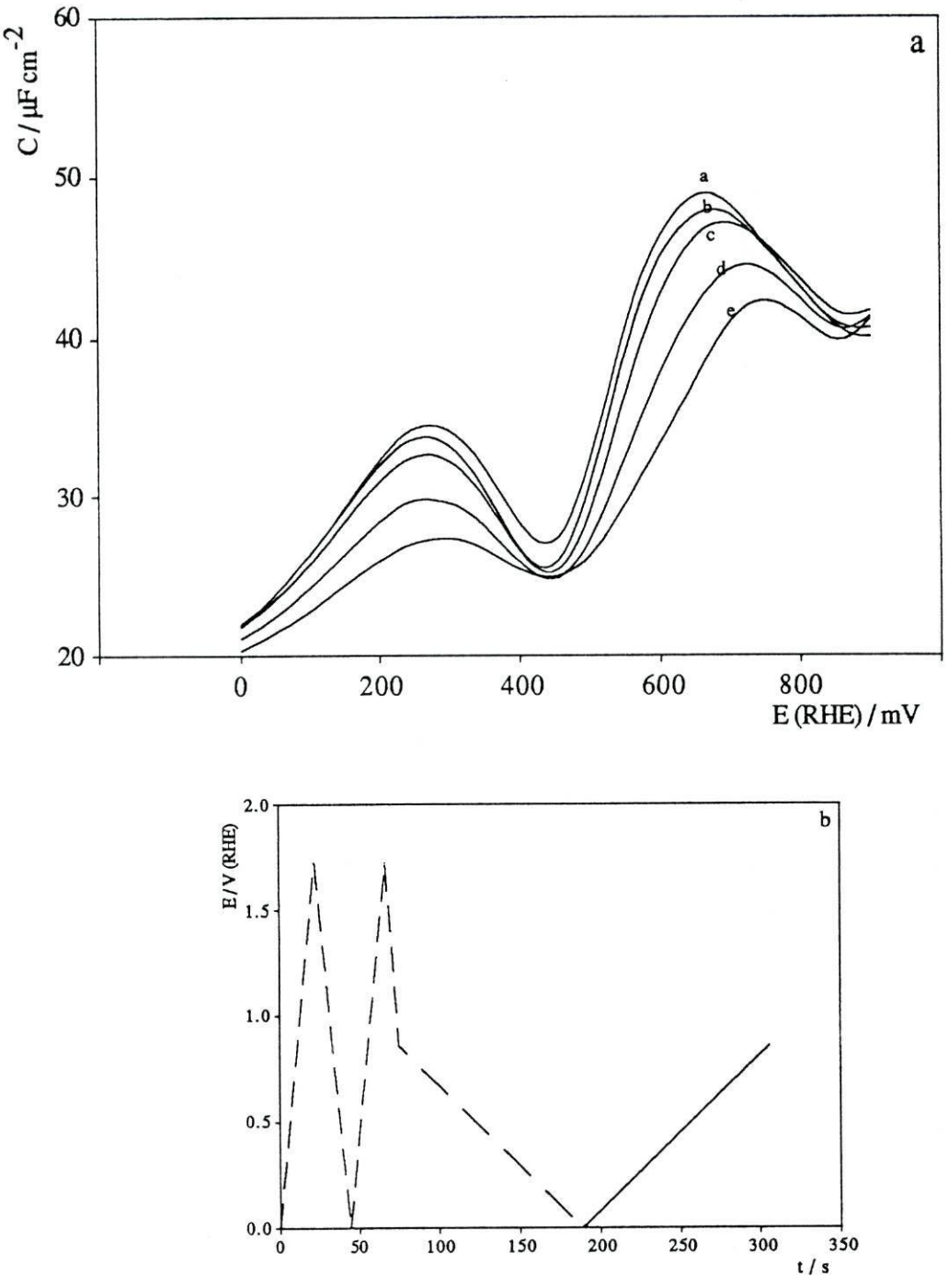
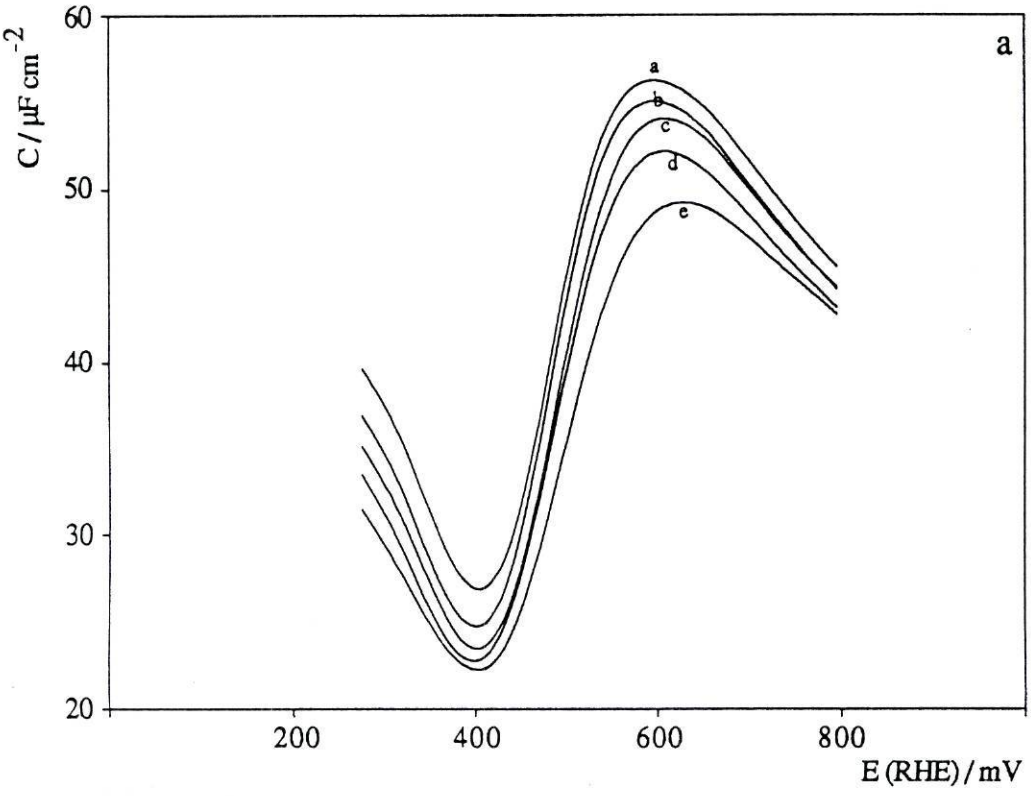


Figura 3.8 a - Curvas capacidade-potencial para Au (100) em solução de $HClO_4$ 0.01 mol dm^{-3} a diferentes temperaturas: (a) 273.5, (b) 284, (c) 293, (d) 303, (e) 314 K.

b - Programa tempo-potencial.



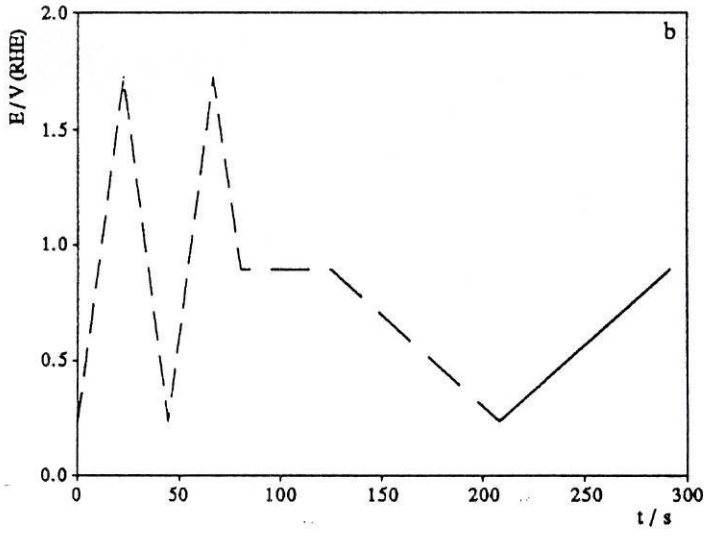


Figura 3.9 a - Curvas capacidade-potencial para Au (100) em solução de $HClO_4$ 0.01 mol dm^{-3}a diferentes temperaturas: (a) 273.5, (b) 284, (c) 294, (d) 305, (e) 316 K.

b - Programa tempo-potencial.

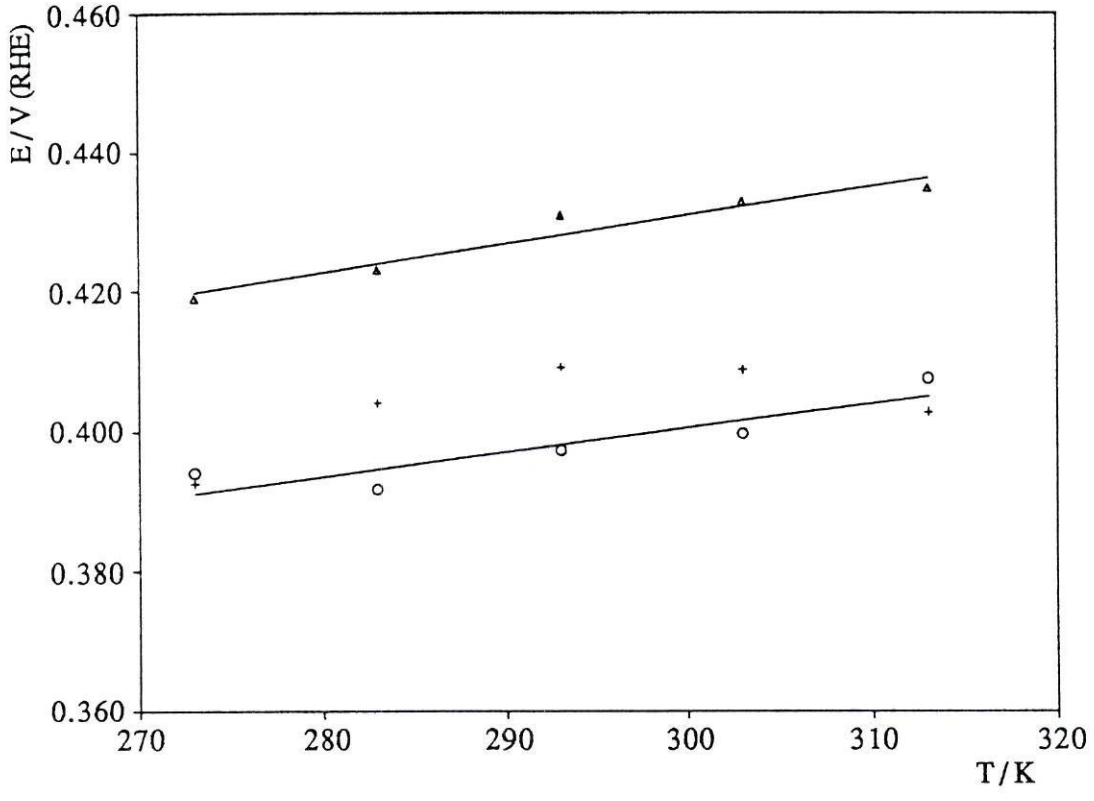


Figura 3.10 Variação de E_{min} com a temperatura para Au (100) em solução de $HClO_4$ 0.01 mol dm^{-3}. Valores correspondentes às curvas representadas nas figuras 3.7 (+), 3.8 (Δ) e 3.9 (o)

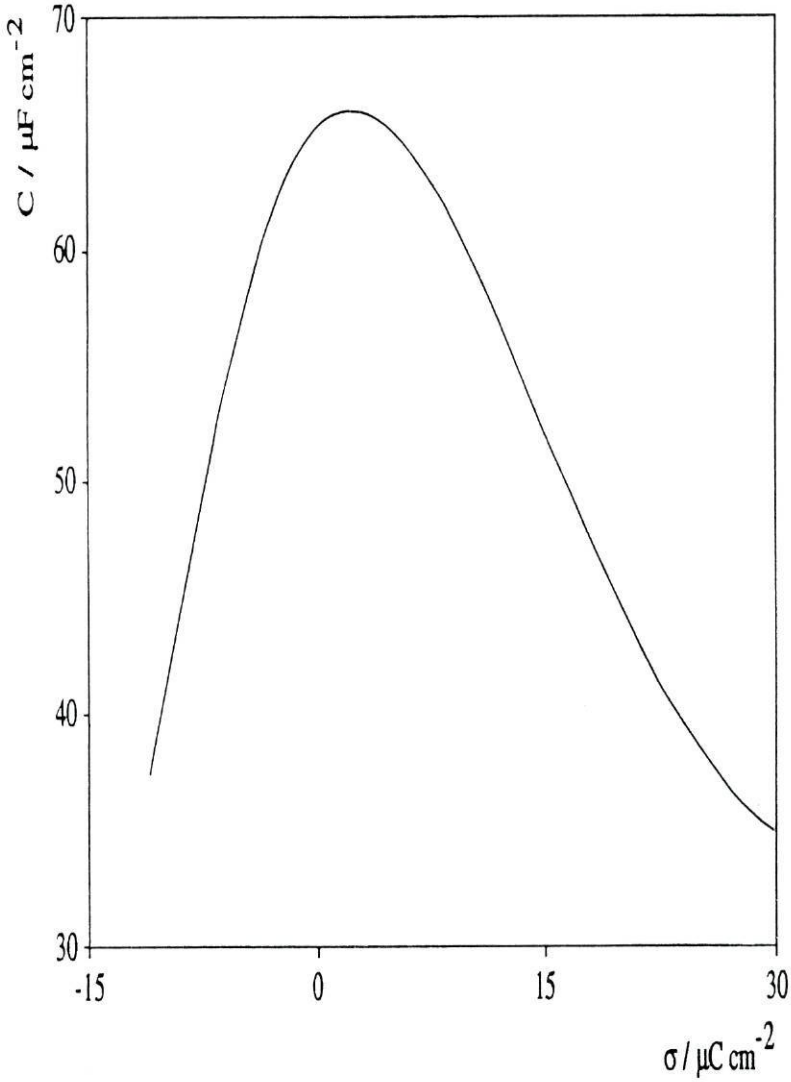


Figura 3.11 Curva capacidade-densidade de carga para Au (100) em solução de $HClO_4$ 1 mol dm^{-3}. T = 298 K.

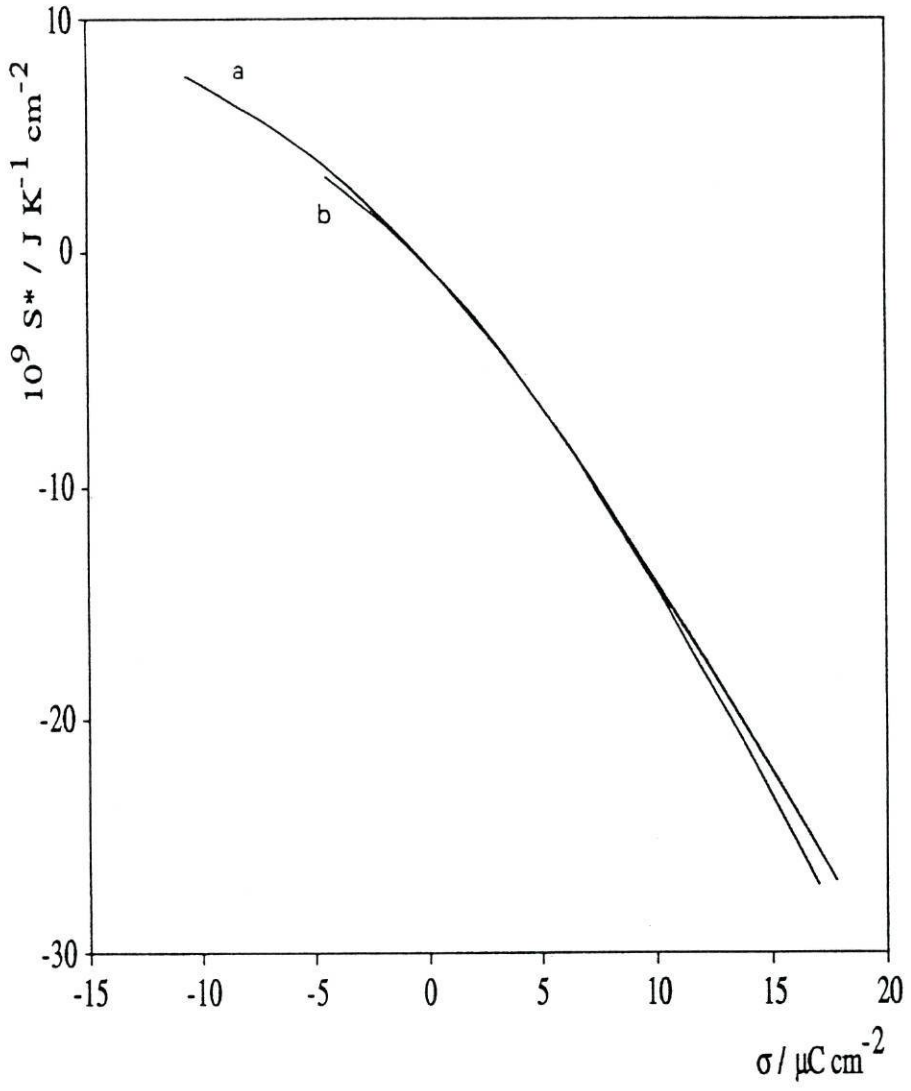


Figura 3.12 Curvas entropia-densidade de carga para Au (100) em solução de $HClO_4$ 0.01 mol dm^{-3} correspondentes a dois programas tempo-potencial.

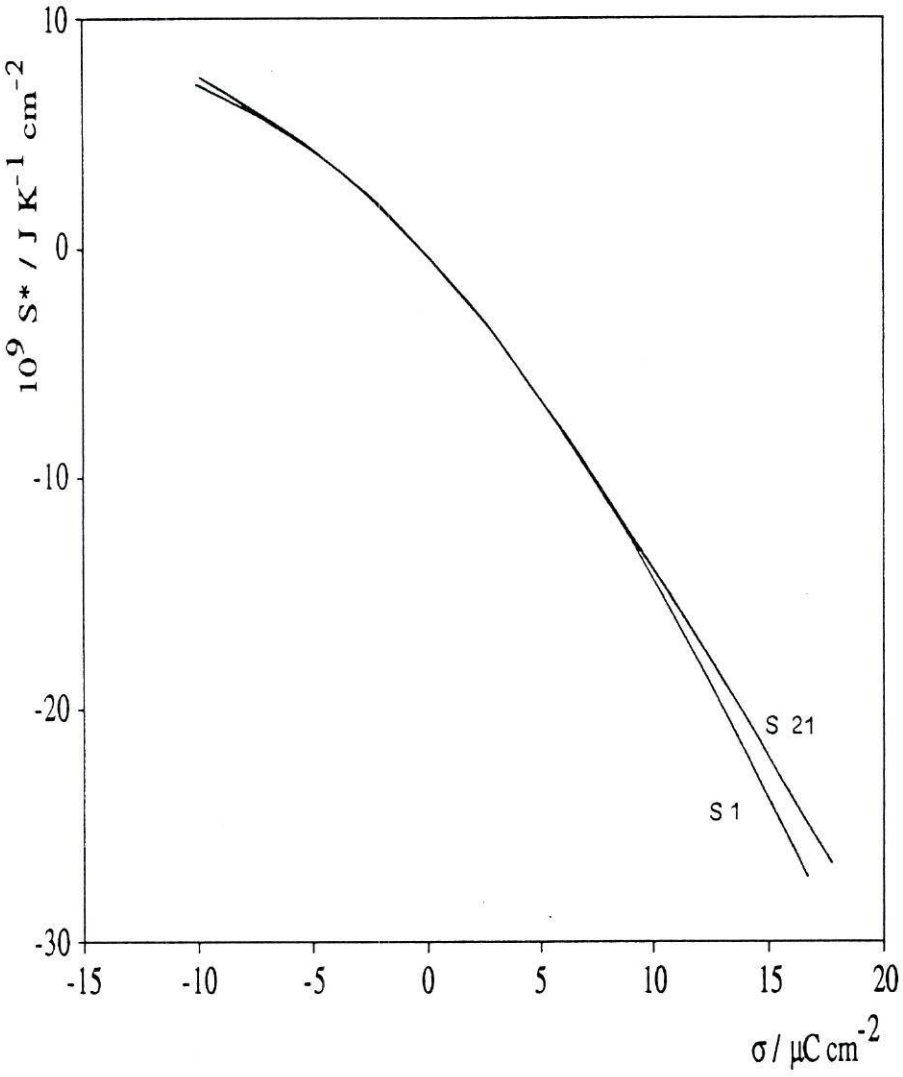


Figura 3.13 Curvas entropia-densidade de carga para Au (100) em solução de $HClO_4$ 0.01 mol dm^{-3} obtidas para dois eléctrodos: S1 e S21.

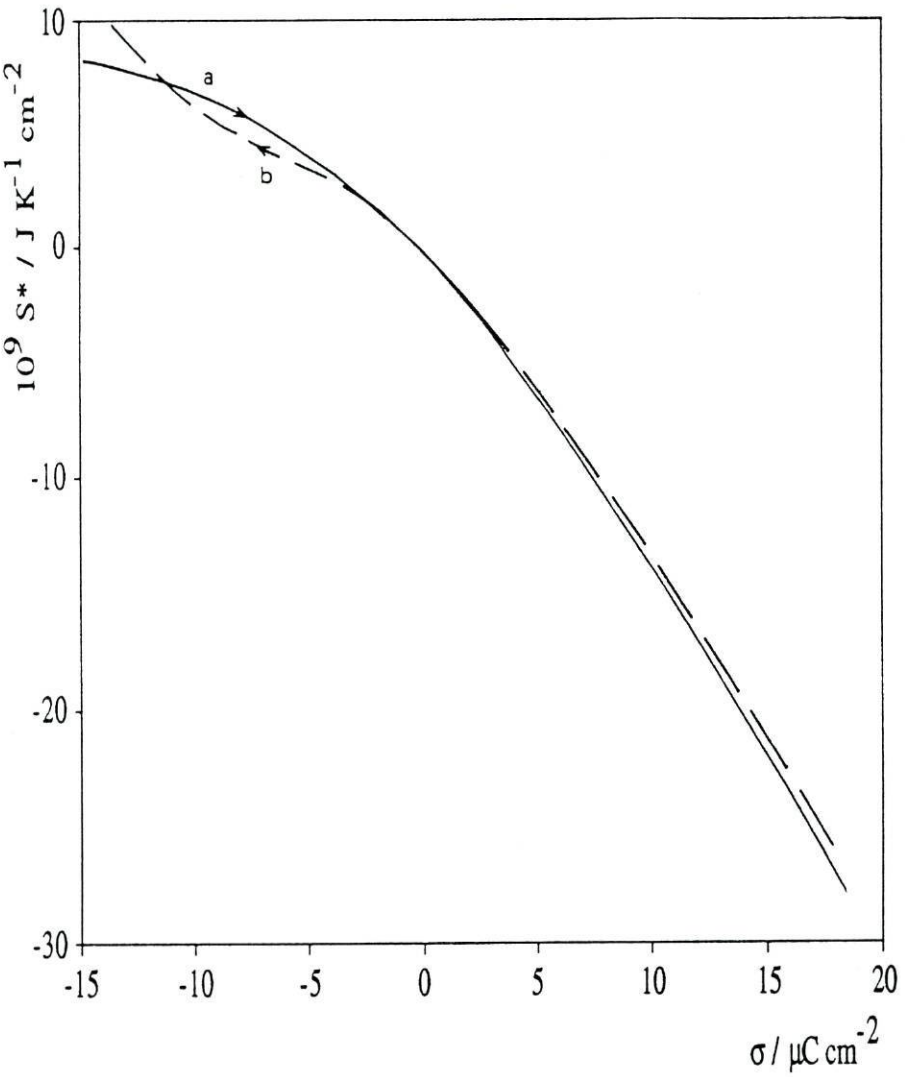


Figura 3.14 Curvas entropia-densidade de carga para Au (100) em solução de $HClO_4$ 0.01 mol dm^{-3} obtidas a partir de curvas de capacidade registadas no sentido positivo (—) e no sentido negativo (– –) de varrimento de potencial.

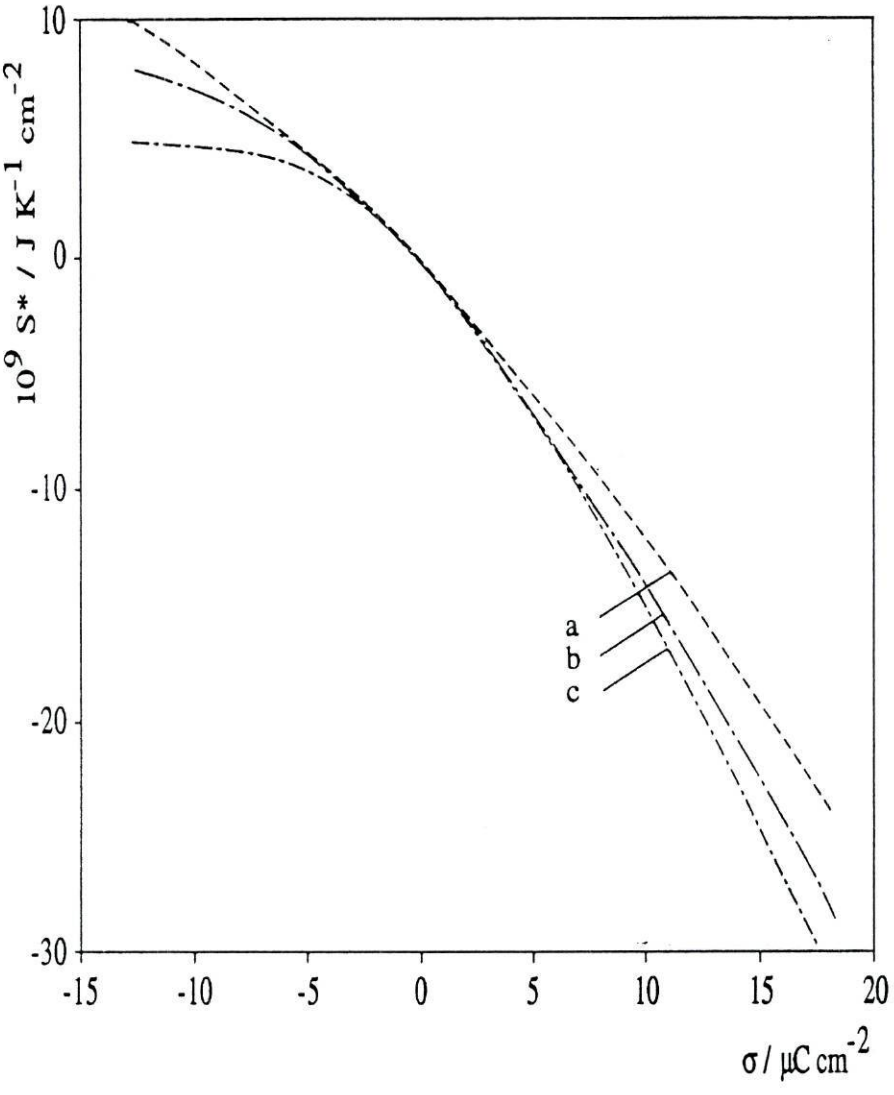


Figura 3.15 Curvas entropia-densidade de carga para Au (100) em solução de $HClO_4$ com diferentes concentrações: (a) 0.003, (b) 0.001, (c) 1 mol dm^{-3}.

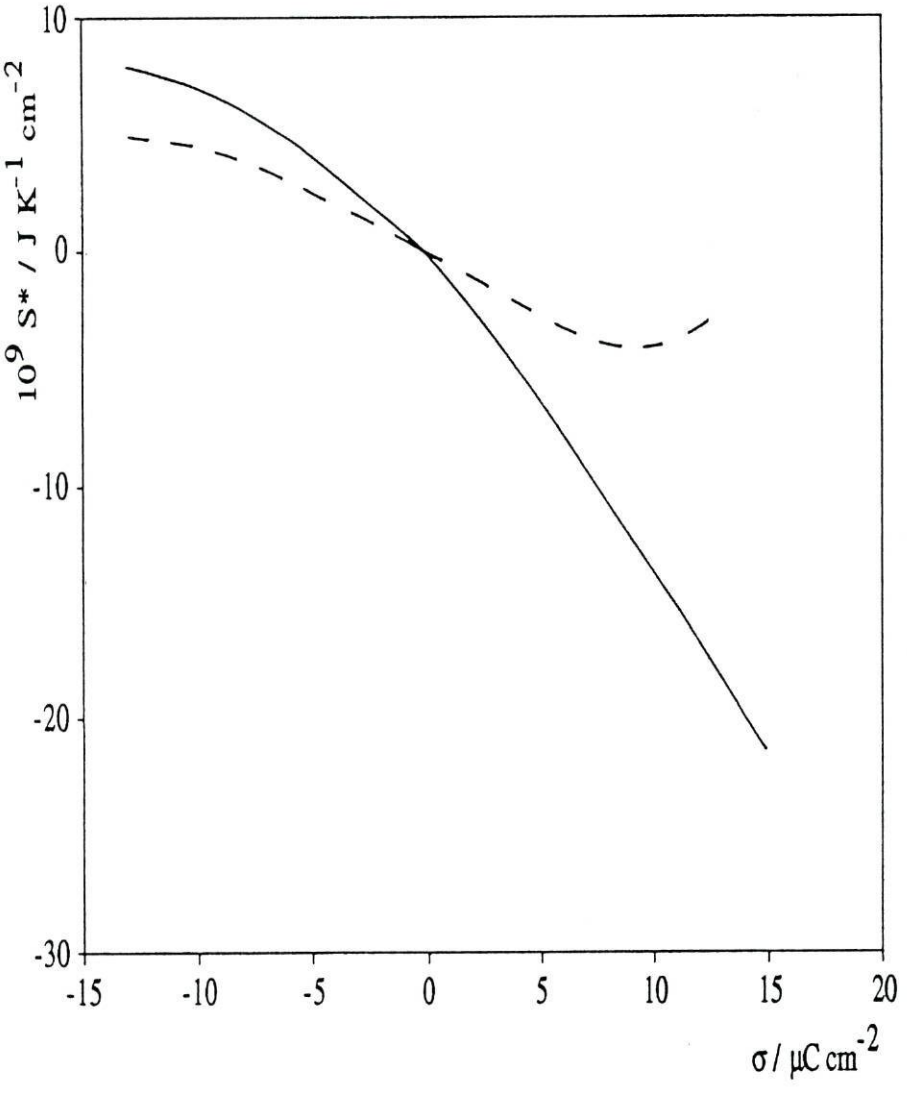


Figura 3.16 Comparação das curvas entropia-densidade de carga para Au (100) (—) e Au (210) (– –) em solução de $HClO_4$ 0.01 mol dm^{-3}.

4

ADSORÇÃO DE SORBITOL E MANITOL EM ELÉCTRODOS DE OURO

4.1. INTRODUÇÃO

Grande parte dos estudos de adsorção de compostos orgânicos na interface metal-solução têm sido efectuados no eléctrodo de mercúrio, sendo pouco numerosos os estudos de adsorção orgânica em ouro, essencialmente, devido às dificuldades experimentais inerentes a qualquer estudo envolvendo eléctrodos sólidos. Consequentemente, poucos estudos sistemáticos se encontram referenciados sobre fenómenos de adsorção orgânica em eléctrodos de ouro, bem como acerca do efeito do arranjo atómico superficial nas características de adsorção de compostos orgânicos.

Nos primeiros estudos de adsorção orgânica em superfícies de ouro obteve-se apenas uma descrição qualitativa das características de adsorção. Os compostos inicialmente estudados foram o éter dietílico [192] e a piridina [168].

As técnicas electroquímicas mais utilizadas em estudos de adsorção orgânica em eléctrodos sólidos têm sido a determinação de capacidade diferencial e a cronocoulometria.

A determinação de capacidade diferencial em função do potencial tem sido considerada uma técnica adequada, sendo a mais utilizada em estudos de adsorção em ouro. Desde que os valores de capacidade sejam de equilíbrio, em princípio, é possível descrever quantitativamente a adsorção. Os parâmetros termodinâmicos de adsorção podem ser obtidos por integração das curvas capacidade-potencial, pelo método "back

integration" [78, 193], desde que exista um valor de potencial em que o composto se encontre completamente desadsorvido ou, alternativamente, utilizando o modelo de adsorção de Frumkin [30]. Esta técnica tem sido utilizada para a determinação dos parâmetros de adsorção de diferentes compostos em ouro policristalino, nomeadamente, álcoois alifáticos [194 - 198], dimetilsulfóxido [199], anilina [200], ureia e tiureia [201] e β--ciclodextrina [202].

Por outro lado, Lipkowski e colaboradores, considerando que a determinação de capacidade diferencial não é a técnica mais indicada para obter resultados quantitativos, desenvolveram a aplicação de cronocoulometria a estudos de adsorção em eléctrodos sólidos [203]. Esta técnica permite a determinação dos parâmetros termodinâmicos de adsorção, a partir de curvas carga-potencial, desde que exista um valor de potencial em que o composto se encontre completamente desadsorvido. A utilização de cronocoulometria permitiu a análise quantitativa da adsorção em ouro de diferentes compostos, nomeadamente, éter dietílico [203] e ciclohexanol [204] em ouro policristalino, álcool terc-amílico [205, 206] e benzonitrilo [207] em ouro monocristalino e piridina em ouro policristalino [208] e monocristalino [18, 209 - 212].

4.2. SORBITOL E MANITOL

Apesar da importância biológica de açúcares e compostos polihidroxilados, as suas características de adsorção não têm sido extensivamente estudadas. O estudo electroquímico de alguns destes compostos tem mostrado aspectos surpreendentes, que evidenciam uma interacção específica com o solvente interfacial.

Os dois poliálcoois, sorbitol e manitol, diferem apenas na posição de um dos seis grupos OH (figura 4.1). Contrariamente ao que seria de esperar com base na sua

semelhança estrutural, as suas propriedades em solução aquosa são significativamente diferentes [213, 214]. A explicação proposta para as diferenças observadas tem sido a existência de interacções específicas dos compostos com a água, que, por sua vez, serão responsáveis pelas diferentes configurações em solução [215]. É genericamente aceite que, em solução aquosa, o manitol apresenta uma estrutura plana em "zig-zag", enquanto o sorbitol apresenta uma estrutura "torcida" [216, 217] (figura 4.2).

As propriedades destes compostos têm sido estudadas, utilizando diferentes métodos, nomeadamente, ressonância magnética nuclear [218], difracção de rais X [219], dinâmica molecular [215, 218], métodos calorimétricos [220 - 222] e métodos electroquímicos [223, 224], entre outros.

Um resultado importante, obtido no estudo da adsorção dos isómeros manitol e sorbitol em mercúrio, indica que as forças relativas de adsorção dos dois compostos são opostas às esperadas com base nas solubilidades dos compostos [223, 224]. O sorbitol, apesar de ser mais solúvel que o manitol, adsorve em maior extensão. A interpretação para a maior adsorbabilidade de sorbitol foi efectuada invocando interacções soluto--solvente diferentes, à superfície, devidas à acção do eléctrodo sobre o solvente [224].

4.3. RESULTADOS EXPERIMENTAIS

A técnica experimental utilizada neste trabalho para caracterizar a adsorção de sorbitol e manitol em superfícies de ouro com diferentes orientações cristalográficas foi a determinação de capacidade diferencial, em função do potencial, para diferentes concentrações de cada um dos compostos, em diferentes soluções aquosas de electrólito. Os diferentes electrólitos utilizados foram $HClO_4$, $NaClO_4$ e NaOH. Em solução de NaOH só foi possível obter resultados reprodutíveis para Au (110) e Au (210), pelo que

os resultados obtidos nas restantes faces não foram analisados. Todas as experiências foram efectuadas a 298 K, em célula isotérmica.

Verificou-se, para todas as soluções contendo os poliálcoois, que a dispersão das curvas de capacidade com a frequência, no intervalo de 20 a 80 Hz, não é superior à observada nas respectivas soluções de electrólito, pelo que se considerou que os valores experimentais de capacidade correspondem a valores de equilíbrio.

4.3.1. ADSORÇÃO DE SORBITOL E MANITOL EM Au (111)

4.3.1.1. CURVAS DE CAPACIDADE EM SOLUÇÃO DE $HClO_4$

Nas figuras 4.3 e 4.4 pode observar-se as curvas de capacidade obtidas para a face (111) de ouro monocristalino em solução de $HClO_4$ 0.02 mol dm^{-3} e diferentes concentrações de sorbitol e manitol, respectivamente. Contrariamente ao observado na adsorção de álcoois alifáticos em mercúrio [225, 226] e em ouro policristalino [194 - 198, 227], as curvas de capacidade não apresentam picos de adsorção-desorção característicos de adsorção orgânica, o que pode ser considerado indicativo de uma interacção fraca entre as moléculas na camada adsorvida. Este tipo de comportamento foi já observado em estudos de adsorção de alguns álcoois e dióis em ouro policristalino [205, 206].

A variação da capacidade com a concentração de sorbitol e manitol é análoga à observada em mercúrio, não só para estes compostos [223, 224], como também para outros compostos polihidroxilados [228 - 230]. O tipo de variação encontrado é semelhante ao comportamento característico da adsorção de espécies orgânicas neutras em mercúrio, verificando-se uma diminuição da capacidade, com o aumento da concentração, para valores de potencial próximos do potencial de carga zero na solução de electrólito.

Tal como observado em mercúrio para estes compostos, tanto em solução de NaCl [224] como em solução de NaF [223], é possível definir dois domínios de variação da capacidade com a concentração de ambos os compostos. No caso do sorbitol, a capacidade diminui com o aumento da concentração em todo o intervalo de potencial, excepto próximo do limite negativo, em que se verifica o oposto. Para o manitol, o valor de potencial em que as curvas de capacidade, correspondentes a diferentes concentrações, se cruzam é mais próximo do potencial de carga zero, tal como observado em mercúrio [224].

O facto de não existir um intervalo de potencial em que o valor de capacidade seja independente da concentração dos compostos orgânicos indica que no intervalo de potencial acessível experimentalmente em solução de $HClO_4$ não existe qualquer valor em que os compostos se encontrem completamente desadsorvidos.

4.3.1.2. CURVAS DE CAPACIDADE EM SOLUÇÃO DE $NaClO_4$

A utilização de $NaClO_4$, em vez de $HClO_4$, como electrólito, permite alargar o intervalo de potencial sem, no entanto, aumentar a extensão de adsorção iónica. A variação das curvas de capacidade com a concentração de sorbitol e manitol em $NaClO_4$ 0.02 mol dm^{-3} (figuras 4.5 e 4.6) é idêntica à observada em solução de $HClO_4$ com a mesma concentração. Para soluções de manitol é possível definir claramente um ponto de cruzamento das curvas de capacidade correspondentes a diferentes concentrações. Para o sorbitol o ponto de cruzamento não é claramente definido, mas é possível verificar que, se existir, ele ocorrerá a um valor de potencial consideravelmente mais negativo que no caso do manitol, tal como em solução de $HClO_4$.

Apesar de o limite inferior do intervalo de potencial, acessível

experimentalmente, ser consideravelmente mais negativo que na solução de $HClO_4$, também não existe qualquer valor de potencial para o qual as curvas de capacidade indiquem que os compostos se encontram completamente desadsorvidos.

4.3.1.3. ANÁLISE DE RESULTADOS

O facto de o comportamento de cada um dos compostos ser idêntico, qualitativamente, independentemente de o electrólito ser $HClO_4$ ou $NaClO_4$, sugere que o pH não afecta significativamente a adsorção destes compostos em Au (111). O eventual efeito do aumento da concentração de ião OH^- em solução de $NaClO_4$ não é detectável nos resultados experimentais.

A comparação das curvas de capacidade dos dois compostos mostra que, para a mesma concentração, a capacidade é inferior no caso do sorbitol, em ambos os electrólitos. Este resultado, também observado em mercúrio [224], indica que o sorbitol adsorve em ouro em maior extensão que o manitol. A diferença de comportamento dos dois compostos é tanto mais acentuada quanto mais elevada é a concentração.

Embora as curvas de capacidade permitam obter indicações, qualitativamente, da adsorbabilidade de compostos, só a análise termodinâmica dos resultados pode conduzir à determinação de isotérmicas de adsorção e assim descrever quantitativamente a adsorção. O facto de não ser possível determinar um valor de potencial em que os compostos se encontrem completamente desadsorvidos, em $HClO_4$ e $NaClO_4$, não permite a integração das curvas de capacidade pelo método "back integration". Por outro lado, a ausência de picos de adsorção e a inexistência de um valor limite de capacidade independente da concentração, impede a análise dos resultados, a partir dos valores de capacidade, utilizando as técnicas habituais [28, 30].

O cálculo do grau de cobertura da superfície, θ, com vista à obtenção de uma isotérmica de adsorção e determinação dos respectivos parâmetros, foi efectuada a partir dos valores de capacidade em função do potencial, admitindo as seguintes hipóteses [28]:

(1) A adsorção é congruente no potencial e a representação de Frumkin, em que a dupla camada se considera uma associação em paralelo de dois condensadores, correspondentes às áreas livre (θ=0) e completamente coberta de composto adsorvido (θ=1), é aproximadamente válida, pelo que:

$$C = C_{\theta=0}\,(1-\theta) + C_{\theta=1}\,\theta \qquad (4.1)$$

(2) A isotérmica de adsorção é da forma:

$$\Gamma = \Gamma\,(\beta\, a) \qquad (4.2)$$

em que Γ é a concentração do composto na superfície, a é a actividade na solução e β é a constante de equilíbrio de adsorção, traduzida pela equação:

$$\beta = \exp\,(-\Delta G^{0}_{ads} / RT) \qquad (4.3)$$

sendo ΔG^{0}_{ads} a função de Gibbs padrão de adsorção.

(3) A função de Gibbs padrão de adsorção é quadrática no potencial:

$$\ln \beta = \ln \beta_{max} - b\,(E - E_{max})^2 / 2 \qquad (4.4)$$

em que, no potencial de máxima adsorção,

$$b = (C_0 - C) / RT\Gamma \qquad (4.5)$$

em que C_0 é a capacidade na solução de electrólito e C e Γ são a capacidade e a concentração na superfície correspondentes a uma determinada concentração de composto na solução.

O valor de C_0 - C é máximo no potencial de adsorção máxima, podendo o grau de cobertura, θ, ser calculado a partir da equação:

$$\theta = (C_0 - C) / (C_0 - C_1) \qquad (4.6)$$

em que C_0 e C são, respectivamente, os valores de capacidade, a um determinado valor de potencial, da solução de electrólito e da solução considerada e C_1 é o valor de capacidade correspondente à superfície completamente coberta pelo composto orgânico (θ=1), ao mesmo valor de potencial.

Os valores de C_1 foram estimados por extrapolação na representação gráfica do inverso da capacidade em função do inverso da concentração, 1/C vs. 1/c (figura 4.7), a potencial constante [231]. Para valores de potencial não muito afastados do potencial de carga zero os valores de C_1 são praticamente independentes do potencial. Os valores de C_1 obtidos para o potencial de carga zero encontram-se registados na tabela 4.1. Comparando os valores obtidos para cada um dos compostos, verifica-se que, independentemente de o electrólito ser $HClO_4$ ou $NaClO_4$, os valores de C_1 são inferiores para o sorbitol, o que, tal como sugerido pela maior variação da capacidade com a concentração, é indicativo da maior adsorbabilidade do sorbitol, comparativamente com o manitol.

A representação do grau de cobertura, θ, em função de ln c - ln (θ / (1-θ)), para valores de potencial próximos do potencial de carga zero, é linear (figura 4.8), o que

parece confirmar a aplicabilidade da isotérmica de Frumkin aos sistemas em estudo, naquela zona de potenciais.

Não sendo possível definir com precisão um valor de potencial em que a variação da capacidade com a concentração é máxima, a que corresponderia o potencial de máxima adsorção, a determinação dos parâmetros de adsorção foi efectuada para os valores de potencial correspondentes ao potencial de carga zero em cada um dos electrólitos.

Nas figuras 4.9 e 4.10 representam-se as isotérmicas de adsorção, $\theta = f(c)$, no potencial de carga zero, para os dois compostos orgânicos, respectivamente, em $HClO_4$ e em $NaClO_4$. Verifica-se que em ambas as soluções de electrólito o grau de cobertura, θ, correspondente a um mesmo valor de concentração, é superior no caso do sorbitol, o que confirma a maior adsorbabilidade deste composto, tal como sugerido pela maior variação da capacidade com a concentração, nos dois electrólitos.

No entanto, apesar de a ordem relativa de adsorbabilidade dos dois compostos ser a mesma em $HClO_4$ e em $NaClO_4$, é possível detectar diferenças de comportamento nos dois electrólitos. As isotérmicas obtidas para cada um dos compostos em $NaClO_4$ diferem apenas ligeiramente, contrariamente ao observado em $HClO_4$ em que as isotérmicas correspondentes são significativamente diferentes: enquanto para o sorbitol se verifica a existência de um patamar, correspondente a $\theta \approx 0.99$, para valores de concentração superiores a 0.1 mol dm^{-3}, no caso do manitol os valores de θ são consideravelmente inferiores em todo o intervalo de concentrações, não sendo possível definir a existência de um patamar no intervalo de concentrações estudado. A existência de um patamar poderia sugerir uma saturação da superfície que todavia não se reflecte na existência de um valor de capacidade constante, independente da concentração. Na ausência de uma explicação razoável para este facto, e uma vez que é difícil invocar ausência de equilíbrio para um valor de θ próximo da unidade, terá que se admitir que a

hipótese colocada para a obtenção de C_1 por extrapolação poderá não ser válida. Verifica-se também que o efeito do electrólito é menos acentuado para o sorbitol (figura 4.11) do que para o manitol (figura 4.12).

Os valores da função de Gibbs padrão de adsorção e do coeficiente de interacção lateral (tabela 4.2) foram calculados com base na isotérmica de Frumkin:

$$\ln \beta c = \ln (\theta / (1-\theta)) + A\theta \qquad (4.7)$$

a partir da representação gráfica de θ em função de $\ln c - \ln (\theta / (1-\theta))$.

Os valores obtidos para o coeficiente de interacção lateral, A, são negativos, indicando uma interacção atractiva entre as moléculas adsorvidas [232].

A função de Gibbs padrão de adsorção foi calculada a partir da constante de equilíbrio de adsorção, β,

$$\Delta G^0_{ads} = - R T \ln (55.5 \beta) \qquad (4.8)$$

considerando como estado padrão fracção molar do composto orgânico unitária na solução e grau de cobertura unitário na camada adsorvida [12, 81, 233, 234].

Os valores da função de Gibbs padrão de adsorção são da mesma ordem de grandeza dos valores obtidos para a adsorção destes compostos em mercúrio [224], verificando-se em ambos os electrólitos que os valores de ΔG^0_{ads} são mais negativos para o sorbitol do que para o manitol. Por outro lado, enquanto para o sorbitol os valores de ΔG^0_{ads} parecem não depender de o electrólito utilizado ser $HClO_4$ ou $NaClO_4$, no caso do manitol o valor de ΔG^0_{ads} obtido em $NaClO_4$ é mais negativo do que o obtido em $HClO_4$.

Tabela 4.1 Valores de C_1, correspondentes ao potencial de carga zero, para sorbitol e manitol em Au (111).

	$HClO_4$	$NaClO_4$
	C_1 / μF cm^{-2}	
Sorbitol	16.4	18.9
Manitol	24.7	28.4
$E_{\sigma=0}$ / V	0.120	0.150

Tabela 4.2 Valores dos parâmetros da isotérmica de Frumkin, correspondentes ao potencial de carga zero, para sorbitol e manitol em Au (111).

	ΔG^0_{ads} / kJ mol^{-1}		A	
	$HClO_4$	$NaClO_4$	$HClO_4$	$NaClO_4$
Sorbitol	- 17.3	- 17.7	- 3.0	- 2.7
Manitol	- 12.4	- 15.2	-3.6	- 4.2

4.3.2. ADSORÇÃO DE SORBITOL E MANITOL EM Au (100)

Para a face (100) de ouro monocristalino as variações da capacidade com a concentração de sorbitol e manitol, quer em solução de $HClO_4$ como de $NaClO_4$, são idênticas às observadas em Au (111), nas mesmas condições (figuras 4.13 a 4.16). Tal como na face (111), é possível definir dois domínios de variação da capacidade com a concentração, verificando-se que a capacidade diminui com o aumento da concentração, excepto no intervalo de potencial próximo do limite negativo, em que se verifica o oposto.

Tanto em solução de $HClO_4$ como em solução de $NaClO_4$ não existe qualquer valor de potencial, no intervalo acessível experimentalmente, em que os compostos se encontrem completamente desadsorvidos. Analogamente ao observado em Au (111), verifica-se que para o mesmo valor de concentração a capacidade é inferior no caso do sorbitol, em ambos os electrólitos, o que se pode considerar, uma vez mais, indicativo da maior adsorbabilidade de sorbitol também em Au (100).

O tratamento dos resultados experimentais, para o cálculo do grau de cobertura da superfície e obtenção de uma isotérmica de adsorção e determinação dos respectivos parâmetros, foi efectuado utilizando o método descrito para a face (111).

Representando o inverso da capacidade em função do inverso da concentração, para valores de potencial próximos do potencial de carga zero, verificou-se que a variação é linear para ambos os compostos, tanto em $HClO_4$ como em $NaClO_4$ (figura 4.17). Este resultado permitiu estimar o valor de capacidade correspondente a uma monocamada de composto adsorvido, C_1, admitindo válido o modelo de adsorção de Frumkin. Os valores de C_1 obtidos para Au (100) (tabela 4.3) são da mesma ordem de grandeza que os valores correspondentes para Au (111).

Utilizando a equação de Frumkin simplificada para o caso de valores de potencial próximos do potencial de carga zero [30], calculou-se o grau de cobertura da

superfície. A aplicabilidade da isotérmica de Frumkin foi testada representando θ em função de ln c - ln (θ / (1-θ)), tendo-se obtido uma variação linear (figura 4.18).

As isotérmicas de adsorção no potencial de carga zero, obtidas para os dois compostos em $HClO_4$ e $NaClO_4$ estão representadas nas figuras 4.19 e 4.20, respectivamente. Tal como observado para a face (111) em $NaClO_4$, o valor de concentração, a partir do qual o grau de cobertura é constante, é aproximadamente igual para os dois compostos nos dois electrólitos. Do mesmo modo, verifica-se que o grau de cobertura, correspondente a um mesmo valor de concentração, é superior no caso do sorbitol, o que confirma a maior adsorbabilidade de sorbitol também na face (100), em ambos os electrólitos.

Os valores da função de Gibbs padrão de adsorção, ΔG^0_{ads}, e do coeficiente de interacção lateral, A, calculados com base na isotérmica de Frumkin, encontram-se registados na tabela 4.4. Os valores de A são negativos e da mesma ordem de grandeza dos obtidos para a face (111). Analogamente, os valores de ΔG^0_{ads} são idênticos aos obtidos para Au (111), sendo mais negativos para o sorbitol do que para o manitol, em ambos os electrólitos.

4.3.3. ADSORÇÃO DE SORBITOL E MANITOL EM Au (110)

4.3.3.1. CURVAS DE CAPACIDADE EM SOLUÇÃO DE $HClO_4$

Nas figuras 4.21 e 4.22 representam-se as curvas de capacidade obtidas para a face (110) de ouro em solução de $HClO_4$ 0.02 mol dm^{-3} e diferentes concentrações de sorbitol e manitol, respectivamente. Analogamente ao observado em Au (111) e Au (100), as curvas não apresentam picos de adsorção-desorção característicos de adsorção

Tabela 4.3 Valores de C_1, correspondentes ao potencial de carga zero, para sorbitol e manitol em Au (100).

	$HClO_4$	$NaClO_4$
	C_1 / μF cm^{-2}	
Sorbitol	17.8	18.8
Manitol	27.9	27.5
$E_{\sigma=o}$ / V	0.035	0.050

Tabela 4.4 Valores dos parâmetros da isotérmica de Frumkin, correspondentes ao potencial de carga zero, para sorbitol e manitol em Au (100).

	ΔG^0_{ads} / kJ mol^{-1}		A	
	$HClO_4$	$NaClO_4$	$HClO_4$	$NaClO_4$
Sorbitol	- 17.9	- 17.4	- 2.6	- 2.8
Manitol	- 12.4	- 16.3	- 4.0	- 3.7

orgânica. Enquanto no caso do sorbitol se verifica uma diminuição da capacidade com o aumento da concentração de composto orgânico, em todo o intervalo de potencial, para o manitol a variação da capacidade com a concentração não é monótona para valores de potencial superiores ao potencial de carga zero.

Tal como se verifica para as faces (111) e (100), é possível definir dois domínios de variação da capacidade com a concentração, embora para o sorbitol apenas as curvas de capacidade correspondentes às soluções mais diluídas se cruzem, a um valor de potencial muito próximo do limite negativo acessível experimentalmente. Para o manitol, é possível definir claramente um ponto de cruzamento de todas as curvas de capacidade, no intervalo de concentrações estudado, a um valor de potencial menos negativo que no caso do sorbitol.

4.3.3.2. CURVAS DE CAPACIDADE EM SOLUÇÃO DE $NaClO_4$

A variação das curvas de capacidade com a concentração de sorbitol e manitol em $NaClO_4$ 0.02 mol dm^{-3} (figuras 4.23 e 4.24) é idêntica à observada em solução de $HClO_4$, sendo clara a inversão da variação da capacidade com a concentração, para ambos os compostos, particularmente, para o sorbitol em que as variações de capacidade com a concentração são mais acentuadas.

4.3.3.3. CURVAS DE CAPACIDADE EM SOLUÇÃO DE NaOH

Em solução de NaOH, em que o limite inferior de potencial é ainda mais negativo do que em solução de $NaClO_4$, verifica-se que as curvas de capacidade

coincidem com a curva de capacidade do electrólito para valores de potencial inferiores a -0.700 V, para todas as concentrações estudadas de ambos os compostos (figuras 4.25 e 4.26). Este resultado sugere que os compostos se encontram completamente desadsorvidos para valores de potencial inferiores a -0.700 V.

Neste electrólito é também possível definir um intervalo de potencial em que a capacidade diminui com o aumento da concentração e um em que se verifica o oposto, particularmente no caso do manitol.

O facto de o comportamento dos dois compostos não ser afectado, qualitativamente, pela presença de ião OH^-, que adsorve fortemente, pode considerar-se indicativo de que a presença de iões adsorvidos não afecta significativamente as caracteríscas de adsorção destes compostos em ouro, analogamente ao observado em mercúrio.

4.3.3.4. ANÁLISE DE RESULTADOS

A comparação das curvas de capacidade dos dois compostos mostra que, para a mesma concentração, a capacidade é inferior no caso do sorbitol, nos diferentes electrólitos estudados (figuras 4.27 a 4.28), o que indica que o sorbitol adsorve em Au (110) em maior extensão que o manitol.

A comparação entre os valores relativos da capacidade em função da concentração dos compostos, em diferentes soluções de electrólito, poderá permitir verificar a influência do electrólito na extensão da adsorção. Embora, qualitativamente, ambos os compostos tenham um comportamento análogo independentemente de o electrólito ser $HClO_4$ ou $NaClO_4$, verifica-se que, para a mesma concentração de sorbitol, os valores de capacidade são inferiores em $HClO_4$, em todo o intervalo de potencial, o

que sugere que a adsorção de sorbitol em ouro, na ausência de adsorção iónica, é mais extensa em meio ácido do que em meio neutro. No caso do manitol, não é possível tirar qualquer conclusão com base nas curvas de capacidade, uma vez que os valores de capacidade, em cada um dos electrólitos, não são significativamente diferentes.

O facto de não ser possível determinar um valor de potencial em que os compostos se encontrem completamente desadsorvidos, em $HClO_4$ e $NaClO_4$, não permite a integração das curvas de capacidade pelo método "back integration".

Em solução de NaOH, as curvas de capacidade obtidas para as soluções com diferentes concentrações de sorbitol e manitol podem ser integradas desde que se conheça a curva densidade de carga-potencial para a solução de electrólito. Embora não seja possível determinar o potencial de carga zero para a solução de NaOH, o que permitiria obter a curva densidade de carga-potencial, verifica-se que a curva de capacidade, para valores de potencial inferiores a -0.600 V, coincide com a curva de capacidade obtida para uma solução de $NaClO_4$ com a mesma concentração (figura 4.30). É razoável admitir que a estrutura da dupla camada, para valores suficientemente negativos de densidade de carga, é idêntica nas duas soluções, o que permite integrar a curva de capacidade na solução de NaOH, desde que se conheça a curva densidade de carga-potencial na solução de $NaClO_4$.

A curva de capacidade da solução de NaOH foi integrada a partir dos valores da curva densidade de carga-potencial da solução de $NaClO_4$: E_0 = -0.760 V, $\sigma(E_0)$ = = -23.92 $\mu C\ cm^{-2}$. Obtida, assim, a curva densidade de carga-potencial para a solução de NaOH, as curvas de capacidade correspondentes às diferentes soluções de sorbitol e manitol foram integradas a partir dos valores: E_0 = -0.940 V, $\sigma(E_0)$ = -29.14 $\mu C\ cm^{-2}$. As curvas densidade de carga potencial obtidas não permitiram definir claramente um ponto de cruzamento a que corresponderia adsorção máxima (figuras 4.31 e 4.32). No entanto, os resultados sugerem que, se existir, o ponto de máxima adsorção para o

manitol ocorrerá a valores superiores de potencial e de densidade de carga do que para o sorbitol, analogamente ao observado em mercúrio [224].

Para a face (110), não foi possível efectuar a análise dos resultados experimentais, obtidos em $HClO_4$ e em $NaClO_4$, com base no modelo de Frumkin, uma vez que a variação do inverso da capacidade com o inverso da concentração de composto orgânico não é linear, o que impossibilita a determinação do valor de capacidade correspondente a uma monocamada de composto adsorvido.

Assim, em face das dificuldades encontradas nas diferentes tentativas de análise com vista à determinação dos parâmetros termodinâmicos de adsorção, o tratamento dos resultados obtidos em $HClO_4$ e $NaClO_4$ só pôde ser efectuado qualitativamente, em função da variação da capacidade com a concentração. Considerou-se mais conveniente utilizar variações relativas de capacidade, isto é, valores de $(C_0 - C) / C_0$, em que C_0 e C são, respectivamente, os valores de capacidade, a um determinado valor de potencial, da solução de electrólito e da solução considerada.

Em solução de $HClO_4$, a variação de capacidade relativamente à capacidade do electrólito, para todas as concentrações estudadas de ambos os compostos, é mínima próximo do potencial de carga zero e apresenta dois valores máximos, um a densidades de carga negativas e outro a densidades de carga positivas. Verifica-se, em ambos os casos, que os valores de potencial em que a variação relativa da capacidade é máxima não varia significativamente com a concentração de composto orgânico. Para o sorbitol em $NaClO_4$, observa-se o mesmo tipo de variação. Este resultado é surpreendente, pois seria de esperar que a adsorção máxima ocorresse a um valor de potencial próximo do potencial de carga zero. Na tabela 4.5 apresentam-se os valores de potencial em que a variação relativa da capacidade é máxima e mínima, para os dois compostos nos diferentes electrólitos. No caso de soluções de manitol em $NaClO_4$, não é possível definir valores de potencial em que a variação da capacidade com a concentração é máxima ou mínima.

Tabela 4.5 Valores de potencial correspondentes a variações máximas e mínimas da capacidade com a concentração, para sorbitol e manitol em Au (110).

		E / V			
		$\sigma = 0$	máx $[(C_0 - C) / C_0]$		min $[(C_0 - C) / C_0]$
$HClO_4$	Sorbitol	- 0.065	- 0.213	0.248	- 0.057
$HClO_4$	Manitol	- 0.065	- 0.190	0.233	- 0.047
$NaClO_4$	Sorbitol	- 0.033	- 0.206	0.215	0.067

Contrariamente ao observado em $HClO_4$ e $NaClO_4$, em solução de NaOH, isto é, na presença de iões fortemente adsorvidos, verifica-se que a variação máxima de capacidade com a concentração de sorbitol e de manitol ocorre a um valor de potencial próximo do potencial de carga zero (-0.267 V), determinado por integração da curva de capacidade pelo método "back integration".

A análise dos resultados obtidos em $HClO_4$ e $NaClO_4$ foi efectuada com base na representação da variação relativa da capacidade em função da concentração, a valores de potencial previamente seleccionados. Os valores de potencial escolhidos foram, em cada caso, o potencial em que a variação é máxima, o potencial de carga zero da solução de electrólito e ainda um valor intermédio, constante na escala de potencial racional, nos dois electrólitos. Embora esta representação não tenha subjacente qualquer modelo de adsorção, pelo que não permitirá obter isotérmicas de adsorção, admitiu-se que os valores de $(C_0 - C) / C_0$ podem ser considerados valores relativos da extensão da adsorção.

Como se pode ver na figura 4.33, em que se representa a variação relativa da capacidade em função da concentração de sorbitol e manitol em $HClO_4$, para os valores de potencial em que a variação é máxima para cada um dos compostos, a extensão da adsorção de sorbitol é consideravelmente superior em todo o intervalo de concentração. A figura 4.34 mostra que em $NaClO_4$ a situação é análoga.

4.3.4. ADSORÇÃO DE SORBITOL E MANITOL EM Au (210)

Para Au (210), as variações da capacidade com a concentração de sorbitol e manitol são qualitativamente idênticas às observadas no caso de Au (110) nos diferentes electrólitos utilizados: $HClO_4$ (figuras 4.35 e 4.36), $NaClO_4$ (figuras 4.37 e 4.38) e NaOH (figuras 4.39 e 4.40). Tanto em solução de $HClO_4$ como em solução de $NaClO_4$

não existe qualquer valor de potencial, no intervalo experimentalmente acessível, em que os compostos se encontrem completamente desadsorvidos. Em solução de NaOH, verifica-se, tal como em Au (110), que as curvas de capacidade coincidem com a curva de capacidade do electrólito para valores de potencial inferiores a -0.700 V.

Analogamente ao observado nas faces de índice simples, verifica-se que, para o mesmo valor de concentração, a capacidade é inferior no caso do sorbitol, nos diferentes electrólitos (figuras 4.41 a 4.43), o que se pode considerar indicativo da maior adsorbabilidade de sorbitol também em Au (210).

A comparação das curvas de capacidade obtidas em $HClO_4$ e $NaClO_4$ para a mesma concentração de sorbitol e de manitol sugere que a adsorbabilidade destes compostos em Au (210) é mais acentuada em meio ácido do que em meio neutro.

A análise dos resultados obtidos em $HClO_4$ e $NaClO_4$ só pôde ser efectuada qualitativamente, com base na variação da capacidade com a concentração, tal como para a face (110) e pelas mesmas razões.

Uma vez que, também para a face (210) as curvas de capacidade em NaOH e $NaClO_4$ são coincidentes numa determinada zona de potencial (figura 4.44), a curva de capacidade da solução de NaOH foi integrada a partir dos valores da curva densidade de carga-potencial da solução de $NaClO_4$: E_0 = -0.760 V, $\sigma(E_0)$ = -21.53 $\mu C\ cm^{-2}$. Obtida, assim, a curva densidade de carga-potencial para a solução de NaOH, as curvas de capacidade correspondentes às diferentes soluções de sorbitol e manitol foram integradas a partir dos valores: E_0 = -0.940 V, $\sigma(E_0)$ = -25.99 $\mu C\ cm^{-2}$.

As curvas densidade de carga-potencial para cada um dos compostos (figuras 4.45 e 4.46) são idênticas às obtidas em Au (110), verificando-se também que, se existir, o ponto de máxima adsorção para o manitol ocorrerá a valores superiores de potencial e de densidade de carga do que para o sorbitol.

Tal como em Au (110), as variações relativas de capacidade para os dois

compostos em solução de $HClO_4$ e para o sorbitol em solução de $NaClO_4$ apresentam dois valores máximos e um mínimo próximo do potencial de carga zero (tabela 4.6). Os valores de potencial em que as variações relativas de capacidade são máximas não variam significativamente com a concentração de composto orgânico. Em solução de NaOH verifica-se também que a variação máxima de capacidade com a concentração de sorbitol e de manitol ocorre a um valor de potencial próximo do potencial de carga zero (-0.300 V).

Como se pode ver na figura 4.47, em que se representa a variação relativa da capacidade em função da concentração de manitol e sorbitol em $HClO_4$, para os valores de potencial em que a variação é máxima para cada um dos compostos, a extensão da adsorção de sorbitol é consideravelmente superior em todo o intervalo de concentração. A figura 4.48 mostra que em $NaClO_4$ a situação é análoga. Enquanto a adsorção de sorbitol atinge o valor máximo para valores de concentração inferiores a 0.1 mol dm^{-3}, a adsorção de manitol aumenta progressivamente até ao limite de solubilidade do composto, sem atingir os valores correspondentes ao sorbitol.

A comparação da variação relativa da capacidade em função da concentração, em $HClO_4$ e $NaClO_4$ (figura 4.49) mostra que tanto o sorbitol como o manitol apresentam maior adsorbabilidade em $HClO_4$ do que em $NaClO_4$, para todas as concentrações estudadas, em Au (210).

4.3.5. ADSORÇÃO DE SORBITOL E MANITOL EM Au (311)

No caso de Au (311), as variações de capacidade com a concentração de sorbitol e manitol, em solução de $HClO_4$ e $NaClO_4$, são idênticas às observadas nas faces (110) e (210), nas mesmas condições (figuras 4.50 a 4.53). A falta de reprodutibilidade dos resultados obtidos em solução de NaOH não permitiu efectuar qualquer análise.

Tabela 4.6 Valores de potencial correspondentes a variações máximas e mínimas da capacidade com a concentração, para sorbitol e manitol em Au (210).

		E / V			
		$\sigma = 0$	máx $[(C_0 - C) / C_0]$		min $[(C_0 - C) / C_0]$
HClO	Sorbitol	- 0.126	- 0.307	0.037	- 0.181
$HClO_4$	Manitol	- 0.126	- 0.229	0.167	- 0.108
$NaClO_4$	Sorbitol	- 0.127	- 0.281	0.063	- 0.121

A comparação das curvas de capacidade para os dois compostos mostra que, para a mesma concentração, a capacidade é inferior no caso do sorbitol, nos dois electrólitos estudados, o que indica que a adsorção de sorbitol na face (311) é também mais extensa do que a adsorção de manitol.

Analogamente ao observado nas faces (110) e (210), verifica-se que, para a mesma concentração de sorbitol, os valores de capacidade são inferiores em $HClO_4$, em todo o intervalo de potencial. No caso do manitol, os valores de capacidade, em cada um dos electrólitos, não são significativamente diferentes, o que sugere que o efeito do pH da solução na adsorção é menos acentuado para o manitol do que para o sorbitol.

Na análise dos resultados, com vista à determinação dos parâmetros termodinâmicos de adsorção, encontrou-se o mesmo tipo de dificuldades que para as faces (110) e (210), pelo que, também neste caso, só foi possível efectuar a análise dos resultados qualitativamente, com base na variação da capacidade com a concentração.

Tal como verificado para as faces (110) e (210), os valores de potencial em que a variação relativa da capacidade em função do potencial é mínima são próximos do potencial de carga zero, em cada um dos electrólitos. Para as diferentes concentrações de manitol em $NaClO_4$, também não foi possível definir valores máximos e mínimos.

Em solução de $HClO_4$, os valores de potencial em que a variação relativa da capacidade é máxima, variam linearmente com o logaritmo da concentração de ambos os compostos. Na tabela 4.7 apresenta-se, para cada electrólito, o valor médio do intervalo dos valores de potencial correspondentes a todas as concentrações, dos dois compostos.

Na figura 4.54 representa-se a variação relativa da capacidade em função da concentração de manitol e sorbitol em $HClO_4$, para os valores de potencial em que a variação é máxima para cada um dos compostos, verificando-se que a extensão da adsorção de sorbitol é consideravelmente superior em todo o intervalo de concentração. A figura 4.55 mostra que no potencial de carga zero a situação é análoga. Em solução de

Tabela 4.7 Valores de potencial correspondentes a variações máximas e mínimas da capacidade com a concentração, para sorbitol e manitol em Au (311).

Electrólito	Composto	E / V		
		$\sigma = 0$	máx $[(C_0 - C) / C_0]$	min $[(C_0 - C) / C_0]$
$HClO_4$	Sorbitol	- 0.025	- 0.141	0.193	- 0.024
$HClO_4$	Manitol	- 0.025	- 0.123	0.240	- 0.030
$NaClO_4$	Sorbitol	- 0.035	- 0.166	0.187	- 0.023

$NaClO_4$ verifica-se o mesmo tipo de comportamento (figuras 4.56 e 4.57).

A representação da variação relativa da capacidade em função da concentração de sorbitol em $HClO_4$ e $NaClO_4$ (figura 4.58), mostra que a extensão da adsorção de sorbitol é mais elevada em $HClO_4$ do que em $NaClO_4$, em todo o intervalo de concentração, tanto no potencial de máxima variação da capacidade como no potencial de carga zero. O facto de o electrólito ser $HClO_4$ ou $NaClO_4$, aparentemente, tem um efeito na adsorbabilidade de manitol dependente da concentração do composto em solução: enquanto para valores de concentração inferiores a cerca de 0.25 mol dm^{-3} a adsorção de manitol é mais acentuada em $NaClO_4$ do que $HClO_4$, para valores superiores de concentração verifica-se o oposto (figura 4.59).

4.4. DISCUSSÃO

Os resultados obtidos no estudo da adsorção de sorbitol e manitol em ouro monocristalino com diferentes orientações cristalográficas sugerem que a existência de degraus na superfície altera significativamente o comportamento de adsorção daqueles compostos: no caso das faces (110), (210) e (311), que apresentam "degraus" atómicos à superfície, não foi possível descrever a adsorção dos compostos em termos de um modelo simples, contrariamente ao verificado para as faces (100) e (111), que são "planas" à escala atómica,

Uma vez que o tipo de variação das curvas de capacidade não permite a análise termodinâmica dos resultados, só foi possível determinar quantitativamente os parâmetros de adsorção para as faces (100) e (111).

Nas faces (110), (210) e (311), a impossibilidade de descrever a adsorção de sorbitol e manitol usando um modelo simples não permite a interpretação de alguns

resultados curiosos, nomeadamente, o facto de a variação de capacidade, relativamente à capacidade na solução de electrólito, para as diferentes concentrações de ambos os compostos, ser mínima no potencial de carga zero, contrariamente ao que seria de esperar para a adsorção de moléculas orgânicas neutras. No entanto, verifica-se, tal como nas faces (100) e (111) e em mercúrio [223, 224], que, para o mesmo valor de concentração, o sorbitol adsorve em maior extensão que o manitol, em qualquer das soluções de electrólito utilizadas. Por outro lado, para as faces (110), (210) e (311), os valores de capacidade para a solução mais concentrada de cada um dos compostos sugerem claramente que os valores de capacidade correspondentes a uma monocamada de composto adsorvido, C_1, no caso do sorbitol são significativamente menores que no caso do manitol, tal como para as faces (100) e (111).

Analogamente ao observado em mercúrio, as curvas de capacidade obtidas para diferentes concentrações de sorbitol e manitol em todos as faces estudadas não apresentam picos de adsorção-desorção. Esta particularidade das curvas de capacidade é característica de uma interacção fraca entre as moléculas adsorvidas [225], tal como se salientou anteriormente.

Verificou-se para todas as faces, qualquer que fosse a solução de electrólito, que para a mesma concentração de sorbitol e manitol os valores de capacidade correspondentes à solução de sorbitol são inferiores aos valores correspondentes à solução de manitol. Este facto, também observado em mercúrio [224], pode considerar-se indicativo de que o sorbitol adsorve em ouro em maior extensão que o manitol.

Os valores de ΔG^0_{ads} obtidos para a adsorção de sorbitol e manitol nas faces (100) e (111) são da mesma ordem de grandeza dos valores obtidos para a adsorção em mercúrio, não só destes compostos [224], como de compostos estruturalmente semelhantes [228, 229]. A ordem de grandeza dos valores obtidos é característica de adsorção física: os baixos valores de ΔG^0_{ads} indicam que não há uma interacção específica

das moléculas orgânicas com o metal. As diferenças de comportamento de adsorção de sorbitol e manitol em mercúrio [224] foram interpretadas como resultantes essencialmente de interacções soluto-solvente, dependentes de efeitos de solvatação na solução ou na interface. A diferença nas interacções sorbitol-água interfacial e manitol- -água interfacial resultaria de uma estrutura específica da água na interface, que permitiria distinguir o comportamento de adsorção de moléculas com pequenas diferenças estruturais.

Os estudos de coeficientes de temperatura de propriedades interfaciais [123, 150, 151, 153] indicam que a água na interface Au(hkl)/solução aquosa apresenta características diferentes das existentes em solução, pelo que será de esperar que aquelas propriedades se reflictam na adsorbabilidade de compostos orgânicos em ouro.

Os valores de ΔG^0_{ads} de álcoois e poliálcoois em mercúrio [24, 25, 224, 226, 230, 232, 235 - 238] (tabelas 4.8 e 4.9) não variam significativamente com o número de grupos OH, dependendo essencialmente do número de átomos de carbono. Analogamente, os valores de ΔG^0_{ads} de monoálcoois e dióis em ouro policristalino [194 - 197, 205, 206] (tabelas 4.10 e 4.11), embora sejam sempre inferiores aos correspondentes valores em mercúrio, apresentam o mesmo tipo de variação (figura 4.60), sendo o incremento de ΔG^0_{ads} por grupo CH_2 aproximadamente igual para os dois metais (-3.5 kJ mol^{-1}).

Poderá argumentar-se que esta comparação não é válida uma vez que os tamanhos das diferentes moléculas e, necessariamente, o número de moléculas de água deslocadas por desorção são diferentes para os diferentes compostos. Todavia, é inquestionável o sucesso do ajuste da isotérmica de Frumkin na descrição do processo de adsorção. Deste modo, e apesar de se reconhecer que a fracção volúmica de solvente deslocado é diferente, provavelmente a sua influência nos valores de actividade à superfície é suficientemente pequena para não ser detectada no ajuste da isotérmica. O sucesso da isotérmica de Frumkin em descrever a adsorção de moléculas de diferentes

Tabela 4.8 Parâmetros de adsorção de monoálcoois em mercúrio.

Álcool	Electrólito	c_{el} / mol dm^{-3}	$-\Delta G^0_{ads}$ / kJ mol^{-1}	A*	Ref.
2-propanol	NaF	0.1	10.7	- 3	24
isopropanol	Na_2SO_4	0.5	12.5	- 2.2	235
1-butanol	Na_2SO_4	0.5	17.6	- 1.8	236
1-butanol	Na_2SO_4	0.05	15.9	- 2.3	237
1-butanol	NaF	0.1	16.4	- 2.1	237
1-pentanol	Na_2SO_4	0.5	20.4	- 2.5	236
1-pentanol	Na_2SO_4	0.05	19.7	- 2.7	237
1-pentanol	NaF	0.1	19.9	- 2.4	237
terc-pentanol	Na_2SO_4	0.5	19.6	- 2.8	235
1-hexanol	Na_2SO_4	0.5	24.7	- 2.6	236
1-hexanol	Na_2SO_4	0.05	23.6	- 2.9	237
1-hexanol	NaF	0.1	23.8	- 2.6	237
1-heptanol	Na_2SO_4	0.5	28.5	- 2.7	236
1-heptanol	Na_2SO_4	0.05	27.0	- 3.0	237
1-heptanol	NaF	0.1	27.3	- 2.8	237
1-octanol	Na_2SO_4	0.5	31.8	- 3.0	236
1-octanol	Na_2SO_4	0.05	31.5	- 3.3	237
1-octanol	NaF	0.1	30.8	- 3.4	237
1-octanol	NaF	0.1	29.9	- 3.5	25
4-octanol	NaF	0.1	29.0	- 3.7	25

* Os valores de A foram recalculados, quando necessário, para a isotérmica de Frumkin na forma $\ln \beta c = \ln (\theta / (1-\theta)) + A\theta$.

Tabela 4.9 Parâmetros de adsorção de poliálcoois em mercúrio.

Álcool	Electrólito	c_{el} / mol dm^{-3}	$-\Delta G^0_{ads}$ / kJ mol^{-1}	A*	Ref.
etanodiol	Na_2SO_4	0.5	8.8		238
1,3-propanodiol	Na_2SO_4	0.5	15.9	- 1.6	238
1,4-butanodiol	Na_2SO_4	0.5	17.6	- 0.7	238
1,4-butanodiol	NaF	0.25	15.5		232
1,5-pentanodiol	Na_2SO_4	0.5	21.3	- 1.6	238
pentaeritritol	NaF	0.8	22.85	3.0	230
1,6-hexanodiol	Na_2SO_4	0.5	23.7	- 1.2	238
1,6-hexanodiol	Na_2SO_4	0.5	23.1	- 3	226
manitol	NaCl	1	15.4	0.3	224
sorbitol	NaCl	1	12.4	- 0.3	224
1,7-heptanodiol	Na_2SO_4	0.5	26.4	- 1.6	238

* Os valores de A foram recalculados, quando necessário, para a isotérmica de Frumkin na forma $\ln \beta c = \ln (\theta / (1-\theta)) + A\theta$.

Tabela 4.10 Parâmetros de adsorção de monoálcoois em ouro.

Álcool	Electrólito	c_{el} / mol dm^{-3}	$-\Delta G^0_{ads}$ / kJ mol^{-1}	A*	Ref.
1-butanol	NaF	0.02	8.5	-1.3	194
2-butanol	NaF	0.02	11.1		197
1-pentanol	KF	0.04	13.41	-3.4	195
1-pentanol	NaF	0.02	13.7		196
2-pentanol	NaF	0.02	14.5		196
2-metil-2-butanol	$KClO_4$	0.05	18.5	-2	205(a)
2-metil-2-butanol	$KClO_4$	0.1	17.4		206(b)
1-hexanol	NaF	0.02	17.9		196
2-hexanol	NaF	0.02	16.5		197
3-hexanol	NaF	0.02	16.2		197
1-heptanol	NaF	0.02	21.2		197
2-heptanol	NaF	0.02	19.5		197
3-heptanol	NaF	0.02	19.4		197
4-heptanol	NaF	0.02	20.1		197

* Os valores de A foram recalculados, quando necessário, para a isotérmica de Frumkin na forma $\ln \beta c = \ln (\theta / (1-\theta)) + A\theta$.

a - Au (110); b - Au (100).

Tabela 4.11 Parâmetros de adsorção de dióis em ouro.

Álcool	Electrólito	c_{el} / mol dm^{-3}	$-\Delta G^0_{ads}$ / kJ mol^{-1}	A*	Ref.
etanodiol	$NaClO_4$	0.02	6.93	-1.6	227
1,2-propanodiol	$NaClO_4$	0.02	8.64	-1.4	227
1,3-propanodiol	$NaClO_4$	0.02	11.0	-1.2	227
1,2-butanodiol	$NaClO_4$	0.02	11.0	-1.0	227
1,3-butanodiol	$NaClO_4$	0.02	13.2	-0.9	198
1,4-butanodiol	$NaClO_4$	0.02	13.1	-0.6	198
2,3-butanodiol	$NaClO_4$	0.02	15.2	-0.9	198
1,2-pentanodiol	$NaClO_4$	0.02	13.6	-0.8	227
1,5-pentanodiol	$NaClO_4$	0.02	15.9	-0.6	227
1,2-hexanodiol	$NaClO_4$	0.02	16.0	-0.6	227
1,6-hexanodiol	$NaClO_4$	0.02	17.9	-0.4	227

* Os valores de A foram recalculados, quando necessário, para a isotérmica de Frumkin na forma $\ln \beta c = \ln (\theta / (1-\theta)) + A\theta$

tamanhos tem sido explicado por um modelo em que a molécula adsorvida substitui um aglomerado de moléculas de água [239], o que está de acordo com o facto de modelos da interface com base em aglomerados descreverem relativamente bem as propriedades da camada interna [45, 240].

Comparando os valores de ΔG^0_{ads}, determinados para a adsorção de sorbitol e manitol nas faces (111) e (100), em meio neutro, verifica-se que não diferem significativamente dos valores obtidos para a adsorção de hexanóis e hexanodióis isómeros em ouro policristalino [196, 197, 227] (tabela 4.12, figura 4.61). Uma vez que se desconhecem valores dos parâmetros de adsorção de outros poliálcoois em ouro, este resultado permite sugerir que os valores de ΔG^0_{ads} de polióis em ouro poderão ser também determinados essencialmente pelo número de átomos de carbono, independentemente do número de grupos OH.

O incremento em ΔG^0_{ads} por grupo CH_2, para álcoois alifáticos em mercúrio e em ouro e para dióis em mercúrio, é aproximadamente igual ao valor encontrado para a variação, por grupo CH_2, da função de Gibbs padrão para a ligação de α,ω-alcanodióis a α-ciclodextrina (-3.2 kJ mol^{-1}) [241]. Neste caso considera-se a formação do complexo como um processo em que a molécula de diol é transferida de solução aquosa, onde se encontra solvatada, para a cavidade hidrofóbica da molécula de α-ciclodextrina [241]. Este valor, por sua vez, é igual ao da função de Gibbs padrão de transferência de um grupo CH_2, numa cadeia hidrocarbonada, de água para o interior de uma micela [242] e semelhante ao valor correspondente para a transferência de água para um hidrocarboneto líquido (-3.7 kJ mol^{-1}) [243]. Esta analogia, aliada ao facto de os valores de ΔG^0_{ads} serem pouco elevados, característicos de adsorção física, sugere que a adsorção destes compostos é controlada essencialmente por efeitos de solvatação na solução e na interface, sendo praticamente inexistentes interacções específicas das moléculas com o metal.

Tabela 4.12 Parâmetros de adsorção de álcoois, dióis e poliálcoois, com seis átomos de carbono, em ouro.

Álcool	Electrólito	c_{el} / mol dm^{-3}	Metal	$-\Delta G^{0}_{ads}$ / kJ mol^{-1}	Ref.
1-hexanol	NaF	0.02	Au (pol)	17.9	196
2-hexanol	NaF	0.02	Au (pol)	16.5	197
3-hexanol	NaF	0.02	Au (pol)	16.2	197
1,2-hexanodiol	$NaClO_4$	0.02	Au (pol)	16.0	227
1,6-hexanodiol	$NaClO_4$	0.02	Au (pol)	17.9	227
sorbitol	$NaClO_4$	0.02	Au (111)	17.7	
sorbitol	$NaClO_4$	0.02	Au (100)	17.4	
manitol	$NaClO_4$	0.02	Au (111)	15.2	
manitol	$NaClO_4$	0.02	Au (100)	16.3	

Aparentemente, esta hipótese não é compatível com os valores relativos de solubilidade e de adsorbabilidade dos dois compostos, uma vez que o sorbitol, que é mais solúvel, é também o composto que adsorve em maior extensão. No entanto, é conhecido que os diferentes valores de solubilidade dos dois compostos se devem a diferentes valores das suas propriedades no estado cristalino. De facto, analisando os valores de entalpias e entropias de sublimação, vaporização e fusão para os dois compostos [221], verifica-se que são os parâmetros correspondentes ao estado cristalino os responsáveis pelos diferentes valores de solubilidade.

O significado do coeficiente de interacção lateral, A, da isotérmica de Frumkin tem sido discutido em termos da competição de interacções soluto-solvente com interacções soluto-soluto e solvente-solvente [232]. Para a adsorção de sorbitol e manitol nas faces (111) e (100) de ouro monocristalino obtiveram-se valores de A negativos, o que indica que as interacções predominantes na interface são atractivas. O facto de os valores de A não dependerem do electrólito sugere a inexistência de qualquer efeito de iões coadsorvidos.

Para as faces (111) e (100), verifica-se para ambos os compostos que os valores de A não dependem da estrutura da superfície, o que sugere que a estrutura da camada adsorvida é semelhante nos dois casos.

Os valores relativos dos coeficientes de interacção, obtidos para a adsorção de sorbitol e manitol em Au (111) e Au (100), podem ser explicados se se admitir que a contribuição das interacções entre moléculas de água interfacial, através de ligações de hidrogénio, tem um papel essencial nas interacções globais à superfície. No caso do manitol a concentração superficial será menor, o que implica maior probabilidade de moléculas de água residual adsorvidas ocuparem posições adjacentes, permitindo a formação de ligações de hidrogénio que contribuem para o carácter atractivo das interacções à superfície.

O facto de os valores de capacidade correspondentes a uma monocamada de composto adsorvido, C_1, obtidos para o sorbitol serem significativamente diferentes dos valores obtidos para o manitol pode ser explicado com base na equação que permite exprimir a capacidade de um condensador de placas planas e paralelas [244, 245]:

$$C_1 = \varepsilon / 4 \pi \delta \qquad (4.9)$$

em que ε é a constante dieléctrica efectiva e δ é a espessura da camada adsorvida.

Os valores mais baixos de C_1, obtidos no caso do sorbitol, podem resultar de um valor inferior da constante dieléctrica efectiva ou de um valor superior da espessura da camada adsorvida. É possível explicar os valores relativos de C_1 para sorbitol e manitol como resultantes dos dois efeitos, embora não seja possível determinar qual o predominante. O manitol, devido à menor adsorbabilidade relativamente ao sorbitol, apresentará um valor inferior de concentração superficial de excesso limite, Γ_m, o que implicará um aumento da quantidade de água na camada adsorvida, que pode provocar um aumento da constante dieléctrica efectiva [11, 246, 247]. Por outro lado, os valores relativos de C_1, obtidos para sorbitol e manitol em Au (111) e Au (100), podem ser explicados se se admitir que ambos os compostos adsorvem horizontalmente na superfície, tal como verificado na adsorção de poliálcoois em mercúrio [226, 232, 233], e ainda que as respectivas conformações na interface são análogas às observadas em solução, isto é, o manitol com uma estrurura plana em "zig-zag" e o sorbitol com uma estrutura "torcida". Se assim fôr, a espessura da camada adsorvida no caso do manitol será menor do que no caso do sorbitol, a que corresponderá, de acordo com a equação (4.9), um valor superior de C_1.

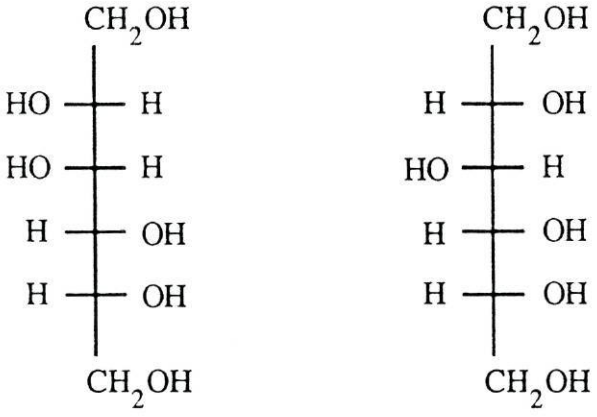


Figura 4.1 Fórmulas de Fischer de manitol (a) e sorbitol (b).

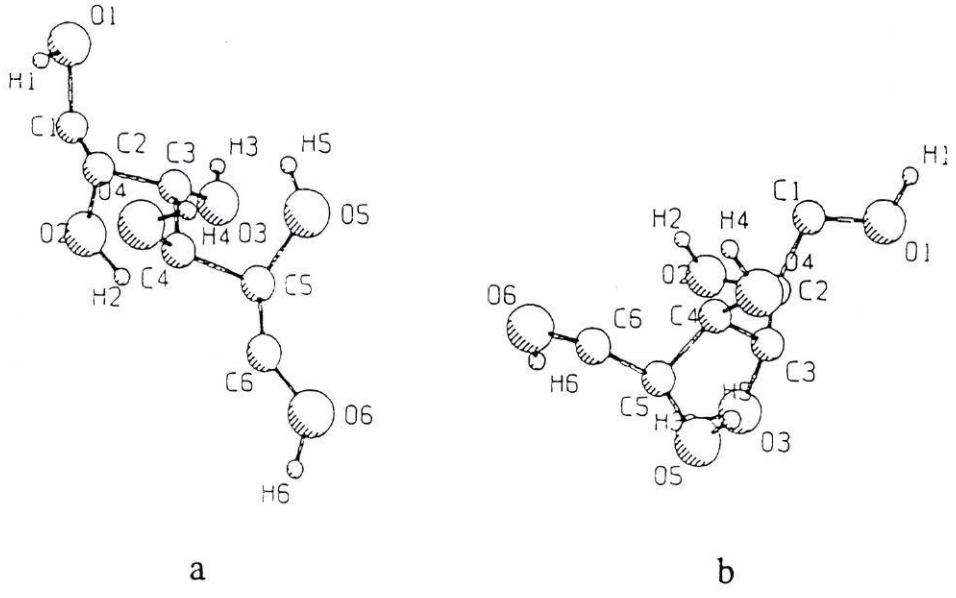


Figura 4.2 Conformações prováveis de manitol (a) e sorbitol (b) em solução aquosa.

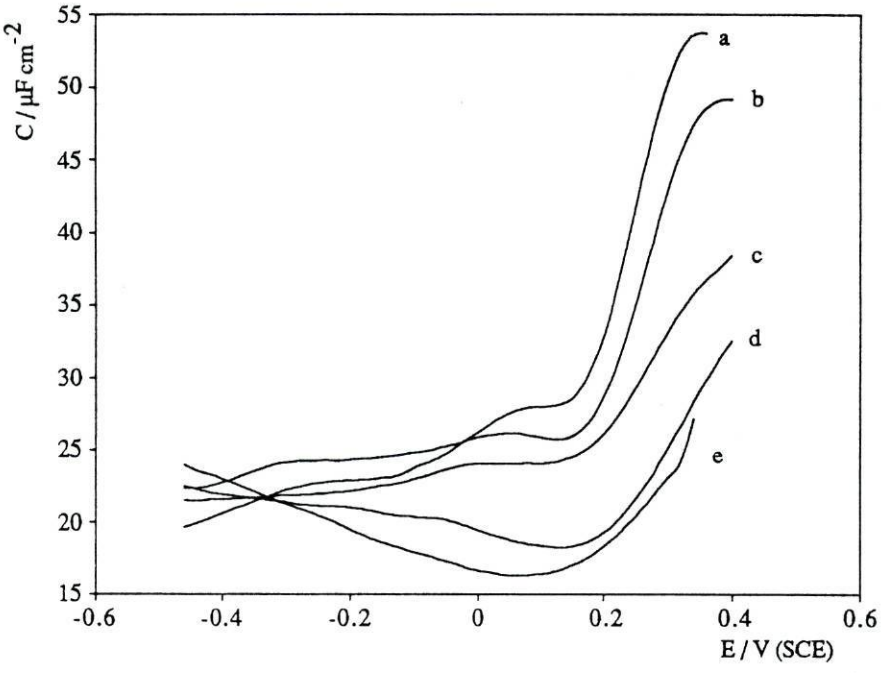


Figura 4.3 Curvas capacidade-potencial para Au (111) em $HClO_4$ 0.02 mol dm^{-3} e diferentes concentrações de sorbitol: (a) 0, (b) 0.005, (c) 0.01, (d) 0.02, (e) 0.1 mol dm^{-3}.

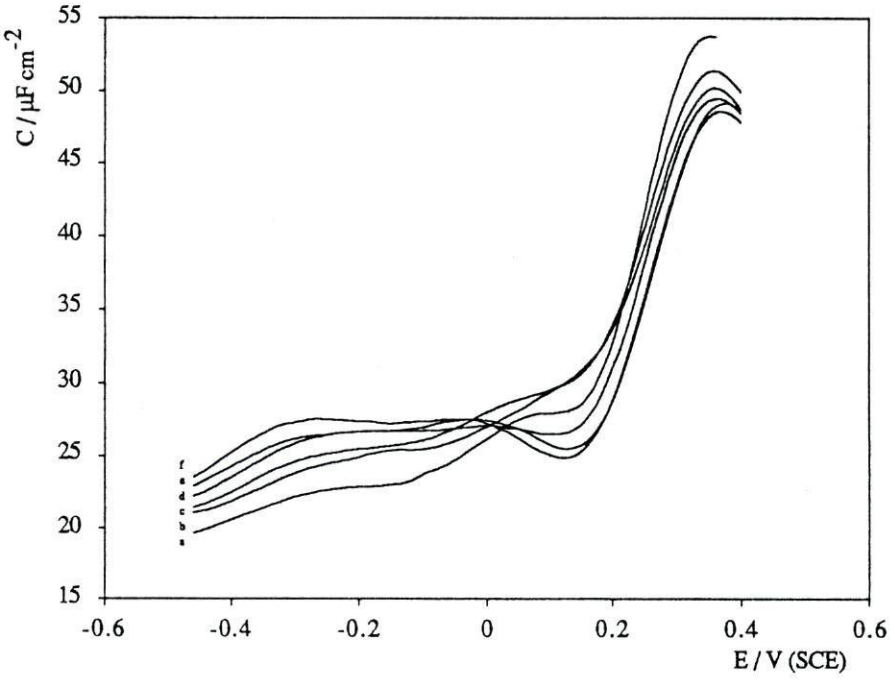


Figura 4.4 Curvas capacidade-potencial para Au (111) em $HClO_4$ 0.02 mol dm^{-3} e diferentes concentrações de manitol: (a) 0, (b) 0.01, (c) 0.02, (d) 0.05, (e) 0.1, (f) 0.2 mol dm^{-3}.

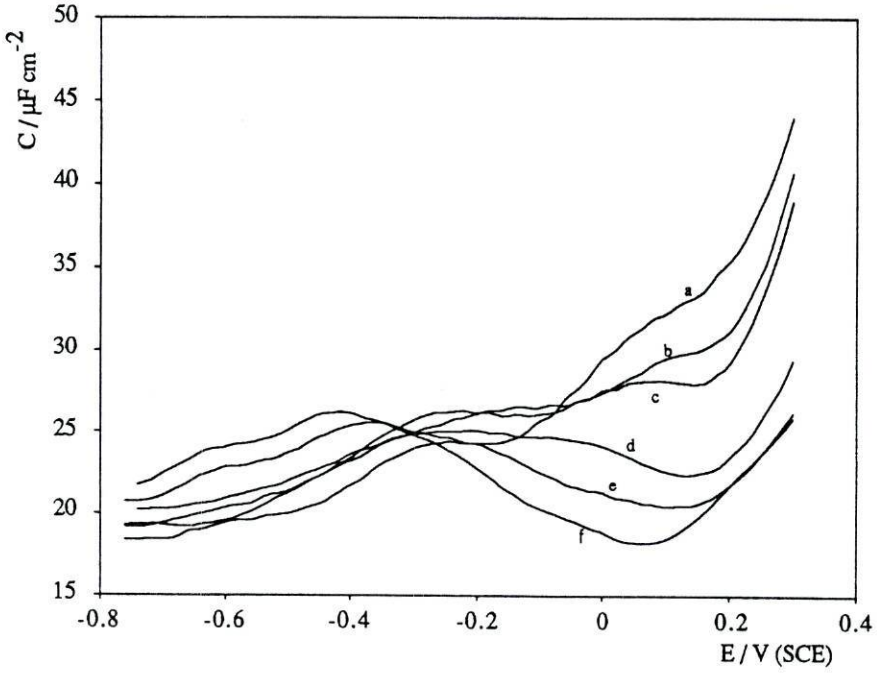


Figura 4.5 Curvas capacidade-potencial para Au (111) em $NaClO_4$ 0.02 mol dm^{-3} e diferentes concentrações de sorbitol: (a) 0, (b) 0.005, (c) 0.01, (d) 0.02, (e) 0.05, (f) 0.1 mol dm^{-3}.

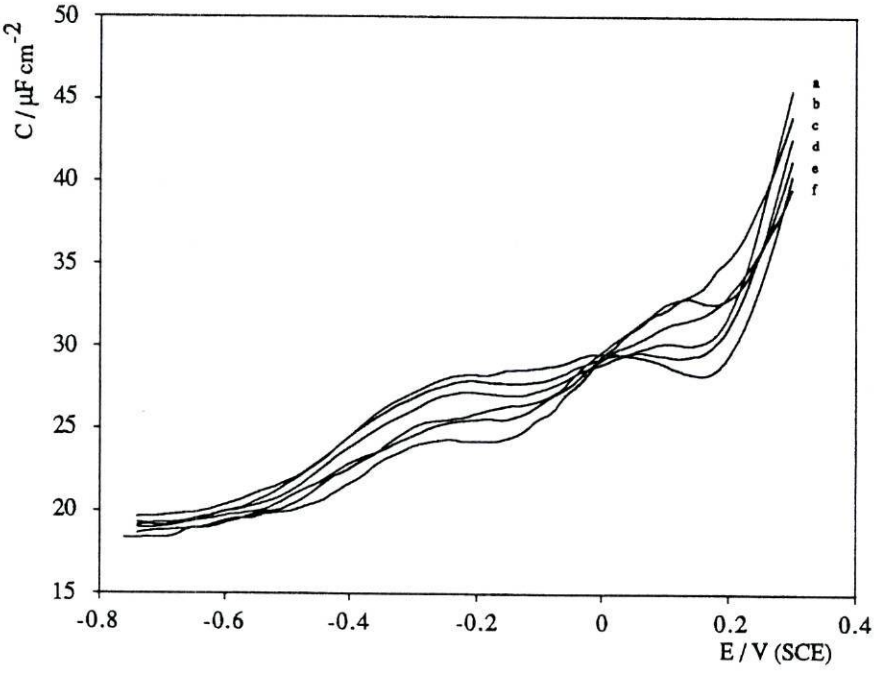


Figura 4.6 Curvas capacidade-potencial para Au (111) em $NaClO_4$ 0.02 mol dm^{-3} e diferentes concentrações de manitol: (a) 0, (b) 0.005, (c) 0.01, (d) 0.02, (e) 0.05, (f) 0.1 mol dm^{-3}.

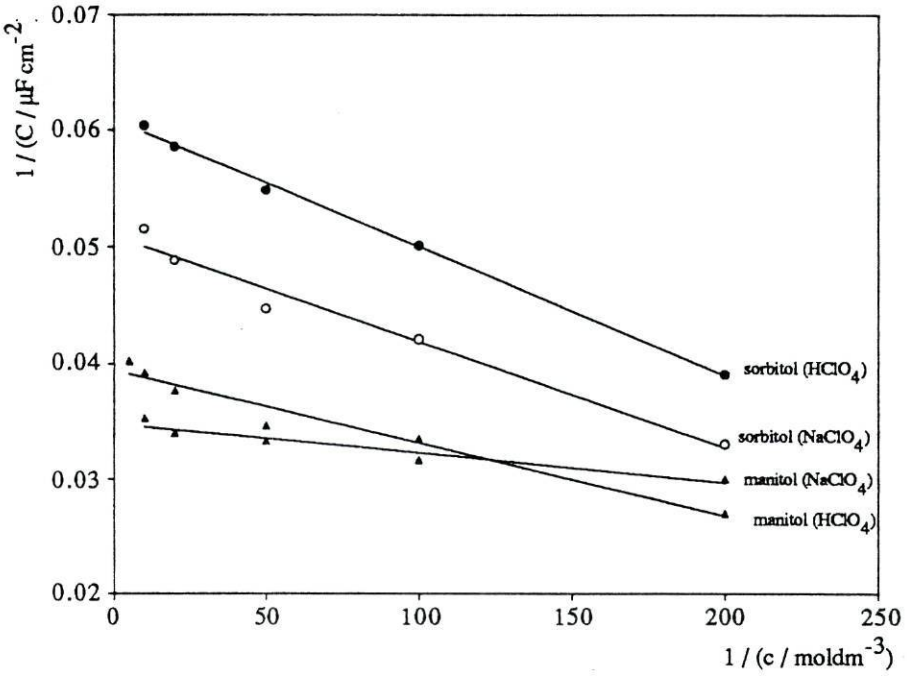


Figura 4.7 Representação gráfica do inverso da capacidade em função do inverso da concentração, no potencial de carga zero, para sorbitol e manitol em Au (111).

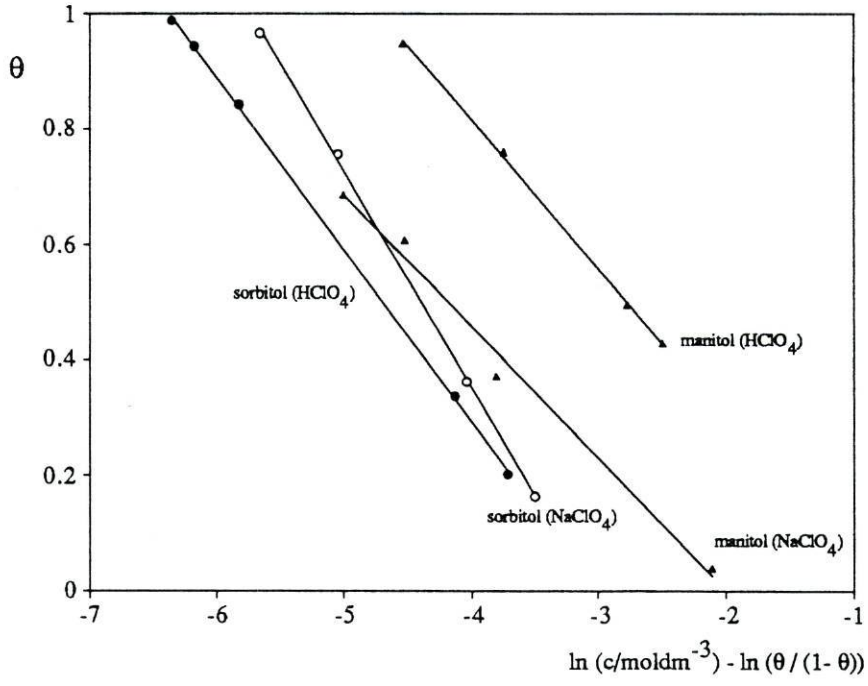


Figura 4.8 Representação gráfica de θ em função de ln c - ln (θ / (1-θ)), no potencial de carga zero, para sorbitol e manitol, em Au (111).

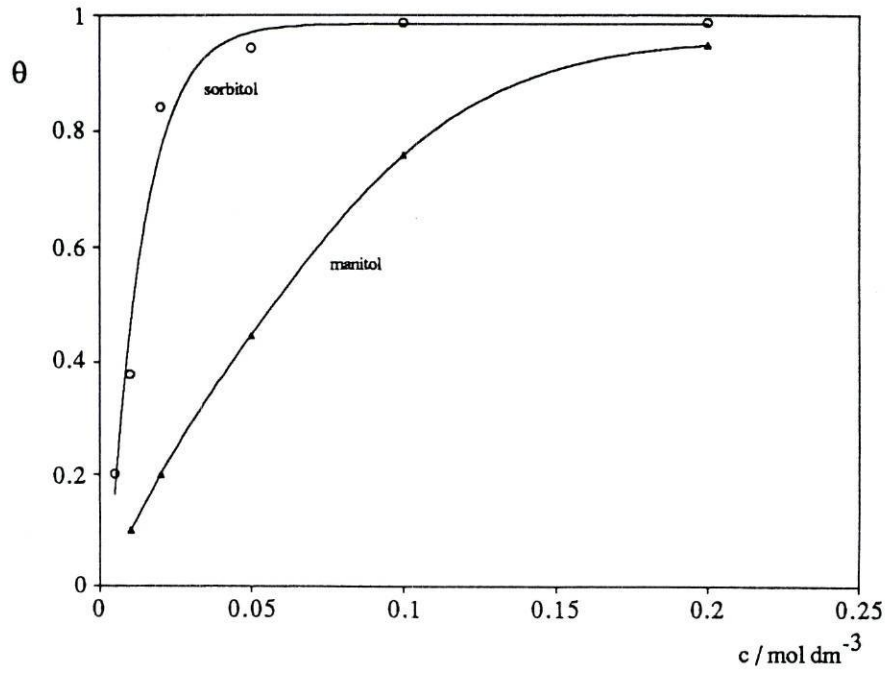


Figura 4.9 Isotérmicas de adsorção, $\theta = f(c)$, no potencial de carga zero, para sorbitol e manitol, em $HClO_4$, em Au (111).

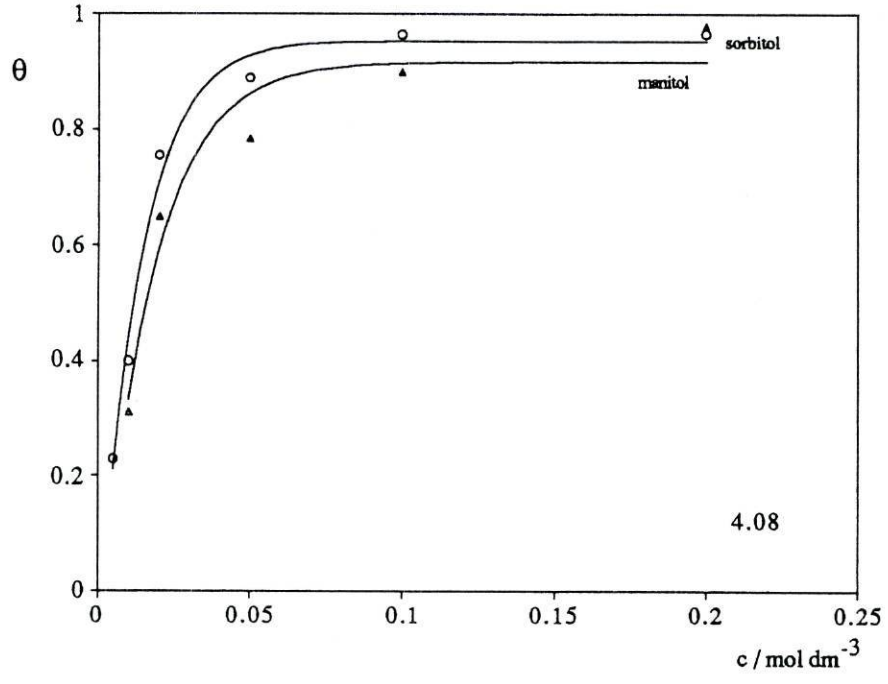


Figura 4.10 Isotérmicas de adsorção, $\theta = f(c)$, no potencial de carga zero, para sorbitol e manitol, em $NaClO_4$, em Au (111).

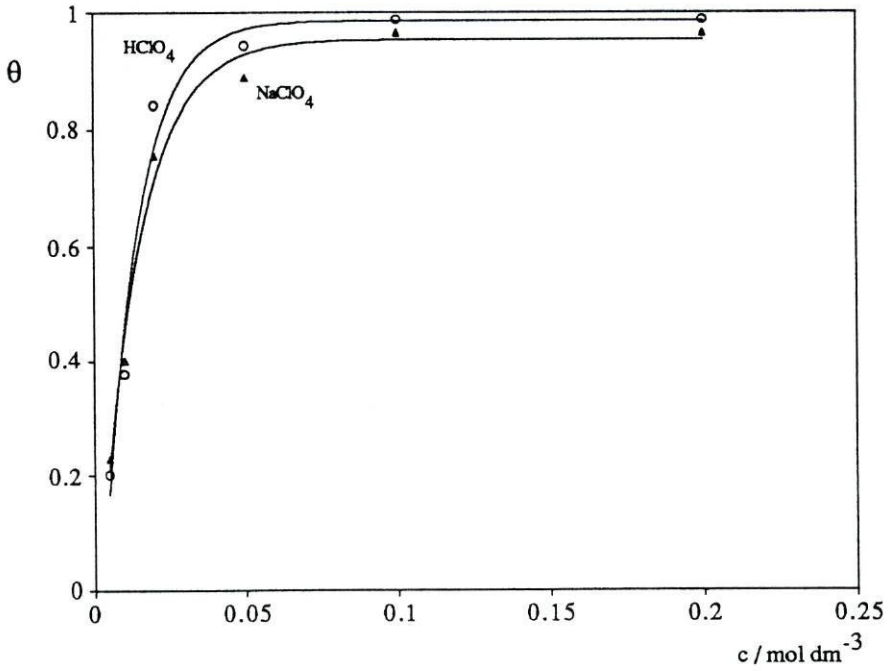


Figura 4.11 Isotérmicas de adsorção, $\theta = f(c)$, no potencial de carga zero, para sorbitol, em $HClO_4$ e $NaClO_4$, em Au (111).

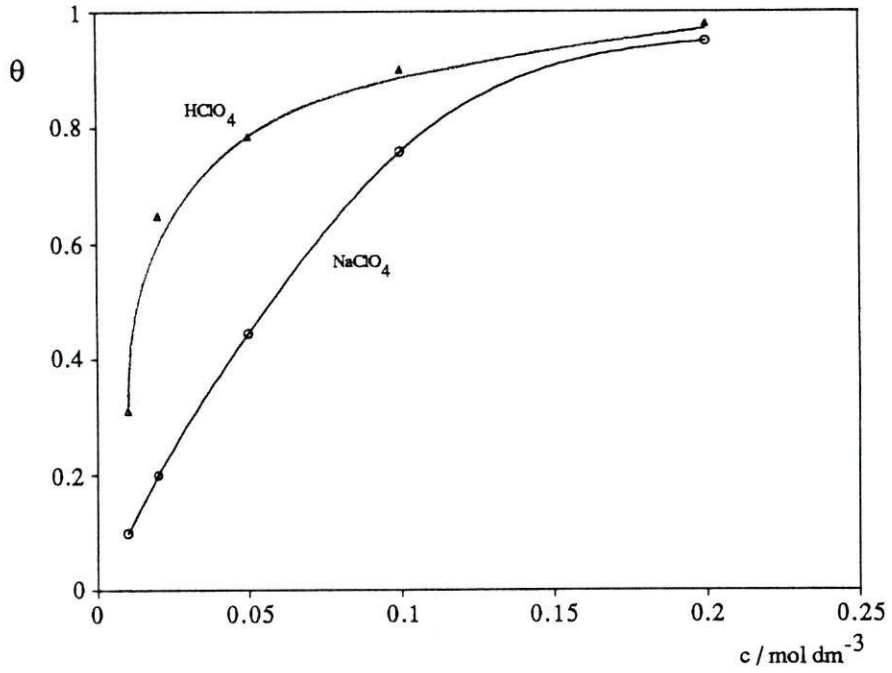


Figura 4.12 Isotérmicas de adsorção, $\theta = f(c)$, no potencial de carga zero, para manitol, em $HClO_4$ e $NaClO_4$, em Au (111).

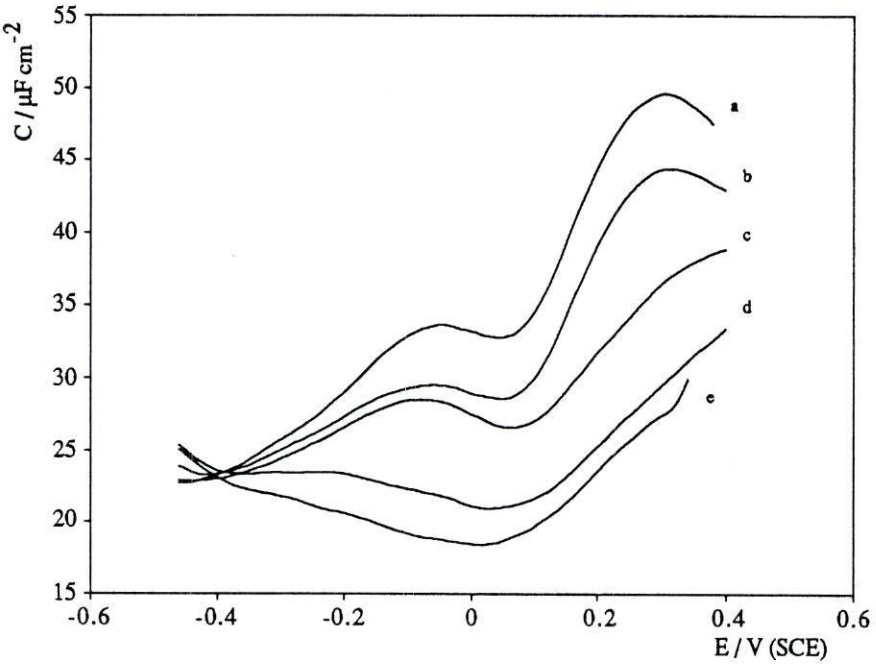


Figura 4.13 Curvas capacidade-potencial para Au (100) em $HClO_4$ 0.02 mol dm^{-3} e diferentes concentrações de sorbitol: (a) 0, (b) 0.005, (c) 0.01, (d) 0.02, (e) 0.1 mol dm^{-3}.

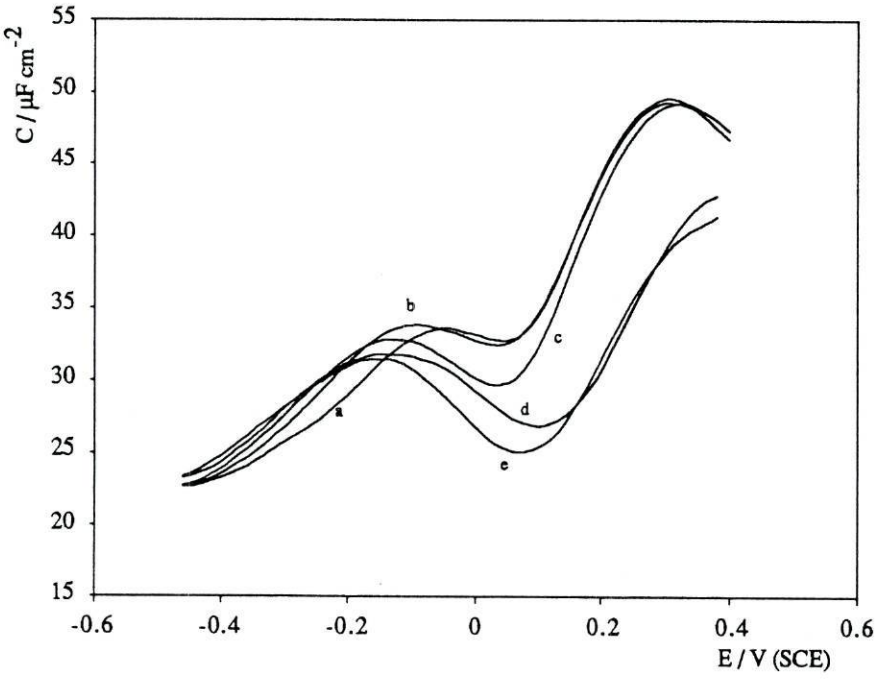


Figura 4.14 Curvas capacidade-potencial para Au (100) em $HClO_4$ 0.02 mol dm^{-3} e diferentes concentrações de manitol: (a) 0, (b) 0.02, (c) 0.05, (d) 0.1, (e) 0.5 mol dm^{-3}.

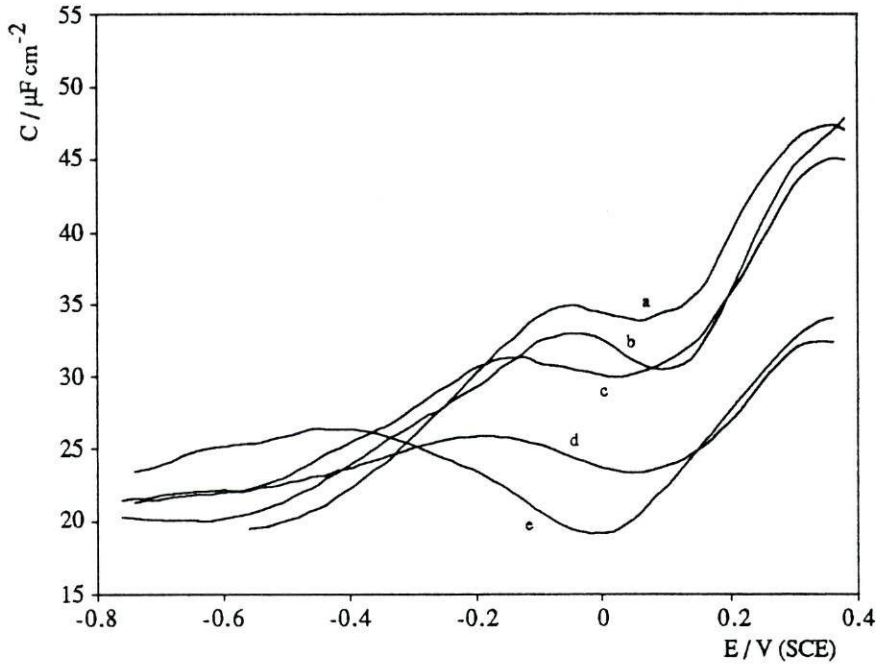


Figura 4.15 Curvas capacidade-potencial para Au (100) em $NaClO_4$ 0.02 mol dm^{-3} e diferentes concentrações de sorbitol: (a) 0, (b) 0.005, (c) 0.01, (d) 0.02, (e) 0.1 mol dm^{-3}.

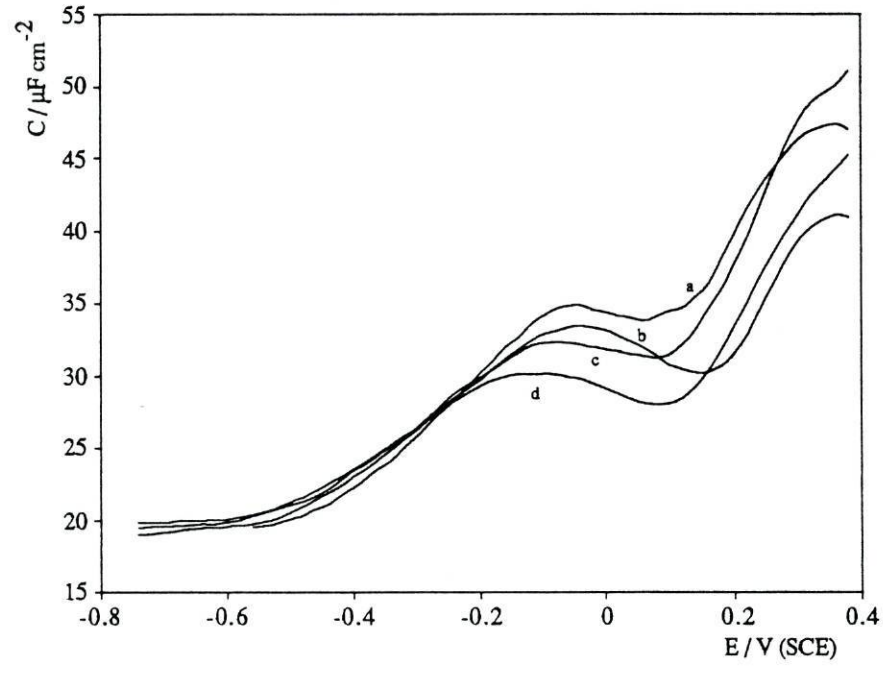


Figura 4.16 Curvas capacidade-potencial para Au (100) em $NaClO_4$ 0.02 mol dm^{-3} e diferentes concentrações de manitol: (a) 0, (b) 0.01, (c) 0.02, (d) 0.05, (e) 0.2 mol dm^{-3}.

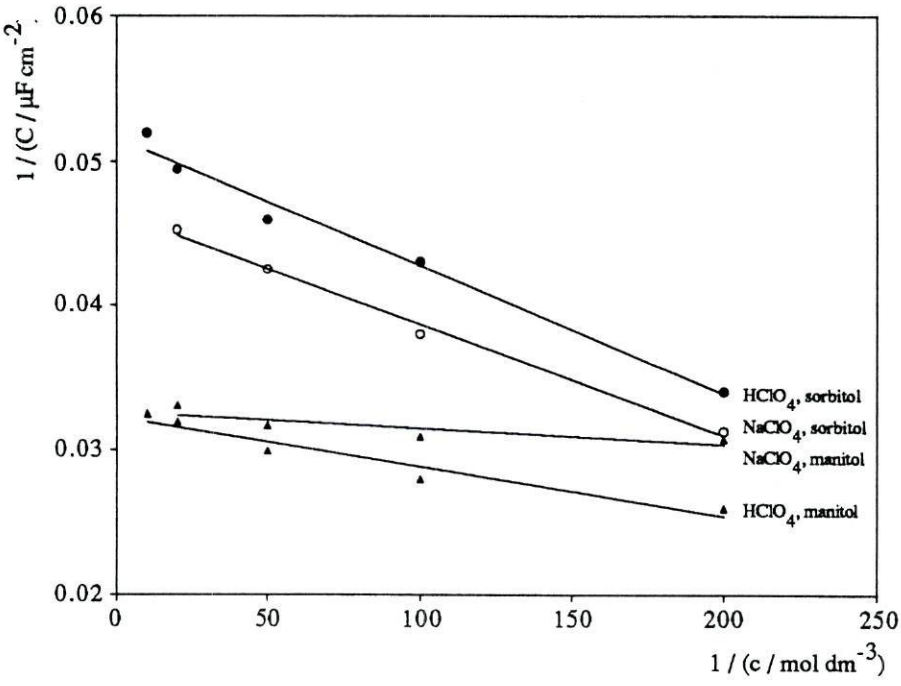


Figura 4.17 Representação gráfica do inverso da capacidade em função do inverso da concentração, no potencial de carga zero, para sorbitol e manitol em Au (100).

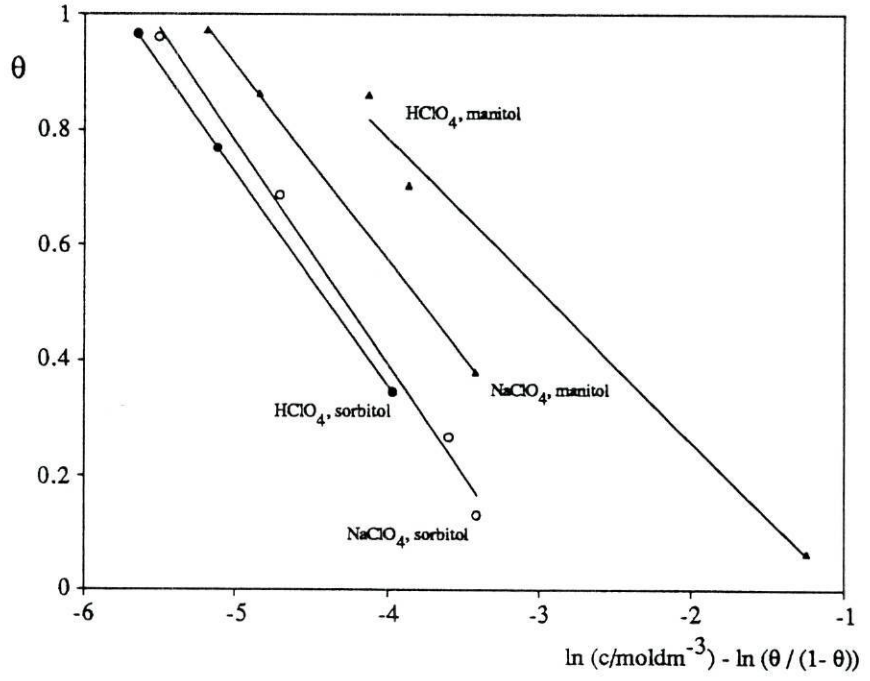


Figura 4.18 Representação gráfica de θ em função de ln c - ln (θ / (1-θ)), no potencial de carga zero, para sorbitol e manitol, em Au (100).

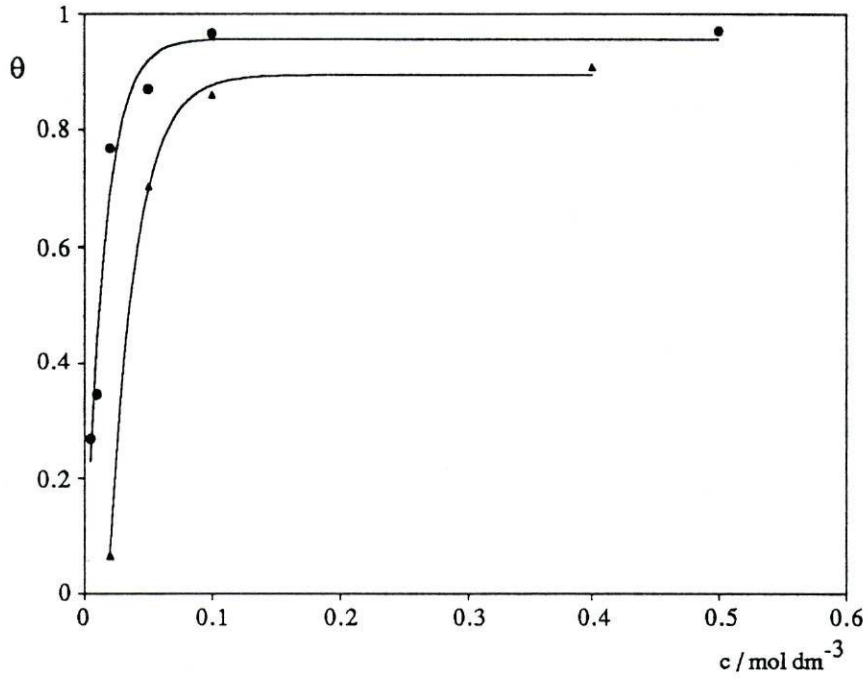


Figura 4.19 Isotérmicas de adsorção, $\theta = f(c)$, no potencial de carga zero, para sorbitol e manitol, em $HClO_4$, em Au (100).

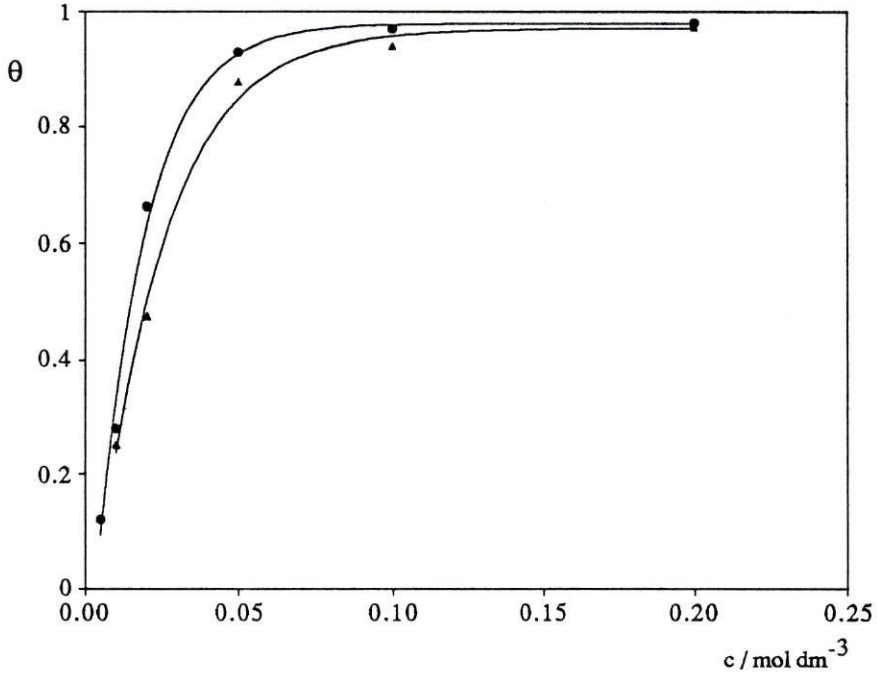


Figura 4.20 Isotérmicas de adsorção, $\theta = f(c)$, no potencial de carga zero, para sorbitol e manitol, em $NaClO_4$, em Au (100).

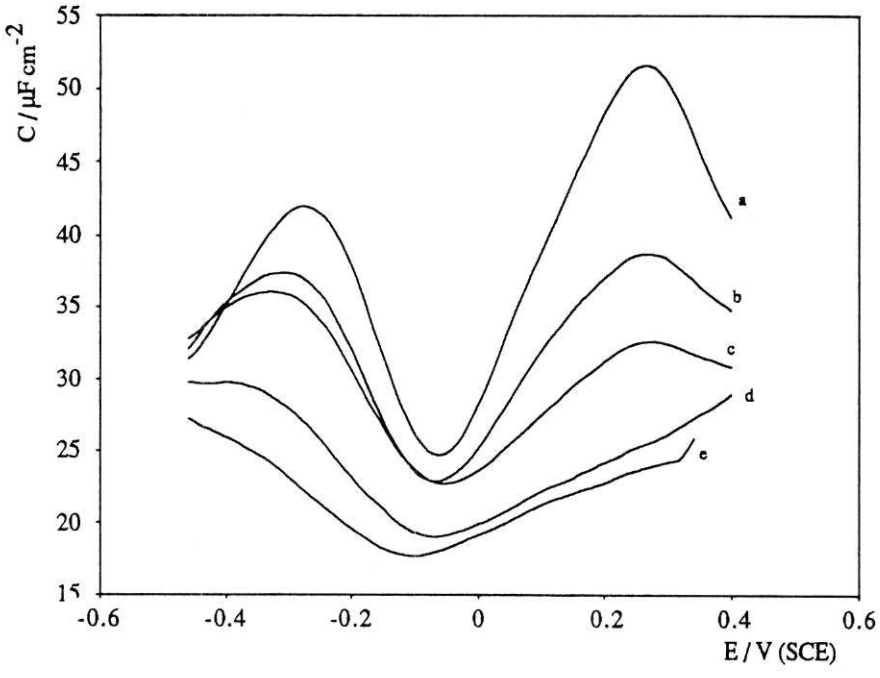


Figura 4.21 Curvas capacidade-potencial para Au (110) em $HClO_4$ 0.02 mol dm^{-3} e diferentes concentrações de sorbitol: (a) 0, (b) 0.005, (c) 0.01, (d) 0.02, (e) 0.1 mol dm^{-3}.

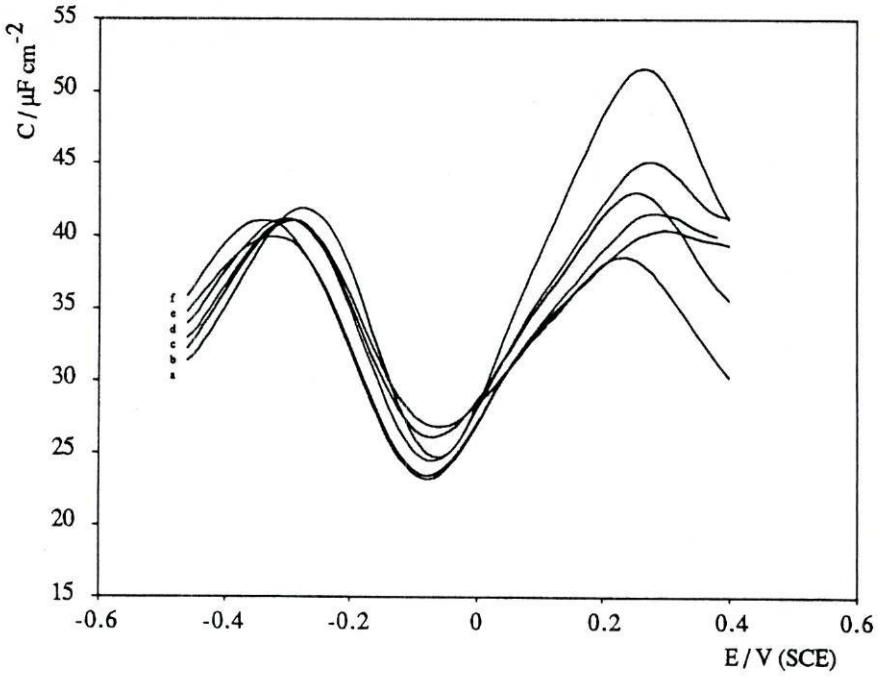


Figura 4.22 Curvas capacidade-potencial para Au (110) em $HClO_4$ 0.02 mol dm^{-3} e diferentes concentrações de manitol: (a) 0, (b) 0.01, (c) 0.02, (d) 0.05, (e) 0.1 (f) 0.2 mol dm^{-3}.

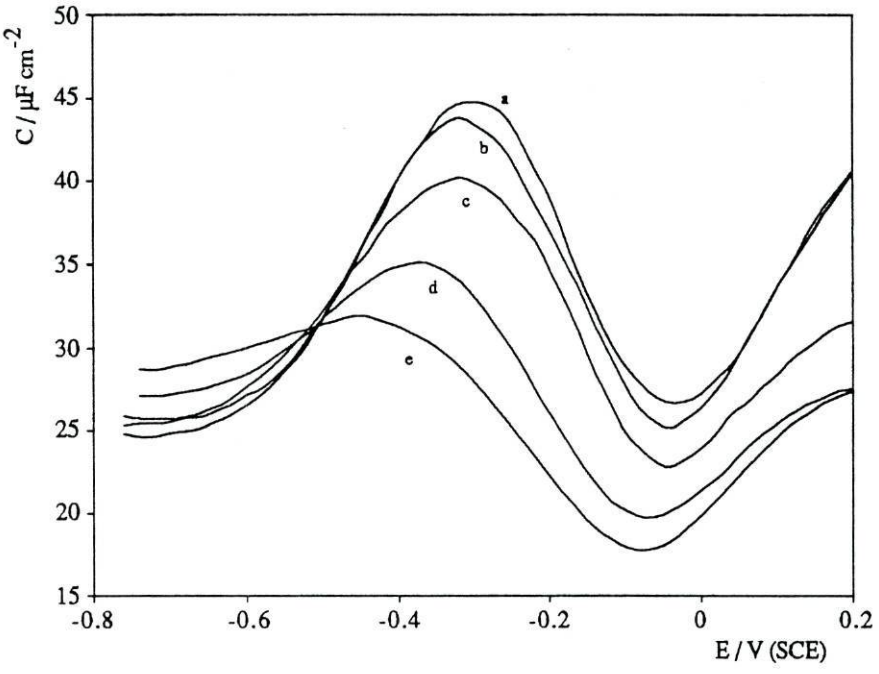


Figura 4.23 Curvas capacidade-potencial para Au (110) em $NaClO_4$ 0.02 mol dm^{-3} e diferentes concentrações de sorbitol: (a) 0, (b) 0.005, (c) 0.01, (d) 0.02, (e) 0.1 mol dm^{-3}.

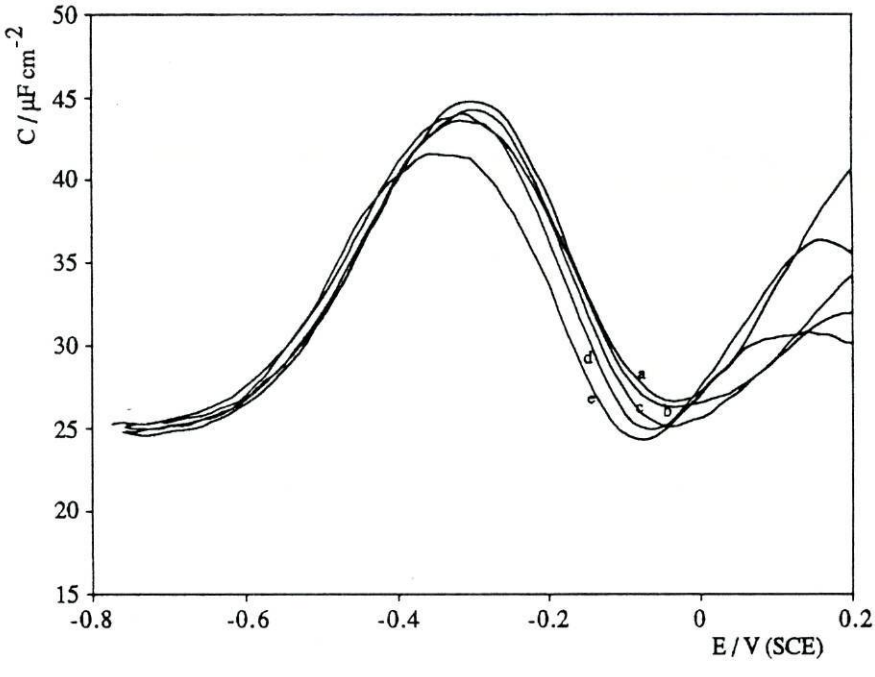


Figura 4.24 Curvas capacidade-potencial para Au (110) em $NaClO_4$ 0.02 mol dm^{-3} e diferentes concentrações de manitol: (a) 0, (b) 0.005, (c) 0.01, (d) 0.05, (e) 0.5 mol dm^{-3}.

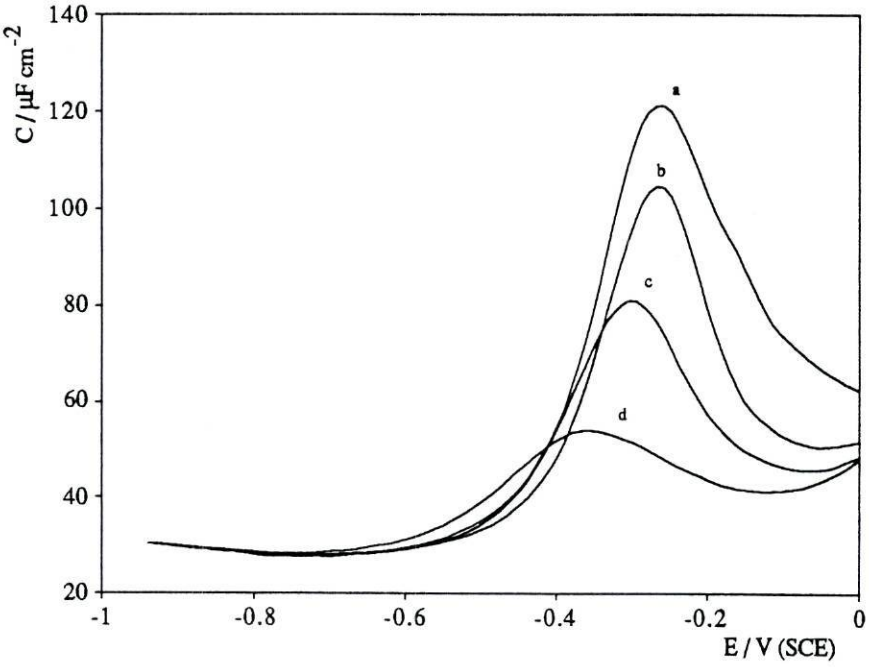


Figura 4.25 Curvas capacidade-potencial para Au (110) em NaOH 0.02 mol dm^{-3} e diferentes concentrações de sorbitol: (a) 0, (b) 0.001, (c) 0.01, (d) 0.1 mol dm^{-3}.

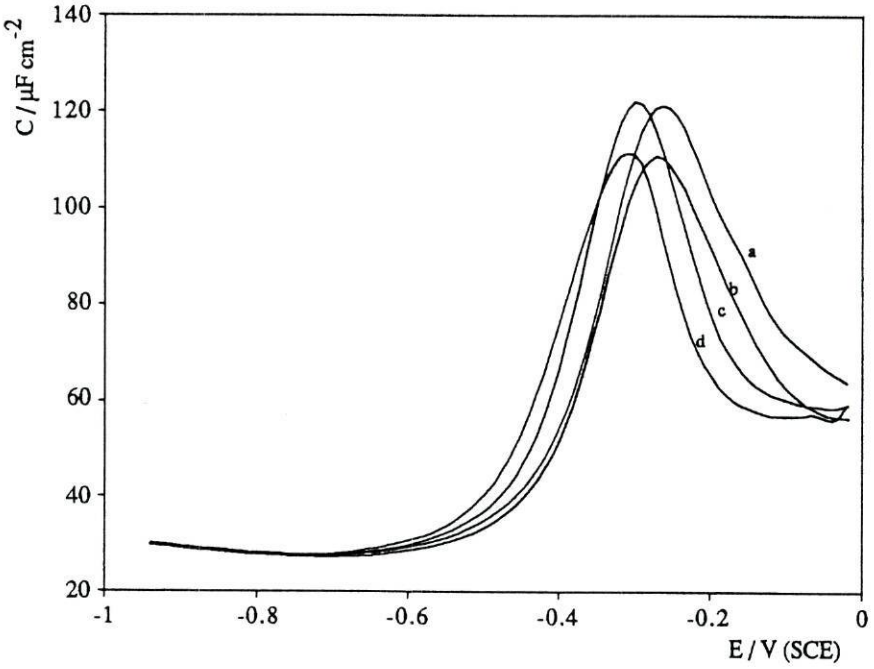


Figura 4.26 Curvas capacidade-potencial para Au (110) em NaOH 0.02 mol dm^{-3} e diferentes concentrações de manitol: (a) 0, (b) 0.001, (c) 0.01, (d) 0.1 mol dm^{-3}.

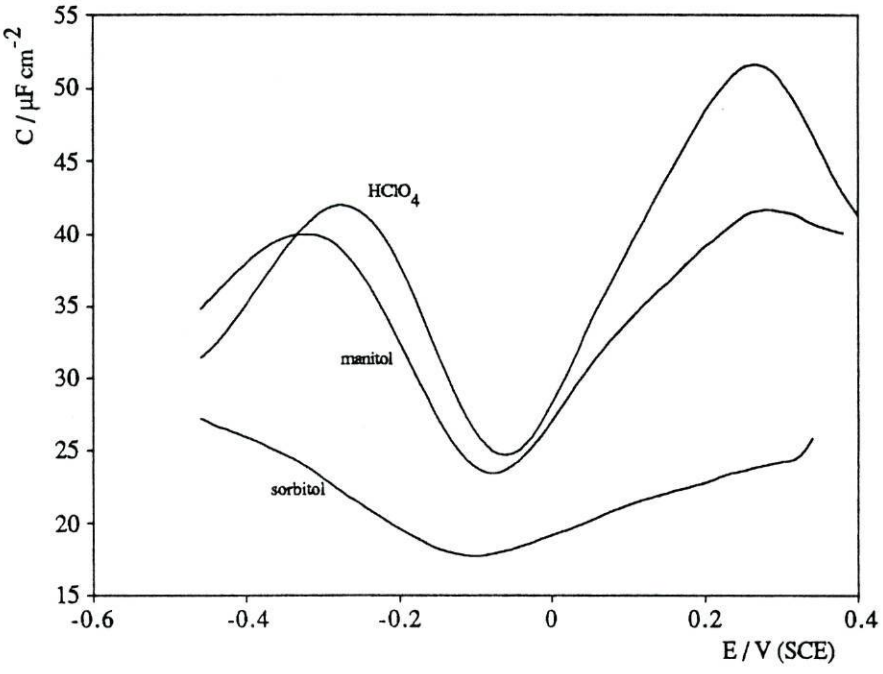


Figura 4.27 Curvas capacidade-potencial para sorbitol e manitol 0.1 mol dm^{-3}, em $HClO_4$ 0.02 mol dm^{-3}, em Au (110).

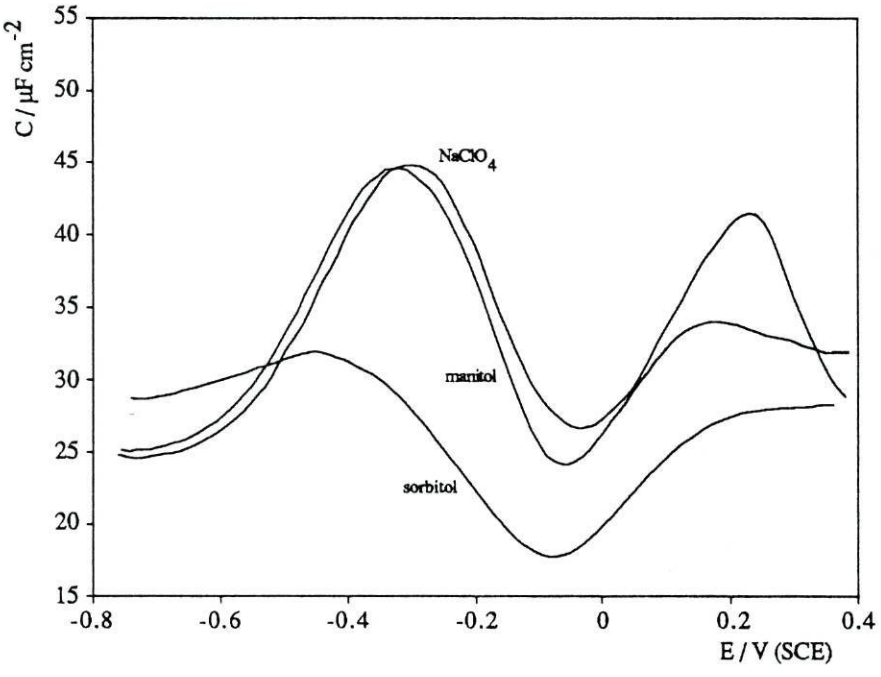


Figura 4.28 Curvas capacidade-potencial para sorbitol e manitol 0.1 mol dm^{-3}, em $NaClO_4$ 0.02 mol dm^{-3}, em Au (110).

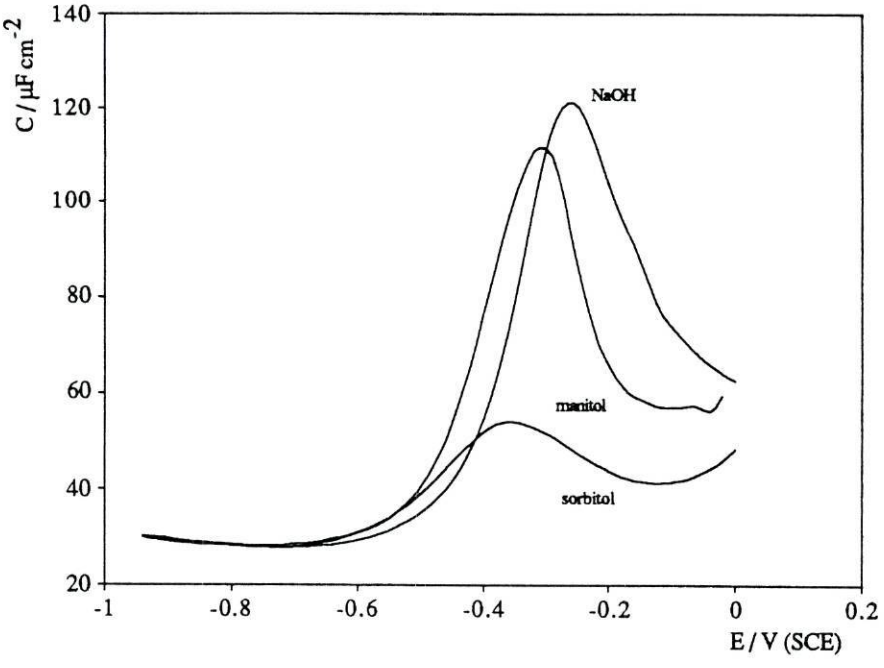


Figura 4.29 Curvas capacidade-potencial para sorbitol e manitol 0.1 mol dm^{-3}, em NaOH 0.02 mol dm^{-3}, em Au (110).

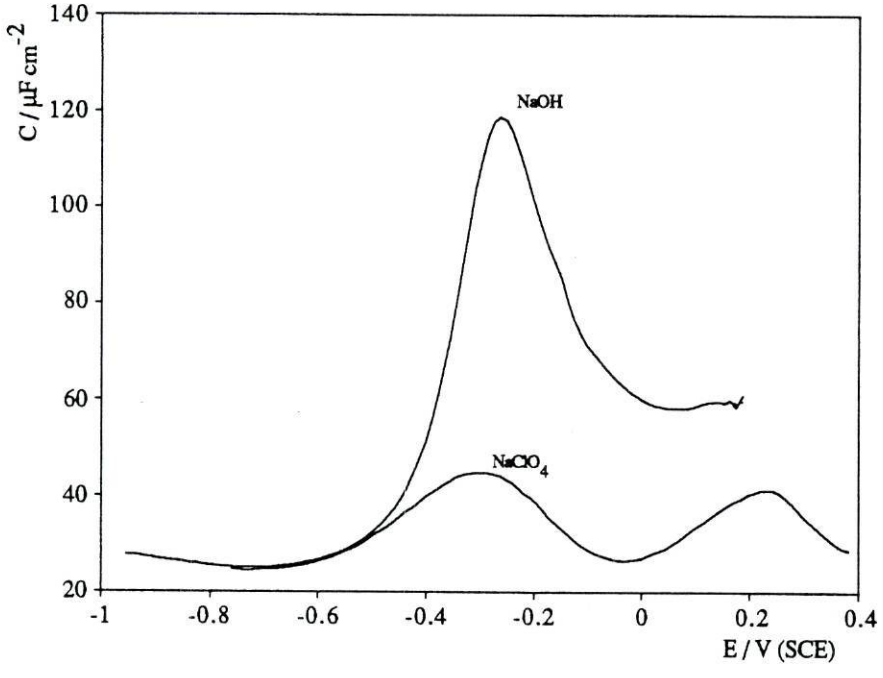


Figura 4.30 Curvas capacidade-potencial para Au (110) em $NaClO_4$ e NaOH 0.02 mol dm^{-3}.

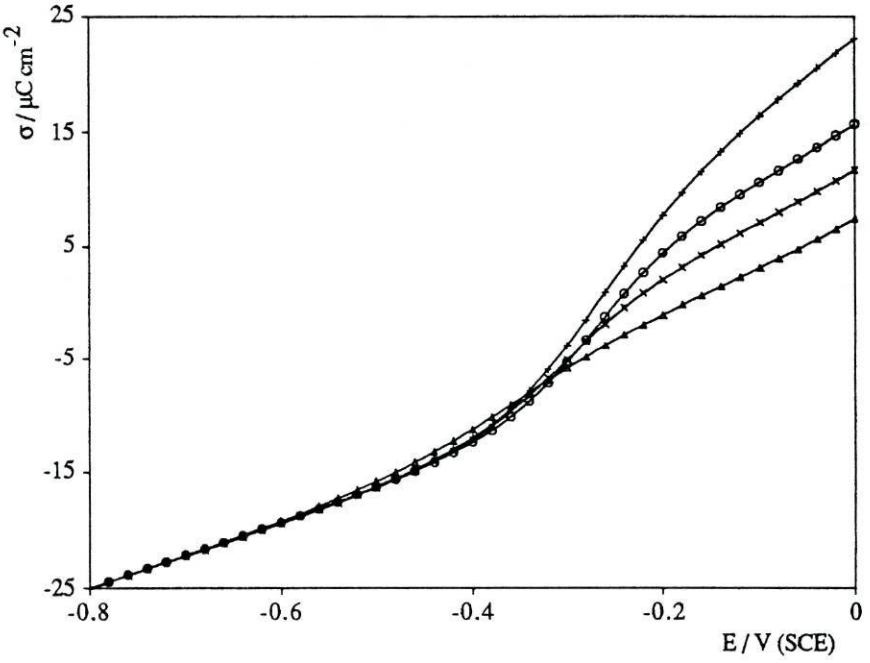


Figura 4.31 Curvas densidade de carga-potencial para Au (110) em NaOH 0.02 mol dm^{-3} e diferentes concentrações de sorbitol: (+) 0, (o) 0.001, (x) 0.01, (Δ) 0.1 mol dm^{-3}.

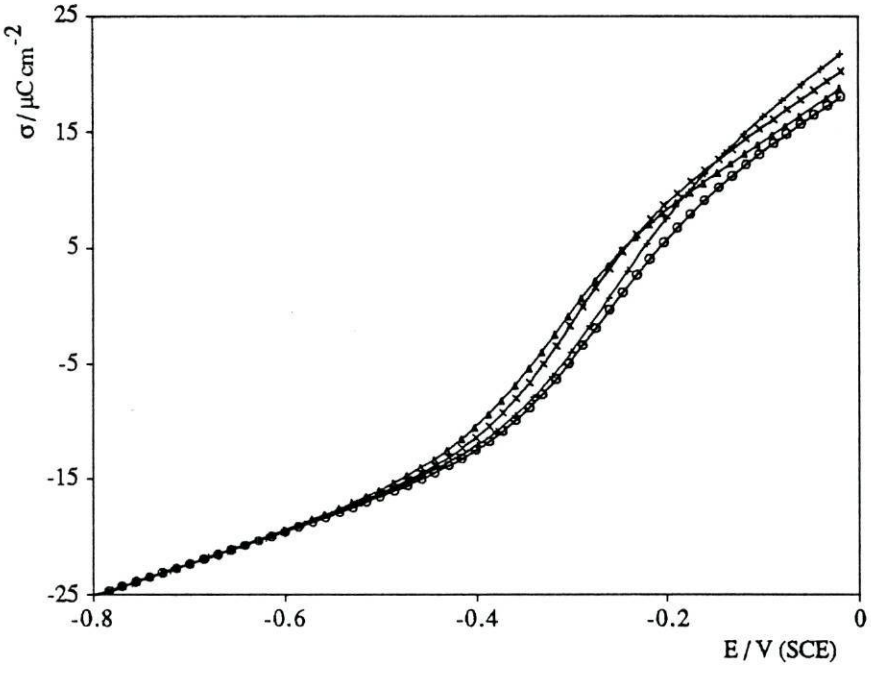


Figura 4.32 Curvas densidade de carga-potencial para Au (110) em NaOH 0.02 mol dm^{-3} e diferentes concentrações de manitol: (+) 0, (o) 0.001, (x) 0.01, (Δ) 0.1 mol dm^{-3}.

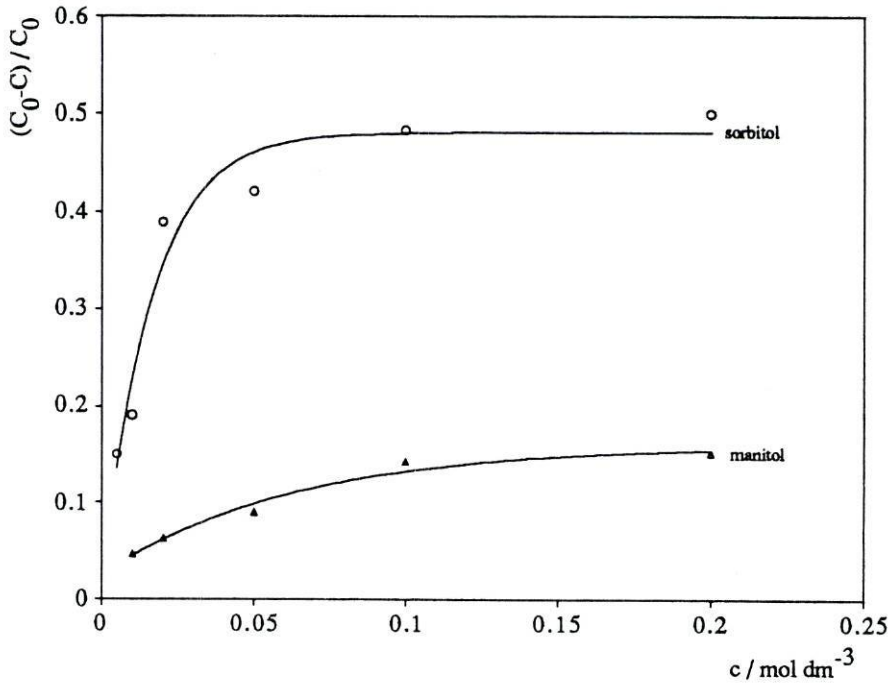


Figura 4.33 Variação relativa da capacidade em função da concentração de sorbitol e manitol em $HClO_4$, para os valores de potencial em que a variação é máxima, em Au (110).

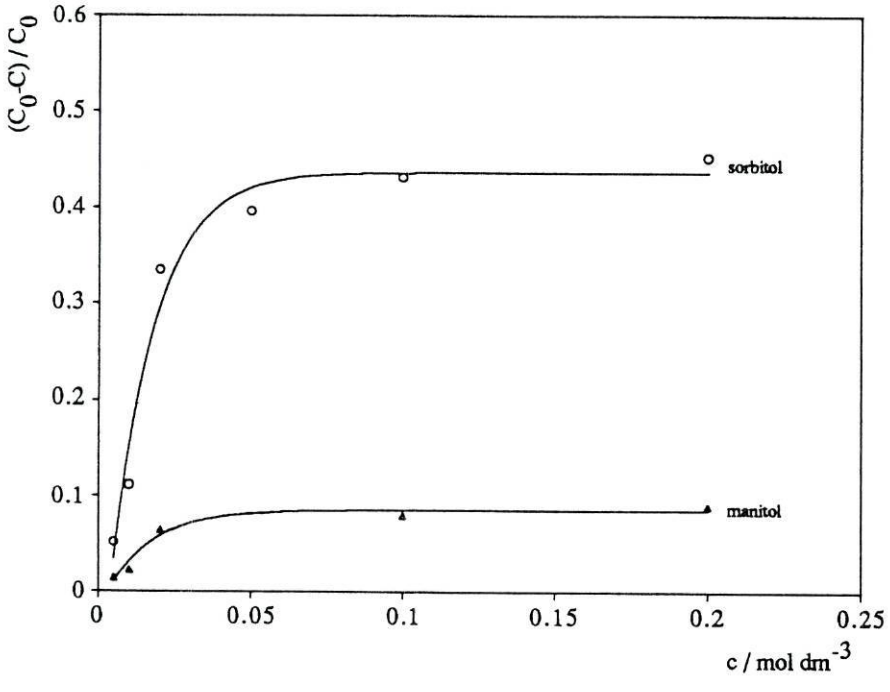


Figura 4.34 Variação relativa da capacidade em função da concentração de sorbitol e manitol em $NaClO_4$, para os valores de potencial em que a variação é máxima, em Au (110).

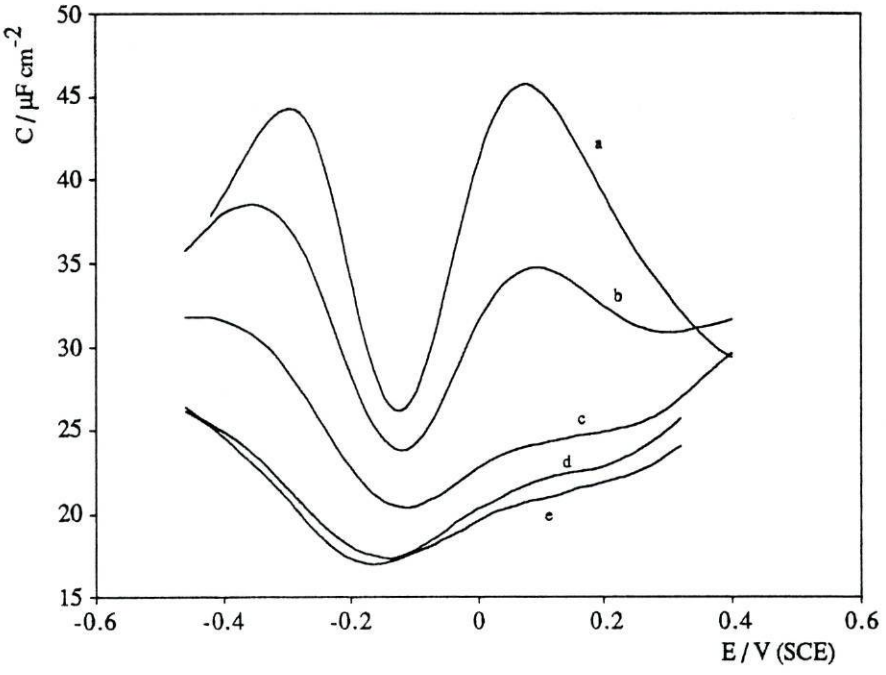


Figura 4.35 Curvas capacidade-potencial para Au (210) em $HClO_4$ 0.02 mol dm^{-3} e diferentes concentrações de sorbitol: (a) 0, (b) 0.01, (c) 0.02, (d) 0.1, (e) 0.5 mol dm^{-3}.

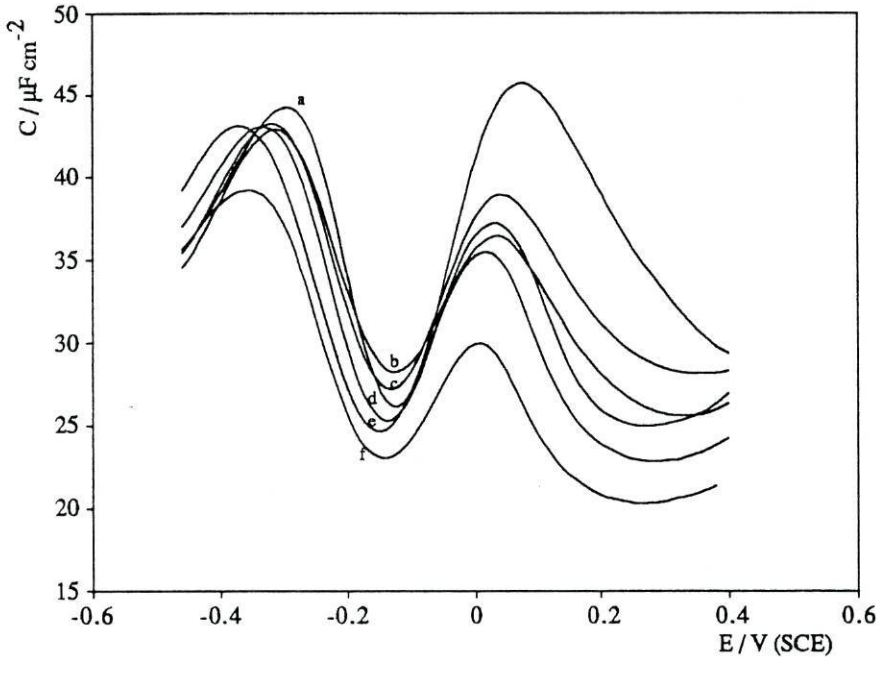


Figura 4.36 Curvas capacidade-potencial para Au (210) em $HClO_4$ 0.02 mol dm^{-3} e diferentes concentrações de manitol: (a) 0, (b) 0.01, (c) 0.02, (d) 0.1, (e) 0.2, (f) 0.5 mol dm^{-3}.

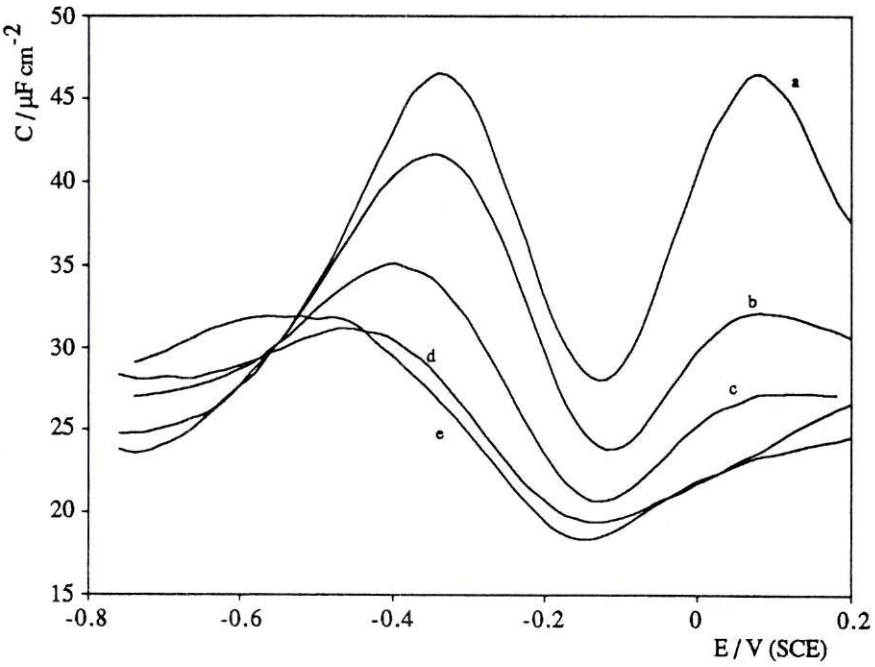


Figura 4.37 Curvas capacidade-potencial para Au (210) em $NaClO_4$ 0.02 mol dm^{-3} e diferentes concentrações de sorbitol: (a) 0, (b) 0.01, (c) 0.02, (d) 0.05, (e) 0.5 mol dm^{-3}.

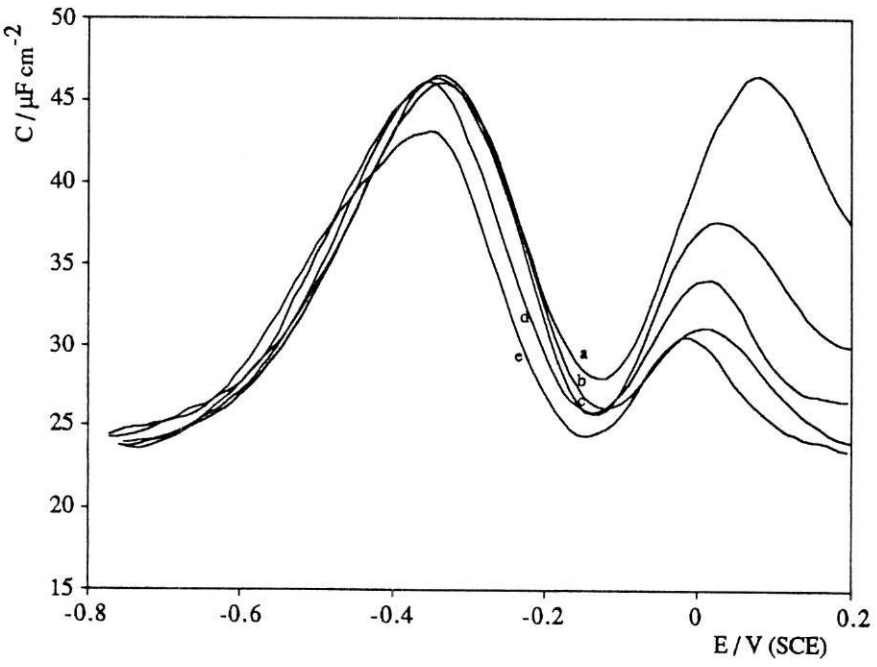


Figura 4.38 Curvas capacidade-potencial para Au (210) em $NaClO_4$ 0.02 mol dm^{-3} e diferentes concentrações de manitol: (a) 0, (b) 0.01, (c) 0.05, (d) 0.2, (e) 0.5 mol dm^{-3}.

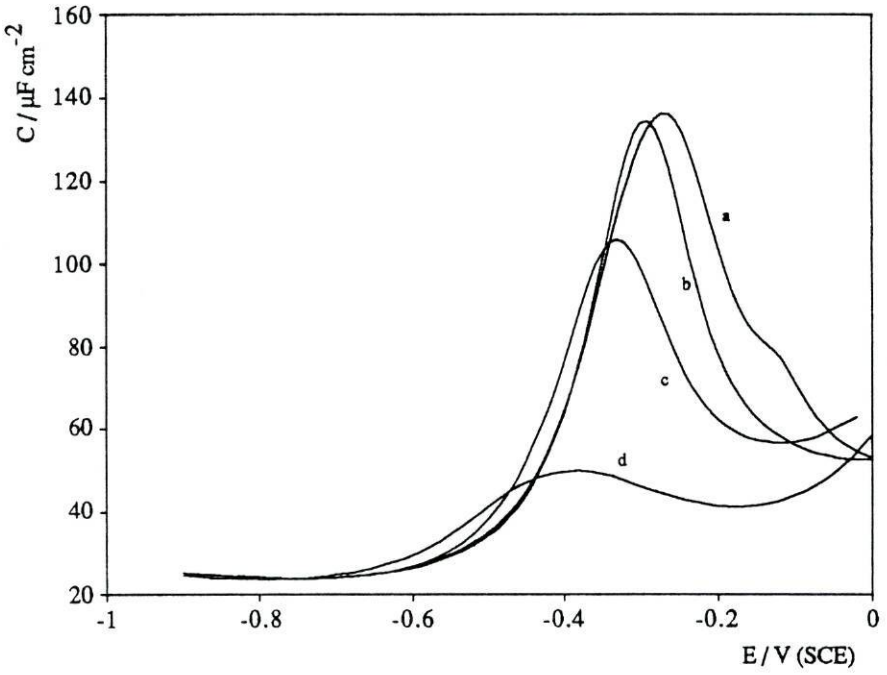


Figura 4.39 Curvas capacidade-potencial para Au (210) em NaOH 0.02 mol dm^{-3} e diferentes concentrações de sorbitol: (a) 0, (b) 0.001, (c) 0.01, (d) 0.1 mol dm^{-3}.

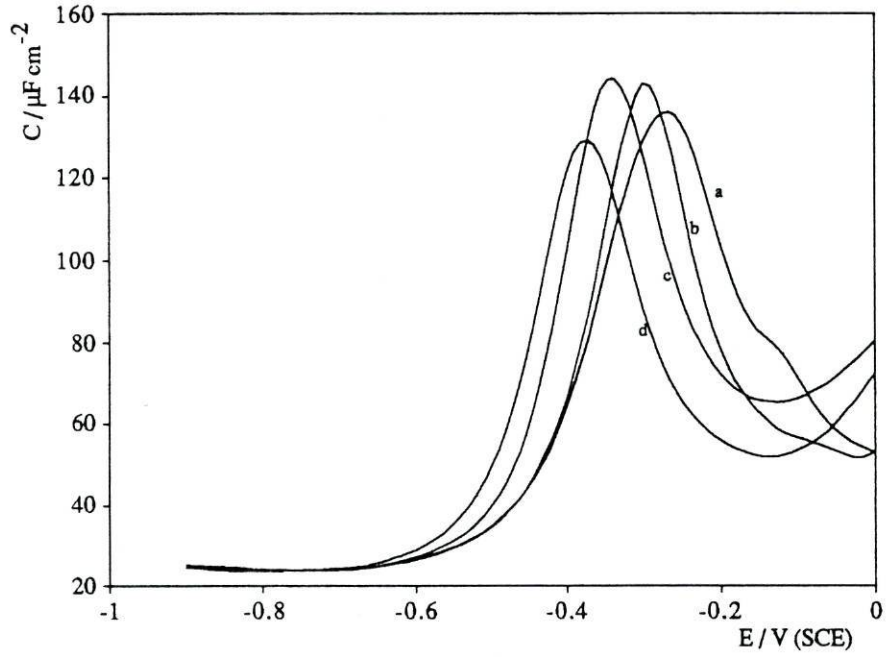


Figura 4.40 Curvas capacidade-potencial para Au (210) em NaOH 0.02 mol dm^{-3} e diferentes concentrações de manitol: (a) 0, (b) 0.001, (c) 0.01, (d) 0.1 mol dm^{-3}.

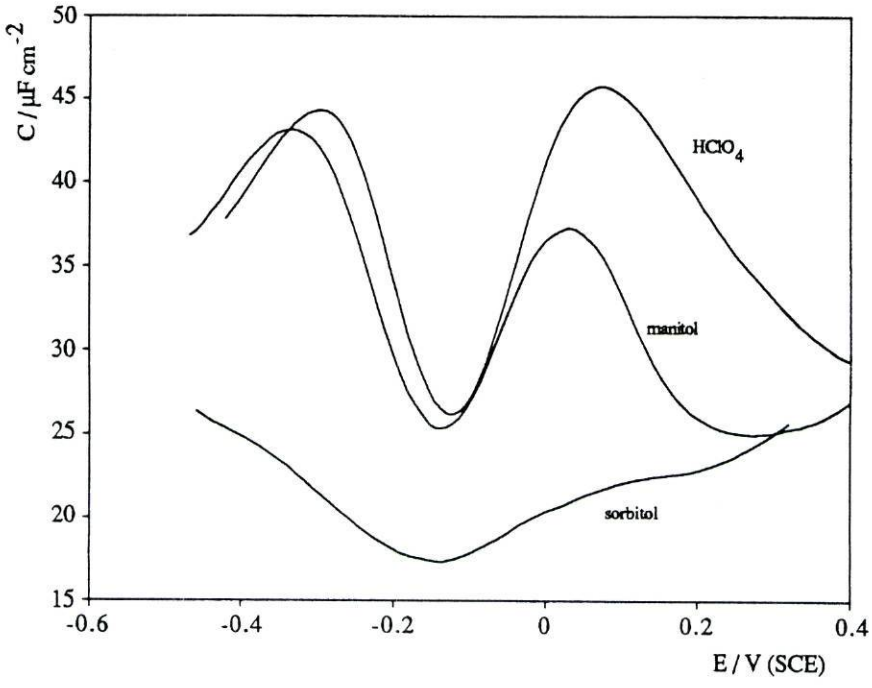


Figura 4.41 Curvas capacidade-potencial para sorbitol e manitol 0.1 mol dm^{-3}, em $HClO_4$ 0.02 mol dm^{-3}, em Au (210).

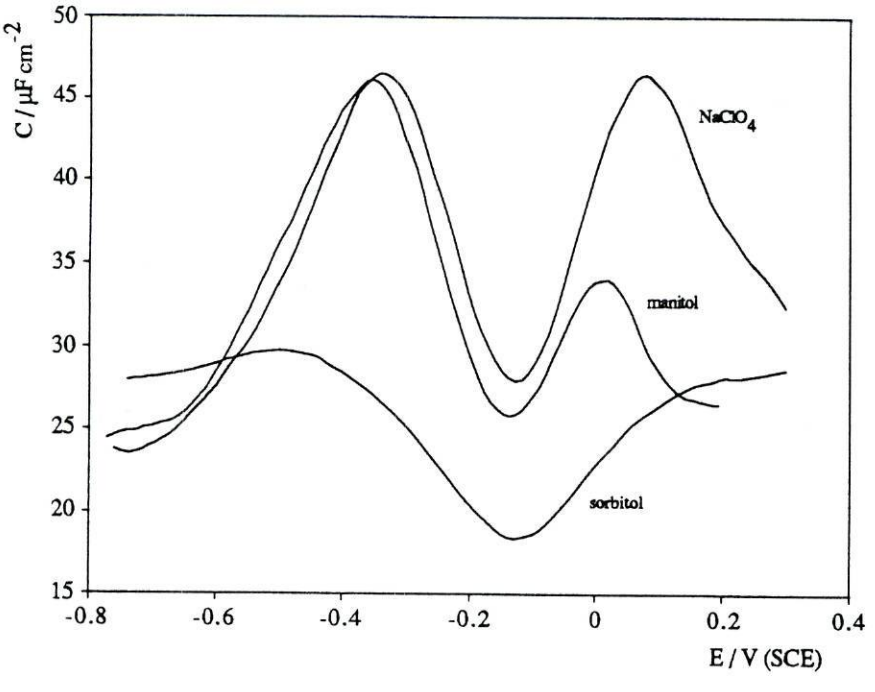


Figura 4.42 Curvas capacidade-potencial para sorbitol e manitol 0.1 mol dm^{-3}, em $NaClO_4$ 0.02 mol dm^{-3}, em Au (210).

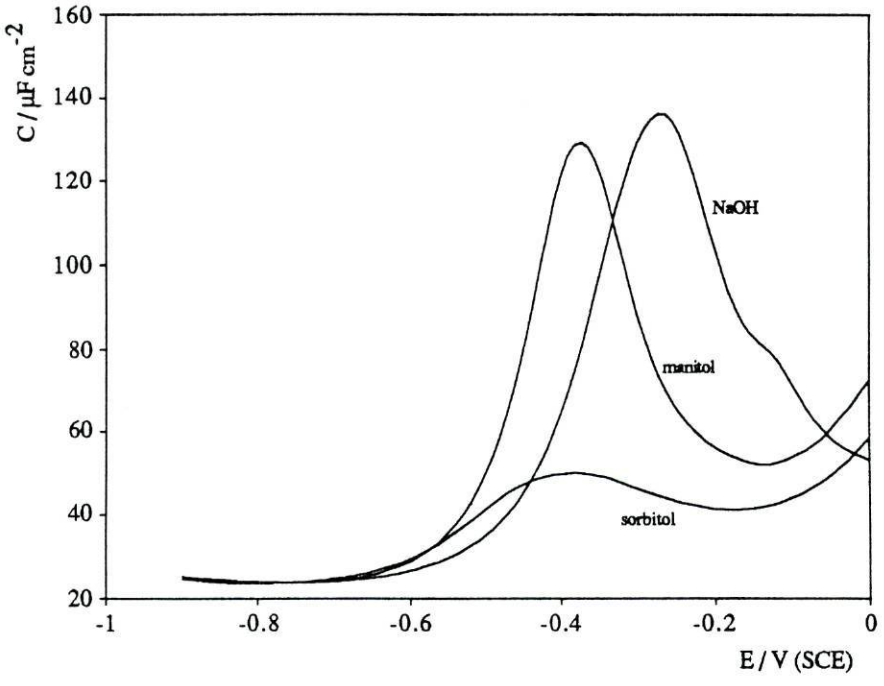


Figura 4.43 Curvas capacidade-potencial para sorbitol e manitol 0.1 mol dm^{-3}, em NaOH 0.02 mol dm^{-3}, em Au (210).

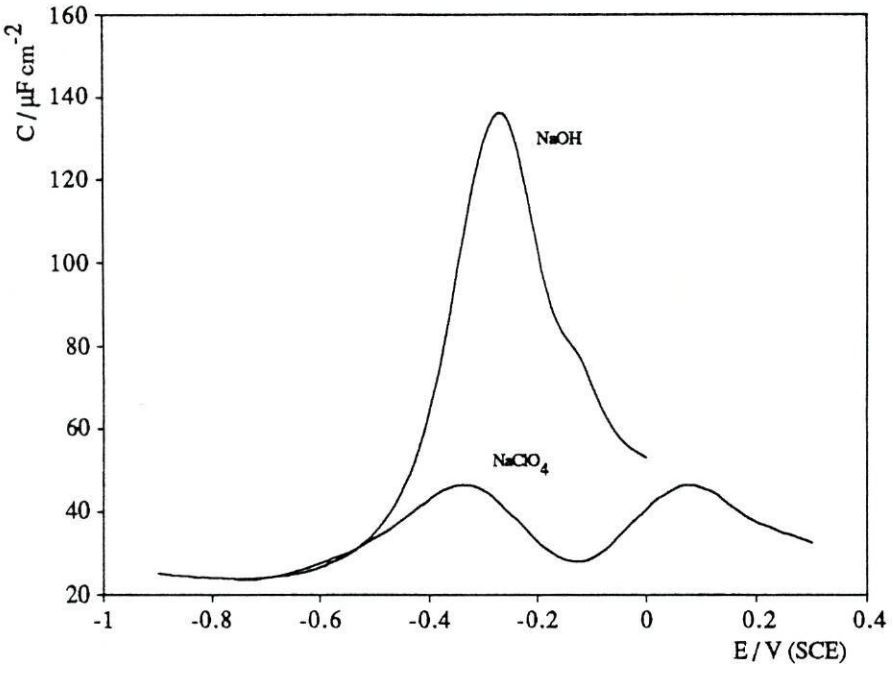


Figura 4.44 Curvas capacidade-potencial para Au (210) em $NaClO_4$ e NaOH 0.02 mol dm^{-3}.

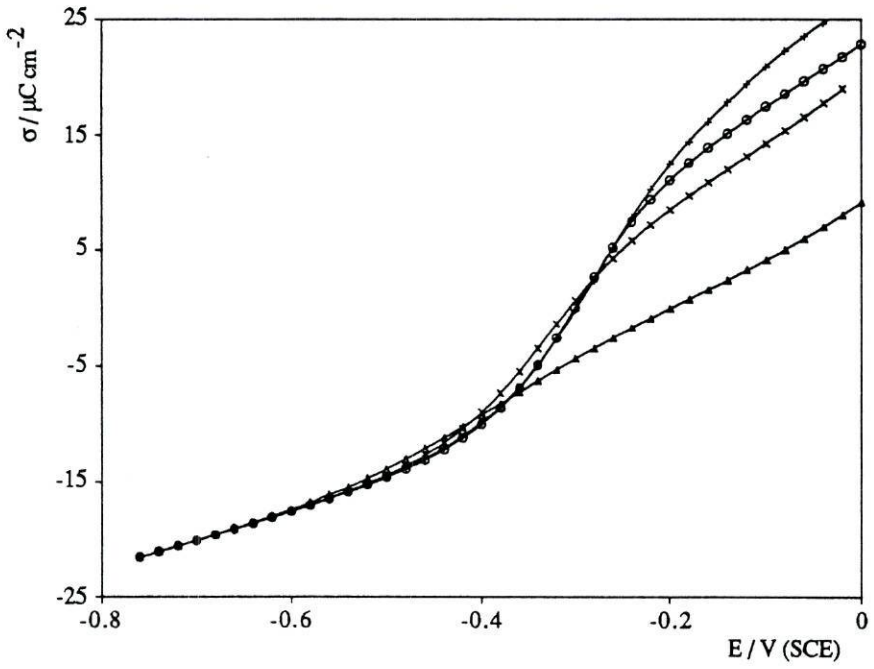


Figura 4.45 Curvas densidade de carga-potencial para Au (210) em NaOH 0.02 mol dm^{-3} e diferentes concentrações de sorbitol: (+) 0, (o) 0.001, (x) 0.01, (Δ) 0.1 mol dm^{-3}.

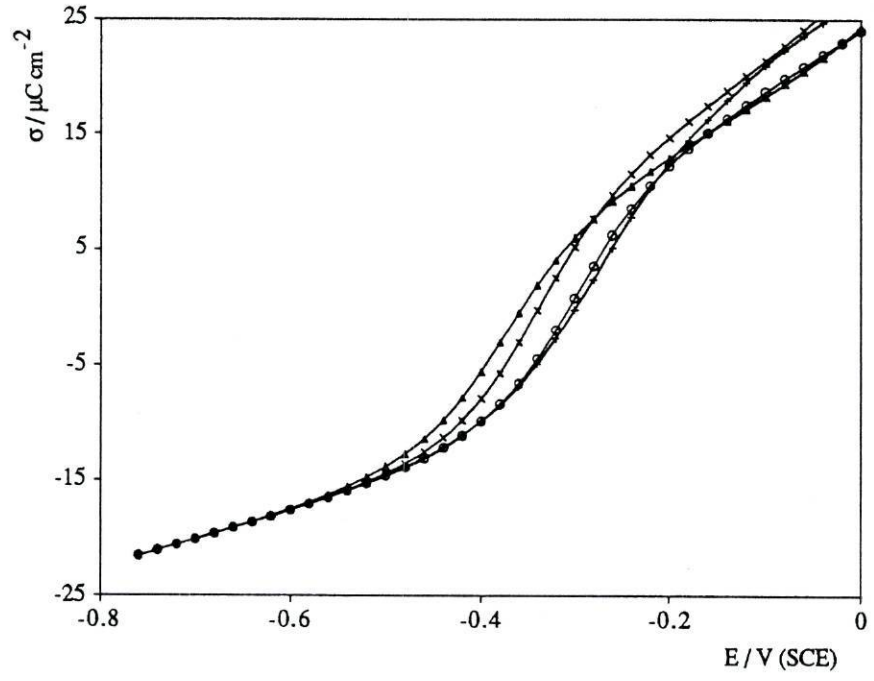


Figura 4.46 Curvas densidade de carga-potencial para Au (210) em NaOH 0.02 mol dm^{-3} e diferentes concentrações de manitol: (+) 0, (o) 0.001, (x) 0.01, (Δ) 0.1 mol dm^{-3}.

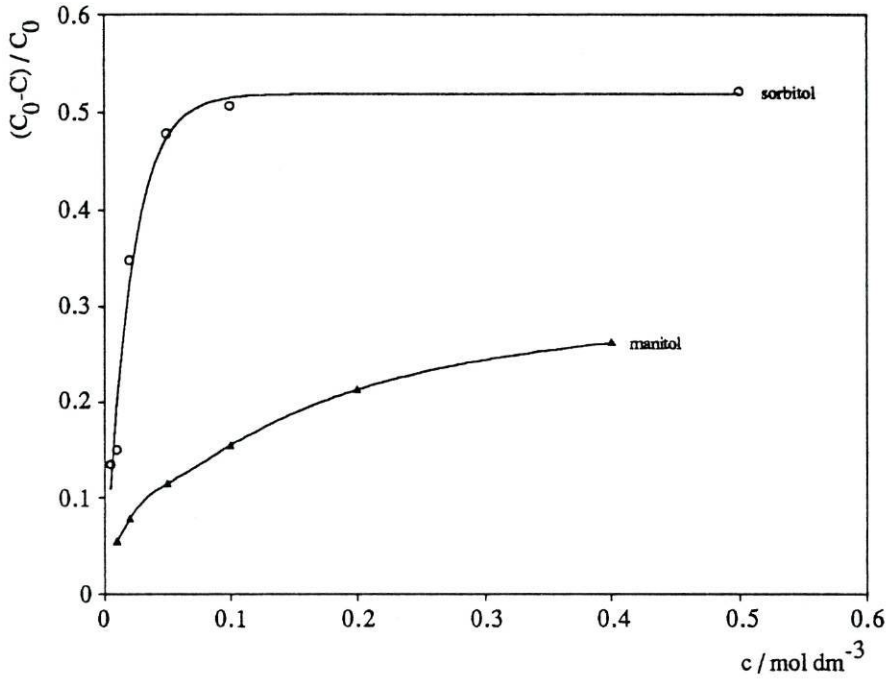


Figura 4.47 Variação relativa da capacidade em função da concentração de sorbitol e manitol em $HClO_4$, para os valores de potencial em que a variação é máxima, em Au (210).

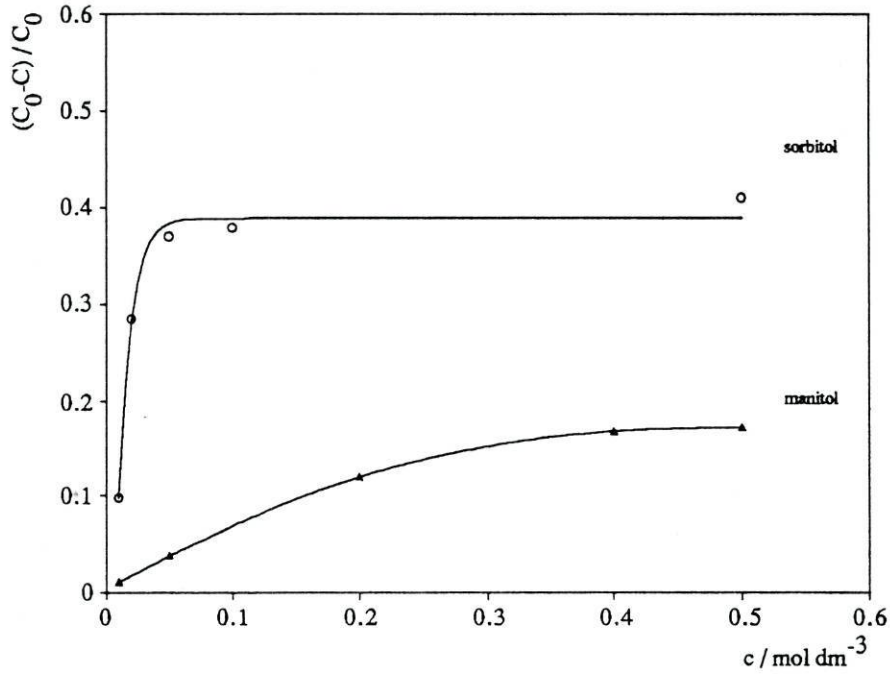


Figura 4.48 Variação relativa da capacidade em função da concentração de sorbitol e manitol em $NaClO_4$, para os valores de potencial em que a variação é máxima, em Au (210).

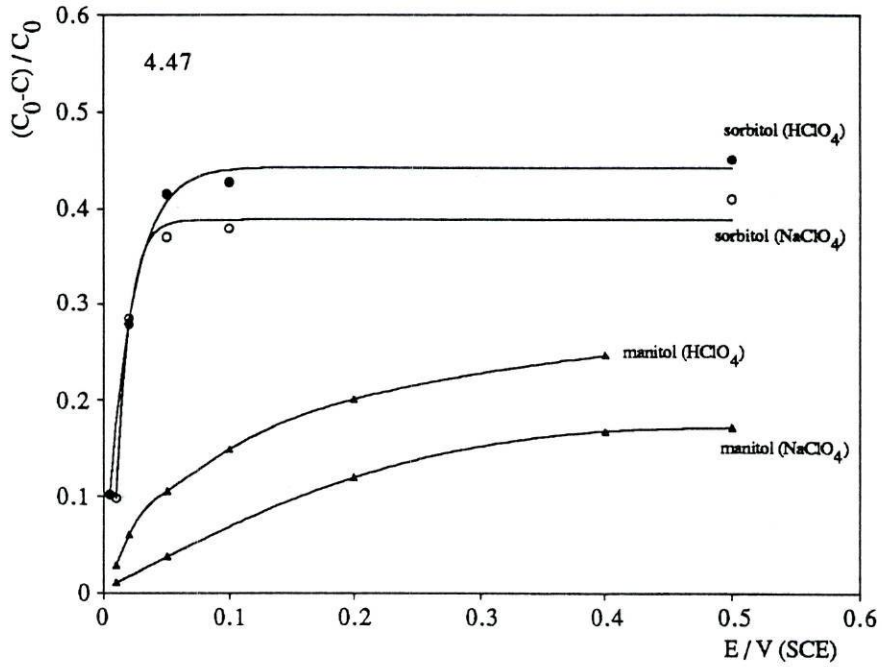


Figura 4.49 Variação relativa da capacidade em função da concentração de sorbitol e manitol em $HClO_4$ e $NaClO_4$, para os valores de potencial em que a variação é máxima, em Au (210).

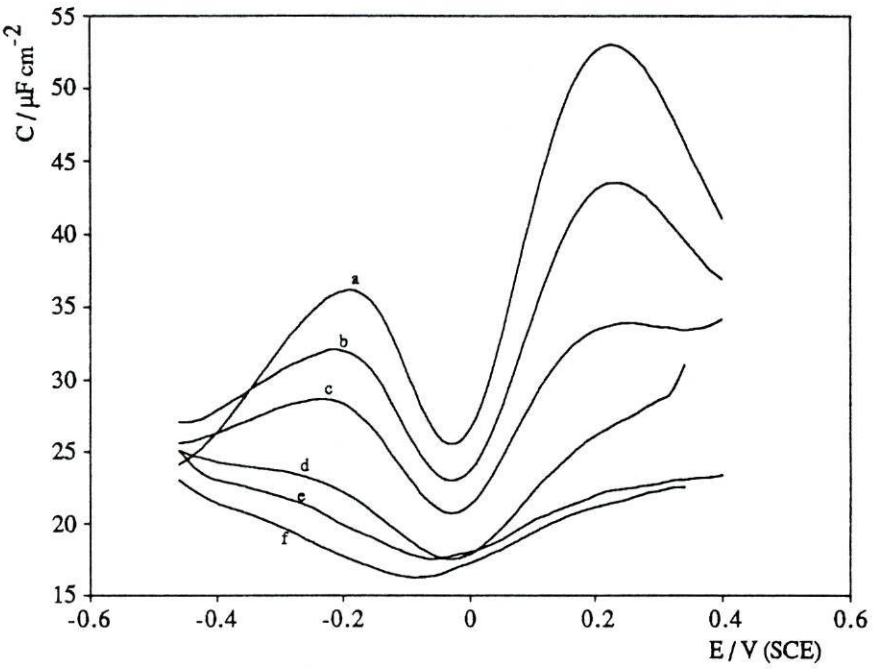


Figura 4.50 Curvas capacidade-potencial para Au (311) em $HClO_4$ 0.02 mol dm^{-3} e diferentes concentrações de sorbitol: (a) 0, (b) 0.005, (c) 0.01, (d) 0.02, (e) 0.05, (f) 0.1 mol dm^{-3}.

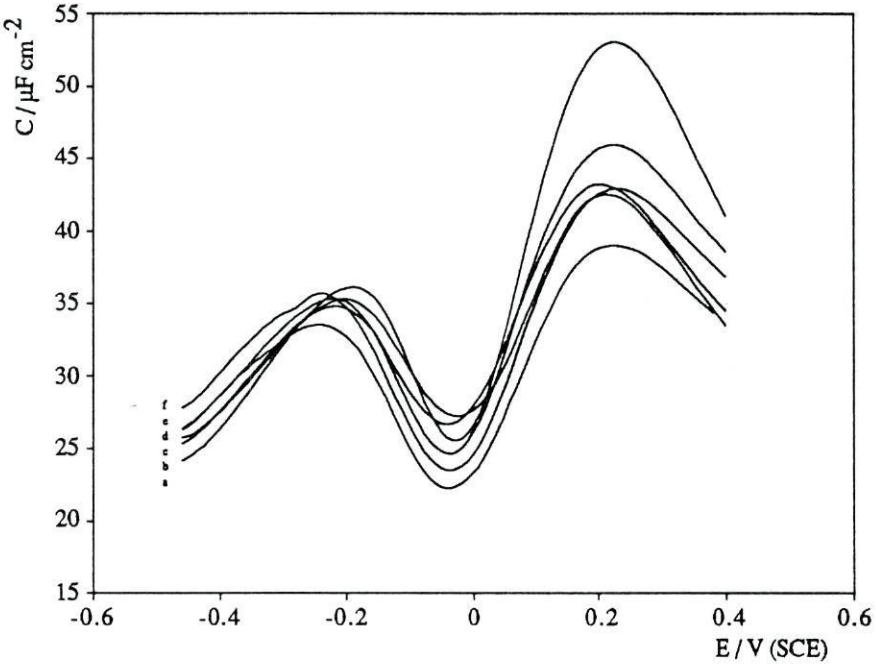


Figura 4.51 Curvas capacidade-potencial para Au (311) em $HClO_4$ 0.02 mol dm^{-3} e diferentes concentrações de manitol: (a) 0, (b) 0.01, (c) 0.02, (d) 0.05, (e) 0.1, (f) 0.2 mol dm^{-3}.

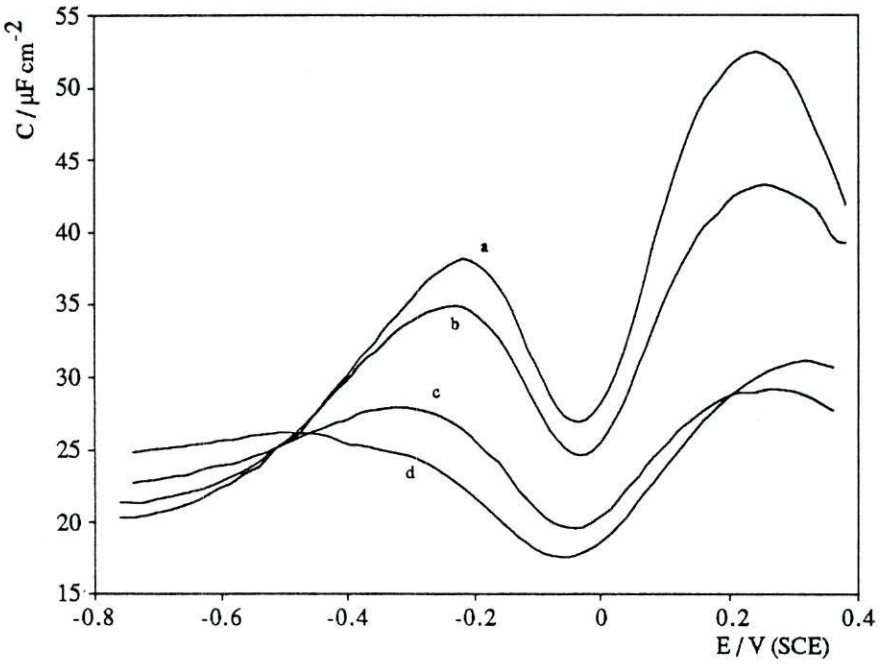


Figura 4.52 Curvas capacidade-potencial para Au (311) em $NaClO_4$ 0.02 mol dm^{-3} e diferentes concentrações de sorbitol: (a) 0, (b) 0.01, (c) 0.02, (d) 0.1 mol dm^{-3}.

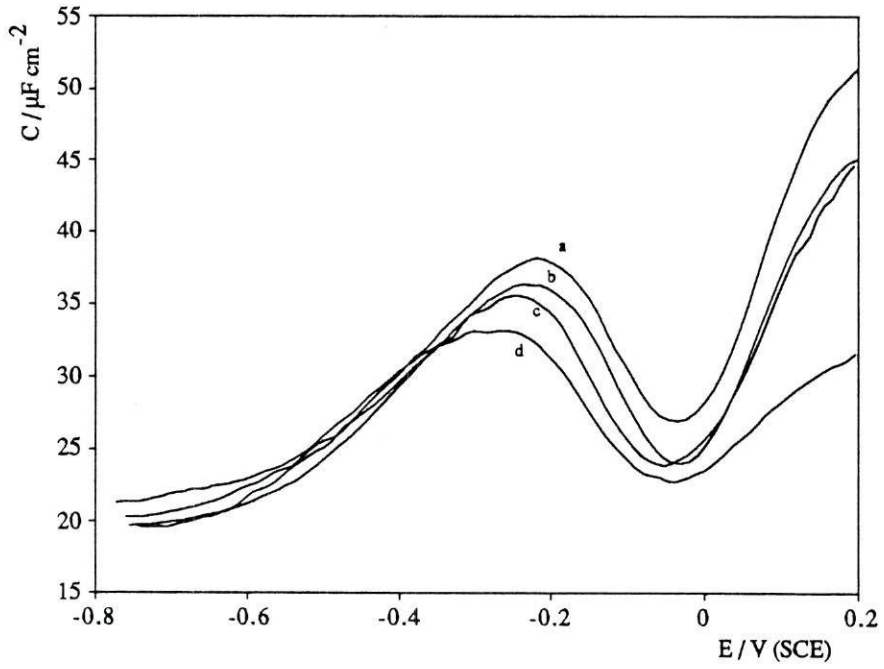


Figura 4.53 Curvas capacidade-potencial para Au (311) em $NaClO_4$ 0.02 mol dm^{-3} e diferentes concentrações de manitol: (a) 0, (b) 0.02, (c) 0.1, (d) 0.5 mol dm^{-3}.

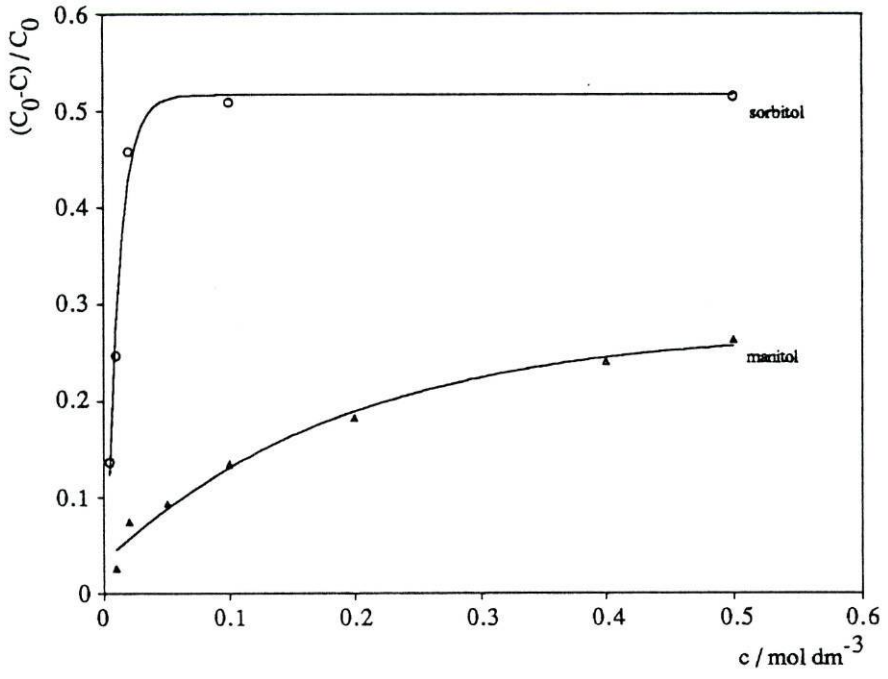


Figura 4.54 Variação relativa da capacidade em função da concentração de sorbitol e manitol em $HClO_4$, para os valores de potencial em que a variação é máxima, em Au (311).

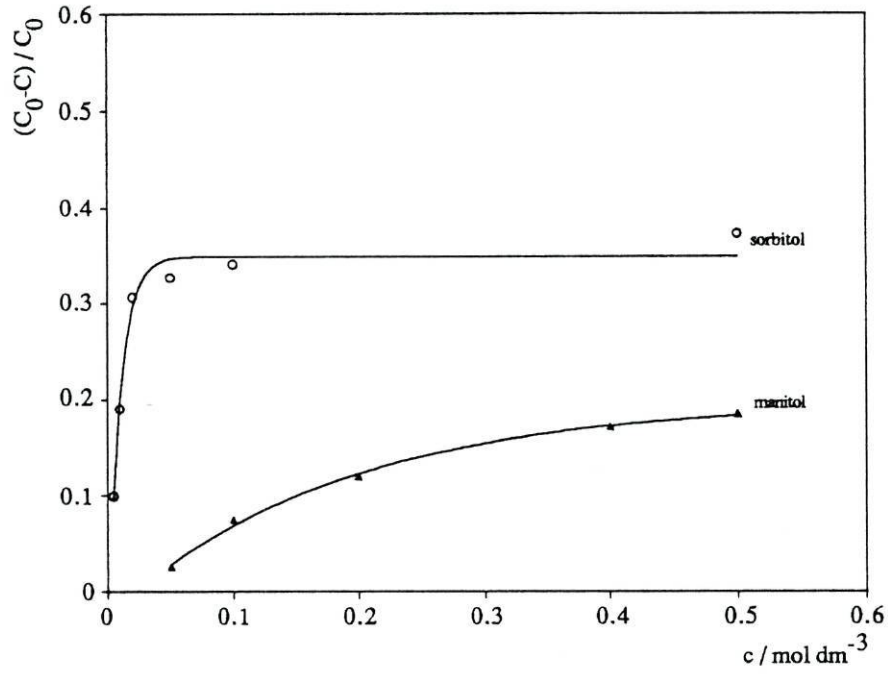


Figura 4.55 Variação relativa da capacidade em função da concentração de sorbitol e manitol em $HClO_4$, no potencial de carga zero, em Au (311).

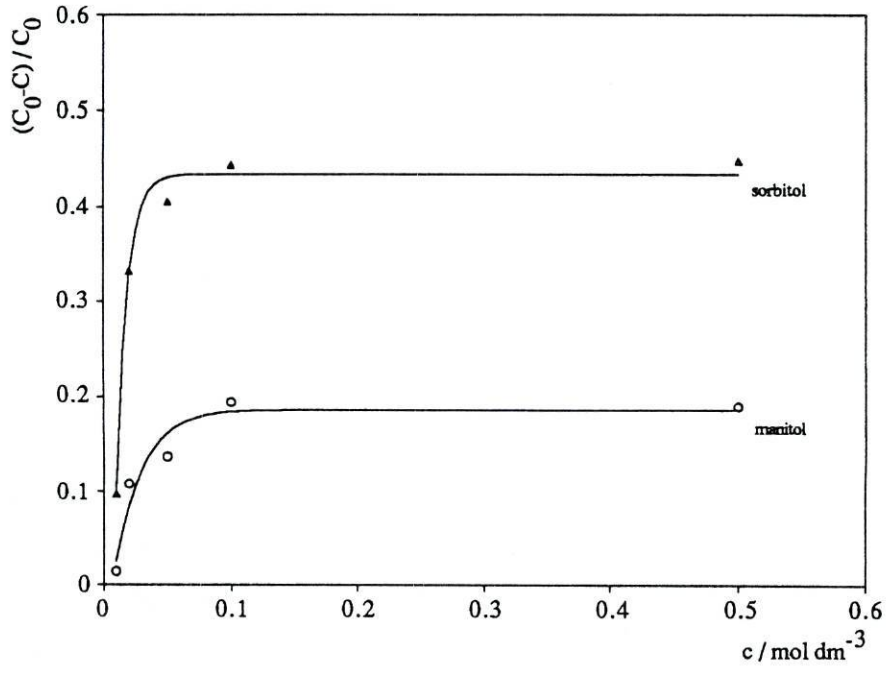


Figura 4.56 Variação relativa da capacidade em função da concentração de sorbitol e manitol em $NaClO_4$, para os valores de potencial em que a variação é máxima, em Au (311).

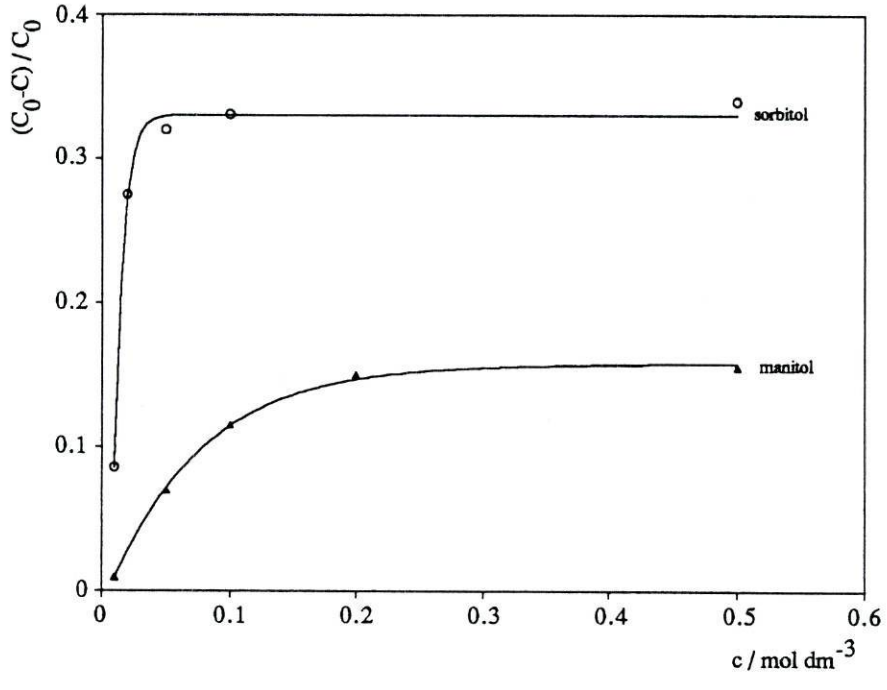


Figura 4.57 Variação relativa da capacidade em função da concentração de sorbitol e manitol em $NaClO_4$, no potencial de carga zero, em Au (311).

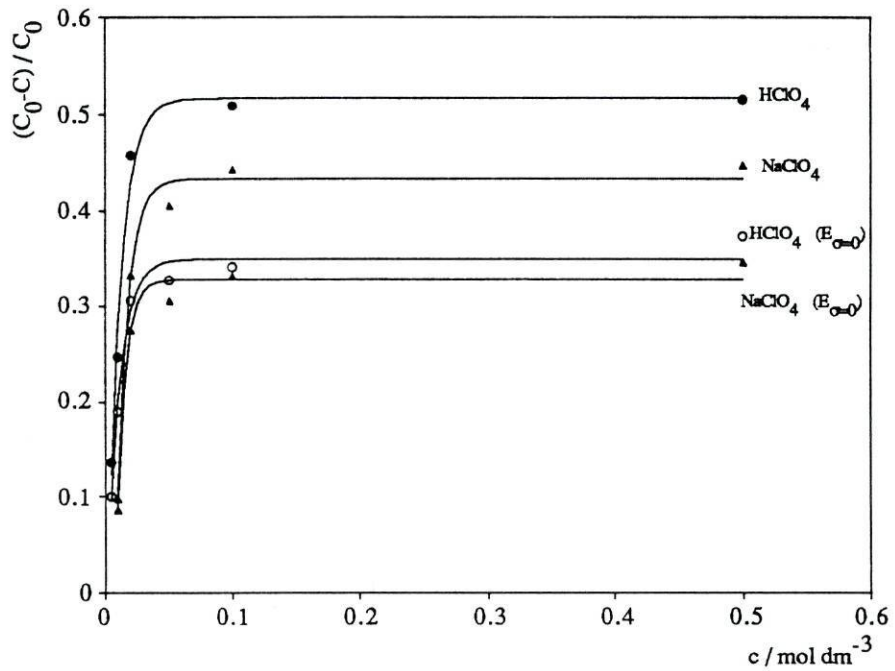


Figura 4.58 Variação relativa da capacidade em função da concentração de sorbitol em $HClO_4$ e $NaClO_4$, para os valores de potencial em que a variação é máxima e no potencial de carga zero, em Au (311).

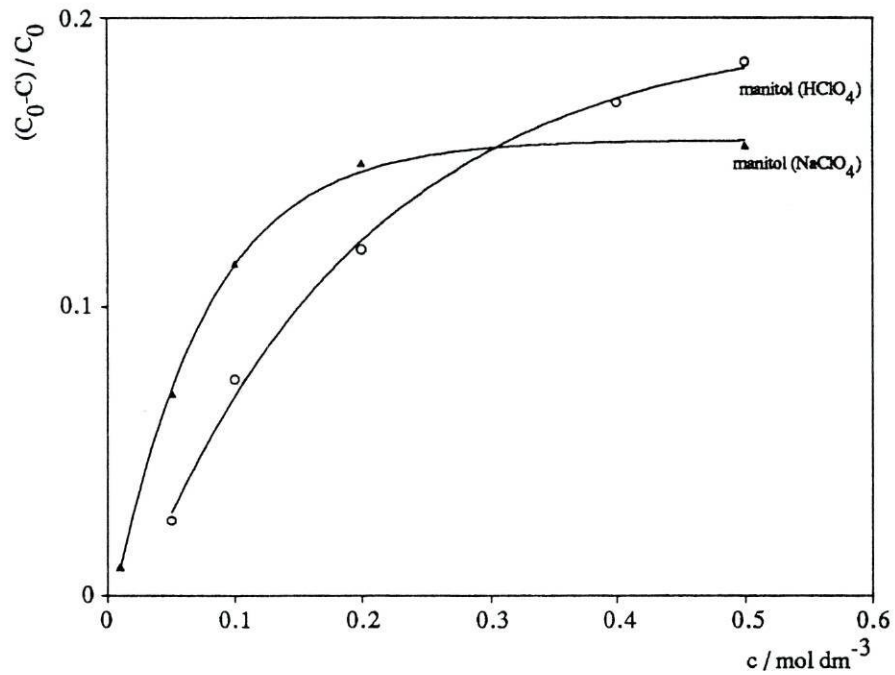


Figura 4.59 Variação relativa da capacidade em função da concentração de manitol em $HClO_4$ e $NaClO_4$, no potencial de carga zero, em Au (311).

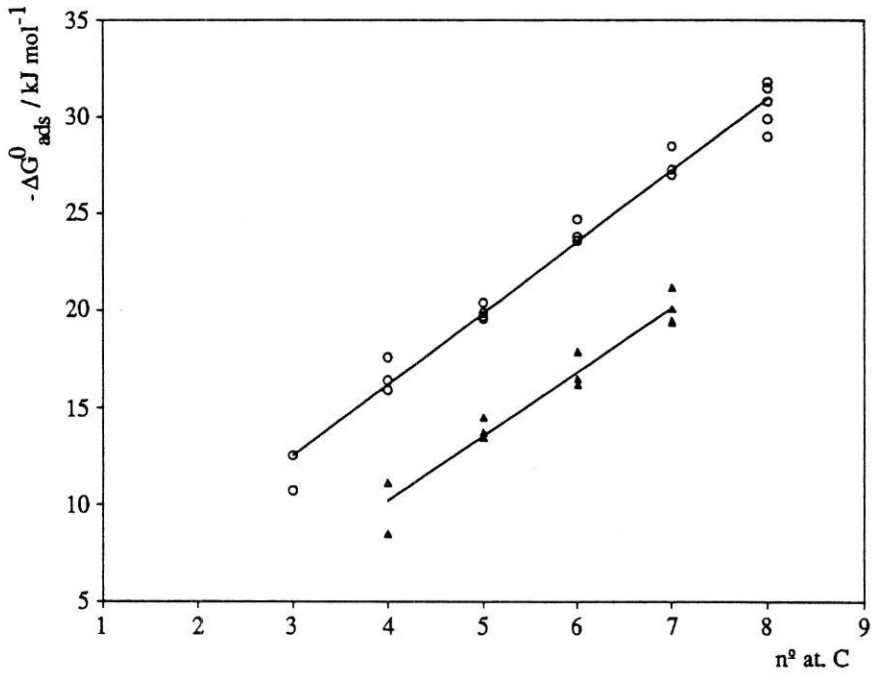


Figura 4.60 Função de Gibbs padrão de adsorção de álcoois alifáticos, em mercúrio (o) e em ouro policristalino (Δ), em função do número de átomos de carbono.

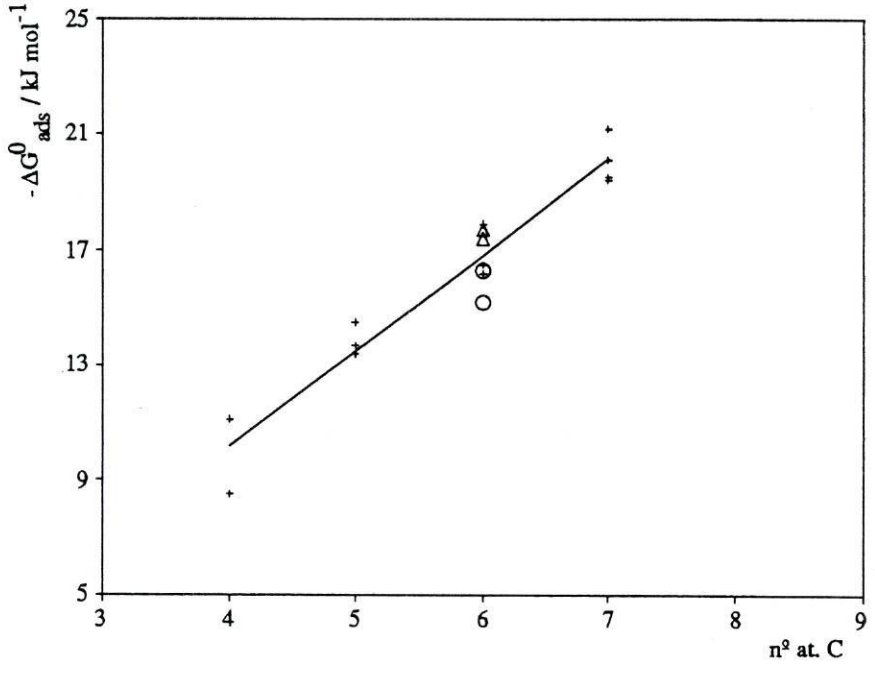


Figura 4.61 Função de Gibbs padrão de adsorção de álcoois em ouro em função do número de átomos de carbono: (+) monoálcoois; (o) manitol; (Δ) sorbitol.

5

OXIDAÇÃO DE SORBITOL E MANITOL EM ELÉCTRODOS DE OURO

5.1. INTRODUÇÃO

A actividade catalítica de metais nobres relativamente à oxidação electroquímica de compostos orgânicos tem sido objecto de numerosos estudos, em que se tem procurado estabelecer a influência do metal, da estrutura da superfície do metal e da estrutura molecular de compostos orgânicos isómeros ou de famílias de compostos.

Apesar de se considerar a platina um melhor catalisador que o ouro, vários estudos têm demonstrado que, em determinadas condições de meio, este apresenta uma actividade electrocatalítica mais elevada.

De uma maneira geral, os metais de transição, que possuem orbitais d semi--preenchidas, apresentam boas propriedades catalíticas para a oxidação electroquímica de compostos orgânicos. Este facto resulta da capacidade de o metal formar ligações covalentes com hidrogénio, oxigénio e radicais orgânicos (a rotura de ligações C-H e subsequente interacção de radicais e átomos de hidrogénio com "locais" da superfície metálica constitui normalmente o primeiro passo do mecanismo de oxidação em platina) [248 - 250]. Assim, a menor actividade do ouro para as referidas reacções poder-se-á dever ao total preenchimento das suas orbitais d.

No entanto, o ouro apresenta características que o tornam adequado e até indicado como eléctrodo para alguns tipos de reacções. Por exemplo, em meio alcalino, o ouro adsorve à superfície iões OH^- antes de se iniciar a formação de óxidos de ouro [251].

Este facto permite a interacção dos iões OH^- com grupos álcool de moléculas orgânicas, através de ligações de hidrogénio, o que vai facilitar a sua oxidação. Esta tem sido a explicação proposta para o facto de as densidades de corrente de oxidação de álcoois em ouro, em meio alcalino, serem superiores às obtidas em platina, no mesmo meio. Pelo contrário, estudos efectuados em ouro policristalino mostram que este metal apresenta baixa actividade electrocatalítica para a oxidação de substâncias orgânicas saturadas, em meio ácido. Este facto tem sido interpretado como uma consequência da pequena tendência destes compostos para adsorver em ouro, em meio ácido.

As propriedades electrocatalíticas de metais parecem estar directamente relacionadas com a estrutura da superfície [252, 253], pelo que recentemente se tem dado particular atenção ao estudo de reacções em superfícies bem definidas. O estudo de reacções em superfícies com diferentes orientações cristalográficas pode fornecer dados relevantes para a compreensão da reactividade dos metais e, assim, contribuir para o desenvolvimento de materiais catalíticos. A estrutura cristalográfica da superfície dos eléctrodos pode ter um papel determinante na sua actividade catalítica [252]. O efeito da estrutura cristalográfica da superfície nas propriedades electrocatalíticas de eléctrodos tem sido evidenciada em diversos exemplos de reacções de oxidação de compostos orgânicos [171, 254 - 278].

A reactividade de um composto orgânico poderá depender da sua estrutura molecular [279 - 286], pelo que os valores de densidade de corrente correspondentes à oxidação num dado eléctrodo não são exclusivamente dependentes das propriedades da superfície. Assim, a estrutura molecular do composto, cuja oxidação electroquímica se pretende estudar, deverá ser sempre um parâmetro a ter em consideração.

No estudo da oxidação electroquímica dos quatro butanóis isómeros em diferentes eléctrodos (Au, Pt, Pd e Rh), em solução de NaOH [279], observou-se que, apesar da semelhança dos perfis densidade de corrente-potencial obtidos para os três

isómeros que sofrem oxidação (com os mesmos valores de potencial de pico), existe uma acentuada influência da estrutura molecular, traduzida pelos diferentes valores de densidade de corrente registados. No entanto, não foi estabelecido se aquele efeito resulta de factores estereoquímicos e/ou indutivos.

Do mesmo modo, para a oxidação de diferentes polióis (C_2-C_6) em ouro e platina policristalinos [280] verificou-se a influência das propriedades estereoquímicas daqueles compostos na sua oxidação electrocatalítica, traduzida pela variação da densidade de corrente com o comprimento da cadeia e a posição dos grupos OH. Para os compostos estudados, verificou-se que os polióis com grupos OH de ambos os lados da cadeia são oxidados em menor extensão do que os que têm todos os grupos OH do mesmo lado da cadeia. Por outro lado, o estudo da oxidação de glucose e polióis lineares em níquel [281] permitiu concluir que os valores de densidade de corrente são dependentes do número de grupos OH na molécula, mas independentes das suas posições relativas.

A oxidação electrocatalítica de polióis de cadeia pequena, nomeadamente etilenoglicol [287 - 289] e glicerol [290], em eléctrodos metálicos, como ouro e platina, tem sido estudada com o objectivo de desenvolver novos combustíveis. Além disso, polióis de cadeia linear, C_2-C_6, têm sido considerados modelos razoáveis para o estudo do comportamento electroquímico de grupos funcionais existentes em compostos com interesse biológico. Todavia, o conjunto de resultados já obtidos não permite ainda estabelecer correlações seguras quanto à influência de cada um dos factores (relativos ao metal, ao composto e respectivas estruturas) acima mencionados.

Com o objectivo de determinar o efeito da estrutura cristalográfica da superfície do metal e o efeito da estrutura molecular de polióis isómeros nas propriedades electrocatalíticas de superfícies de ouro, relativamente à oxidação daqueles compostos, foi efectuado o estudo da oxidação electrocatalítica dos isómeros manitol e sorbitol em superfícies de ouro monocristalino com diferentes orientações cristalográficas. Este

estudo foi realizado utilizando voltametria cíclica, em diferentes soluções aquosas de electrólito, variando sistematicamente alguns parâmetros experimentais, como a concentração do electrólito e do soluto, a temperatura e os limites e velocidade de varrimento de potencial.

A variação do pH da solução permite alterar propriedades interfaciais, particularmente a natureza e extensão da adsorção de OH^- e a sua eventual influência na oxidação electroquímica de compostos orgânicos. Por outro lado, a adsorção de aniões da solução de electrólito pode ter um papel importante na oxidação electroquímica de compostos orgânicos, tal como foi demonstrado recentemente para a oxidação de glucose em diferentes meios [264]. A possibilidade de existir uma concentração suficientemente elevada de OH_{ads} dependerá da competição entre os diferentes equilíbrios de adsorção. Neste trabalho utilizaram-se como electrólitos $HClO_4$, $NaClO_4$ e NaOH.

5.2. RESULTADOS EXPERIMENTAIS

5.2.1. OXIDAÇÃO DE MANITOL EM $HClO_4$

Na figura 5.1 representa-se o voltamograma cíclico obtido na oxidação, em Au (210), de manitol 0.01 mol dm^{-3} em solução de $HClO_4$ 0.02 mol dm^{-3}, bem como o voltamograma correspondente à solução de electrólito. No sentido positivo de varrimento de potencial, a oxidação electroquímica de manitol, traduzida pelo aumento da densidade de corrente anódica relativamente à corrente de base, inicia-se a um valor de potencial consideravelmente inferior ao potencial correspondente ao início da formação de óxido superficial. O voltamograma indica claramente a existência de dois picos de oxidação. Contudo, a densidade de corrente medida resulta, não só da oxidação de manitol, como

também da oxidação do ouro. Este facto é evidenciado no voltamograma obtido quando se inverte o sentido de potencial. A forma do voltamograma catódico e os valores de densidade de corrente são idênticos aos obtidos na ausência de manitol, verificando-se apenas um ligeiro deslocamento no potencial.

Os voltamogramas mantêm-se inalterados em ciclos sucessivos desde que o varrimento de potencial seja efectuado entre -0.5 V e +1.3 V. Este facto pode ser considerado como evidência de que o processo não causa envenenamento da superfície através de produtos ou intermediários da oxidação de manitol.

Analisou-se o eventual efeito dos limites de potencial e os resultados mostram que não há influência do limite negativo para valores compreendidos entre -0.5 V e 0 V. Analogamente, o valor do limite positivo afecta apenas o perfil densidade de corrente--potencial correspondente à redução, desde que os valores seleccionados correspondam a diferentes extensões de formação de compostos de ouro oxidados.

Um procedimento habitual para investigar a natureza dos processos envolvidos em reacções de eléctrodo é analisar a influência da velocidade de varrimento de potencial. A figura 5.2 mostra que se observa um aumento dos valores de densidade de corrente anódica com o aumento da velocidade de varrimento. Representou-se graficamente o valor da densidade de corrente de cada um dos picos em função da raiz quadrada da velocidade de varrimento. Para valores compreendidos entre 5 mV s^{-1} e 100 mV s^{-1}, as relações obtidas são lineares, sugerindo processos controlados por difusão. Qualitativamente, é possível tirar a mesma conclusão variando a agitação da solução.

Nas faces (110), (100) e (311) de ouro monocristalino o manitol apresenta um comportamento voltamétrico análogo ao observado em Au (210). As densidades de corrente de oxidação são baixas, não ultrapassando 1 mA cm^{-2}, para todas as faces estudadas excepto Au (111), que apresenta um comportamento invulgar, o que se pode interpretar como traduzindo a reduzida actividade catalítica das superfícies de ouro, em

solução de $HClO_4$, para a oxidação deste poliol. É importante realçar a elevada dependência dos voltamogramas anódicos na orientação cristalográfica da superfície (figura 5.3), mas deve salientar-se que os voltamogramas registados na ausência de manitol apresentam também uma forma altamente dependente da estrutura da superfície. Uma vez que para valores de potencial suficientemente positivos também ocorre a oxidação do ouro, é provável que os detalhes estruturais dos respectivos perfis densidade de corrente-potencial surjam no resultado global. A face (111) apresenta uma actividade catalítica elevada, evidenciada pelos valores de densidade de corrente cerca de quatro vezes superiores aos observados nas restantes faces estudadas.

A comparação quantitativa do comportamento observado para as diferentes faces é dificultada pelo facto de os perfis densidade de corrente-potencial serem significativamente diferentes para cada uma das orientações cristalográficas. Todavia, tentou-se estabelecer uma sequência da actividade catalítica das faces estudadas, usando como critérios os valores do potencial de início da oxidação, E_i, definido arbitrariamente como o potencial correspondente a uma densidade de corrente de 10 $\mu A\ cm^{-2}$, e os valores máximos de densidade de corrente, j_{max}, e respectivos valores de potencial.

A compreensão do efeito da orientação cristalográfica das superfícies na sua actividade catalítica exige a procura de eventuais correlações com propriedades já conhecidas igualmente sensíveis à estrutura superficial. Tentou-se correlacionar o potencial de início da oxidação e os valores máximos de densidade de corrente e respectivos valores de potencial com o potencial de carga zero, que se sabe ser altamente dependente do arranjo atómico superficial.

Na tabela 5.1 apresenta-se um conjunto de valores de potencial de início da oxidação de manitol, E_i, determinados para as várias faces estudadas. O primeiro aspecto a salientar é a dependência dos valores de E_i na orientação cristalográfica, embora pareça não existir qualquer relação entre o potencial de início da oxidação e o potencial de carga

zero.

No entanto, a comparação dos diferentes valores de E_i permite verificar que, para as faces de índice simples, a ordem observada para o início da oxidação, para valores de concentração de manitol inferiores a 0.1 mol dm^{-3}, é:

$$E_i(110) < E_i(100) < E_i(111) \qquad (5.1)$$

ou seja, igual à ordem dos valores de potencial de carga zero, embora para valores de concentração superiores a ordem observada seja:

$$E_i(100) < E_i(110) < E_i(111) \qquad (5.2)$$

Um aspecto que se salienta dos valores apresentados é que, qualquer que seja a concentração de manitol, a face (210) apresenta um valor de E_i superior ao registado para as restantes orientações estudadas.

Analisando os valores de densidade de corrente máxima (tabela 5.2), verifica-se que a ordem observada é:

$$j_{max}(210) = j_{max}(311) < j_{max}(110) < j_{max}(100) << j_{max}(111) \qquad (5.3)$$

que é praticamente a ordem dos valores de potencial de carga zero em solução de $HClO_4$. Todavia, a análise comparativa dos valores de potencial de pico de oxidação não permite estabelecer qualquer relação com o potencial de carga zero das diferentes faces.

Os valores apresentados na tabela 5.1 evidenciam também o efeito da concentração de manitol no início da oxidação do composto. Verifica-se para todas as faces estudadas que o potencial de início da oxidação torna-se menos positivo com o

Tabela 5.1 Valores de potencial correspondentes ao início da oxidação de manitol, em $HClO_4$ 0.02 mol dm^{-3}, em superfícies de ouro monocristalino.

$\frac{\text{[manitol]}}{\text{mol dm}^{-3}}$	E (j=10μA cm^{-2}) / mV (SCE)				
	(210)	(311)	(110)	(100)	(111)
0.01	630	595	535	555	570
0.02	575	570	510	530	550
0.05	535	515	485	485	535
0.1	535	505	480	465	520
0.5	520	490	495	490	515

Tabela 5.2 Valores da densidade de corrente máxima para a oxidação de manitol, em $HClO_4$ 0.02 mol dm^{-3}, em superfícies de ouro monocristalino.

$\frac{\text{[manitol]}}{\text{mol dm}^{-3}}$	j_{max} / mA cm^{-2}				
	(210)	(311)	(110)	(100)	(111)
0.01	0.22	0.21	0.30	0.35	1.29
0.02	0.26	0.25	0.36	0.49	2.00
0.05	0.32	0.30	0.45	0.80	2.73
0.1	0.34	0.36	0.61	0.93	3.89
0.2	0.40	0.38	0.79	1.02	4.82

aumento da concentração de manitol em todo o intervalo de concentração estudado.

Por outro lado, o aumento da concentração do poliol tem efeitos assinaláveis no voltamograma cíclico. Além do aumento da densidade de corrente anódica em todo o intervalo de potencial (figura 5.4), é possível observar também, para concentrações superiores a 0.05 mol dm^{-3}, o aparecimento de um pequeno pico de oxidação, registado no sentido negativo de varrimento de potencial, após a redução do óxido (figura 5.5). Este resultado parece sugerir que o aumento da concentração de manitol, aumentando a extensão da oxidação do composto, poderá inibir os primeiros estágios da formação de compostos oxidados de ouro. A variação do logaritmo da densidade de corrente de pico anódica com o logaritmo da concentração de manitol é linear para todas as faces estudadas. Comparando os declives das rectas correspondentes às diferentes orientações cristalográficas, verifica-se que a ordem aparente da reacção é mais elevada para as faces (111) e (100) do que para as restantes.

A temperatura é uma variável que usualmente afecta de modo significativo as reacções catalisadas. Na figura 5.6 pode ver-se um exemplo representativo da influência da temperatura na oxidação de manitol. Genericamente, o resultado de um aumento de temperatura é análogo ao observado com o aumento da concentração, isto é, um aumento de temperatura provoca a ocorrência de oxidação a valores de potencial menos positivos e um aumento da densidade de corrente máxima registada. O aumento da temperatura provoca também o aparecimento de um pico de oxidação, registado no sentido negativo de varrimento de potencial, após a redução do óxido. Este resultado é semelhante ao mencionado anteriormente para o efeito do aumento da concentração. A variação da densidade de corrente de pico anódica com o inverso da temperatura é linear e os declives das rectas obtidas são aproximadamente iguais para as diferentes faces. Este resultado permite sugerir que a energia de activação não varia significativamente com a estrutura da superfície, pelo que as diferenças observadas nas diferentes orientações cristalográficas

deverão resultar de outros aspectos.

5.2.2. OXIDAÇÃO DE MANITOL EM $NaClO_4$

Em solução de $NaClO_4$ 0.02 mol dm^{-3} (pH = 5.2) a oxidação de manitol ocorre em todos as faces estudadas, sendo as densidades de corrente anódica consideravelmente superiores às obtidas em solução de $HClO_4$, para a mesma concentração de poliol, excepto para Au (111), em que se verifica o oposto.

Na figura 5.7 representa-se o voltamograma cíclico obtido para a oxidação de manitol 0.01 mol dm^{-3} em Au (210), usando o electrólito acima referido, e o voltamograma correspondente à solução de electrólito. Na figura 5.8 comparam-se os voltamogramas anódicos obtidos para as diferentes faces. Tal como em solução de $HClO_4$, a face (111) apresenta uma actividade catalítica bastante mais elevada que as restantes faces estudadas, para a oxidação de manitol.

A oxidação de manitol, no sentido positivo de varrimento de potencial, inicia-se a valores de potencial consideravelmente inferiores ao potencial correspondente à formação de óxido metálico, verificando-se ainda, na região de potencial em que ocorre a formação de óxido, valores de densidade de corrente de oxidação mais elevados que os observados em solução de $HClO_4$.

Quando o potencial atinge valores em que o ouro é oxidado, a extensão da oxidação de manitol é já suficientemente elevada, o que parece inibir parcialmente a formação de óxidos, como sugere o perfil densidade de corrente-potencial obtido no sentido negativo de varrimento (figura 5.7). Todavia, a pequena extensão de formação de óxido poderá contribuir para a forma global do voltamograma, particularmente para os valores mais positivos de potencial do voltamograma anódico.

A dependência do voltamograma anódico na orientação cristalográfica da superfície (figura 5.8) é semelhante à observada em solução de $HClO_4$ (figura 5.3).

Os valores de densidade de corrente anódica aumentam com o aumento da concentração em todo o intervalo de potencial, para todas as faces estudadas excepto Au (210). Neste caso a dependência do voltamograma anódico na concentração (figura 5.9) é diferente da observada em solução de $HClO_4$: enquanto a densidade de corrente do segundo pico aumenta consideravelmente com o aumento da concentração, a densidade de corrente do primeiro pico, para valores de concentração superiores a 0.02 mol dm^{-3}, diminui com o aumento da concentração, podendo observar-se um ponto isosbéstico nos voltamogramas anódicos correspondentes a diferentes concentrações de manitol. Tal como observado em solução de $HClO_4$, a variação do logaritmo da densidade de corrente de pico anódica com o logaritmo da concentração de manitol é linear para todas as faces estudadas.

Os valores de E_i dependem da orientação cristalográfica e, contrariamente ao observado em solução de $HClO_4$, verifica-se, em todo o intervalo de concentração, que os valores de E_i (tabela 5.3) variam do mesmo modo que o potencial de carga zero em solução de $NaClO_4$, uma vez que a ordem dos valores do potencial de início da oxidação, para as diferentes faces, é:

$$E_i(210) < E_i(311) < E_i(110) < E_i(100) < E_i(111) \qquad (5.4)$$

Analisando a dependência na orientação cristalográfica dos valores de densidade de corrente máxima (tabela 5.4), pode concluir-se que o efeito da estrutura da superfície é análogo ao observado em solução de $HClO_4$, para a mesma concentração, ou seja, a ordem dos valores de densidade de corrente máxima é:

Tabela 5.3 Valores de potencial correspondentes ao início da oxidação de manitol, em $NaClO_4$ 0.02 mol dm^{-3}, em superfícies de ouro monocristalino.

$\frac{\text{[manitol]}}{\text{mol dm}^{-3}}$	E (j=10μA cm^{-2}) / mV (SCE)				
	(210)	(311)	(110)	(100)	(111)
0.005	195	205	235	315	355
0.01	180	185	205	265	325
0.02	185	200	195	240	300
0.05	150	160	170	230	280
0.1	155	155	165	210	270
0.2	175	160	180	210	265
0.5	170	155	180	205	265

Tabela 5.4 Valores da densidade de corrente máxima para a oxidação de manitol, em $NaClO_4$ 0.02 mol dm^{-3}, em superfícies de ouro monocristalino.

$\frac{\text{[manitol]}}{\text{mol dm}^{-3}}$	j_{max} / mA cm^{-2}				
	(210)	(311)	(110)	(100)	(111)
0.005	0.16	0.17	0.19	0.22	0.62
0.01	0.17	0.22	0.21	0.27	0.94
0.02	0.24	0.27	0.30	0.44	1.27
0.05	0.27	0.34	0.38	0.48	2.02
0.1	0.31	0.37	0.45	0.58	2.67
0.2	0.35		0.53	0.63	3.40
0.5	0.47	0.52	0.78	0.74	4.22

$$j_{max}(210) < j_{max}(311) < j_{max}(110) < j_{max}(100) << j_{max}(111) \quad (5.5)$$

Apesar de os valores de potencial de início da oxidação e de densidade de corrente máxima estarem, aparentemente, relacionados com o potencial de carga zero de cada uma das orientações cristalográficas, a ordem observada, em termos de reactividade, é oposta, isto é, a face em que o início da oxidação ocorre a um potencial mais elevado é a que apresenta um maior valor de densidade de corrente máxima.

5.2.3. OXIDAÇÃO DE MANITOL EM NaOH

Na figura 5.10 representa-se o voltamograma cíclico obtido na oxidação de manitol 0.01 mol dm^{-3} em Au (210), usando como electrólito solução de NaOH, e o voltamograma correspondente à solução de electrólito. Em flagrante contraste com os voltamogramas obtidos em $HClO_4$ e em $NaClO_4$, o perfil densidade de corrente-potencial não apresenta grandes detalhes estruturais e os valores de densidade de corrente são elevados.

No sentido positivo de varrimento de potencial, a densidade de corrente aumenta com o aumento do potencial, até atingir um valor máximo, após o que decresce abruptamente (a valores de potencial que correspondem à formação de óxidos à superfície), até aos valores correspondentes à oxidação do ouro na solução de electrólito. Este facto sugere que a formação de óxido metálico inibe a oxidação do composto em meio alcalino.

Após o varrimento no sentido positivo, invertendo o sentido de variação do potencial, os valores de densidade de corrente são inicialmente muito baixos, contudo após a redução do óxido de ouro formado, a superfície retoma a sua actividade catalítica,

ocorrendo de novo oxidação do composto, aos mesmos valores de potencial, com valores de densidade de corrente idênticos aos observados no sentido positivo de varrimento. Este facto indica claramente que a superfície não fica envenenada após a oxidação de manitol. É interessante notar que o potencial a que ocorre a reactivação da superfície é independente da respectiva estrutura, analogamente ao verificado para o potencial de máxima intensidade de corrente, de redução do óxido de ouro, em solução de electrólito, nas diferentes faces. Representando o voltamograma na escala de densidade de corrente utilizada para o registo do voltamograma da solução de electrólito (figura 5.10), pode observar-se um pequeno pico de redução, no sentido negativo de varrimento de potencial, tal como em solução de $NaClO_4$.

A forma geral dos voltamogramas obtidos para as diferentes faces é análoga (figura 5.11), o que indica que o efeito da estrutura da superfície não é tão acentuado em solução de NaOH como em $HClO_4$ e em $NaClO_4$. No entanto, o aumento da concentração de OH^- em solução permite observar a existência de picos razoavelmente bem definidos no voltamograma (figura 5.12), sendo assim possível detectar diferenças consideráveis nos perfis densidade de corrente-potencial registados para as diferentes faces.

Variando os valores dos limites de potencial, verifica-se que enquanto o limite negativo não tem praticamente qualquer influência nos voltamogramas, sendo as diferenças apenas perceptíveis para baixas concentrações de poliol, o aumento do limite positivo tem dois efeitos significativos: a intensidade de corrente de oxidação, no sentido negativo de varrimento de potencial, diminui e o correspondente potencial de pico desloca-se para valores mais negativos (figura 5.13).

A forma dos voltamogramas é consideravelmente afectada pela velocidade de varrimento, verificando-se o aparecimento de picos adicionais para baixos valores de velocidade de varrimento. Mantendo constantes os limites de potencial, as densidades de

corrente máxima, no sentido positivo de varrimento de potencial, variam significativamente com a velocidade de varrimento, enquanto, no sentido negativo de varrimento de potencial, as densidades de corrente do pico de oxidação são praticamente independentes da velocidade de varrimento. A variação da densidade de corrente máxima com a raiz quadrada da velocidade de varrimento é linear, o que indica que, também em solução de NaOH, o processo a que corresponde é controlado por difusão.

Aumentando a concentração de manitol em solução, o início da oxidação ocorre a valores de potencial menos positivos e os valores de densidade de corrente aumentam em todo o intervalo de potencial em que ocorre oxidação. Pelo contrário, os valores de potencial correspondentes a máximos de densidade de corrente deslocam-se para valores mais positivos, sugerindo que enquanto o início da oxidação é energeticamente mais fácil, a velocidade máxima de oxidação ocorre a energia mais elevada. No sentido negativo de varrimento de potencial, o afastamento do pico de oxidação relativamente aos valores observados no sentido positivo aumenta com o aumento da concentração, o que sugere uma alteração das características da superfície em função da concentração de manitol e pode justificar a ocorrência de valores máximos de densidade de corrente a valores mais elevados de potencial. O facto de a densidade de corrente de pico de oxidação, no sentido negativo de varrimento de potencial, ser maior que a observada no sentido positivo pode ser devido à existência de competição, no sentido positivo, entre a formação de óxido de ouro e a adsorção.

A influência da temperatura na oxidação de manitol, em solução de NaOH, é acentuada, como se pode ver na figura 5.14. A variação do logaritmo da densidade de corrente máxima, nos dois sentidos de varrimento de potencial, com o inverso da temperatura é linear. Verifica-se que os declives das rectas obtidas para as diferentes faces não diferem significativamente (para o mesmo pico), o que sugere que a energia de activação do processo correspondente é análoga nas diferentes faces. A variação dos

valores do potencial de pico com a temperatura é mais acentuada para o pico de oxidação registado no sentido negativo de varrimento de potencial. O coeficiente de temperatura do potencial de pico de oxidação registado no sentido negativo é independente da orientação cristalográfica.

Utilizaram-se os critérios descritos anteriormente para tentar estabelecer uma sequência da actividade catalítica das faces estudadas para a oxidação de manitol. Com base nos valores do potencial de início da oxidação, definido neste caso como o potencial correspondente a um valor de densidade de corrente de 50 $\mu A\ cm^{-2}$, já que os valores de densidade de corrente em meio alcalino são muito mais elevados, verificou-se que a ordem dos valores de potencial a que a oxidação tem início, nas diferentes faces, é igual à observada em solução de $NaClO_4$, isto é:

$$E_i(210) < E_i(311) < E_i(110) < E_i(100) < E_i(111) \qquad (5.6)$$

Os valores máximos de densidade de corrente registados para as diferentes orientações cristalográficas, para cada valor de concentração de manitol, não são significativamente diferentes, o que permite concluir que a reactividade das diferentes faces é idêntica. O único aspecto a salientar é que os valores de densidade de corrente registados para a face (110) são ligeiramente inferiores aos valores obtidos para as restantes orientações estudadas.

5.2.4. OXIDAÇÃO DE SORBITOL EM $HClO_4$

Os voltamogramas obtidos para a oxidação de sorbitol em solução de $HClO_4$ são fortemente dependentes da estrutura cristalográfica (figura 5.15), tal como observado para

a oxidação de manitol. Genericamente, as densidades de corrente para a oxidação de sorbitol são inferiores às correspondentes a concentrações iguais de manitol, em todas as faces estudadas.

Embora para Au (111) os valores de densidade de corrente de oxidação sejam superiores aos registados para as restantes orientações cristalográficas, são bastante inferiores aos obtidos para a oxidação de manitol naquela face.

O estudo do efeito da concentração de sorbitol permite concluir que os valores de densidade de corrente de oxidação aumentam com o aumento da concentração (figura 5.16), tal como observado na oxidação de manitol. No entanto, a variação do logaritmo da densidade de corrente máxima com o logaritmo da concentração não é linear em todo o intervalo.

Os valores de potencial de início da oxidação, E_i, (tabela 5.5), dependem da orientação cristalográfica e, tal como para o manitol, não existe qualquer relação entre E_i e o potencial de carga zero. A comparação dos valores de E_i para os dois isómeros permite verificar que, genericamente, são inferiores para o sorbitol, com excepção dos valores de E_i para a face (111).

A análise dos valores obtidos para as diferentes faces mostra que, qualquer que seja a concentração de sorbitol, a face (111) apresenta um valor de potencial de início da oxidação superior ao registado para as restantes orientações cristalográficas.

Analisando os valores de densidade de corrente máxima, j_{max}, (tabela 5.6), verifica-se que, contrariamente ao observado para o manitol, não é possível estabelecer qualquer relação entre os valores de densidade de corrente máxima e o potencial de carga zero de cada uma das orientações cristalográficas. No entanto, a face (111) é também a que apresenta maiores valores de densidade de corrente máxima para a oxidação de

Tabela 5.5 Valores de potencial correspondentes ao início da oxidação de sorbitol, em $HClO_4$ 0.02 mol dm^{-3}, em superfícies de ouro monocristalino.

$\frac{\text{manitol}}{\text{mol dm}^{-3}}$	E (j=10μA cm^{-2}) / mV (SCE)				
	(210)	(311)	(110)	(100)	(111)
0.005	580	555	535	540	585
0.01	550	520	515	495	560
0.02	525	505	510	490	555
0.05	495	480	500	480	550
0.1	495	495	510	475	555
0.5	435	435	460	455	515

Tabela 5.6 Valores da densidade de corrente máxima para a oxidação de sorbitol, em $HClO_4$ 0.02 mol dm^{-3}, em superfícies de ouro monocristalino.

$\frac{\text{manitol}}{\text{mol dm}^{-3}}$	j_{max} / mA cm^{-2}				
	(210)	(311)	(110)	(100)	(111)
0.005	0.19	0.20	0.26	0.21	0.58
0.01	0.23	0.23	0.34	0.22	0.82
0.02	0.23	0.19	0.32	0.20	0.91
0.05	0.25	0.25	0.36	0.25	0.97
0.1	0.30	0.25	0.41	0.24	
0.2	0.47	0.46		0.35	1.06

sorbitol. A comparação dos valores registados para as diferentes orientações cristalográficas permite ainda verificar que, para as faces em que os voltamogramas apresentam dois picos, os valores de densidade de corrente máxima são inferiores aos registados para as faces cujos voltamogramas apresentam um só pico.

5.2.5. OXIDAÇÃO DE SORBITOL EM $NaClO_4$

Na figura 5.17 representa-se os voltamogramas anódicos registados na oxidação de sorbitol 0.01 mol dm^{-3} em diferentes superfícies de ouro monocristalino, usando como electrólito solução de $NaClO_4$ 0.02 mol dm^{-3}. A dependência do voltamograma anódico na orientação cristalográfica da superfície é semelhante à observada para a oxidação de manitol no mesmo electrólito.

Os valores de densidade de corrente anódica aumentam com o aumento da concentração mas, tal como observado em solução de $HClO_4$, a variação do logaritmo da densidade de corrente de pico anódica com o logaritmo da concentração de sorbitol não é linear em todo o intervalo de concentração. Na tabela 5.7 apresentam-se valores de potencial de início da oxidação para diferentes concentrações de sorbitol nas orientações cristalográficas estudadas. Analogamente ao observado para a oxidação de manitol no mesmo electrólito, a ordem dos valores de potencial de início da oxidação, para as diferentes faces, é:

$$E_i(210) < E_i(311) \leq E_i(110) < E_i(100) < E_i(111) \qquad (5.7)$$

ou seja, igual à ordem dos valores de potencial de carga zero em solução de $NaClO_4$.

Contrariamente ao observado para a oxidação de manitol em solução de $NaClO_4$,

parece não existir qualquer relação entre os valores de densidade de corrente máxima (tabela 5.8) e o potencial de carga zero de cada uma das faces. No entanto, verifica-se, tal como em solução de $HClO_4$, que a face (111) apresenta valores superiores de densidade de corrente máxima, em todo o intervalo de concentração.

A comparação dos valores de densidade de corrente máxima (tabela 5.8) com os valores correspondentes para a oxidação de manitol (tabela 5.4) permite detectar dois tipos de comportamento para as diferentes orientações cristalográficas. Enquanto nas faces (100) e (111) a densidade de corrente máxima para a oxidação de sorbitol é inferior à correspondente à oxidação de manitol em todo o intervalo de concentração, nas faces (210), (311) e (110) a ordem relativa dos valores de densidade de corrente máxima para os dois compostos depende da concentração.

5.2.6. OXIDAÇÃO DE SORBITOL EM NaOH

As curvas voltamétricas obtidas para a oxidação de sorbitol, em solução de NaOH (figura 5.18), mostram que as faces estudadas apresentam uma actividade considerável para a oxidação deste composto, em meio alcalino. A forma geral dos voltamogramas obtidos para as diferentes faces é semelhante, o que indica que o efeito da estrutura da superfície na oxidação de sorbitol é pouco pronunciado em solução de NaOH, analogamente ao verificado para a oxidação de manitol. Do mesmo modo, os valores de densidade de corrente registados são idênticos.

O efeito da concentração de sorbitol nos valores de densidade de corrente de oxidação é acentuado, verificando-se que os valores de densidade de corrente aumentam com o aumento da concentração.

A ordem dos valores do potencial de início da oxidação de sorbitol, para as

Tabela 5.7 Valores de potencial correspondentes ao início da oxidação de sorbitol, em $NaClO_4$ 0.02 mol dm^{-3}, em superfícies de ouro monocristalino.

$\frac{\text{\| manitol \|}}{\text{mol dm}^{-3}}$	E (j=10μA cm^{-2}) / mV (SCE)				
	(210)	(311)	(110)	(100)	(111)
0.005	190	200	205	250	310
0.01	180	195	210	235	300
0.02	170	190	205	235	
0.05	225	230	235	265	330
0.1	220	265	255	255	335
0.5	205	210	215	250	295

Tabela 5.8 Valores da densidade de corrente máxima para a oxidação de sorbitol, em $NaClO_4$ 0.02 mol dm^{-3}, em superfícies de ouro monocristalino.

$\frac{\text{\| manitol \|}}{\text{mol dm}^{-3}}$	j_{max} / mA cm^{-2}				
	(210)	(311)	(110)	(100)	(111)
0.005	0.20	0.18	0.24	0.18	0.45
0.01	0.23	0.23	0.29	0.26	0.58
0.02	0.24	0.24	0.30	0.26	0.81
0.05		0.19	0.25		0.64
0.1	0.25	0.24	0.27		0.48
0.2	0.33	0.36	0.39	0.22	0.65

diferentes faces, é igual à observada para a oxidação de manitol, ou seja,

$$E_i(210) < E_i(311) \leq E_i(110) < E_i(100) < E_i(111) \qquad (5.8)$$

À semelhança do que acontece com o manitol, os valores máximos de densidade de corrente não permitem estabelecer qualquer sequência de reactividade das diferentes faces para a oxidação de sorbitol.

5.3. DISCUSSÃO

Em solução de $HClO_4$ e $NaClO_4$ a oxidação de manitol e sorbitol apresenta uma acentuada dependência na estrutura cristalográfica da superfície do metal. A sensibilidade estrutural da reacção de oxidação é evidenciada não só pela dependência dos valores de potencial de pico na orientação cristalográfica, como também pela variação da forma e da intensidade dos perfis densidade de corrente-potencial. Todavia, os valores de densidade de corrente são baixos para todas as faces estudadas, com excepção de Au (111) que apresenta um comportamento singular. Pelo contrário, em solução de NaOH, as superfícies de ouro apresentam propriedades electrocatalíticas consideráveis para a oxidação de manitol e sorbitol e, talvez em consequência disso, o efeito da estrutura da superfície é pouco acentuado. Este resultado é formalmente idêntico ao observado no estudo da oxidação, em eléctrodos de ouro e platina, de formaldeído em meio ácido [257] e em meio alcalino [258] em que se verificou também ausência do efeito de estrutura da superfície do metal em meio alcalino, contrariamente ao observado em meio ácido.

Assim, o pH da solução parece ser de primordial importância para realçar o efeito do arranjo atómico superficial nas propriedades electrocatalíticas de eléctrodos de

ouro monocristalino. Os resultados obtidos para a oxidação de manitol e sorbitol indicam que para analisar efeitos de estrutura da superfície, na oxidação deste tipo de compostos, será necessário utilizar valores baixos de pH, já que em solução alcalina praticamente não se detectam variações significativas com a estrutura da superfície.

Vários têm sido os modelos propostos para interpretar a actividade electrocatalítica do ouro. Em meio alcalino tem sido considerado que o primeiro passo do processo de oxidação de álcoois é a adsorção de iões OH^- na superfície do metal [261, 263, 283, 291]:

$$Au + OH^- \leftrightarrow AuOH_{ads} + e^- \qquad (5.9)$$

O segundo passo tem sido objecto de controvérsia para diferentes álcoois e em diferentes meios. Com base no estudo da oxidação de diferentes álcoois com três a seis átomos de carbono em ouro policristalino [284, 285, 292] foi proposto um mecanismo que envolve a adsorção de uma camada de iões OH^- à superfície do ouro, OH_{ads}, seguida da adsorção de moléculas de álcool através de ligações de hidrogénio. O estudo da oxidação de 1-propanol em ouro, em meio alcalino [293], permitiu a definição de uma isotérmica para a adsorção de OH^- em que a constante de equilíbrio de adsorção é função do potencial. Outros estudos [194, 197] permitiram concluir que existe competição entre moléculas de álcool e iões OH^- para a adsorção em ouro.

Assim, em solução alcalina está demonstrada a importância de OH_{ads} na oxidação electroquímica de diferentes compostos orgânicos [260, 280, 285, 294]. Em meio ácido, a proposta de mecanismos envolvendo a existência de OH_{ads} pode ser discutível considerando que a presença de OH_{ads} em ouro, no intervalo de potencial em que as reacções de oxidação ocorrem, é improvável. No entanto, foi proposto em diferentes trabalhos [295 - 299] que a formação anódica de óxido de ouro ocorre através da formação

reversível de um intermediário Au(OH). Apesar de o grau de cobertura por espécies OH_{ads} ser provavelmente inferior a 0.1 [294], no intervalo de potencial em que as reacções de oxidação ocorrem, não deve ser excluída a hipótese de as espécies OH_{ads} terem um papel importante na oxidação electroquímica de compostos orgânicos, também em meio ácido.

O estudo da oxidação da glucose em ouro monocristalino, em diferentes ácidos [264], permitiu verificar que a oxidação é reduzida na presença de iões especificamente adsorvidos. Este facto foi explicado como resultante de os aniões adsorvidos reduzirem a adsorção de glucose e, mais importante ainda, impedirem a formação de OH_{ads}, tendo sido proposto que é necessário existir OH_{ads} na superfície para ocorrer oxidação. Por outro lado, foi verificado que o início da oxidação de glucose em ouro monocristalino, em tampão fosfato, coincide com a formação de uma monocamada de OH_{ads} [263]. Este facto poderá também ocorrer em solução de ClO_4^- . Com base no estudo da oxidação da glucose em diferentes ácidos, foi ainda sugerido [264] que os picos observados na região da dupla camada, em solução de $HClO_4$, podem ser devidos à formação de uma camada de OH_{ads} parcialmente carregada e não à adsorção de aniões.

Embora os estudos voltamétricos não permitam a identificação das espécies adsorvidas, é razoável admitir que o início da oxidação está relacionado com a existência de OH_{ads} na superfície do metal, na medida em que o processo é altamente favorecido em meio alcalino: a existência de OH_{ads} é favorecida em meio alcalino, a valores de potencial inferiores [282],

$$Au + OH^- \leftrightarrow Au(OH)^{(1-\lambda)-} + \lambda e^- \qquad (5.10)$$

relativamente ao verificado em meio ácido e em meio neutro [263],

$$Au + H_2O \leftrightarrow Au(OH)^{(1-\lambda)-} + H^+ + \lambda e^- \quad (5.11)$$

Verificou-se para os dois polióis que em solução de NaOH a existência de mais do que um pico de oxidação no sentido positivo só é visível para concentrações elevadas de NaOH ou velocidades de varrimento baixas, pelo que, com base nos resultados obtidos, não é possível definir a eventual influência da estrutura cristalográfica da superfície ou da estrutura molecular dos compostos na oxidação. Assim, apenas os resultados obtidos em meio ácido e meio neutro permitirão a análise daqueles efeitos.

Em solução de $HClO_4$ e $NaClO_4$ parece ser claro que a oxidação de ambos os polióis ocorre em três etapas, o que se traduz, nos voltamogramas registados no sentido positivo de varrimento de potencial, por três picos ou patamares razoavelmente bem definidos. Os valores de potencial de pico dos três processos não diferem significativamente.

O facto de os voltamogramas apresentarem genericamente três picos anódicos pode resultar de oxidação sucessiva de uma molécula orgânica e/ou intermediários da reacção, oxidação de diferentes moléculas ou oxidação de diferentes grupos da mesma molécula. Uma vez que os estudos voltamétricos não permitem a identificação de intermediários ou produtos da reacção, não é possível caracterizar os fenómenos associados a cada um dos picos observados e, assim, propôr um mecanismo para a reacção de oxidação destes compostos.

A influência da estrutura da superfície manifesta-se essencialmente nos valores de densidade de corrente e na posição relativa de picos e patamares. Para a face (111) só é possível detectar dois picos, provavelmente devido aos valores elevados de densidade de corrente do primeiro pico.

O efeito da estrutura da superfície do metal pode ser particularmente claro no caso das faces com "degraus". A face (311) tem duas notações equivalentes,

designadamente, 2 (111) x (100) e 2 (100) x (111). As características voltamétricas da oxidação dos dois polióis em Au (311) parecem ser controladas essencialmente pela orientação (100). Este resultado foi também observado para outras reacções, nomeadamente, oxidação de glucose [263] e redução de oxigénio [300] em Au (311) e oxidação de formaldeído em Pt (311) [259].

Os valores mais elevados de densidade de corrente registados em $NaClO_4$ comparativamente com os observados em $HClO_4$ podem resultar de o processo de formação da espécie $Au(OH)^{(1-\lambda)-}$ ser mais favorável em meio neutro do que em meio ácido, tal como a equação (5.11) sugere.

O facto de a forma geral dos voltamogramas registados para os dois polióis em cada uma das faces ser análoga sugere que o mecanismo de oxidação é idêntico para ambos os compostos. Os valores mais elevados de densidade de corrente observados genericamente para o manitol podem ser explicados admitindo que os dois compostos apresentam configurações diferentes na interface.

A diferença de actividade da face (111) relativamente às restantes, em solução de $HClO_4$ e $NaClO_4$, poderá ser explicada com base na natureza polifuncional destes compostos. Admitindo que os compostos adsorvem no metal através de mais do que um grupo OH, tal como proposto no capítulo 4, o processo será favorecido nos longos "terraços" existentes na face (111). Apesar de as correntes de oxidação mais elevadas serem obtidas em Au (111), a face (100), que também não tem "degraus", apresenta igualmente uma actividade considerável, caracterizada sobretudo pelo facto de o início da oxidação ocorrer a valores inferiores de potencial naquela face. Este comportamento pode resultar do valor menos positivo do potencial de carga zero de Au (100), comparativamente com Au (111), em $HClO_4$ e $NaClO_4$, o que se traduz por valores mais elevados de densidade de carga em Au (100) do que em Au (111), que pode facilitar a ligação à superfície de grupos OH e assim acelerar a oxidação. Para a oxidação de manitol

0.1 mol dm^{-3} em $HClO_4$ 0.1 mol dm^{-3}, foi sugerido [262] que os valores mais baixos de densidade de corrente, observados para valores superiores de potencial, em Au (100) podem estar relacionados com a ocorrência de "preoxidação" do metal [298].

No estudo da oxidação de diferentes polióis (C_2-C_6) em ouro policristalino, em meio alcalino [280], só no caso dos polióis de cadeia mais elevada (manitol e sorbitol) é que a utilização de valores baixos de velocidade de varrimento permitiu detectar picos adicionais nos voltamogramas. Este resultado permite também sugerir que os diferentes picos de oxidação deverão corresponder à oxidação de diferentes grupos OH da mesma molécula.

O facto de o aumento da temperatura provocar também o aparecimento de picos adicionais no voltamograma correspondente à oxidação, em ouro policristalino, de manitol e sorbitol em NaOH 0.1 mol dm^{-3} foi também explicado [280] admitindo que o aumento da temperatura, deslocando moléculas de água da camada de hidratação do soluto e da superfície do metal, favorece a adsorção de diferentes grupos polares da molécula orgânica, o que permite que grupos OH adjacentes se comportem como entidades diferentes.

Neste trabalho, o estudo do efeito da temperatura em meio alcalino só foi efectuado em solução de NaOH 0.02 mol dm^{-3}, não tendo sido observados picos adicionais nos voltamogramas com o aumento da temperatura. Considerando que o efeito da concentração de OH^- na oxidação destes compostos é ainda uma questão por resolver e mais estudos terão que ser efectuados para a clarificar, é possível admitir que, em ouro monocristalino, poderá eventualmente ser possível detectar também novos picos com o abaixamento da temperatura, desde que a concentração de NaOH seja superior.

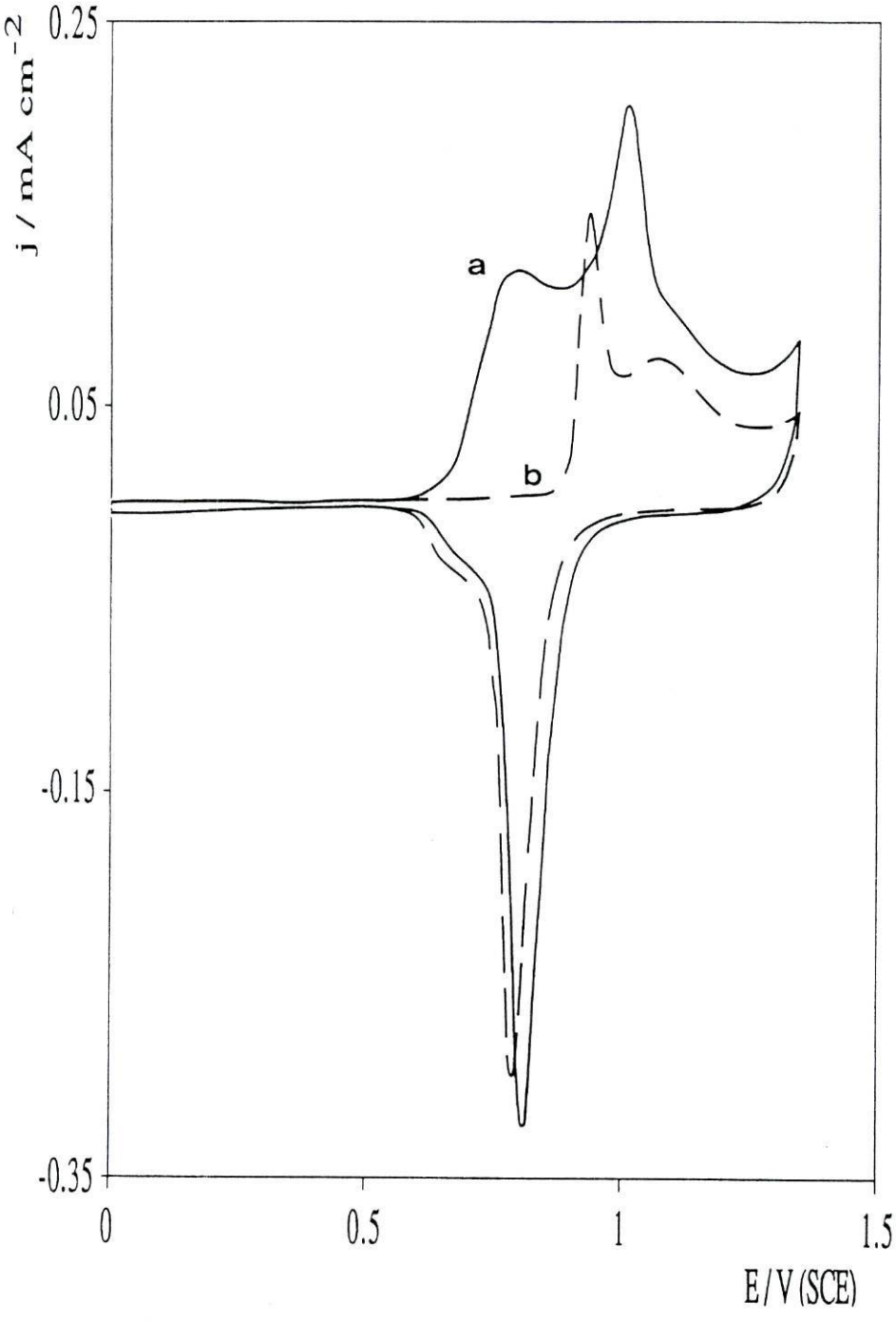


Figura 5.1 Voltamograma cíclico para a oxidação de manitol 0.01 mol dm^{-3}, em $HClO_4$ 0.02 mol dm^{-3}, em Au (210) (a) e voltamograma correspondente à solução de electrólito (b). T = 298 K; υ = 50 mV s^{-1}.

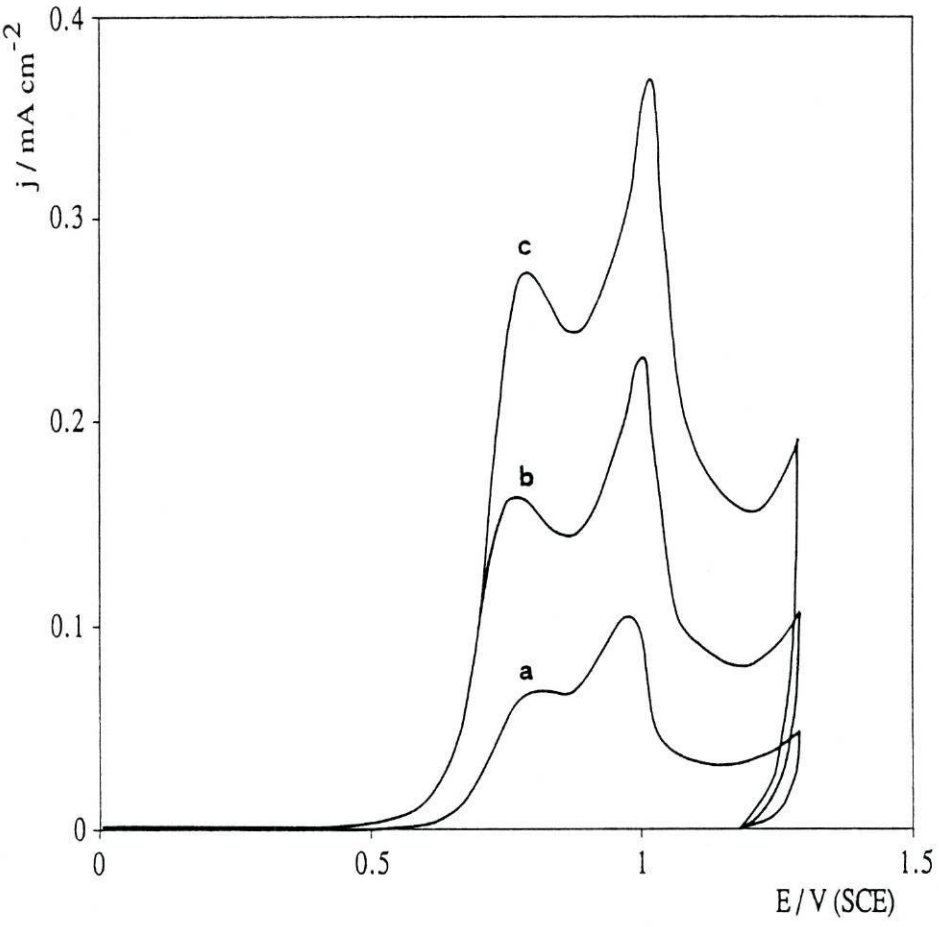


Figura 5.2 Voltamogramas anódicos para a oxidação de manitol 0.05 mol dm^{-3}, em $HClO_4$ 0.02 mol dm^{-3}, em Au (210) para diferentes valores de velocidade de varrimento de potencial: (a) 20, (b) 50, (c) 100 mV s^{-1}. T = 298 K.

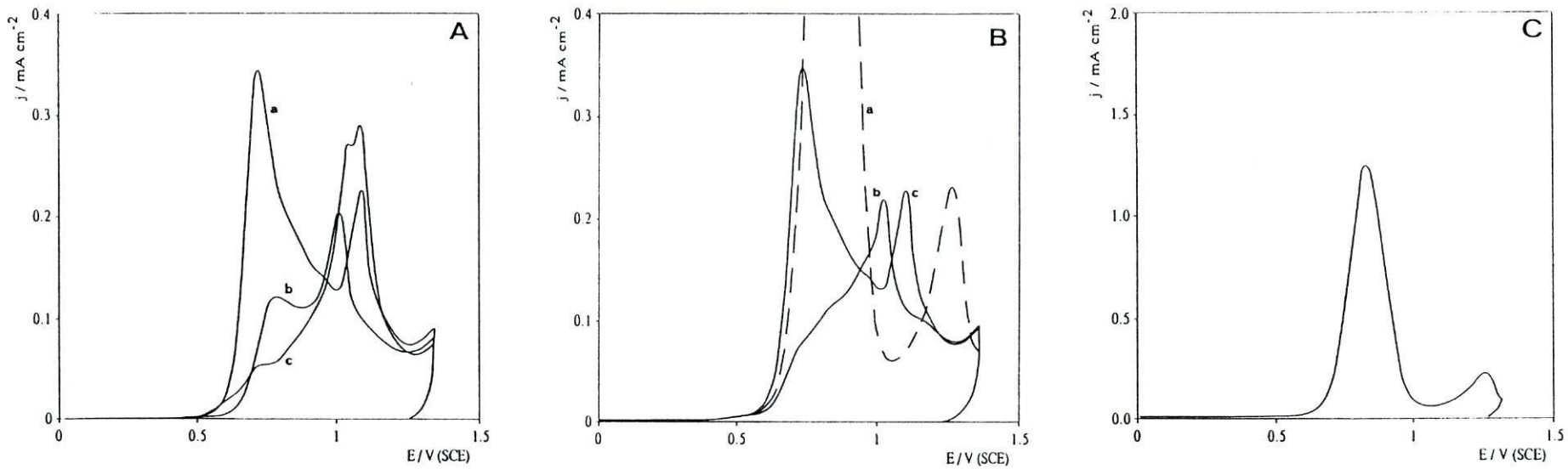


Figura 5.3 Voltamogramas anódicos para a oxidação de manitol 0.01 mol dm^{-3}, em $HClO_4$ 0.02 mol dm^{-3}, em superfícies de ouro monocristalino:

A: (a) Au (100), (b) Au (210), (c) Au (110). B: (a) Au (111), (b) Au (311), (c) Au (100). C: Au (111).

T = 298 K; υ = 50 mV s^{-1}.

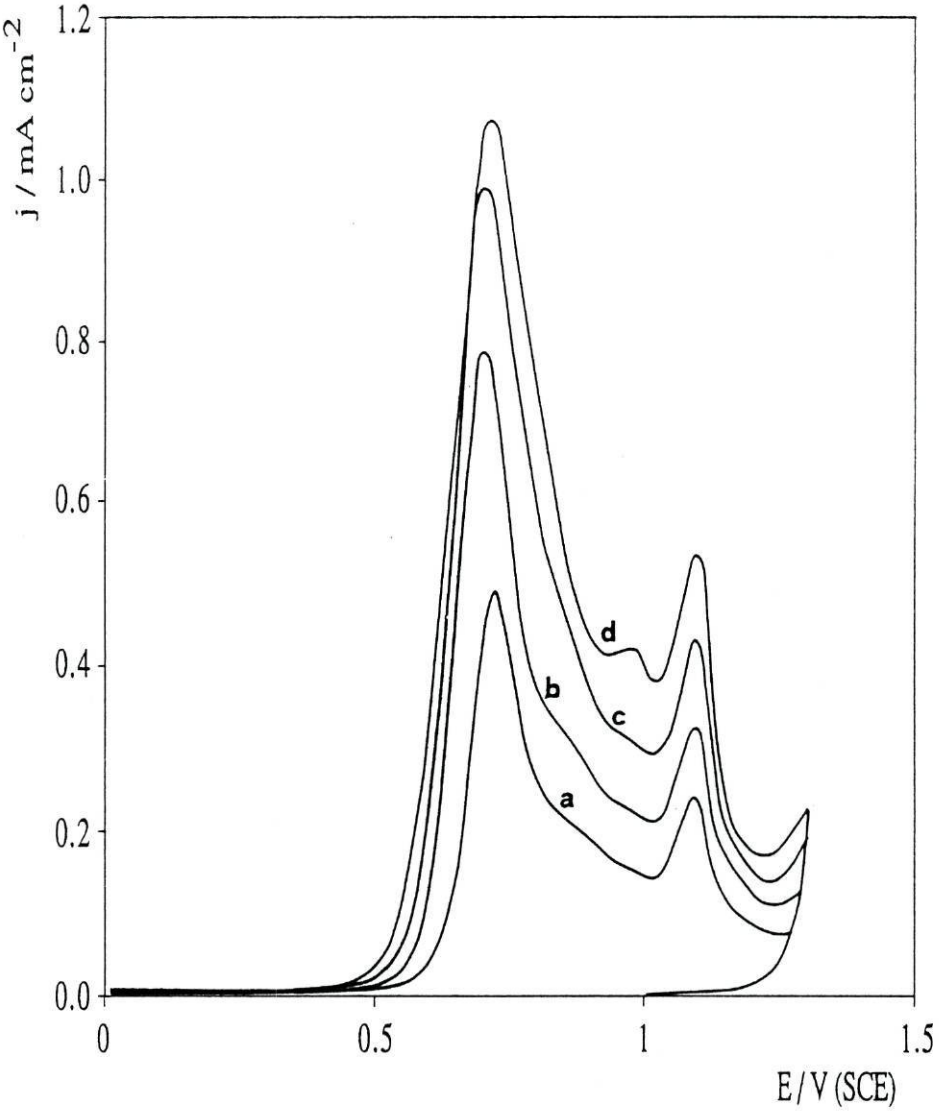


Figura 5.4 Voltamogramas anódicos para a oxidação de manitol, em $HClO_4$ 0.02 mol dm^{-3}, em Au (100). Concentração de manitol: (a) 0.02; (b) 0.05; (c) 0.2; (d) 0.5 mol dm^{-3}. T = 298 K; υ = 50 mV s^{-1}.

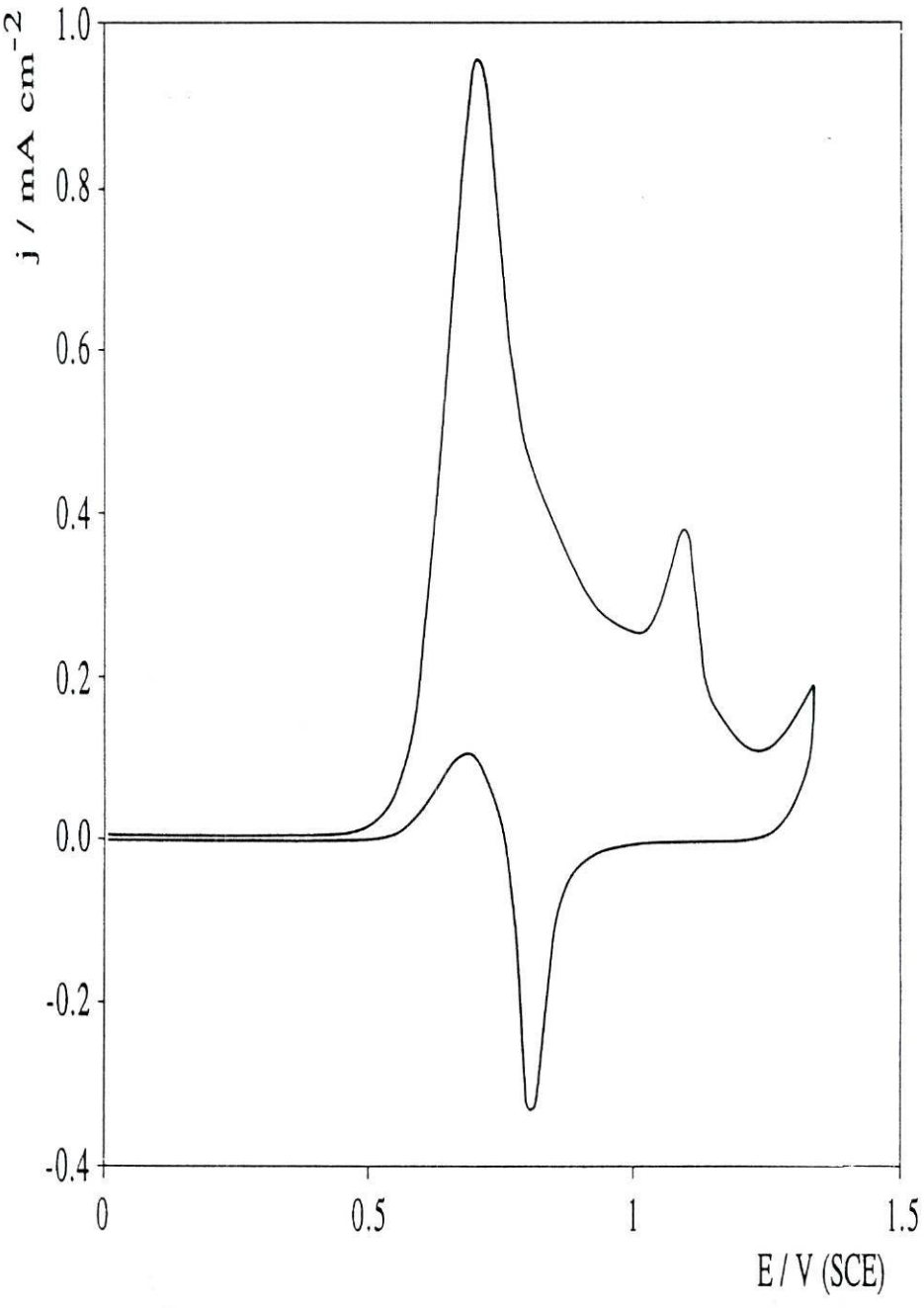


Figura 5.5 Voltamograma cíclico para a oxidação de manitol 0.1 mol dm^{-3}, em $HClO_4$ 0.02 mol dm^{-3}, em Au (100).
T = 298 K; υ = 50 mV s^{-1}.

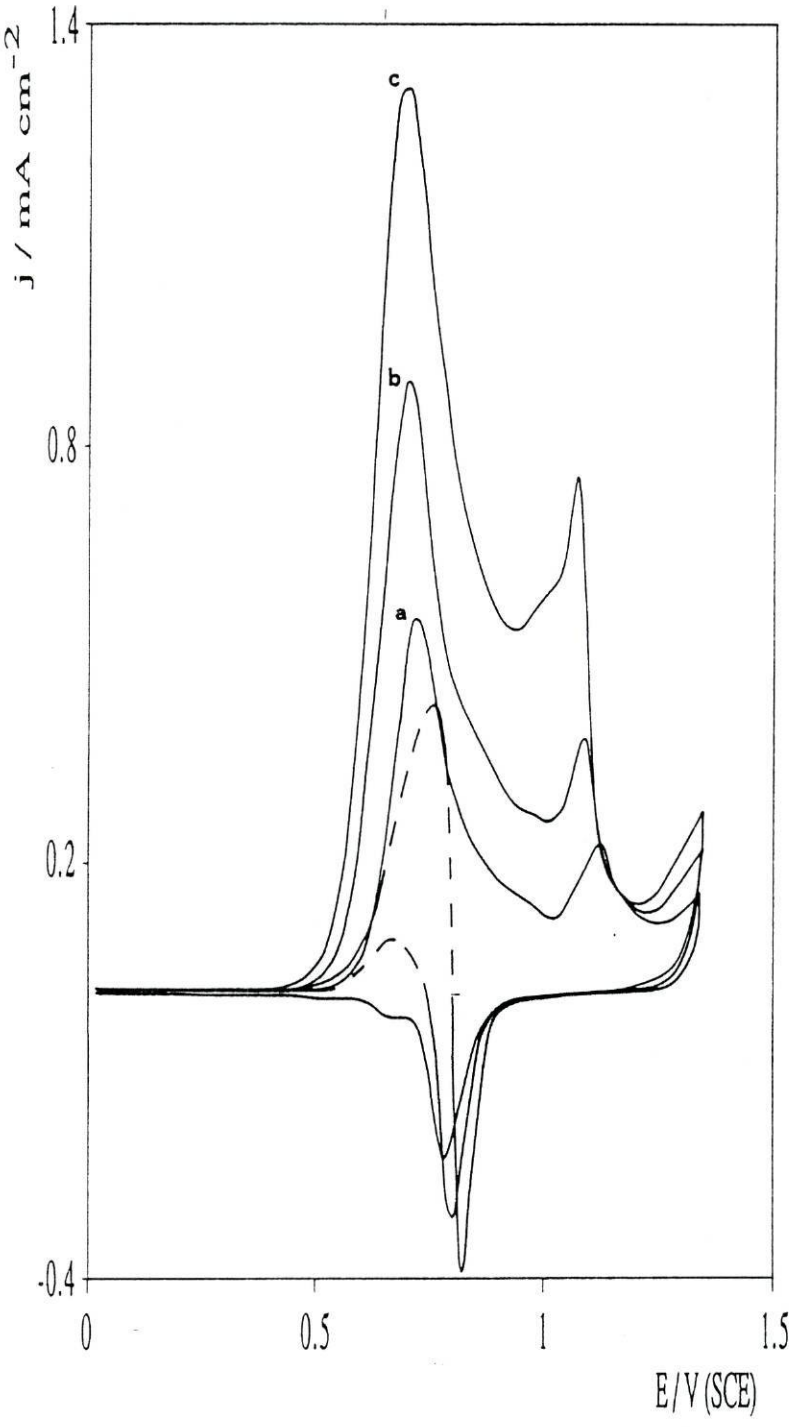


Figura 5.6 Voltamogramas cíclicos para a oxidação de manitol 0.1 mol dm^{-3}, em $HClO_4$ 0.02 mol dm^{-3}, em Au (100), a diferentes temperaturas: (a) 283, (b) 298, (c) 313 K.
υ = 50 mV s^{-1}.

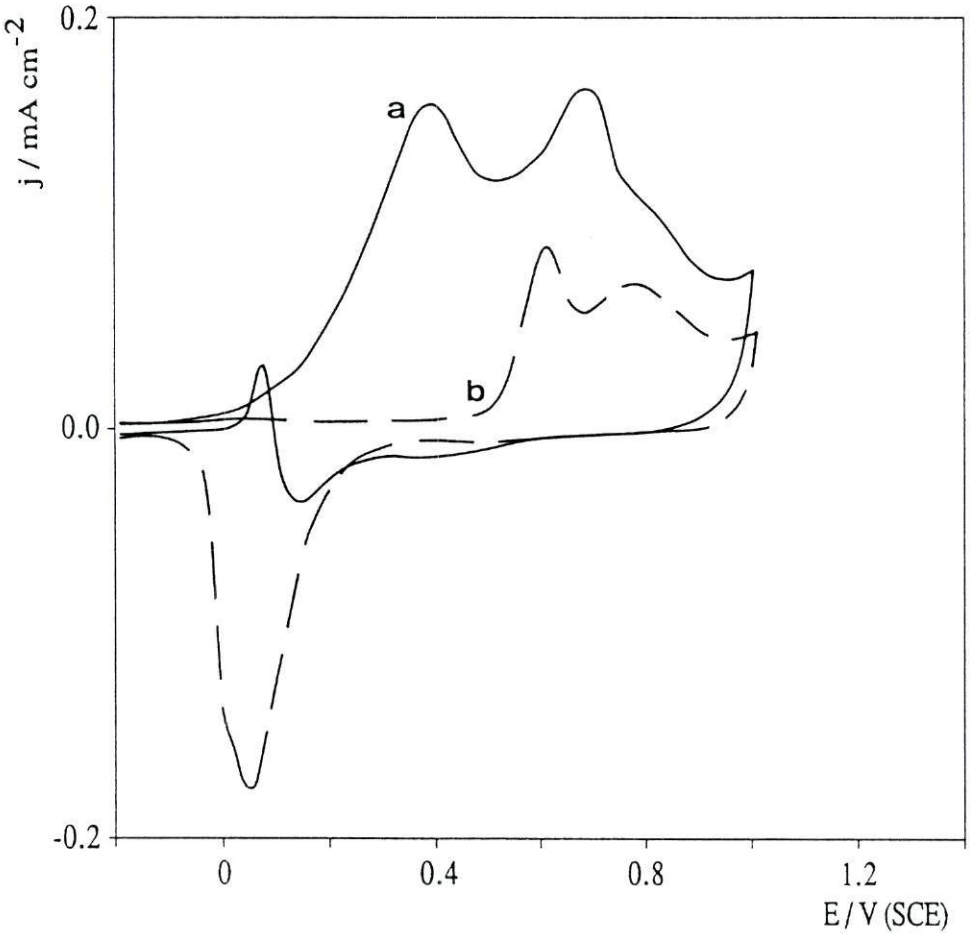


Figura 5.7 Voltamograma cíclico para a oxidação de manitol 0.01 mol dm^{-3}, em $NaClO_4$ 0.02 mol dm^{-3}, em Au (210) (a) e voltamograma correspondente à solução de electrólito (b). T = 298 K; υ = 50 mV s^{-1}.

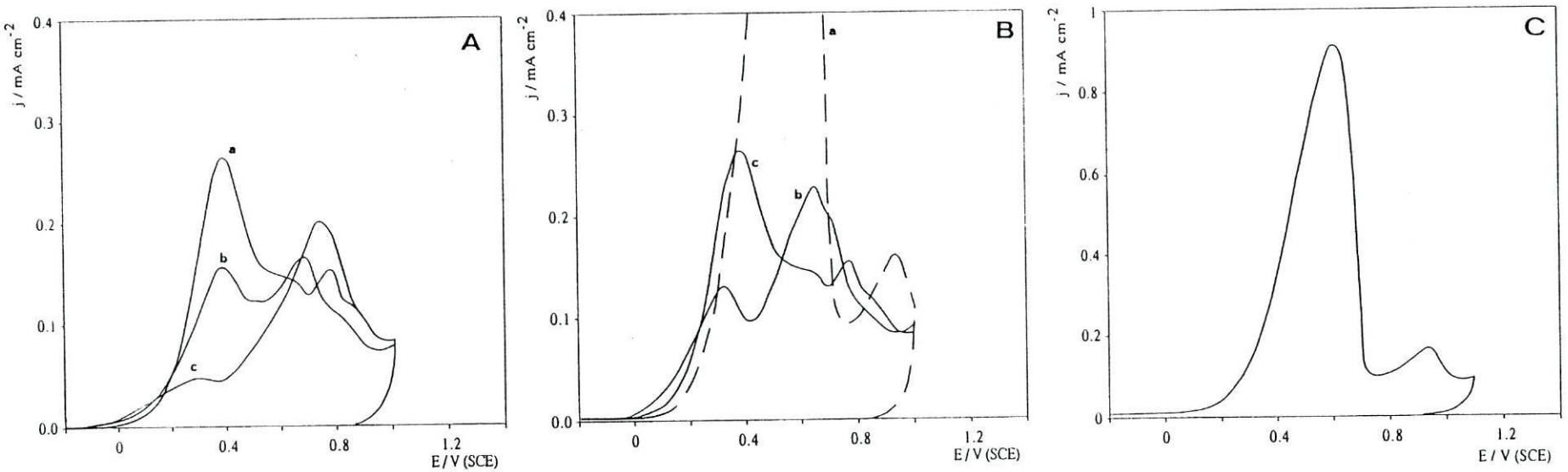


Figura 5.8 Voltamogramas anódicos para a oxidação de manitol 0.01 mol dm^{-3}, em $NaClO_4$ 0.02 mol dm^{-3}, em superfícies de ouro monocristalino: A: (a) Au (100), (b) Au (210), (c) Au (110). B: (a) Au (111), (b) Au (311), (c) Au (100). C: Au (111). T = 298 K; υ = 50 mV s^{-1}.

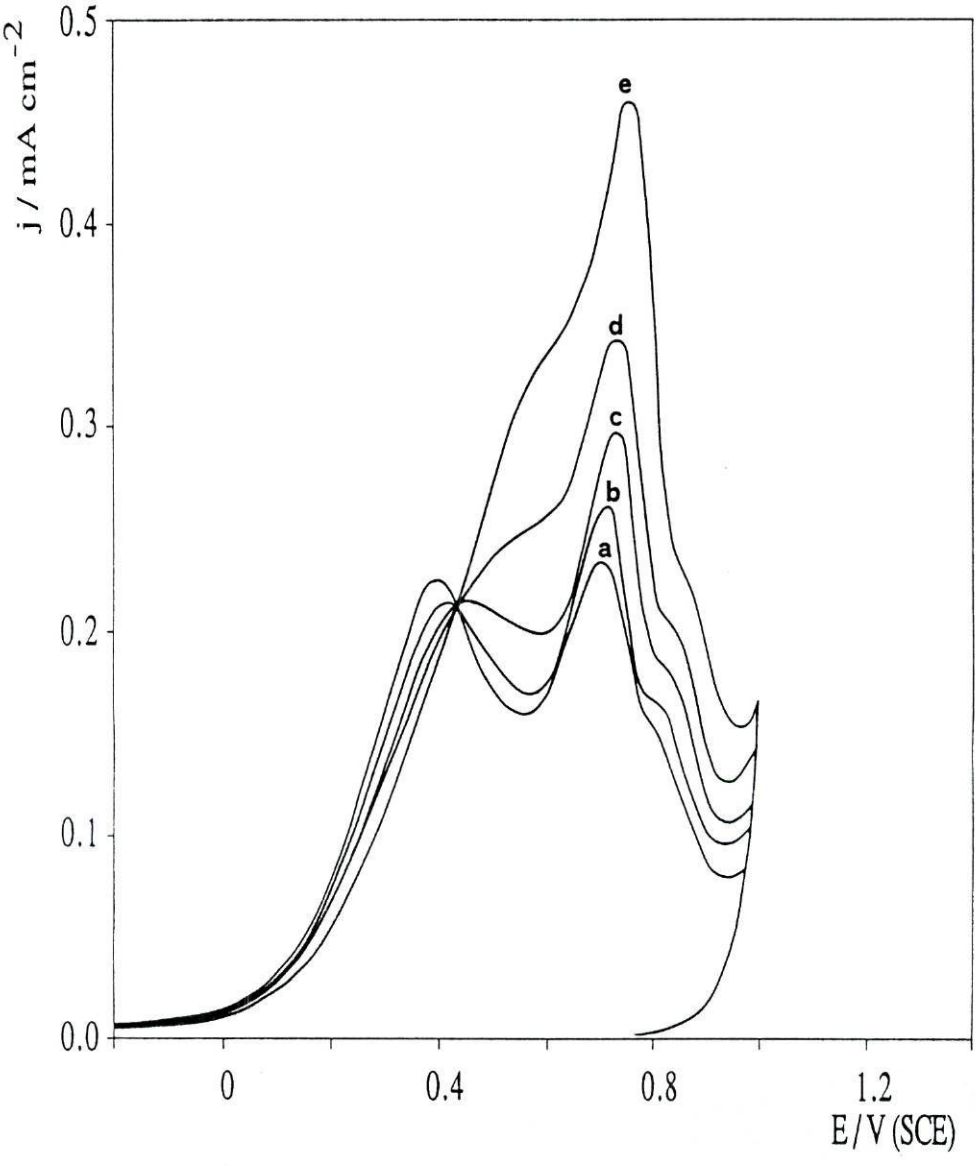


Figura 5.9 Voltamogramas anódicos para a oxidação de manitol, em $NaClO_4$ 0.02 mol dm^{-3}, em Au (210). Concentração de manitol: (a) 0.02; (b) 0.05; (c) 0.1; (d) 0.2; (e) 0.5 mol dm^{-3}. T = 298 K; υ = 50 mV s^{-1}.

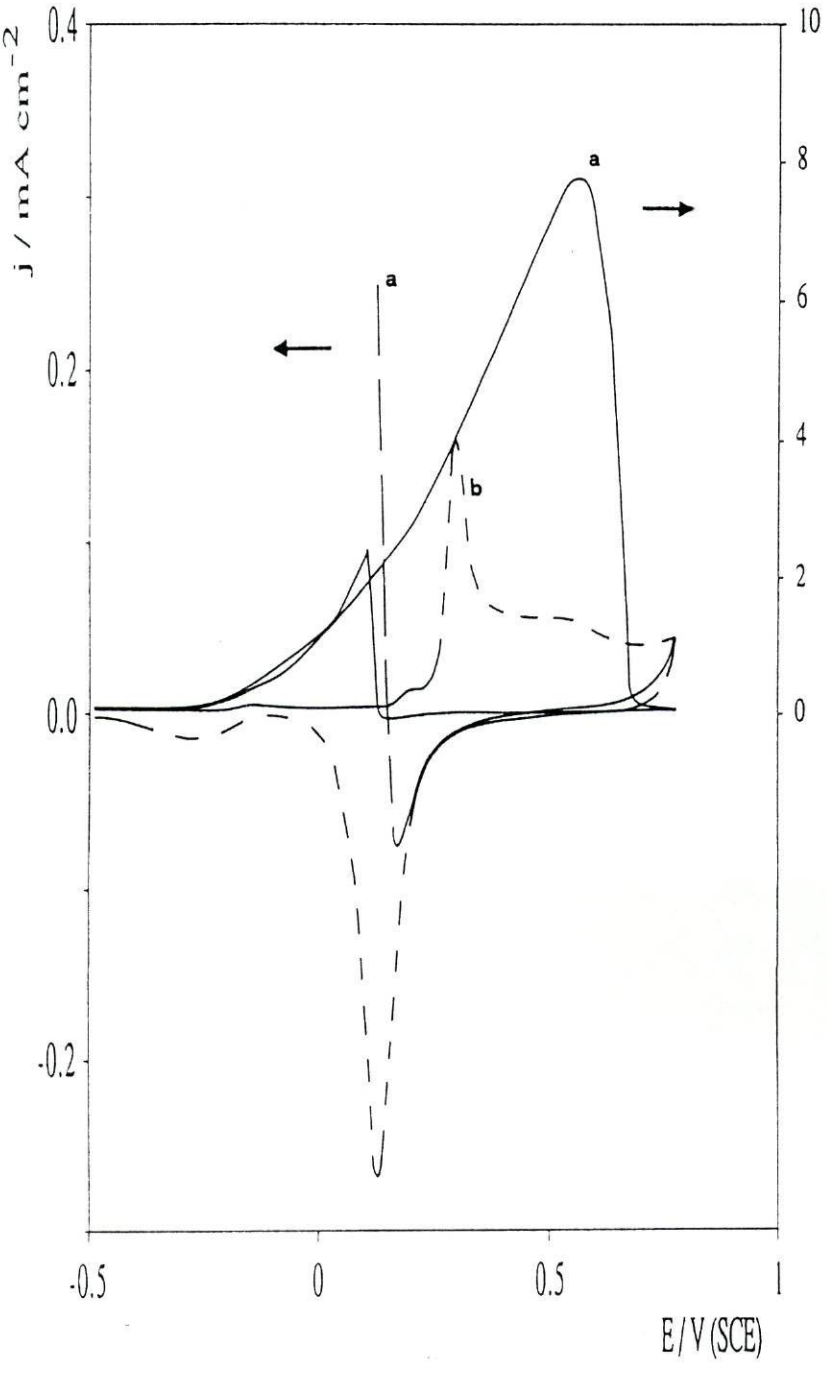


Figura 5.10 Voltamograma cíclico para a oxidação de manitol 0.01 mol dm^{-3}, em NaOH 0.02 mol dm^{-3}, em Au (210) (a) e voltamograma correspondente à solução de electrólito (b). T = 298 K; υ = 50 mV s^{-1}.

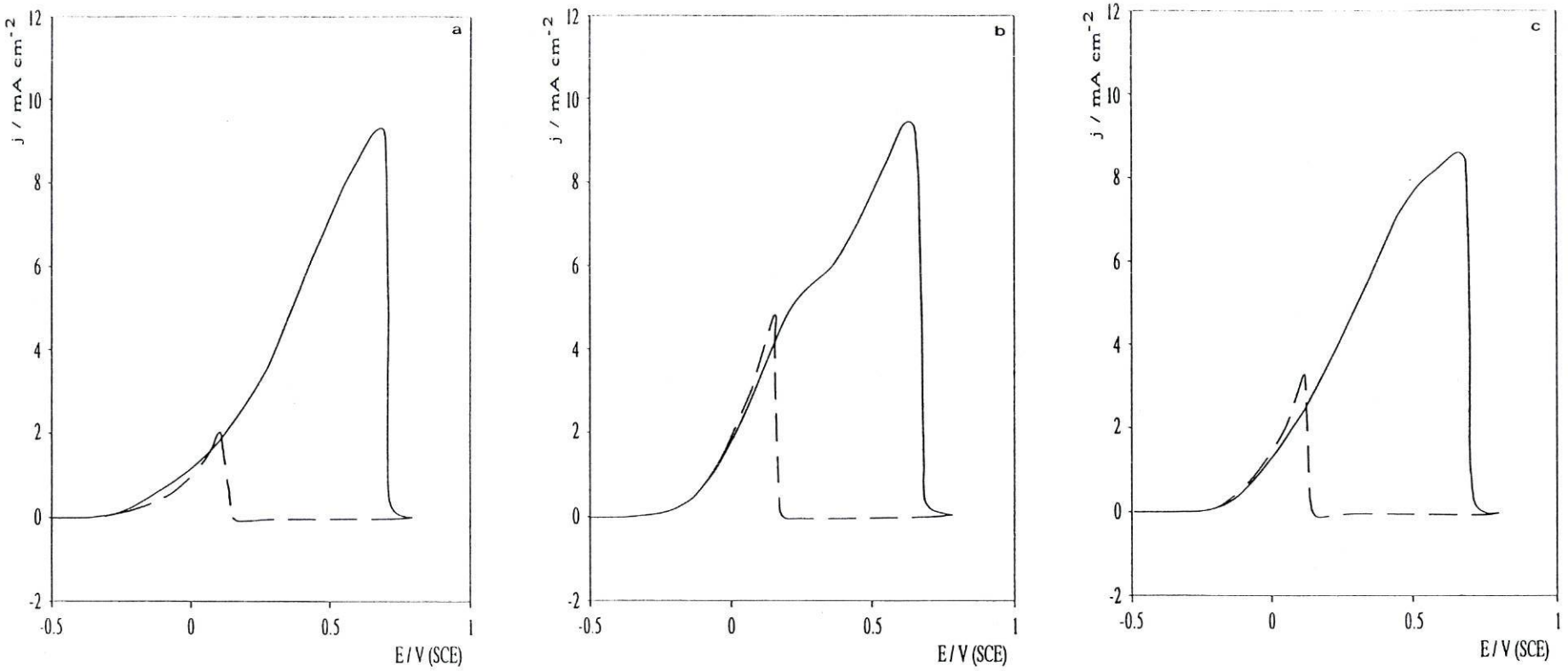


Figura 5.11 Voltamogramas cíclicos para a oxidação de manitol 0.01 mol dm^{-3}, em NaOH 0.02 mol dm^{-3}, em superfícies de ouro monocristalino: (a) Au (110), (b) Au (100), (c) Au (111).
T = 298 K; υ = 50 mV s^{-1}.

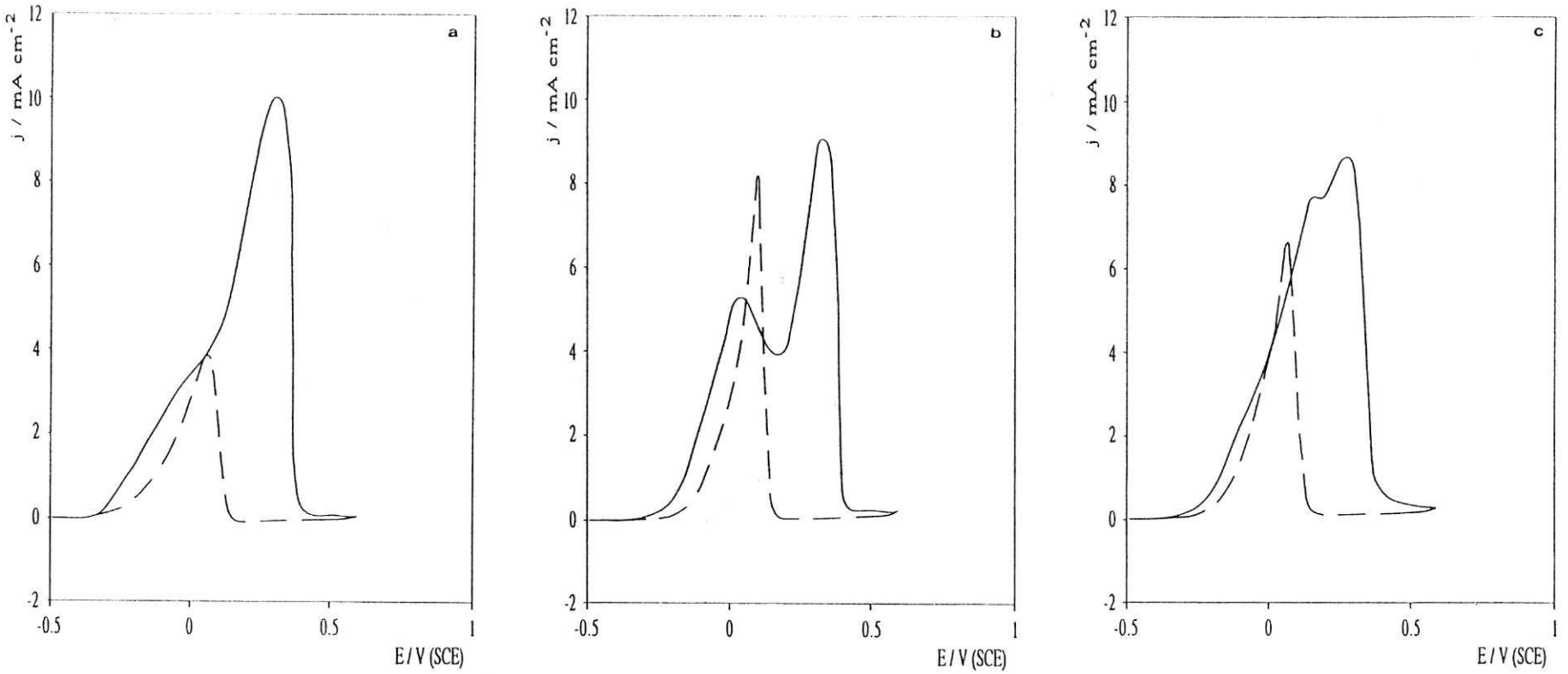


Figura 5.12 Voltamogramas cíclicos para a oxidação de manitol 0.01 mol dm^{-3}, em NaOH 0.1 mol dm^{-3}, em superfícies de ouro monocristalino: (a) Au (110), (b) Au (100), (c) Au (111).
T = 298 K; υ = 50 mV s^{-1}.

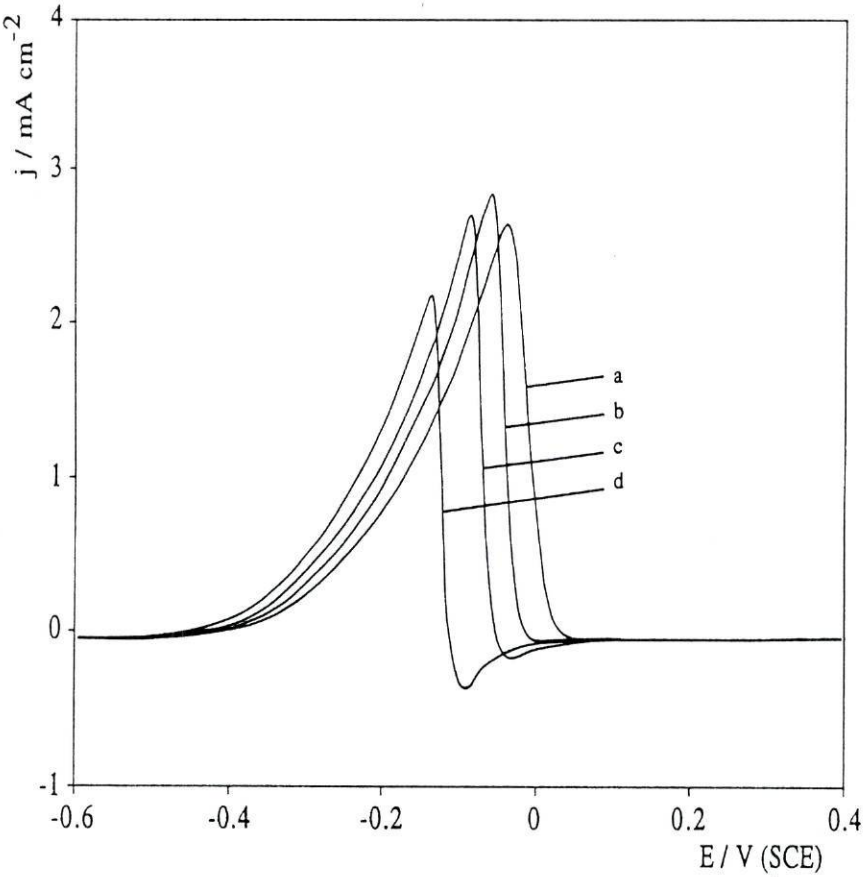


Figura 5.13 Influência do limite positivo de potencial, no voltamograma registado no sentido negativo de varrimento, para a oxidação de manitol 0.002 mol dm^{-3}, em NaOH 0.02 mol dm^{-3}, em Au (100): (a) 0.4, (b) 0.6, (c) 0.8, (d) 1.0 V.
T = 298 K; υ = 50 mV s^{-1}.

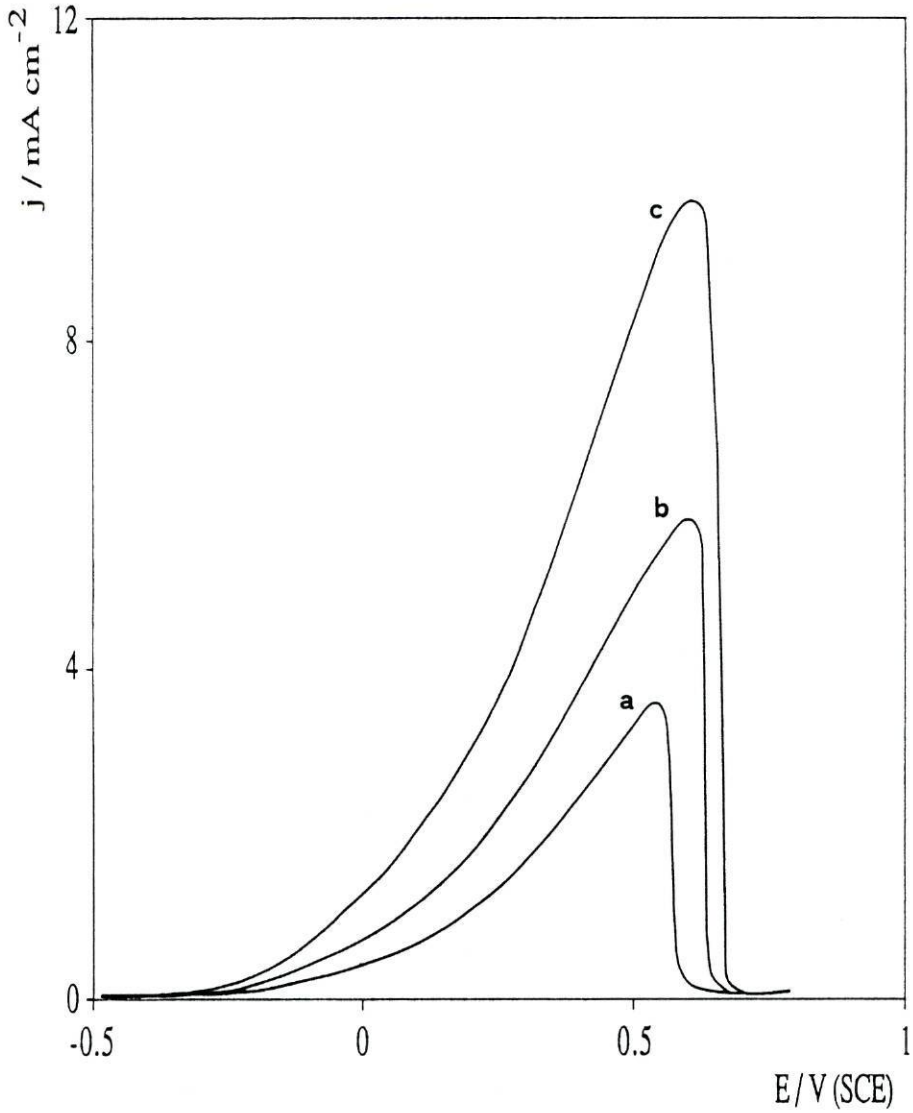


Figura 5.14 Voltamogramas, registados no sentido positivo de varrimento de potencial, para a oxidação de manitol 0.01 mol dm^{-3}, em NaOH 0.02 mol dm^{-3}, em Au (210), a diferentes temperaturas: (a) 278, (b) 288, (c) 298 K. υ = 50 mV s^{-1}.

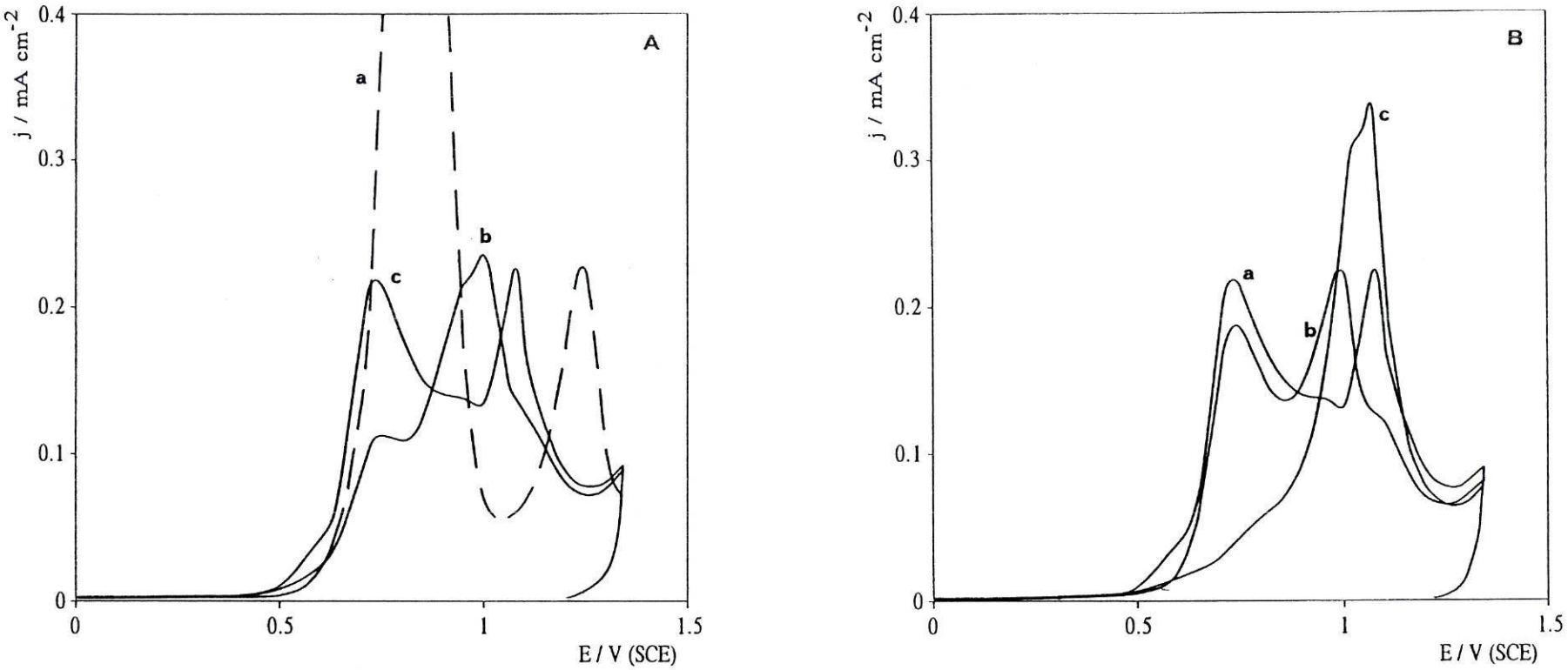


Figura 5.15 Voltamogramas anódicos para a oxidação de sorbitol 0.01 mol dm^{-3}, em $HClO_4$ 0.02 mol dm^{-3}, em superfícies de ouro monocristalino:

A: (a) Au (111), (b) Au (311), (c) Au (100). B: (a) Au (100), (b) Au (210), (c) Au (110).

T = 298 K; υ = 50 mV s^{-1}.

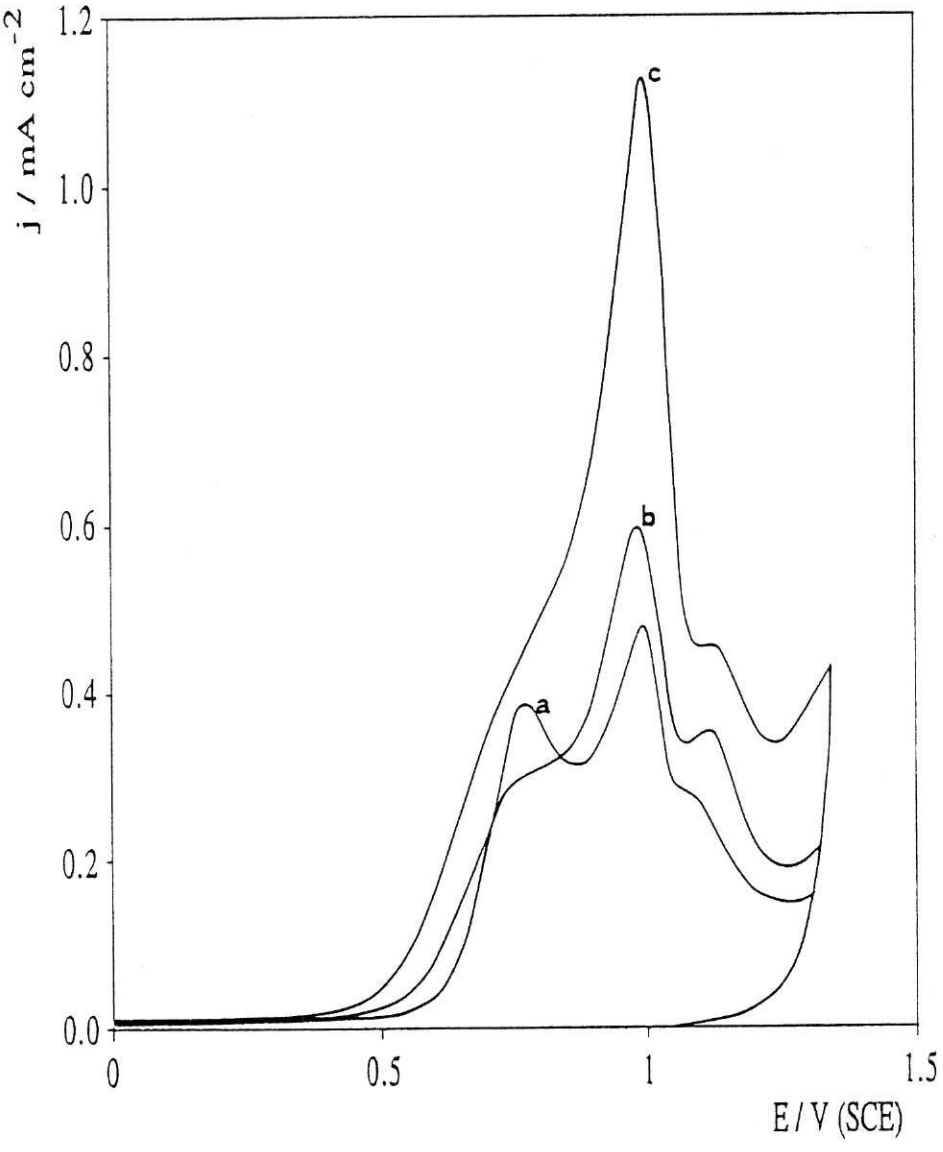


Figura 5.16 Voltamogramas anódicos para a oxidação de sorbitol, em $HClO_4$ 0.02 mol dm^{-3}, em Au (210). Concentração de sorbitol: (a) 0.005; (b) 0.05; (c) 0.5 mol dm^{-3}. T = 298 K; υ = 50 mV s^{-1}.

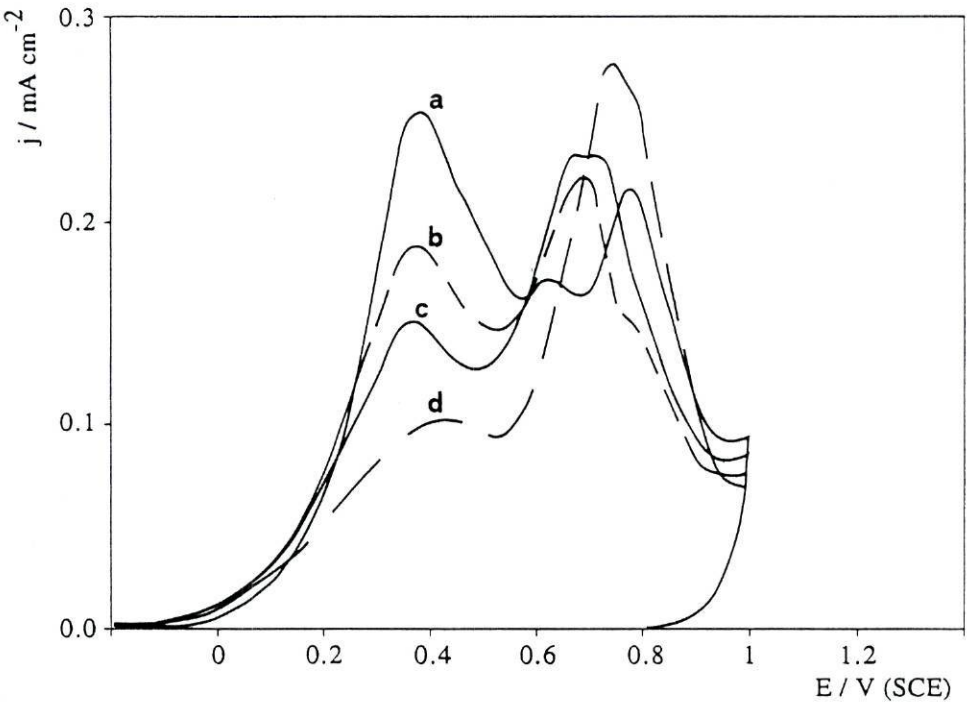


Figura 5.17 Voltamogramas anódicos para a oxidação de sorbitol 0.01 mol dm^{-3}, em $NaClO_4$ 0.02 mol dm^{-3}, em superfícies de ouro monocristalino: (a) Au (100), (b) Au (210), (c) Au (311), (d) Au (110).

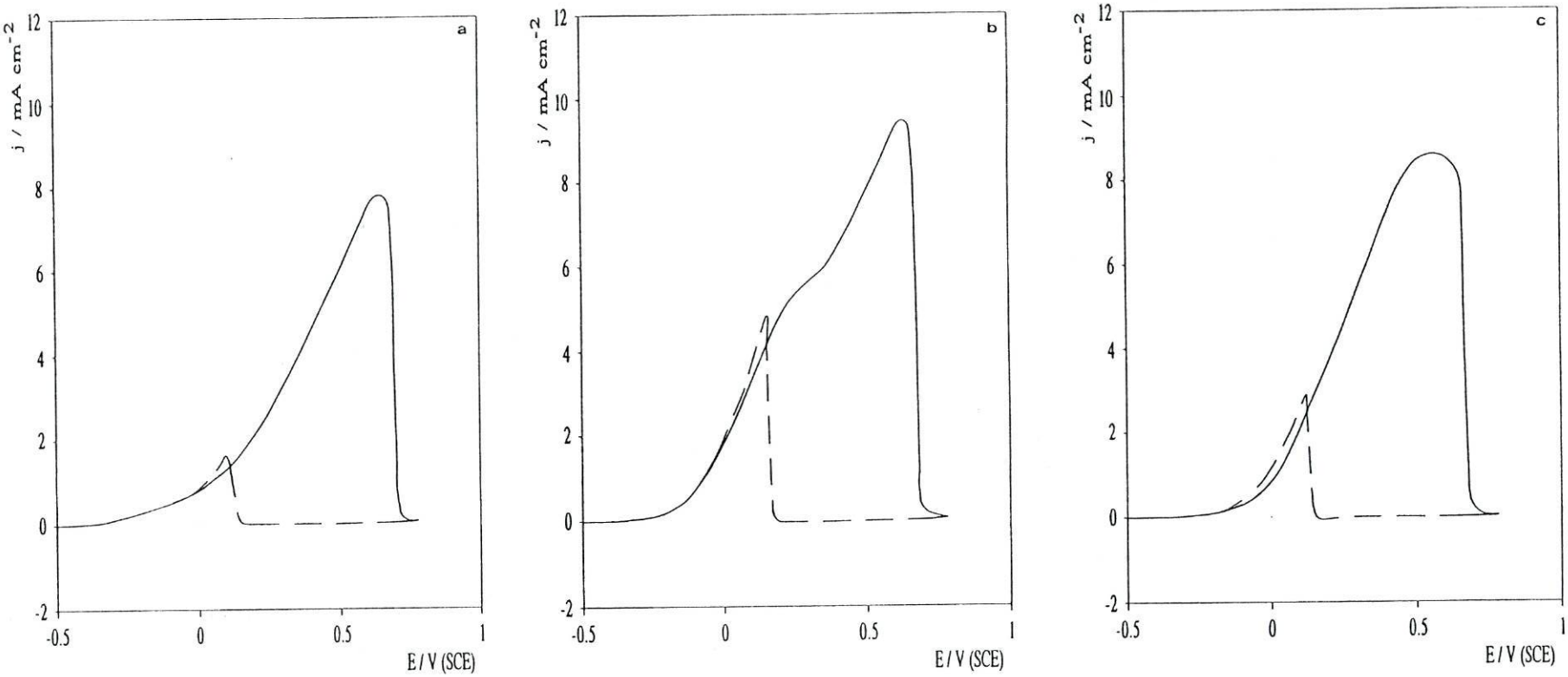


Figura 5.18 Voltamogramas cíclicos para a oxidação de sorbitol 0.01 mol dm^{-3}, em NaOH 0.02 mol dm^{-3}, em superfícies de ouro monocristalino: (a) Au (110), (b) Au (100), (c) Au (111).

CONSIDERAÇÕES FINAIS

Os resultados obtidos neste trabalho evidenciam claramente a importante contribuição da estrutura da superfície do metal para as propriedades de interfaces ouro/solução aquosa.

Os estudos efectuados em soluções de sorbitol e manitol permitiram concluir que a existência ou não de "degraus" atómicos na superfície do metal tem um papel crucial nas propriedades interfaciais, uma vez que a adsorção e a oxidação electroquímica daqueles compostos apresentam características distintas consoante a existência ou não de "degraus" na superfície

Enquanto para as faces (111) e (100) é possível descrever a adsorção dos dois polióis por um modelo simples, o mesmo não se verifica para as faces (110), (210) e (311) em que se observam algumas particularidades curiosas, nomeadamente o facto de a variação da capacidade com a concentração ser mínima no potencial de carga zero, contrariamente ao que seria de esperar para a adsorção de moléculas orgânicas neutras.

Os baixos valores de ΔG^{0}_{ads}, nas faces (111) e (100), indicativos de que não há interacção específica das moléculas orgânicas com a superfície do metal, permitem sugerir que o comportamento de adsorção dos dois compostos é condicionado essencialmente por efeitos de solvatação na solução e na interface, tal como se verifica para as propriedades, em solução aquosa, dos compostos polihidroxilados em geral.

O facto de os dois compostos apresentarem um comportamento de adsorção distinto resultante da existência de "degraus" atómicos na superfície do metal, aliado à hipótese proposta de que as características de adsorção são controladas essencialmente por interacções soluto-solvente na interface, é indicativo de que as propriedades da água interfacial são condicionadas pela estrutura da superfície do metal, tal como se concluiu

com base na determinação de coeficientes de temperatura de propriedades interfaciais.

Os resultados obtidos no estudo da oxidação electroquímica dos compostos (em solução de $HClO_4$ ou $NaClO_4$), em particular, os valores mais elevados de densidade de corrente obtidos para o manitol e o facto de os voltamogramas apresentarem genericamente três picos anódicos são compatíveis com a proposta, efectuada com base nas caraterísticas de adsorção, de que ambos os polióis adsorvem horizontalmente na superfície e ainda que as respectivas conformações na interface são análogas às observadas em solução, isto é, o manitol com uma estrutura plana em "zig-zag" e o sorbitol com uma estrutura "torcida".

Genericamente, parece ser claro que enquanto as características de adsorção destes compostos são determinadas por interacções poliol-água na solução e na interface, a sua oxidação electroquímica depende essencialmente da conformação das moléculas na camada adsorvida.

BIBLIOGRAFIA

1 - S. Trasatti, R. Parsons, *Pure and Appl. Chem.*, **58** (1986) 437.

2 - A.F. Silva, *Rev. Port. Quím.*, **29** (1987) 110.

3 - S. Trasatti, *in "Trends in Interfacial Electrochemistry"*, A.F. Silva, ed., Reidel, Dordrecht, 1986, pag. 25.

4 - P. Nikitas, *J. Electroanal. Chem.*, **251** (1988) 251.

5 - J. Lipkowski, C. Buess-Herman, J.P. Lambert, L. Gierst, *J. Electroanal. Chem.*, **202** (1986) 169.

6 - L.A. Avaca, E.R. Gonzalez, A. Rúvolo Filho, *J. App. Electrochem.*, **12** (1982) 405.

7 - V. Solis, T. Iwasita, A. Pavese, W. Vielstich, *J. Electroanal. Chem.*, **255** (1988) 155.

8 - S.G. Sun, J. Clavilier, *J. Electroanal. Chem.*, **236** (1987) 95.

9 - J.O'M. Bockris, M.A.V. Devanathan, K. Muller, *Proc. Royal Soc.*, **A274** (1963) 55.

10 - S. Trasatti, *Electrochim. Acta*, **37** (1992) 2137.

11 - D. Schuhmann, *J. Electroanal. Chem.*, **201** (1986) 247.

12 - J. Jastrzebska, M. Jurkiewicz-Herbich, S. Trasatti, *J. Electroanal. Chem.*, **216** (1987) 21.

13 - J. Torrent, F. Sanz, *J. Electroanal. Chem.*, **303** (1991) 45.

14 - P. Nikitas, *J. Electroanal. Chem.*, **170** (1984) 333.

15 - M. Karolczak, *Electrochim. Acta*, **34** (1989) 511.

16 - A. Daghetti, S. Trasatti, I. Zagórska, Z. Koczorowski, *Coll. Surf.*, **51** (1990) 29.

17 - K. Ashley, S. Pons, *Chem. Rev.*, **88** (1988) 673.

18 - L. Stolberg, S. Morin, J. Lipkowski, D.E. Irish, *J. Electroanal. Chem.*, **307** (1991) 241.

19 - P. Nikitas, *J. Electroanal. Chem.*, **309** (1991) 1.

20 - R. Guidelli, *J. Electroanal. Chem.*, **123** (1981) 59.

21 - R. Guidelli, *J. Electroanal. Chem.*, **197** (1986) 77.

22 - R. Guidelli, M.L. Foresti, *J. Electroanal. Chem.*, **197** (1986) 103.

23 - M. Carlá, G. Aloisi, M.L. Foresti, R. Guidelli, *J. Electroanal. Chem.*, **197** (1986) 123.

24 - M.R. Moncelli, G. Pezzatini, R. Guidelli, *J. Electroanal. Chem.*, **272** (1989) 217.

25 - M. Carlá, G. Aloisi, M.R. Moncelli, M.L. Foresti, *J. Colloid Interface Science*, **132** (1989) 72.

26 - M.L. Foresti, M.R. Moncelli, G. Aloisi, M. Carlá, *J. Electroanal. Chem.*, **255** (1988) 267.

27 - R. Parsons, in *"Modern Aspects of Electrochemistry"*, vol. 1, J.O´M. Bockris, ed., Butterworths, London, 1954, cap.3.

28 - P. Delahay, *"Double Layer and Electrode Kinetics"*, Wiley, New York (1965).

29 - D.H. Mohilner in *"Electroanalytical Chemistry"*, vol. 1, A.J. Bard, ed., Marcel Dekker, New York, 1966.

30 - B.B. Damaskin, O.A. Petrii, V.V. Batrakov, *"Adsorption of Organic Compounds on Electrodes"*, Plenum Press, New York, 1971.

31 - R. Parsons, M.A.V. Devanathan, *Trans. Faraday Soc.*, **49** (1953) 404.

32 - G.J. Hills, R. Payne, *Trans. Faraday Soc.*, **61** (1965) 316.

33 - R.G. Linford, *Chemical Reviews*, **78** (1978) 81.

34 - P.R. Couchman, D.H. Everett, *J. Electroanal. Chem.*, **67** (1976) 382.

35 - P.R. Couchman, C.R. Davidson, *J. Electroanal. Chem.*, **85** (1977) 407.

36 - D.M. Mohilner, T.R. Beck, *J. Phys. Chem.*, **83** (1979) 1160.

37 - R. Parsons in *"Comprehensive Treatise of Electrochemistry"*, vol. 1, J. O'M. Bockris, B.E. Conway, E. Yeager, eds., Plenum Press, New York, 1980.

38 - D.C. Grahame, *Chem. Rev.*, **41** (1947) 441.

39 - O. Stern, *Z. Elektrochem.*, **30** (1924) 508.

40 - G. Gouy, *Compt. Rend.*, **149** (1910) 654.

41 - D.L. Chapman, *Phil. Mag.*, **25** (1913) 475.

42 - G. Gouy, *J. Phys. Radium*, **9** (1910) 457.

43 - R.J. Watts-Tobin, *Phil. Mag.*, **6** (1961) 133.

44 - B.B. Damaskin, A.N. Frumkin, *Electrochim. Acta*, **19** (1974) 173.

45 - R. Parsons, *J. Electroanal. Chem.*, **59** (1975) 229.

46 - J.O'M. Bockris, M.A. Habib, *Electrochim. Acta*, **22** (1977) 41.

47 - S. Levine, G.M. Bell, A.L. Smith, *J. Phys. Chem.*, **73** (1969) 3534.

48 - B.B. Damaskin, *J. Electroanal. Chem.*, **75** (1977) 359.

49 - J. O'M. Bockris, M.A. Habib, *J. Electroanal. Chem.*, **65** (1975) 473.

50 - N.D. Lang, W. Kohn, *Phys. Rev.*, **B1** (1970) 4555.

51 - N.D. Lang, W. Kohn, *Phys. Rev.*, **B3** (1971) 1215.

52 - N.D. Lang, W. Kohn, *Phys. Rev.*, **B7** (1973) 3541.

53 - W. Schmickler, *J. Electroanal. Chem.*, **150** (1983) 19.

54 - W. Schmickler, D. Henderson, *J. Chem. Phys.*, **80** (1984) 3381.

55 - W. Schmickler in *"Trends in Interfacial Electrochemistry"*, A.F. Silva, ed., Reidel, Dordrecht, 1986, pag. 453.

56 - J.P. Badiali, *Electrochim. Acta*, **31** (1986) 149.

57 - W. Schmickler, D. Henderson, *Progress in Surface Science*, **22** (1986) 232.

58 - A.A. Kornyshev, *Electrochim. Acta*, **34** (1989) 1829.

59 - J.P. Badiali, M.L. Rosinberg, J. Goodisman, *J. Electroanal. Chem.*, **130** (1981) 31.

60 - J.P. Badiali, M.L. Rosinberg, J. Goodisman, *J. Electroanal. Chem.*, **143** (1983) 73.

61 - D. Price, J.W. Halley, *J. Electroanal. Chem.*, **150** (1983) 347.

62 - E. Leiva, W. Schmickler, *J. Electroanal. Chem.*, **205** (1986) 323.

63 - E. Leiva, W. Schmickler, *J. Electroanal. Chem.*, **229** (1987) 39.

64 - J. Badiali, M.L. Rosinberg, J. Goodisman, *J. Electroanal. Chem.*, **150** (1983) 25.

65 - J.P. Badiali, M.L. Rosinberg, F. Vericat, L. Blum, *J. Electroanal. Chem.*, **158** (1983) 253.

66 - W. Schmickler, D. Henderson, *J. Chem. Phys.*, **85** (1986) 1650.

67 - A. Kornyshev, W. Schmickler, M. Vorotyntsev, *Phys. Rev.*, **B25** (1982) 5244.

68 - A.L.G. van den Eeden, *"Metal Structure and Double Layer Capacity. Quantumchemical Model Calculations on Clusters"*, Ph.D. Thesis, University of Utrecht, 1984.

69 - A.L.G. van den Eeden, J.H. Sluyters, J.H. van Lenthe, *J. Electroanal. Chem.*, **171** (1984) 195.

70 - A.L.G. van den Eeden, J.H. Sluyters, J.H. van Lenthe, *J. Electroanal. Chem.*, **208** (1986) 243.

71 - A.L.G. van den Eeden, J.H. Sluyters, J.H. van Lenthe, *J. Electroanal. Chem.*, **208** (1986) 257.

72 - W.H. Mulder, J.H. Sluyters, J.H. van Lenthe, *J. Electroanal. Chem.*, **261** (1989) 273.

73 - A. Battisti, S. Trasatti, *J. Electroanal. Chem.*, **54** (1974) 1.

74 - D. Mohilner, N. Nakadamori, *J. Electroanal. Chem.*, **65** (1975) 843.

75 - D. Mohilner, N. Nakadamori, *J. Electroanal. Chem.*, **65** (1975) 361.

76 - R. Parsons, *Trans. Faraday Soc.*, **55** (1959) 999.

77 - E.A. Guggenheim, *Trans. Faraday Soc.*, **41** (1945) 150.

78 - S. Trasatti, *J. Electroanal. Chem.*, **53** (1974) 335.

79 - R. Parsons, *J. Electroanal. Chem.*, **7** (1964) 136.

80 - H.P. Dhar, B.E. Conway, K.M. Joshi, *Electrochim. Acta*, **18** (1973) 789.

81 - B.E. Conway, H. Angerstein-Kozlowska, H.P. Dhar, *Electrochim. Acta*, **19** (1974) 455.

82 - D. Schumann, *J. Chim. Phys.*, **64** (1967) 1399.

83 - J.F. Nicholas, *"An Atlas of Models of Crystal Surfaces"*, Gordon and Breach, eds., New York, 1965.

84 - B. Lang, R.W. Joyner, G.A. Somorjai, *Surface Science*, **30** (1972) 440.

85 - R. de Levie, *J. Electroanal. Chem.*, **280** (1990) 179.

86 - M.A. Van Hove, S.W. Wang, D.F. Ogletree, G.A. Somorjai, *Adv. Quantum Chem.*, **20** (1989) 1.

87 - S. Pick, *Surface Science Rep.*, **12** (1990) 99.

88 - J. Clavilier, A. Hamelin, G. Valette, *C. R. Acad. Sci. Paris*, **C265** (1967) 221.

89 - G.A. Somorjai, M.A. van Hove, *Progress in Surface* Science, **30** (1989) 201.

90 - M.A. Van Hove, R.J. Koestner, P.C. Stair, J.P. Biberian, L.L. Kesmodel, I. Bartos, G.A. Somorjai, *Surface Science*, **103** (1981) 189.

91 - M.A. Van Hove, R.J. Koestner, P.C. Stair, J.P. Biberian, L.L. Kesmodel, I. Bartos, G.A. Somorjai, *Surface Science*, **103** (1981) 218.

92 - N. Ikarashi, K. Kobayashi, H. Koike, H. Hasegawa, K. Yagi, *Ultramicroscopy*, **26** (1988) 195.

93 - G. Binnig, H. Rohrer, C. Gerber, E. Weibel, *Surface Science*, **131** (1983) L379.

94 - K. Takayanagi, *Ultramicroscopy*, **8** (1982) 145.

95 - D.M. Kolb, G. Lehmpfuhl, M.S. Zei in *"Spectroscopic and Diffraction Techniques in Interfacial Electrochemistry"*, C. Gutiérrez, C. Melendres, eds., Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 1990, pag. 361.

96 - D.G. Fedak, J.V. Florio, W.D. Robertson, in *"The Structure and Chemistry of Solid Surfaces"*, G.A. Somorjai, ed., Wiley, New York, 1969, pag.74.

97 - G. Ertl, *Surface Science*, **152** (1985) 328.

98 - A. Hamelin, *J. Electroanal. Chem.*, **142** (1982) 299.

99 - A. Hamelin, A. Le Lan, *C. R. Acad. Sci. Paris*, **C295** (1982) 161.

100 - A. Hamelin, *J. Electroanal. Chem.*, **138** (1982) 395.

101 - D.M. Kolb, J. Schneider, *Electrochim. Acta*, **31** (1986) 929.

102 - M.S. Zei, G. Lehmpfuhl, D.M. Kolb, *Surface Science*, **221** (1989) 23.

103 - R. Michaelis, D.M. Kolb, *Surface Science Letters*, **234** (1990) L281.

104 - D.M. Kolb, G. Lehmpfuhl, M.S. Zei, *J. Electroanal. Chem.*, **179** (1984) 289.

105 - D.M. Kolb, J. Schneider, *Surface Science*, **162** (1985) 764.

106 - A. Hamelin, *Electrochim. Acta*, **31** (1986) 937.

107 - A. Hamelin, *J. Electroanal. Chem.*, **255** (1988) 281.

108 - A. Hamelin, *J. Chim. Phys.*, **88** (1991) 1453.

109 - B.M. Ocko, J. Wang, A. Davenport, H. Isaacs, *Phys. Rev. Lett.*, **65** (1990) 1466.

110 - D.M. Kolb, R.J. Nichols, R.J. Behm, in *"Electrfied Interfaces in Physics Chemistry and Biology"*, R. Guidelli, ed., Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 1992, pag. 275.

111 - A. Hamelin, X.Gao, M.J. Weaver, *J. Electroanal. Chem.*, **323** (1992) 361.

112 - J. Wiechers, T. Twomey, D.M. Kolb, R.J. Behm, *J. Electroanal. Chem.*, **248** (1988) 451.

113 - R.J. Nichols, O.M. Magnussen, J. Hotlos, T. Twomey, R.J. Behm, D.M. Kolb, *J. Electroanal. Chem.*, **290** (1990) 21.

114 - X.Gao, A. Hamelin, M.J. Weaver, *Phys. Rev. Lett.*, **67** (1991) 618.

115 - X.Gao, A. Hamelin, M.J. Weaver, *J. Chem. Phys.*, **95** (1991) 6993.

116 - X.Gao, A. Hamelin, M.J. Weaver, *Physical Review* , **B44** (1991) 10983.

117 - S. Trasatti, in *"Modern Aspects of Electrochemistry"*, vol. 13, B.E. Conway, J.O'M. Bockris, eds., Plenum Press, New York, 1979, pag.81.

118 - A. Hamelin, J. Lecoeur, *Surface Science*, **57** (1976) 771.

119 - J. Lecoeur, J. Andro, R. Parsons, *Surface Science*, **114** (1982) 320.

120 - A. Hamelin, Z. Borkowska, J. Stafiej, *J. Electroanal. Chem.*, **189** (1985) 85.

121 - A. Hamelin, L. Stoicoviciu, *J. Electroanal. Chem.*, **234** (1987) 93.

122 - A. Hamelin, L. Stoicoviciu, *J. Electroanal. Chem.*, **236** (1987) 267.

123 - A.F. Silva, M.J. Sottomayor, A. Hamelin, *J. Electroanal. Chem.*, **294** (1990) 239.

124 - G. Valette, *J. Electroanal. Chem.*, **122** (1981) 285.

125 - G. Valette, *J. Electroanal. Chem.*, **138** (1982) 37.

126 - G. Valette, *J. Electroanal. Chem.*, **146** (1983) 439.

127 - G. Valette, *J. Electroanal. Chem.*, **269** (1989) 191.

128 - G. Valette, *J. Electroanal. Chem.*, **255** (1988) 215.

129 - G. Valette, *J. Electroanal. Chem.*, **255** (1988) 225.

130 - S. Trasatti, *J. Electroanal. Chem.*, **33** (1971) 351.

131 - S. Trasatti, *J. Electroanal. Chem.*, **54** (1974) 19.

132 - S. Trasatti, *J. Electroanal. Chem.*, **54** (1974) 437.

133 - S. Trasatti, *J. Electroanal. Chem.*, **150** (1983) 1.

134 - S. Trasatti, *J. Electroanal. Chem.*, **64** (1975) 128.

135 - S. Trasatti, *J. Electroanal. Chem.*, **138** (1982) 449.

136 - S. Trasatti, in *"Electrfied Interfaces in Physics Chemistry and Biology"*, R. Guidelli, ed., Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 1992, pag. 245.

137 - S. Trasatti, *J. Electroanal. Chem.*, **329** (1992) 237.

138 - S. Trasatti, *Croat. Chem. Acta*, **60** (1987) 351.

139 - W. Schmickler, *Chem. Phys. Letters*, **99** (1983) 135.

140 - G. Aloisi, R. Guidelli, *J. Electroanal. Chem.*, **260** (1989) 259.

141 - J.A. Harrison, J.E.B. Randles, D.J. Schiffrin, *J. Electroanal. Chem.*, **48** (1973) 359.

142 - J.E.B. Randles, K.S. Whiteley, *Trans. Faraday Soc.*, **52** (1956) 1509.

143 - W. Paik, T. Andersen, H.J. Eyring, *J. Phys. Chem.*, **71** (1967) 1891.

144 - Z. Borkowska, W.R. Fawcett, S. Anantawan, *J. Phys. Chem.*, **84** (1980) 2769.

145 - M. Baccheta, A. Francesconi, S. Trasatti, L. Doubova, A. Hamelin, *J. Electroanal. Chem.*, **218** (1987) 355.

146 - A. Hamelin, L. Doubova, L. Stoicoviciu, S. Trasatti, *J. Electroanal. Chem.*, **244** (1988) 133.

147 - A. Popov, O. Velev, T. Vitanov, D. Tonchev, *J. Electroanal. Chem.*, **257** (1988) 95.

148 - L.M. Doubova, A. Hamelin, L. Stoicoviciu, S. Trasatti, *J. Electroanal. Chem.*, **325** (1992) 197.

149 - A. Hamelin, *J. Electroanal. Chem.*, **210** (1986) 303.

150 - A. Hamelin, L. Stoicoviciu, A.F. Silva, *J. Electroanal. Chem.*, **229** (1987) 107.

151 - A. Hamelin, L. Stoicoviciu, A.F. Silva, *J. Electroanal. Chem.*, **236** (1987) 283.

152 - A. Hamelin, S. Rottgermann, W. Schmickler, *J. Electroanal. Chem.*, **230** (1987) 281.

153 - A.F. Silva, M.J. Sottomayor, A. Hamelin, L. Stoicoviciu, *J. Electroanal. Chem.*, **295** (1990) 301.

154 - A. Keijna, *Surface Science*, **178** (1986) 349.

155 - A.F. Silva in *"Trends in Interfacial Electrochemistry"*, A.F. Silva, ed., Reidel, Dordrecht, 1986, pag. 49.

156 - G. Hills, A.F. Silva, *Can. J. Chem.*, **59** (1980) 1835.

157 - H.D. Hurwitz, C.V. Alkaine, *J. Electroanal. Chem.*, **42** (1973) 77.

158 - G. Hills, S. Hsieh, *J. Electroanal. Chem.*, **58** (1975) 289.

159 - A. Hamelin, L. Stoicoviciu, *J. Electroanal. Chem.*, **271** (1989) 15.

160 - T. Iwasita, S. Rottgermann, W. Schmickler, *J. Electroanal. Chem.*, **196** (1985) 203.

161 - A. Hamelin in *"Modern Aspects of Electrochemistry"*, vol. 16, B. E. Conway, R. E. White, J. O'M. Bockris, eds., Plenum Press, New York, 1985, cap. 1.

162 - C.S. Barrett, T.D. Massalski, *"Structures of Metals: Crystallographic Methods, Principles and Data"*, McGraw Hill, London, 1966.

163 - D. Dickertmann, F.D. Koppitz, J.W. Schultze, *Electrochimica Acta*, **21** (1976) 967.

164 - A. Hamelin in *"Trends in Interfacial Electrochemistry"*, A.F. Silva, ed., Reidel, Dordrecht, 1986, pag. 83.

165 - D.J. Trevor, E.D. Chidsey, D.Loiacono, *Phys. Rev. Letters*, **62** (1989) 929.

166 - A. Hamelin, J. Bellier, *C. R. Acad. Sci. Paris*, **C279** (1974) 371.

167 - A. Hamelin, A. Katayama, *J. Electroanal. Chem.*, **117** (1981) 221.

168 - A. Hamelin, *J. Electroanal. Chem.*, **144** (1983) 365.

169 - A. Hamelin, S. Rottergmann, *Electrochim. Acta*, **32** (1987) 723.

170 - A.T. d´Agostino, P.N. Ross, *Surface Science*, **185** (1987) 88.

171 - R.R. Adzic, N.M. Markovic, V.B. Vesovic, *J. Electroanal. Chem.*, **165** (1984) 105.

172 - X.Gao, A. Hamelin, M.J. Weaver, *Physical Review* , **B46** (1992) 7096.

173 - U.W. Hamm, D.M. Kolb, *J. Electroanal. Chem.*, **332** (1992) 339.

174 - P. Skoluda, D.M. Kolb, *Surface Science*, **260** (1992) 229.

175 - K.M. Robinson, I.K. Robinson, W.E. O´Grady, *Surface Science*, **262** (1992) 387.

176 - Z. Borkowska, U. Stimming, *J. Electroanal. Chem.*, **312** (1991) 237.

177 - J. Lecoeur, J. Andro, R. Parsons, *J. Electroanal. Chem.*, **114** (1982) 320.

178 - A. Hamelin, T. Vitanov, E. Sebastyanov, A. Popov, *J. Electroanal. Chem.*, **145** (1983) 225.

179 - G. Jarzabek, Z. Borkowska, *J. Electroanal. Chem.*, **226** (1987) 295.

180 - Z. Borkowska, A. Hamelin, *J. Electroanal. Chem.*, **241** (1988) 373.

181 - Z. Borkowska, G. Jarzabek, *J. Electroanal. Chem.*, **353** (1993) 1.

182 - W.R. Fawcett, S. Levine, R.M. de Nobriga, A.C. MacDonald, *J. Electroanal. Chem.*, **111** (1980) 163.

183 - J. Holzl, F.K. Schulte, *Springer Tracts Mod. Phys.*, **85** (1979) 1.

184 - G. Valette, *J. Electroanal. Chem.*, **255** (1988) 25.

185 - J.P. Badiali, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **91** (1987) 1270.

186 - G. Aloisi, R. Guidelli, R.A. Jackson, S.M. Clark, P. Barnes, *J. Electroanal. Chem.*, **26** (1986) 131.

187 - R. Guidelli, in *"Trends in Interfacial Electrochemistry"*, A.F. Silva, ed., Reidel, Dordrecht, 1986, pag. 387.

188 - K. Kunimatsu, A. Bewick, *Indian J. Technol.*, **24** (1986) 407.

189 - A.F. Silva, *"Electrical Double Layer at Solid Electrodes"*, Comunicação Convidada, Gordon Conference on Physical Electrochemistry, New London, USA, 1990.

190 - S. Amokrane, J.P. Badialli, *J. Electroanal. Chem.*, **266** (1989) 21.

191 - R. Guidelli, G. Aloisi, E. Leiva, W. Schmickler, *J. Phys. Chem.*, **92** (1988) 6671.

192 - C. Nguyen Van Huong, C. Hinnen, J.P. Dalbera, R. Parsons, *J. Electroanal. Chem.*, **125** (1981) 177.

193 - R. Parsons, *Proc. R. Soc. London*, **A261** (1961) 79.

194 - M. Beltowska-Brezinska, E. Dutkiewics, P. Skoluda, *J. Electroanal. Chem.*, **181** (1984) 235.

195 - R.I. Tucceri, D. Posadas, *Electrochim. Acta*, **32** (1987) 21.

196 - R. Holze, M. Beltowska-Brezinska, *Electrochim. Acta*, **30** (1985) 937.

197 - R. Holze, M. Beltowska-Brezinska, *J. Electroanal. Chem.*, **201** (1986) 387.

198 - R. Holze, T. Luckzac, M. Beltowska-Brezinska, *Electrochim. Acta*, **35** (1990) 1345.

199 - G. Jarzabek, Z. Borkowska, *J. Electroanal. Chem.*, **248** (1988) 399.

200 - C. Nguyen Van Huong, *J. Electroanal. Chem.*, **264** (1989) 247.

201 - R. Holze, S. Schomaker, *Electrochim. Acta*, **35** (1990) 613.

202 - G. Jarzabek, *J. Electroanal. Chem.*, **294** (1990) 253.

203 - J. Lipkowski, C. Nguyen Van Huong, C. Hinnen, R. Parsons, J. Chevalet, *J. Electroanal. Chem.*, **143**, (1983) 375.

204 - J. Richer, J. Lipkowski, *J. Electrochem. Soc.*, **133** (1986) 121.

205 - J. Richer, L. Stolberg, J. Lipkowski, *Langmuir*, **2** (1986) 630.

206 - J. Richer, J. Lipkowski, *J. Electroanal. Chem.*, **251** (1988) 217.

207 - J. Richer, A. Iannelli, J. Lipkowski, *J. Electroanal. Chem.*, **324** (1992) 339.

208 - L. Stolberg, J. Richer, J. Lipkowski, D.E. Irish, *J. Electroanal. Chem.*, **207** (1986) 213.

209 - L. Stolberg, J. Lipkowski, D.E. Irish, *J. Electroanal. Chem.*, **238** (1987) 333.

210 - L. Stolberg, J. Lipkowski, D.E. Irish, *J. Electroanal. Chem.*, **296** (1990) 171.

211 - L. Stolberg, J. Lipkowski, D.E. Irish, *J. Electroanal. Chem.*, **322** (1992) 357.

212 - D.F. Yang, L. Stolberg, J. Lipkowski, D.E. Irish, *J. Electroanal. Chem.*, **329** (1992) 259.

213 - F. Franks, J.R. Grigera, *Water Sci. Rev.*, **5** (1990) 187.

214 - F. Franks, *Cryobiology*, **20** (1983) 335.

215 - J.R. Grigera, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. I*, **84** (1988) 2603.

216 - G. di Paola, B. Belleau, *Can. J. Chem.*, **55** (1977) 3825.

217 - E.M. Arnett, Jeffry, *J. Solution Chem.*, **2** (1973) 114.

218 - F. Franks, J. Dadok, S. Ying, R.L. Kay, J.R. Grigera, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **87** (1991) 579.

219 - S. Quinquenet, M. Ollivon, C.G. Madelmont, M. Serpelloni, *Thermochim. Acta*, **125** (1988) 125.

220 - M. Bastos, N.N. Volkova, I. Wadso, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **89** (1993) 1351.

221 - G. Barone, G. Della Gatta, D. Ferro, V. Piacente, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **86** (1990) 75.

222 - Y.N. Lian, T.Chen, J. Suurkuusk, I. Wadso, *Acta Chemica Scandinavica* , **A36** (1982) 735.

223 - R. Peat, S. Shannon, *J. Electroanal. Chem.*, **159** (1983) 229.

224 - A.F. Silva, S. Rodrigues, *J. Electroanal. Chem.*, **252** (1988) 403.

225 - A. Battisti, B.A. Abd-El-Nabey, S. Trasatti, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. I*, **72** (1976) 2076.

226 - M. Goledzinowski, J. Dojlido, J. Lipkowski, *J. Electroanal. Chem.*, **185** (1985) 131.

227 - T. Luczak, M. Beltowska-Brzezinska, R. Holze, *Electrochim. Acta*, **38** (1993) 717.

228 - R. Parsons, R. Peat, *J. Electroanal. Chem.*, **122** (1981) 299.

229 - R. Parsons, R. Peat, *J. Res. Inst. Catalysis, Hokkaido Univ.*, **28** (1980) 321.

230 - R. Parsons, R. Peat, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **89** (1993) 181.

231 - J. Taniguchi, K. Machida, N. Sato, T. Sekine, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **50** (1977) 1245.

232 - F. Pulidori, G. Borghesani, R. Pedriali, A. de Battisti, S. Trasatti, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. I*, **74** (1978) 79.

233 - R. Gonzalez, J. Torrent, F. Sanz, *J. Electroanal. Chem.*, **244** (1988) 53.

234 - J. Torrent, F. Sanz, *J. Electroanal. Chem.*, **286** (1990) 207.

235 - G. Pezzatini, M.L. Foresti, M.R. Moncelli, R. Guidelli, *J. Colloid Interface Science*, **146** (1991) 452.

236 - M.R. Moncelli, M.L. Foresti, R. Guidelli, *J. Electroanal. Chem.*, **295** (1990) 225.

237 - M.L. Foresti, M.R. Moncelli, *J. Electroanal. Chem.*, **348** (1993) 429.

238 - M.R. Moncelli, R. Guidelli, *J. Electroanal. Chem.*, **295** (1990) 239.

239 - R. Parsons, *J. Electroanal. Chem.*, **8** (1964) 93.

240 - R. Parsons, *Electrochim. Acta*, **21** (1976) 681.

241 - M. Bastos, L.-E. Briggner, I. Shehatta, I. Wadsö, *J. Chem. Thermodynamics*, **22** (1990) 1181.

242 - M.S. Ramadan, D.F.Evans, R. Lumry, S. Philson, *J. Phys. Chem.*, **89** (1985) 3405.

243 - C. Tanford, *"The Hydrophobic Effect"*, Wiley Interscience, New York, 1980.

244 - B.B. Damaskin, A.N. Frumkin, A. Chizhov, *J. Electroanal. Chem.*, **28** (1970) 93.

245 - R. Payne, *J. Electroanal. Chem.*, **41** (1973) 277.

246 - M.A.V. Devanathan, *Proc. Royal Soc.*, **A264** (1961) 133.

247 - M.A.V. Devanathan, *Proc. Royal Soc.*, **A267** (1962) 256.

248 - R. Celdran, J. Gonzalez-Velasco, *Electrochim. Acta*, **26** (1981) 763.

249 - R. Celdran, J. Gonzalez-Velasco, *Electrochim. Acta*, **26** (1981) 525.

250 - E. Sokolova, *Electrochim. Acta*, **20** (1975) 323.

251 - A. Hamelin, M.J. Sottomayor, A.F. Silva, Si-Chung Chang, M.J Weaver, *J. Electroanal. Chem.*, **295** (1990) 291.

252 - R. Parsons, T. VanderNoot, *J. Electroanal. Chem.*, **257** (1988) 9.

253 - S. Trasatti, *Materials Chemistry and Physics*, **12** (1985) 507.

254 - R.R. Adzic, W.E. O'Grady, S. Srinivasan, *Surface Science*, **94** (1980) L191.

255 - J. Clavilier, R. Parsons, R. Durand, C. Lamy, J.M. Leger, *J. Electroanal. Chem.*, **124** (1981) 321.

256 - R.R. Adzic, N.M. Markovic, *J. Electroanal. Chem.*, **138** (1982) 443.

257 - R.R. Adzic, A.V. Tripkovic, W. O'Grady, *Nature*, **296** (1982) 137.

258 - R.R. Adzic, M.L. Avramov-Ivic, A.V. Tripkovic, *Electrochim. Acta*, **29** (1984) 1353.

259 - R.R. Adzic, A.V. Tripkovic, V.B. Vesovic, *J. Electroanal. Chem.*, **204** (1986) 329.

260 - R.R. Adzic, M. Avramov-Ivic, *J. Catalysis*, **101** (1986) 532.

261 - M.L. Avramov-Ivic, J.M. Leger, C. Lamy, V.D. Jovic, S.D. Petrovic, *J. Electroanal. Chem.*, **308** (1991) 309.

262 - A. Hamelin, Yeunghaw Ho, Si-Chung Chang, X. Gao, M.J. Weaver, *Langmuir*, **8** (1992) 975.

263 - R.R. Adzic, M.W. Hsiao, E.B. Yeager, *J. Electroanal. Chem.*, **260** (1989) 475.

264 - M.W. Hsiao, R.R. Adzic, E.B. Yeager, *Electrochim. Acta*, **37** (1992) 357.

265 - Xuekun Xing, Meijun Shao, M.W. Hsiao, R.R. Adzic, Chung-Chiun Liu, *J. Electroanal. Chem.*, **339** (1992) 211.

266 - J.M. Leger, I. Fonseca, F. Bento, I. Lopes, *J. Electroanal. Chem.*, **285** (1990) 125.

267 - R.R. Adzic, A.V. Tripkovic, N.M. Markovic, *J. Electroanal. Chem.*, **150** (1983) 79.

268 - N.M. Markovic, R.R. Adzic, V.B. Vesovic, *J. Electroanal. Chem.*, **165** (1984) 121.

269 - R.R. Adzic, *Croat. Chem. Acta*, **60** (1987) 569.

270 - M.C. Morin, C. Lamy, J.M. Leger, J.L. Vasquez, A. Aldaz, *J. Electroanal. Chem.*, **283** (1990) 287.

271 - K.D. Popovic, N.M. Markovic, A.V. Tripkovic, R.R. Adzic, *J. Electroanal. Chem.*, **313** (1991) 181.

272 - N.M. Markovic, M.L. Avramov-Ivic, N.S. Marinkovic, R.R. Adzic, *J. Electroanal. Chem.*, **312** (1991) 115.

273 - J.M. Orts, A. Fernandez-Vega, J.M. Feliu, A. Aldaz, J. Clavilier, *J. Electroanal. Chem.*, **290** (1990) 119.

274 - G. Kokkinidis, J.M. Leger, C. Lamy, *J. Electroanal. Chem.*, **242** (1988) 221.

275 - M.J. Llorca, J.M. Feliu, A. Aldaz, J. Clavilier, A. Rodes, *J. Electroanal. Chem.*, **316** (1991) 175.

276 - C. Lamy, J.M. Leger, J. Clavilier, R. Parsons, *J. Electroanal. Chem.*, **150** (1983) 71.

277 - C. Lamy, J.M. Leger, J. Clavilier, *J. Electroanal. Chem.*, **135** (1982) 321.

278 - S. Motoo, N. Furuya, *J. Electroanal. Chem.*, **184** (1985) 303.

279 - D. Takky, B. Beden, J.M. Leger, C. Lamy, *J. Electroanal. Chem.*, **145** (1983) 461.

280 - O. Enea, J.P. Ango, *Electrochim. Acta*, **34** (1989) 391.

281 - O. Enea, *Electrochim. Acta*, **35** (1990) 375.

282 - B. Beden, I. Cetin, A. Kahyaoglu, D. Takky, C. Lamy, *J. Catalysis*, **104** (1987) 37.

283 - E. Valles, E. Gomez, C. Müller, J. Claret, *Electrochim. Acta*, **32** (1987) 677.

284 - M. Beltowska-Brzezinska, W. Vielstich, *Electrochim. Acta*, **22** (1977) 1313.

285 - M. Beltowska-Brzezinska, *Electrochim. Acta*, **24** (1979) 409.

286 - E. Pastor, V.M. Schmidt, T. Iwasita, M.C. Arévalo, S. González, A.J. Arvia, *Electrochim. Acta*, **38** (1993) 1337.

287 - F. Kadirgan, B. Beden, C. Lamy, *J. Electroanal. Chem.*, **136** (1982) 119.

288 - F. Kadirgan, B. Beden, C. Lamy, *J. Electroanal. Chem.*, **193** (1983) 135.

289 - E. Santos, M.C. Giordano, *Electrochim. Acta*, **30** (1985) 871.

290 - A. Kahyaoglu, B. Beden, C. Lamy, *Electrochim. Acta*, **29** (1984) 1489.

291 - L.A. Larew, D.C. Johnson, *J. Electroanal. Chem.*, **262** (1989) 167.

292 - M. Beltowska-Brzezinska, *Electrochim. Acta*, **25** (1980) 267.

293 - P. Ocón, C. Alonso, R. Celdrán, J. González-Velasco, *J. Electroanal. Chem.*, **206** (1986) 179.

294 - J.E. Vitt, L.A. Larew, D.C. Johnson, *Electroanalysis*, **2** (1990) 21.

295 - C.M. Ferro, A.J. Calandra, A.J. Arvia, *J. Electroanal. Chem.*, **65** (1975) 963.

296 - C.M. Ferro, A.J. Calandra, A.J. Arvia, *J. Electroanal. Chem.*, **59** (1975) 239.

297 - H. Angerstein-Kozlowska, B.E. Conway, B. Barnett, J. Mozota, *J. Electroanal. Chem.*, **100** (1979) 417.

298 - H. Angerstein-Kozlowska, B.E. Conway, A. Hamelin, L. Stoicoviciu, *Electrochim. Acta*, **31** (1986) 1051.

299 - H. Angerstein-Kozlowska, B.E. Conway, A. Hamelin, L. Stoicoviciu, *J. Electroanal. Chem.*, **228** (1987) 429.

300 - N.A. Anastasijevic, S. Strbac, R.R. Adzic, *J. Electroanal. Chem.*, **240** (1988) 239.