

## Preparação e caracterização de eletrodos de Pt e Pd modificados por poli- $\{trans-[RuCl_2(vpy)_4]\}$ empregando espectroscopia de impedância eletroquímica

PAULA, M.M.S.<sup>I</sup>; ZANINI, L.C.<sup>I</sup>; MARTINI, E.<sup>II</sup>; FRANCO, C.V.<sup>III</sup>;

<sup>I</sup>Depto. de Engenharia de Materiais – UNESC 88806-000, Criciúma-SC, Brasil

e-mail: [mms@unesc.net](mailto:mms@unesc.net), [lucaslcz@yahoo.com.br](mailto:lucaslcz@yahoo.com.br)

<sup>II</sup>Instituto de Física - UFRGS, Av. Bento Gonçalves, 9500, Campus do Vale, Porto Alegre - RS, Brasil

e-mail: [emilse@iq.ufrgs.br](mailto:emilse@iq.ufrgs.br)

<sup>III</sup>Depto. de Química – UFSC, Campus Trindade, 88040-900, Florianópolis – SC, Brasil

e-mail: [franco@qmc.ufsc.br](mailto:franco@qmc.ufsc.br)

---

### RESUMO

Polímeros redox vêm sendo amplamente empregados na preparação de eletrodos modificados em virtude de suas propriedades electrocatalíticas. Este trabalho descreve a preparação e caracterização de eletrodos modificados de Pt e Pd, por electrodeposição redutiva de  $trans-[RuCl_2(vpy)_4]$ . Os eletrodos preparados foram caracterizados por espectroscopia de impedância eletroquímica em diferentes potenciais dc. O circuito equivalente simulado para o eletrodo Pt/poli- $trans-[RuCl_2(vpy)_4]$  em -186 mV dc é semelhante a um circuito  $R_1(R_2Q)C$ . Os diagramas de Nyquist não mostram diferenças significativas entre os eletrodos de Pt/poli- $trans-[RuCl_2(vpy)_4]$  e Pd/poli- $trans-[RuCl_2(vpy)_4]$ . Os gráficos obtidos para diferentes substratos, Pt e Pd, são semelhantes em formato, mas apresentam diferenças no valor de  $R_{\Omega}$ , sendo maior em Pd. Isto pode ser indicativo de maior queda ôhmica no sistema Pd/filme/solução. Os diagramas de impedâncias obtidos para o filme polimérico poli- $\{trans-[RuCl_2(vpy)_4]\}$ , depositados sobre Pt ou Pd, variam de acordo com o potencial dc, em torno da onda voltamétrica do par redox  $Ru^{2+/3+}$ . A inclinação da reta que representa a difusão de Warburg é maior no eletrodo de Pd, mostrando que nesse sistema ocorre um controle difusional maior.

**Palavras chaves:** eletrodos modificados, polímeros redox, espectroscopia de impedância eletroquímica.

---

## Preparation and characterization of modified electrodes of Pt and Pd by poly- $\{trans-[RuCl_2(vpy)_4]\}$ employing electrochemical impedance spectroscopy

### ABSTRACT

Redox polymers has been highly employed in preparation of modified electrodes and yours electrocatalytic properties studied. This work describes the preparation of modified Pt and Pd electrodes by polymers by cathodic electrodeposition of  $trans-[RuCl_2(vpy)_4]$ . The electrodes were characterized by electrochemical impedance spectroscopy at different dc potentials. The equivalent circuit which simulated electrochemical impedance data obtained for the electrode Pt/poly- $trans-[RuCl_2(vpy)_4]$  at -186 mV dc was  $R_1(R_2Q)C$ . From Nyquist plots, no significant differences between Pt/poly- $trans-[RuCl_2(vpy)_4]$  and Pd/poly- $trans-[RuCl_2(vpy)_4]$  electrodes could be observed. The plots corresponding to different substrates, Pt and Pd, show similar shape, but the  $R_{\Omega}$  value is higher in Pd electrode. Probably, this can be indication of ohmic fall higher in the Pd/film/solution system. The impedance plots obtained to the polymeric film  $trans-[RuCl_2(vpy)_4]$ , deposited on Pt or Pd, vary with the dc potential closely the voltammetric wave of the  $Ru^{2+/3+}$  redox couple. The inclination of the plot corresponding the Warburg diffusion in the Pd electrode is higher than Pt electrode, showing a diffusional control.

**Keywords:** modified electrodes, redox polymers, electrochemical impedance spectroscopy.

---

## 1 INTRODUÇÃO

Polímeros redox são amplamente empregados na preparação de eletrodos modificados para eletrocatalise, destacando-se os filmes produzidos a partir de complexos contendo metais de transição, tais como Os e Ru [1-7]. Anteriormente, reportou-se a preparação e caracterização do complexo *trans*-[RuCl<sub>2</sub>(vpy)<sub>4</sub>] (vpy = 4-vinilpiridina) e sua potencialidade para preparação de eletrodos modificados [8,9]. O poli-*{trans*-[RuCl<sub>2</sub>(vpy)<sub>4</sub>]} forma-se redutivamente, possibilitando sua deposição sobre substratos não inertes. Esta característica pode ser amplamente explorada tanto na produção de revestimentos anticorrosivos [10-12], quanto na eletrocatalise. No último caso, a própria natureza molecular deste material sugere um potencial para catalisar reações devido à disponibilidade de elétrons provenientes das reações redox do centro metálico. A escolha das reações que poderão ser catalisadas deve ser norteadas pelo potencial padrão do eletrodo modificado [3,4,13,14]. Entretanto, a aplicabilidade de eletrodos modificados por filmes poliméricos eletroativos é muitas vezes limitada por fatores como transporte de carga no filme e reações de transferência de carga nas interfaces eletrodo/filme e filme/solução, o que torna importante seu estudo [15]. A técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica permite avaliar esses fenômenos interfaciais, possibilitando uma caracterização mais detalhada do comportamento eletroquímico do eletrodo modificado [8,9]. Neste estudo são apresentados os resultados de caracterização por espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) de eletrodos de Pt e Pd modificados por poli-*{trans*-[RuCl<sub>2</sub>(vpy)<sub>4</sub>]}}, bem como o modelamento de um circuito equivalente.

## 2 PARTE EXPERIMENTAL

### 2.1 Síntese do Monômero

Todos procedimentos de síntese e caracterização via análise elementar de CHN, espectroscopia de infravermelho (FTIR), espectroscopia de UV-vis, <sup>1</sup>H e <sup>13</sup>C RMN da unidade monomérica *trans*-[RuCl<sub>2</sub>(vpy)<sub>4</sub>] foram descritos previamente [8].

### 2.2 Instrumental

Empregou-se um Potenciostato/Galvanostato da Princeton Applied Research (PAR), modelo 273A acoplado a um Frequency Response Analyser (FRA) Schlumberger SI1255. Todas as medidas foram realizadas numa célula convencional de três eletrodos, a saber: placa de Pt como contra-eleto-rodo; eletrodo de referência de Ag/Ag<sup>+</sup> 0,1 M em CH<sub>3</sub>CN; eletrodos de trabalho de Pt e Pd (A<sub>geométrica</sub> = 0,115 cm<sup>2</sup>).

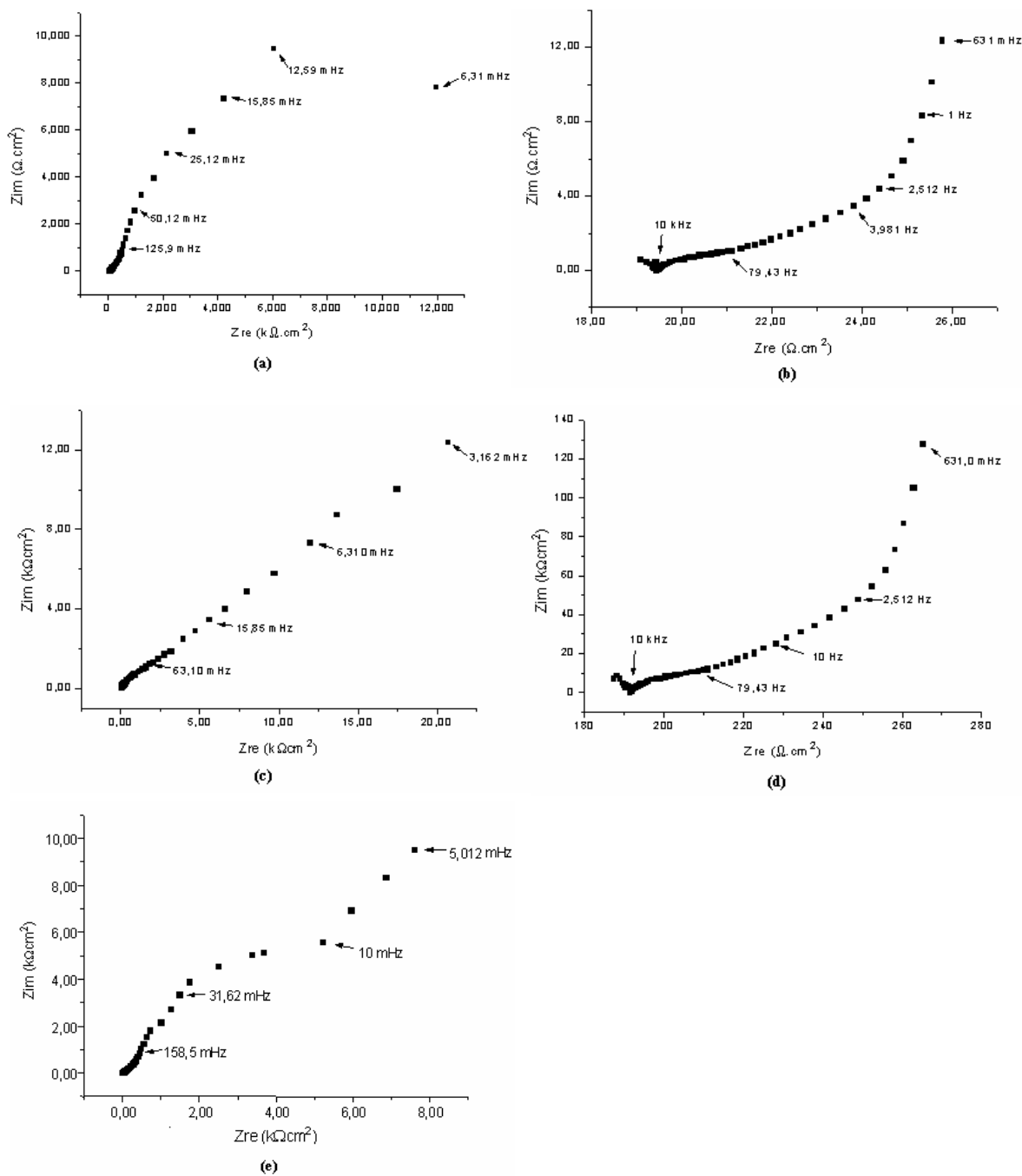
### 2.3 Preparação e Caracterização dos Eletrodos Modificados

Eletropolimerizações foram realizadas a partir de soluções 5x10<sup>-3</sup> mol dm<sup>-3</sup> de *trans*-[RuCl<sub>2</sub>(vpy)<sub>4</sub>] em CH<sub>3</sub>CN/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (4:1) / HTBA 0,1 mol dm<sup>-3</sup>. Eletrodos de Pt e Pd foram revestidos potenciostaticamente a -2,75 V vs. Ag/Ag<sup>+</sup>. As deposições foram interrompidas para 100 mC de carga consumida. Os eletrodos foram lavados com solução de eletrólito suporte e transferidos para uma célula contendo butanona/HTBA 0,1 mol dm<sup>-3</sup>. Voltamogramas cíclicos foram registrados antes de cada medida de impedância, a fim de detectar qualquer variação na resposta voltamétrica dos filmes, bem como para se determinar os potenciais dc. Estudos prévios demonstraram a manutenção dos perfis voltamétricos para 1000 ciclos em torno do Ru<sup>2+/3+</sup>, indicando a estabilidade do filme polimérico formado. Os espectros de impedância foram registrados num intervalo de frequência de 10 mHz a 10 kHz. A amplitude do sinal ac aplicado foi de 10 mV. Todas as medidas foram efetuadas a 20,0 °C e em atmosfera de argônio ultra-puro (White-Martins).

## 3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

O comportamento eletroquímico do monômero em solução foi amplamente estudado e descrito anteriormente [8,9,16,17]. Um processo redox *quasi*-reversível representativo do par redox Ru<sup>2+</sup> ↔ Ru<sup>3+</sup> + e<sup>-</sup> foi observado a -0,186 V. Após a polimerização, esta onda se desloca para valores mais negativos de potencial, provavelmente devido à queda ôhmica dentro do filme ou então, à maior dificuldade de intercalação elétron/contra-íon. Também é observada variação no grau de reversibilidade, com ΔE<sub>p</sub> aumentando no Pd e diminuindo na Pt.

A Figura 1 apresenta os diagramas de impedância obtidos para um eletrodo Pt/poli-*{trans*-[RuCl<sub>2</sub>(vpy)<sub>4</sub>]}}. Os gráficos de Nyquist apresentam uma variação em função dos potenciais em que foram obtidos.



**Figura 1:** Diagramas de Nyquist entre 2 mHz e 100 kHz, para eletrodo de Pt/poli- $\{trans-[RuCl_2(vpy)_4]\}$  em 2-butanona/HTBA 0,1 mol dm<sup>-3</sup> em diferentes potenciais dc. (a) E = -350 mV; (b) E = -186 mV; (c) E = -146 mV; (d) E = -186 mV; (e) E = -350 mV.

Na Figura 1-a, o potencial de -350 mV dc corresponde a um valor baixo para que ocorra a oxidação do Ru<sup>2+</sup>, presente inicialmente no filme, para Ru<sup>3+</sup>. Dois arcos capacitivos, sobrepostos e inseparáveis são observados, representando as interfaces Pt/polímero e polímero/solução, bem como o próprio filme polimérico. A capacitância do filme, dada por  $C_{filme} = 1/2\pi f_{m\acute{a}x}R_{ct}$  é de 618  $\mu F cm^{-2}$ . Essa capacitância corresponde à soma em série das capacitâncias das duplas-camadas nas interfaces Pt/polímero e polímero/solução, bem como a capacitância do próprio filme. A  $f_{m\acute{a}x}$  (12,59 mHz) corresponde à frequência no ponto máximo do arco capacitivo e  $R_{ct}$  (20,8  $k\Omega cm^{-2}$ ) é a resistência à transferência de carga, obtida a partir da intersecção do arco com o eixo real do diagrama de Nyquist.

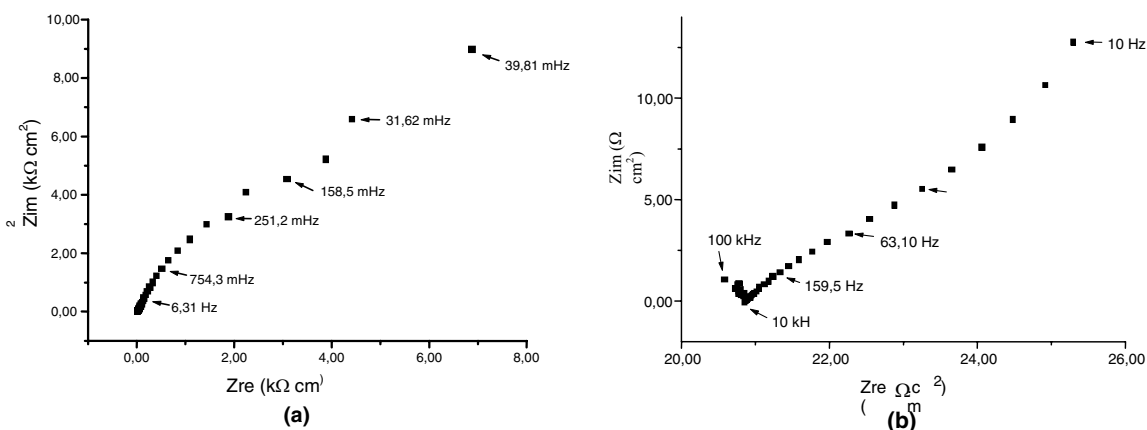
Na Figura 1-b, o potencial de -186 mV dc corresponde ao  $E_{1/2}$  do par redox  $\text{Ru}^{2+/3+}$ , onde está ocorrendo oxidação do  $\text{Ru}^{2+}$  à  $\text{Ru}^{3+}$  e vice-versa. O diagrama de Nyquist possui quatro regiões distintas: em altas frequências, acima de 10 kHz, um pequeno arco mal definido, seguido por um arco capacitivo entre 10 kHz e 79,4 Hz; uma região linear com coeficiente angular próximo a  $45^\circ$  entre 75,4 Hz e 2,5 Hz, e, finalmente, uma linha vertical em baixas frequências, a partir de 2,5 Hz. Diagramas apresentando arco capacitivo em altas frequências, seguido de região linear de coeficiente angular próximo a  $\pi/4$  e outra próxima a  $\pi/2$ , são descritos na literatura [18,19]. O arco capacitivo observado entre 10 kHz e 79,4 Hz representa os processos de transferência de carga através das interfaces: saída de elétrons para a Pt através da interface Pt/polímero e entrada de contra-íon  $\text{PF}_6^-$  através da interface polímero/solução, de modo a garantir a eletroneutralidade do filme. A capacitância, com  $R_{tc}$  igual a  $4,4 \Omega \text{ cm}^2$  e  $f_{\text{máx}}$  igual a 63,10 Hz é de  $573 \mu\text{F cm}^{-2}$ . Esse valor é alto para capacitâncias de dupla camada ( $< 100 \mu\text{F cm}^{-2}$ ) e pode estar refletindo um acoplamento com a reta de coeficiente angular próximo a  $45^\circ$ . Essa reta observada entre 75,4 e 2,5 Hz indica que, nessa faixa de frequência, o controle do processo de oxidação do centro metálico ocorre por transporte difusional de elétrons ou de contra-íons através do filme. O coeficiente angular de 0,8 ( $39^\circ$ ) e o coeficiente de correlação linear de 0,9966 apontam um comportamento próximo à difusão de Warburg. Em frequências menores do que 2,5 Hz, a reta adquire coeficiente angular próximo a  $90^\circ$ , mostrando um comportamento capacitivo e indicando saturação de carga. O arco mal definido, observado acima de 10 kHz, pode estar associado à condutividade eletrônica da fase polimérica. A resistência eletrônica do filme está em série com a resistência da solução, provocando queda ôhmica no sistema. Esse fato é comprovado pela intersecção do arco com o eixo da impedância real, cujo valor de resistência obtido é  $22,3 \Omega \text{ cm}^2$ , enquanto que o obtido para a Pt pura, sem filme, no mesmo meio é  $12,1 \Omega \text{ cm}^2$ .

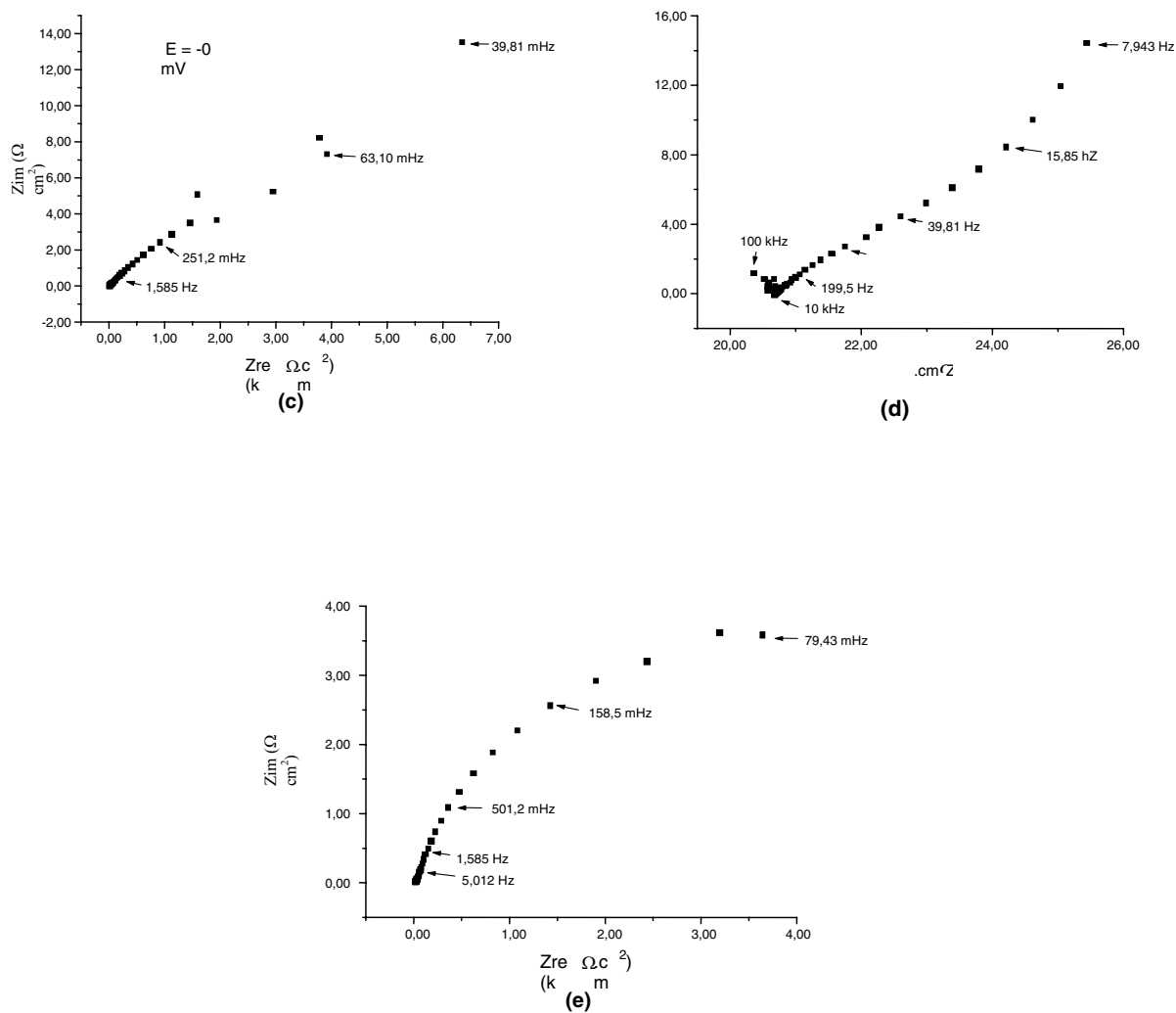
O diagrama de impedância da Figura 1-c foi obtido a -146 mV dc. O diagrama apresenta um arco capacitivo, ao qual se sobrepõe uma reta com ângulo aproximado de  $31^\circ$ , e correlação linear igual a 0,9984. Nesse potencial, a oxidação do centro metálico do polímero possui um controle cinético em altas frequências, representado pela transferência de carga nas interfaces Pt/filme e filme/solução, com  $R_{tc}$  igual a  $3,8 \text{ k}\Omega \text{ cm}^2$  e  $C_{\text{filme}}$  de  $415,6 \mu\text{F cm}^{-2}$ . O valor da capacitância também pode estar refletindo um acoplamento com a região de controle difusional de elétrons ou contra-íons dentro do filme, representada pela reta em baixas frequências.

O diagrama da Figura 1-d foi obtido a -186 mV dc, mas agora com o filme inicial de  $\text{Ru}^{3+}$  sendo reduzido a  $\text{Ru}^{2+}$ . O aspecto é idêntico ao da Figura 1-b, com um arco real definido em altas frequências, cuja resistência reflete a queda ôhmica do sistema, provocada pela resistência não-compensada da solução e a resistência eletrônica do filme ( $22 \Omega \text{ cm}^2$ ); um segundo arco capacitivo representativo da transferência de elétrons ou de contra-íons nas interfaces Pt/filme e filme/solução. Trata-se de uma região de controle difusional de cargas dentro do filme e em uma região de baixas frequências, com comportamento capacitivo, devido à saturação de carga do filme polimérico. Isto demonstra a reversibilidade dos processos redox dentro do filme.

O diagrama da Figura 1-e foi obtido a -350 mV dc, sendo semelhante ao da Figura 1-a. Verificam-se dois arcos capacitivos acoplados com constantes de tempo RC próximas, e que representam a soma em série das capacitâncias do filme e das duplas-camadas nas interfaces Pt/filme e filme/solução. A  $C_{\text{filme}}$  obtida para  $R_{tc}$  igual a  $16,1 \text{ k}\Omega \text{ cm}^2$  e  $f_{\text{máx}}$  de 10 mHz foi de  $983,5 \mu\text{F cm}^{-2}$ .

Os diagramas de impedância obtidos para o filme depositado sobre Pd, em potenciais cc ao redor da onda voltamétrica do par redox  $\text{Ru}^{2+/3+}$  foram semelhantes aos obtidos para o filme gerado sobre Pt e estão apresentados na Figura 2 e os respectivos parâmetros eletroquímicos, sumarizados na Tabela 1.





**Figura 2:** Diagramas de Nyquist entre 2 mHz e 100 kHz, para eletrodo de Pd/poli- $\{trans-[RuCl_2(vpy)_4]\}$  em 2-butanona/HTBA  $0,1 \text{ mol.dm}^{-3}$  em diferentes potenciais dc. (a)  $E = -350 \text{ mV}$ ; (b)  $E = -175 \text{ mV}$ ; (c)  $E = 0 \text{ mV}$ ; (d)  $E = -175 \text{ mV}$ ; (e)  $E = -350 \text{ mV}$ .

A Tabela 1 resume os valores encontrados para ambos os filmes depositados sobre Pt e Pd, a partir das medidas de impedância.

**Tabela 1:** Resumo dos valores dos principais parâmetros encontrados para os eletrodos Pt/poli-*trans*-[RuCl<sub>2</sub>(vpy)<sub>4</sub>] e Pd/poli-*trans*-[RuCl<sub>2</sub>(vpy)<sub>4</sub>].

Substrato	E (mV)	R <sub>Ω</sub> (Ω cm <sup>2</sup> )	R <sub>tc</sub> (Ω cm <sup>2</sup> )	C <sub>filme</sub> (μF/cm <sup>2</sup> )	Reta de difusão		Reta Capacitiva	
					Coefficiente angular	Correlação linear	Coefficiente angular	Correlação linear
Pt	-350	22,2	20,8.10 <sup>3</sup>	618	----	----	----	----
	-186	22,3	5,1	573	39°	0,9966	85°	0,9331
	-146	20,7	3,9.10 <sup>3</sup>	416	31°	0,9984	----	----
	-186	22,0	25,9	255	42°	0,9950	86°	0,9868
	-350	20,8	16,4.10 <sup>3</sup>	985	----	----	----	----
Pd	-350	57,5	13,4.10 <sup>3</sup>	750	----	----	----	----
	-175	24,0	61,5	425	67°	0,9965	83°	0,9985
	0	42,9	19,6.10 <sup>3</sup>	132	----	----	----	----
	-175	23,8	30,6	412	67°	0,9969	84°	0,9893
	-350	35,7	10,3.10 <sup>3</sup>	771	----	----	----	----

A partir dos dados da Tabela 1 pode ser observado que: nos potenciais de E<sub>1/2</sub> para o par redox Ru<sup>2+/3+</sup> (-186 mV na Pt e -175 mV no Pd) predomina um diagrama de impedância com quatro diferentes tempos de relaxação: um arco mal definido em altas frequências, que mostra a queda ôhmica do sistema (R<sub>Ω</sub>), incluindo solução e condutividade eletrônica do filme; um arco na região de frequências onde predomina controle cinético, onde R<sub>tc</sub> é a resistência à transferência de elétrons na interface Pt e, no caso do Pd/filme, R<sub>tc</sub> é a resistência à transferência de contra-íon na interface filme/solução. C<sub>filme</sub> é a capacitância das duplas camadas com alguma sobreposição do elemento de impedância associado a processos difusionais; uma reta de coeficiente angular próximo a 45°, associada à difusão do tipo Warburg, representando o transporte de elétrons ou contra-íon dentro do filme. O coeficiente angular da reta é maior no filme depositado sobre Pd do que aquele em Pt. Isso mostra que o filme na platina é mais rugoso [19] (ângulos menores que 45°, levando a um arco capacitivo com depressão) e o depositado sobre Pd apresenta maior controle difusional (ângulo maior que 45°). Finalmente, em baixas frequências, o diagrama apresenta uma reta com coeficiente angular próximo a 90°, mostrando um comportamento capacitivo do filme polimérico, devido à saturação de carga. Adicionalmente, na região de potenciais afastados dos picos da onda voltamétrica (-350 mV e 0 mV), os diagramas apresentam um arco capacitivo, demonstrando que nesses potenciais, os tempos de relaxação dos diferentes processos que estão ocorrendo no sistema, são semelhantes, o que ocasiona um acoplamento dos elementos de impedância. Esse arco apresenta resistência ôhmica, R<sub>Ω</sub>, associada às resistências não compensadas da solução e do filme. Seu valor sofre influência do substrato, sendo maior no Pd do que na Pt.

Na segunda interseção do arco com o eixo da impedância real, uma resistência associada à transferência de carga nas interfaces possui valor 1000 vezes maior que as R<sub>tc</sub> dos diagramas obtidos no E<sub>1/2</sub>. No máximo do arco capacitivo, o valor de C<sub>filme</sub> representa a soma em série das capacitâncias do filme e das duplas camadas nas interfaces substrato/filme e filme/solução. Após cada medida de impedância foi feita uma voltametria cíclica do sistema entre os potenciais da onda do par redox Ru<sup>2+/3+</sup>. Entre o primeiro e o último experimento de impedância, os voltamogramas cíclicos apresentaram uma diminuição de ΔE<sub>p</sub>, o que indica aumento da reversibilidade do par redox no filme. Os potenciais de pico, E<sub>pc</sub> e E<sub>pa</sub> se deslocaram para valores maiores e menores, respectivamente, mostrando despolarização das reações de redução e de oxidação. Por outro lado, a carga anódica e, principalmente catódica, sofrem uma diminuição, o que pode ser um indicativo de um aumento do controle difusional dentro da fase polimérica. Os dados de impedância mostrados na Tabela 1 confirmam essa tendência. O ângulo de inclinação, tanto da reta de Warburg, quanto da reta capacitiva, aumentam com a seqüência dos experimentos, em um mesmo potencial dc.

### 3.1 Modelamento de um Circuito Equivalente

Uma simulação com o algoritmo computacional *Equivalent Circuit* EG&G PAR 395 foi efetuada para o eletrodo Pt/poli-*trans*-[RuCl<sub>2</sub>(vpy)<sub>4</sub>] em -186 mV dc. O circuito que melhor se ajustou ao diagrama de impedância foi R<sub>1</sub>(R<sub>2</sub>Q)C. A diferença (%) em relação aos valores experimentais para os valores obtidos na simulação para cada elemento de circuito são apresentados na Tabela 2.

**Tabela 2:** Elementos de circuito para o eletrodo de Pt/poli-*trans*-[RuCl<sub>2</sub>(vpy)<sub>4</sub>] em -186 mV dc.

Elemento	Valor	%
R <sub>1</sub>	21,8 Ω cm <sup>2</sup>	0,33
R <sub>2</sub>	12,9 Ω cm <sup>2</sup>	11,20
Q	30,8 x 10 <sup>3</sup> μF cm <sup>-2</sup>	12,86
n	0,4	5,70
C	20,7 x 10 <sup>3</sup> μF cm <sup>-2</sup>	2,36

Uma comparação entre esses resultados e os obtidos experimentalmente e apresentados na Tabela 2 correlacionam os componentes elétricos do circuito equivalente com as propriedades elétricas da interface eletrodo modificado solução. Assim, R<sub>1</sub> representa R<sub>Ω</sub>, a queda ôhmica não compensada do sistema, que inclui a solução e a resistência eletrônica do filme polimérico. Seguindo as correlações, R<sub>2</sub> representa R<sub>tc</sub>, a resistência à transferência de carga (elétron e contra-íon) através das interfaces. Adicionalmente, Q representa a impedância de um CPE, isto é, um elemento de fase constante. Esse CPE está associado a uma combinação apropriada de elementos muito simples de circuito, que o *software* utilizado não pode separar. O valor de n associado à impedância de um CPE, está relacionado com α, o ângulo que indica o grau de depressão do arco capacitivo e é dado por  $n = \alpha/(\pi/2)$ .

Quando n = 1 e α = 90°, CPE pode ser associado a um capacitor. Quando n = 0,5 e α = 45°, o CPE está relacionado à impedância de Warburg devido ao controle por difusão. No presente caso, n = 0,4 e α = 36°, o CPE pode estar representando uma combinação entre C<sub>filme</sub>, associado às interfaces, e W, relacionada à impedância de Warburg. A literatura [20] também cita que um arco com depressão pode estar demonstrando heterogeneidades do filme. Isso explica a diferença entre o valor experimental de C<sub>filme</sub> e o valor de C, obtido por simulação. A capacitância redox do filme polimérico C, é visualizada no diagrama de Nyquist (Figura 1-b) pela reta em baixas frequências com coeficiente angular próximo a 50°. A capacitância redox observada está relacionada à capacidade redox do filme polimérico,  $\rho(E) = (dQ/dE) V^{-1}$ , onde V é o volume do filme e ρ(E) é a quantidade de carga armazenada por unidade de volume do filme polimérico. A armazenagem dessa carga é atingida por uma variação infinitesimal no potencial aplicado ao eletrodo quando coberto com polímero em relação a algum eletrodo de referência. O circuito equivalente proposto anteriormente, com base nessa discussão, poderia então ser substituído por R(R(CW))C.

## 4 CONCLUSÕES

Os diagramas de impedância obtidos para o filme polimérico *trans*-[RuCl<sub>2</sub>(vpy)<sub>4</sub>], depositados sobre Pt ou Pd, variam de acordo com o potencial dc, em torno da onda voltamétrica do par redox Ru<sup>2+/3+</sup>. Em potenciais iguais ao E<sub>1/2</sub>, os diagramas apresentam quatro diferentes tempos de relaxação. Em potenciais afastados dos picos, os diagramas apresentam um arco capacitivo.

Os diagramas obtidos para diferentes substratos, Pt e Pd, são semelhantes em formato, mas apresentam diferenças no valor de R<sub>Ω</sub>, sendo maior em Pd. Pode ser indicativo de maior queda ôhmica no sistema Pd/filme/solução. O coeficiente angular da reta que representa a difusão de Warburg também é maior no Pd, mostrando que nesse sistema ocorre um controle difusional maior.

## 5 AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao CNPq pelo suporte financeiro.

## 6 BIBLIOGRAFIA

- [1] FOOSTER, R. J., VOS, J.G., “Effect of supporting electrolyte on the mediated reduction of  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  by an osmium-containing poly(4-vinylpyridine) film”, *Journal of the Chemical Society, Faraday Transitions*, v. 87, n. 12, pp. 1863-1867, 1991.
- [2] DOHERTY, A.P., FOSTER, R.J., SMYTH, M.R., VOS, J.G., *Analytical Chemistry Society*, v. 64, pp. 572-575, 1992.
- [3] DOHERTY, A.P., J. VOS, G., CHEM, J., “Electrocatalytic reduction of nitrite at an  $[\text{Os}(\text{bipy})_2(\text{PVP})_{10}\text{Cl}]\text{Cl}$ -modified electrode”, *Journal of the Chemical Society, Faraday Transitions*, v. 88, pp.2903-2907, 1992.
- [4] DOHERTY, A.P., STANLEY, M.A., LEECH, D., VOS, J. G., “Oxidative detection of nitrite at an electrocatalytic  $[\text{Ru}(\text{bipy})_2\text{poly}-(4\text{-vinylpyridine})_{10}\text{Cl}]\text{Cl}$  electrochemical sensor applied for the flow injection determination of nitrate using a Cu/Cd reductor column”, *Analytical Chemistry Acta*, v. 319, pp. 111-120, 1996.
- [5] ARAKI, K., ANGNES, L., AZEVEDO, C.M.N., TOMA, H.E., “Electrochemistry of a tetra-ruthenated cobalt porphyrin and its use in modified electrodes as sensors of reducing analyses”, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, v. 397, pp. 205-210, 1995.
- [6] GORSKI, W., ASPINWALL, C.A., LAKEY, J.R.T., KENNEDY, R.T., “Ruthenium catalyst for amperometric determination of insulin at physiological pH”, *Journal of Electroanalytical chemistry*, v. 425, pp.191-199, 1997.
- [7] AZEVEDO, C.M.N., ARAKI, K., TOMA, H.E., AGNES, L., *Analytical Chemistry Acta*, v. 387, pp. 175-180, 1999.
- [8] FRANCO, C.V., JÚNIOR, V. N. M., MOCELLIN, F., PAULA, M.M.S., *Journal of Materials Chemistry*, v. 8, n. 9, pp. 2049-2054, 1998.
- [9] PAULA, M.M.S. “Preparação e caracterização físico-química de eletrodos inertes e sinterizados, modificados por polímeros redox, empregando técnicas eletroquímicas.” Tese D.S.c., UFSC, Florianópolis, SC, Brasil, 1999.
- [10] SOBRAL, A.V.C., RISTOW, W., DOMENECH, S.C., FRANCO, C.V., *Journal of Solid State Electrochemistry*, v. 4, n. 7, pp. 417-423, 2000.
- [11] BANDEIRA, M.C.E., PROCHNOW, F.D., COSTA, I., FRANCO, C.V., *Key Engineering Materials*, v. 189-191, pp. 673-678, 2001.
- [12] BANDEIRA, M.C.E., PROCHNOW, F.D., COSTA, I., FRANCO, C.V., “Comparison between polypyrrolic and poly $\{trans\text{-}[\text{RuCl}_2(\text{vpy})_4]\}$  coatings as a corrosion protection of Nd-Fe-B magnets surface”, In: Fifth International Conference on Computer Methods and Experimental Measurements in Surface Treatment, Sevilha. Surface Treatment V, 2001.
- [13] KELLY, D.M., VOS, J.G., “Osmium and Ruthenium poly(pyridyl) redox polymers as electrode coatings”, In: *Electroactive Polymer Electrochemistry*, Part 2: Methods and Applications, edited by Michael E.G. Lyons (ed), New York, Plenum Press, pp. 172-232, 1996.
- [14] BANDEIRA, M.C.E., JOE, A.C., FRANCO, C.V., “Assessment of  $\{[\text{RuCl}_2(\text{vpy})_4]\}_n$  coated glassy carbon electrodes for the detection of Fe(III) ions” in preparation to be submitted to *Journal of Electroanalytical Chemistry*.



- [15] MURRAY, R.W., “Molecular design of electrode surface”, *Techniques of chemistry series*, v. XXII, Royce W. Murray (ed), John Wiley & sons, Inc., pp.1-47; 206-270, 1992.
- [16] BANDEIRA, M.C.E., *Aplicação do complexo trans-[RuCl<sub>2</sub>(vpy)<sub>4</sub>] como revestimento catalítico e anticorrosivo e estudo do mecanismo de eletropolimerização*, Tese D.S.c, UFSC, Florianópolis, SC, Brasil, 2001.
- [17] FRANCO, C.V., *Filmes polipirrólicos condutores contendo trans-[RuCl<sub>2</sub>(3-{pirrol-1-metil}piridina)<sub>4</sub>] eletroquímica, espectroeletroquímica e microscopia eletrônica de varredura*, Tese de Doutorado, UFSC, Florianópolis, SC, Brasil, 1996.
- [18] HUNTER, T.B., TYLER, P.S., SMYRL, W.H., WHITE, H.S., “Impedance analysis of poly(vinylferrocene) films: the dependence of diffusional charge transport and exchange current density on polymer oxidation state”, *Journal of the Electrochemical Society*, v. 134, pp. 2198-2204, 1987.
- [19] REN, X. PICKUP, P.G., “An impedance study of electron transport and electron transfer in composite polypyrrole + polystyrenesulphonate films”, *Journal of the Electroanalytical Chemistry*, v. 420, pp. 251-257, 1997.
- [20] DXY, V., CALLOW, L.M., DAWSON, J.L., “Corrosion Rates from Impedance Measurements: An Introduction”, *Corrosion Journal*, v. 5, n.1, pp. 20-25, 1980.