

ADSORÇÃO DE SDS EM SUPERFÍCIES DE OURO

Laboratório de Nanoestruturas e Interfaces, Instituto de Física
Universidade Estadual de Campinas, Campinas, SP, Brasil
soares@ifi.unicamp.br

RELATÓRIO FINAL DE F 690
Campinas, 25 de novembro de 2005
Orientador prof. dr. David M. Soares

Allan Reid

02-01

Resumo:

As propriedades dinâmicas e estruturais de filmes moleculares adsorvidos em superfícies são de interesse fundamental e aplicado. Um grande número de processos moleculares em sistemas físicos e biológicos ocorrem na interface sólido-líquido ou líquido-líquido. A interface modifica o comportamento dinâmico das moléculas relativamente a suas propriedades em solução.

Em particular, as moléculas anfifílicas (tenso-ativos) em meio aquoso têm a tendência de formar estruturas auto-organizadas quando em concentrações superiores a concentração micelar crítica, CMC. As moléculas anfifílicas são os “tijolos” que se auto-organizam para constituir as membranas das micro-organelas dentro das células dos seres vivos. O interesse no estudo do comportamento destas moléculas em interfaces vem portanto, de sua potencial aplicação na indústria, em biologia, e em medicina.

Neste trabalho propomos estudar o comportamento dinâmico de adsorção do tenso-ativo dodecil sulfato de sódio, SDS, sobre eletrodos de ouro, em meio aquoso. Pretendemos formar camadas auto organizadas sobre o eletrodo. Escolhemos o SDS por causa de sua simplicidade, disponibilidade e da abundante literatura a respeito.

Foram usadas técnicas “in-situ” para a medição da formação do filme com o uso de um amplificador “lock-in” para medida de capacidade, figura 1.

Figura 1 – Osciloscópio sobre lock-in

Método:

Amplificadores “lock-in” são usados para detectar e medir sinais de corrente alternada (CA) muito pequenos, da ordem nanoamperes, ordens de grandeza inferiores aos que um galvanômetro mediria. Medidas precisas podem ser feitas mesmo quando o pequeno sinal vem acompanhado por fontes de ruído centenas de vezes maior.

Os amplificadores “lock-in” usam uma técnica conhecida como *Phase-Sensitive Detection* (PSD) para separar a componente do sinal em uma fase e frequência específica. Sinais de ruídos em outras frequências são rejeitados e não afetam as medidas.

O “lock-in” para realizar as medidas necessita de uma frequência de referência, esta uma onda quadrada de frequência ω_r . Esta é a saída sincronizada do gerador de funções. O equipamento gera uma onda senoidal com frequência de 1KHz e amplitude de 5mV que é usada para excitar o experimento. A resposta é dada por $V_{sig} \sin(\omega_r t + \theta_{sig})$, onde V_{sig} é a amplitude do sinal. A referência do equipamento é dada por $V_L \sin(\omega_L t + \theta_{ref})$.

$$V_{PSD} = V_{sig} V_L \sin[(\omega_r - \omega_L)t + \theta_{sig} - \theta_{ref}]$$

$$= \frac{1}{2} V_{sig} V_L \cos[(\omega_r - \omega_L)t + \theta_{sig} - \theta_{ref}] - \frac{1}{2} V_{sig} V_L \cos[(\omega_r + \omega_L)t + \theta_{sig} + \theta_{ref}]$$

A saída do PSD são dois sinais alternados, um na frequência diferencial ($\omega_r - \omega_L$) e outro na soma das frequências ($\omega_r + \omega_L$). O sinal PSD é submetido um filtro passa-baixas onde as componentes alternadas são removidas. Sendo $\omega_r = \omega_L$ a componente diferencial da frequência será um sinal de corrente contínua (CC). Neste caso o sinal PSD filtrado será:

$$V_{PSD} = \frac{1}{2} V_{sig} V_L \cos(\theta_{sig} - \theta_{ref})$$

Um segundo PSD multiplica os sinal com o oscilador de referência deslocado de 90° , isto é $V_L \sin(\omega_L t + \theta_{ref} + 90^\circ)$, então a saída será:

$$V_{PSD2} = \frac{1}{2} V_{sig} V_L \sin(\theta_{sig} - \theta_{ref})$$

$$V_{PSD2} \sim \frac{1}{2} V_{sig} V_L \sin\theta$$

Temos agora duas saídas, uma proporcional a $\cos\theta$ e a outra proporcional a $\sin\theta$. Se chamarmos a primeira de X a segunda de Y.

$$X = V_{sig} \cos\theta; \quad Y = V_{sig} \sin\theta$$

Estas duas quantidades representam o sinal como um vetor relativo ao oscilador de referência do “lock-in”. X é denominado como a componente “em fase” e Y a componente

em quadratura porque quando $\theta=0$, X mede o sinal enquanto $Y=0$. Computando a magnitude (R) do vetor de sinal (fasor) pode-se eliminar a dependência da fase.

$$R = \sqrt{X^2 + Y^2} = V_{\text{sig}}$$

R mede a amplitude do sinal e não depende da fase entre o sinal e a referência do “lock-in”.

Pode-se então medir X, Y e R diretamente e a fase θ pode ser obtida através de:

$$\theta = \arctan (Y/X)$$

02-03

Montagem:

Para a aquisição de dados provenientes das reações eletroquímicas que ocorrerão na célula, nesta primeira etapa do projeto foi necessária a familiarização com o funcionamento dos equipamentos e a calibração destes para as futuras medidas.

O potenciostato, figura 3, é um equipamento que simula uma célula eletroquímica. A Figura 2 representa o modelo de uma célula eletroquímica com o eletrodo de controle(CE), o eletrodo de referência (RE) e o eletrodo de trabalho(WE).

Figura 2

Figura 3

02-04

Ligamos no potenciostato os eletrodos de controle e de referência em curto e entre eles e o eletrodo de trabalho ligamos um resistor e um capacitor em paralelo. Foi obtido através do “lock-in” $X=1,055V$ e $Y=4,591V$ medidos com os voltímetros da figura 4. Estes valores nos dão um ângulo $\theta=77,06^\circ$. As correntes são respectivamente de $10,6\mu A$ e $45,9\mu A$. Foi usado nas medidas um resistor de $1K\Omega$ e um capacitor de $0,68\mu F$. Para estes valores obteríamos teoricamente um ângulo de defasagem $\theta=76,83^\circ$. Como pode ser constatado comparando-se os valores medidos com os esperados teoricamente, estes estão bastante em conformidade. Os valores usados para os cálculos foram os indicados nos componentes, tendo esses um erro de até 10%.

Figura 4

Experimento:

Após a limpeza do eletrodo de ouro com detergente químico e água bidestilada, este foi introduzido na célula eletroquímica figura 5 com ácido perclórico 1M. Para garantir que se tenha uma superfície completamente livre de contaminações o processo de voltametria é necessário. Este consiste em se fazer uma varredura de tensão sobre o eletrodo. Podemos

observar pela figura 6 o processo de voltametria. A curva é de tensão versus corrente. Em torno de 1,4V temos a deposição de ouro e entre 0,9V e 1,0V ele é retirado. O eletrodo é então lavado com água bidestilada em abundância e introduzido na célula, agora com solução de sulfato de potássio 1M, para a medição de sua capacitância intrínseca. Obtivemos uma corrente de 3,06 μ A. Usando $C = I / V \cdot \omega$, com $V_{sig} = 5mV$ e $\omega_L = 1KHz$, obtemos $C=0,612\mu F$.

02-05

Figura 5

Figura 6

O eletrodo então é novamente lavado e agora imerso em solução 1mM de SDS por 10 minutos para a formação do filme. O eletrodo é novamente lavado e recolocado na solução de sulfato de potássio para fazer-se a medição da nova capacitância. Obtivemos então uma corrente 2,81 μ A que fornece $C_{final} = 0,562\mu F$. Devido ao fato do raio do eletrodo ser de $r = 0,5mm$, dimensão esta muito maior que a espessura do filme que é 30 Angstroms, podemos utilizar o modelo do capacitor de placas paralelas. A associação da capacitância intrínseca com a capacitância devida ao filme é C_{final} , portanto usando a associação de capacitores em série temos a capacitância devida ao filme como sendo $C_{filme} = 6,88\mu F$.

02-06

O valor obtido teoricamente através da relação $C = \epsilon \cdot \epsilon_0 \cdot 2\pi r / d$, sendo $d = 0,8mm$ e $\epsilon = 2$ é $C=14,8\mu F$. Usamos o ϵ do $C_{11}H_{24}$, que é uma molécula bastante parecida com o SDS, que é $C_{12}H_{25}$. Embora a relação entre o valor de capacitância teórica e o valor obtido experimentalmente ser em torno de 2, podemos afirmar que nosso objetivo foi alcançado com sucesso. A montagem completa dos equipamentos de medida – sem o potenciostato - é mostrada na figura 7. O osciloscópio é usado para aferir a amplitude e frequência de V_{sig} .

Figura 7

Um agradecimento especial ao Wyllerson por sua importante colaboração em meu aprendizado no manuseio de amostras e operação de equipamentos.

Referências:

“Introduction to Eletrodynamics”; Griffith, David.
“Fudamentos de Física 3”; Halliday, David

“Schwingquarzuntersuchungen an organischen Monoschichten unter elektrochemischen Bedingungen”; Fruböse, Christian
“Handbok of Chemistry and Physics 78th edition”