

## CONCLUSIONS

The passive film formed on iron in solutions simulating the concrete interstitial solutions is composed by more than one layer. The outer layer is an iron oxi-hydroxide.

The film thickness increases both in fly ash and in chloride containing solutions. However, the degree of protection seems to decrease because larger water contents were found in fly ash containing solutions in the presence of chloride ion.

## ACKNOWLEDGMENTS

M.F.Montemor thanks to JNICT by the financial support - (PhD Grant)

## References:

1. M. Nagayama, M. Cohen; *Journal of Electrochemical Society*, **110**, (1963) p. 670
2. J. Kruger, J.P. Calvert; *Journal of Electrochemical Society* **114**, (1967) p. 43
3. H. Oranowska; Z. Szklarska-Smialowska; *Corrosion Science*, **21** (1981) p. 735
4. T. Zakroczymski; Chwei-Jer Fan; Z. Szklarska-Smialowska; *Journal of Electrochemical Society*, **132** (1985) p. 2862
5. T. Zakroczymski; Chwei-Jer Fan; Z. Szklarska-Smialowska; *Journal of Electrochemical Society*, **132** (1985) p. 2868
6. T.E.Pou; O.J. Murphy; V. Young; J.M. Bockris; *Journal of Electrochemical Society*, **131** (1984) p. 1243
7. M. Seo, M.Sato, J.B. Lumsden, R.W. Staehle; *Corros. Sci.*, **17**, (1977) p. 209
8. R.Devaux, D.Vouagner, A.M.BecDelievre, C.Duret-Thual; *Corros.Sci.*, **36**, (1994) p. 171
9. D. Briggs, M.P. Seah; " Practical Surface Analysis", Eds. Wiley & Sons; England (1990)
10. K. Asami, K. Hashimoto; *Corros. Sci.*, **17** (1977) p. 559

## COMPORTAMENTO ELECTROQUÍMICO DA ESPINELA $Ni_{1-x}Cu_xCo_2O_4$ EM MEIO BÁSICO

A.C. Tavares, M.I. da Silva Pereira, M.H. Mendonça, M.R. Nunes e F.M. da Costa

CITECMAT, Departamento de Química da Faculdade de Ciências de Lisboa,  
Campo Grande, 1700 Lisboa

1. **Introdução:** A espinela  $NiCo_2O_4$  é um dos materiais tipo óxido que apresenta uma melhor desempenho relativamente à reacção de evolução do oxigénio [1]. Com o objectivo de correlacionar a actividade deste material com as suas propriedades estruturais e físico-químicas, iniciou-se um estudo que consiste na preparação e caracterização electroquímica de materiais que derivam desta espinela por substituição parcial de um dos seus catiões por um terceiro [2,3]. Neste trabalho são apresentados resultados experimentais relativos ao comportamento electroquímico do sistema  $Ni_{1-x}Cu_xCo_2O_4$ . O estudo da actividade de eléctrodos destes óxidos foi feita através do registo de curvas de polarização I-E sob condições de estado estacionário, numa região de potencial compreendida entre 0.55 e 0.80 V vs Hg/HgO. Com o objectivo de estudar o comportamento destes eléctrodos após evolução prolongada de oxigénio, os eléctrodos foram submetidos a uma descarga contínua de oxigénio durante aproximadamente 17 horas. Procedeu-se mais uma vez ao registo das curvas de polarização no mesmo intervalo de potencial. A actividade dos eléctrodos foi analisada em termos de declives de Tafel, b, densidade de corrente de troca,  $i_0$ , e sobrepotencial,  $\eta$ . É considerada a variação destes três parâmetros em função da percentagem de cobre introduzida.
2. **Detalhes Experimentais:** Os eléctrodos foram preparados por deposição de camadas sucessivas dos óxidos obtidos por decomposição térmica de misturas estequiométricas dos respectivos nitratos ( $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ ,  $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  e  $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$  pro-analyse, Merck), a 350°C durante 1 hora. Estudaram-se as composições nominais em cobre,  $x=0, 0.05, 0.10, 0.25, 0.50$  e  $0.75$ . Em todos os ensaios electroquímicos utilizou-se uma célula de vidro de três compartimentos, uma folha de platina como eléctrodo secundário, o eléctrodo de Hg/HgO como referência e uma solução de KOH  $5 \text{ mol dm}^{-3}$  como electrólito.
3. **Resultados e Discussão:** Na figura 1 encontram-se representadas as curvas de polarização de dois eléctrodos com  $x=0.00$  e  $0.05$  antes de serem submetidos à evolução prolongada de oxigénio. Como se pode observar, a substituição de apenas 5% de níquel por cobre provoca um aumento significativo da densidade de corrente na região de maior sobrepotencial.

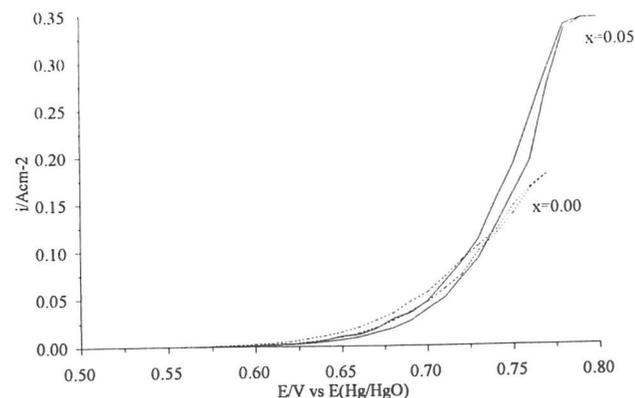


Fig.1- Curva de polarização  $i-\eta$  para dois eléctrodos de  $Ni_{1-x}Cu_xCo_2O_4$  com  $x=0.00$  e  $0.05$ ;

As representações de Tafel para os eléctrodos novos, apresentam duas regiões lineares para composições nominais em cobre inferiores a 25% e, apenas uma, na região de sobrepotenciais mais elevados para as composições superiores a 50%. Após 17 horas sob evolução, são observadas duas rectas de Tafel para todos os conteúdos em cobre. Na figura 2, podem observar-se as representações de Tafel para um eléctrodo com  $x=0.75$  antes e após 17 horas sob evolução contínua de oxigénio.

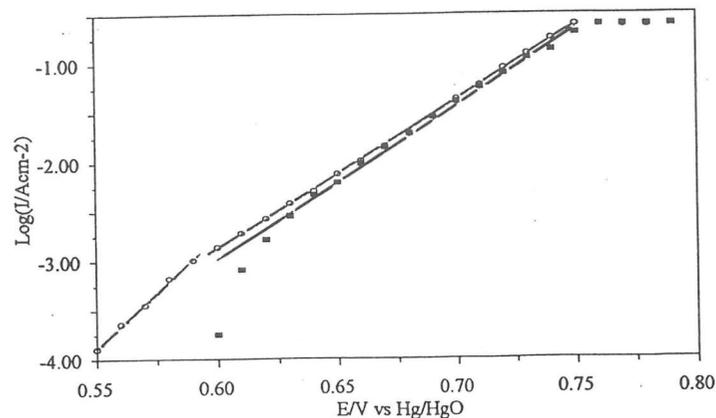


Fig.2. Representação de Tafel para um eléctrodo de  $Ni_{1-x}Cu_xCo_2O_4$  com  $x=0.75$  antes (■) e após (□) 17 horas sob evolução de oxigénio.

É visível o aparecimento da primeira recta após 17 horas de evolução. O efeito observado para os eléctrodos novos com elevado teor em cobre foi atribuído à sobreposição de dois efeitos na região de sobrepotencial mais baixo: a evolução do oxigénio e a oxidação dos catiões  $Cu^{2+}$  [4]. Após as 17 horas de evolução, a maioria do cobre já se encontrará oxidada e o processo de evolução do oxigénio predomina.

Na tabela 1 são apresentados os valores médios dos declives de Tafel obtidos antes e após 17 horas de evolução do oxigénio.

TABELA 1- Declives de Tafel para os eléctrodos de  $Ni_{1-x}Cu_xCo_2O_4$

x	b/mV dec <sup>-1</sup>			
	eléctrodos novos		após as 17 horas	
	baixo $\eta$	elevado $\eta$	baixo $\eta$	elevado $\eta$
0.00	48	63	53	60
0.05	46	57	44	61
0.10	46	66	42	72
0.25	42	67	46	54
0.50	-	58	?	65
0.75	-	60	45	67

Os valores obtidos para os eléctrodos novos não mostram uma variação significativa de b com a introdução de cobre. Após 17 horas de evolução, verifica-se para as amostras contendo cobre e na região de baixo sobrepotencial, que os valores de b se mantêm praticamente constantes. É de salientar que estes valores são inferiores ao obtido na mesmas condições para a espinela  $NiCo_2O_4$ . Na região de sobrepotencial mais elevado, o cobre parece não afectar os valores dos declives de Tafel quer dos eléctrodos novos, quer dos submetidos à evolução prolongada do oxigénio. Valores de b anormalmente baixos foram obtidos para os electrodos com  $x=0.50$ , pelo que será necessário proceder à sua confirmação. Na figura 3 encontra-se representada graficamente a variação de  $\log_{10} i_0$  em função da composição nominal em cobre, antes e após 17 horas de evolução.

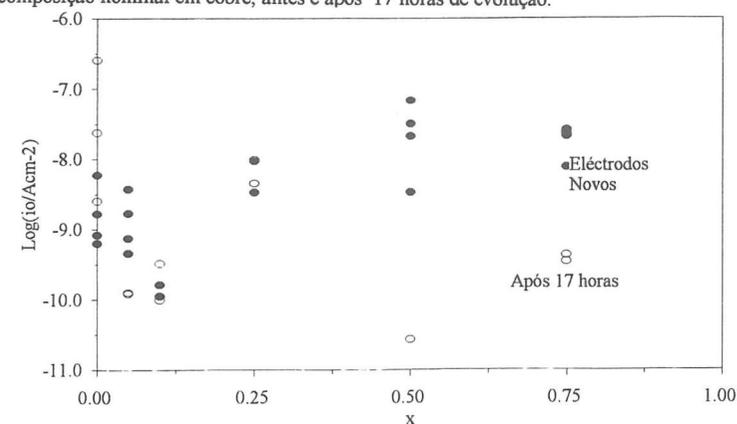


Fig.3- Variação do  $\log_{10} i_0$  em função de x para eléctrodos novos (●) e após (○) 17 horas sob evolução.

A figura mostra uma diminuição do valor de  $\log_{10} i_0$  com a introdução de cobre até 10%, verificando-se em seguida um aumento deste parâmetro com a quantidade de cobre introduzida. Os valores de  $\log_{10} i_0$  obtidos para  $x \geq 0.25$  são superiores aos da espinela  $NiCo_2O_4$ . A variação do sobrepotencial para um valor de densidade de corrente constante ( $20 \text{ mAcm}^{-2}$ ) em função da composição em cobre encontra-se

na figura 4. Observa-se a presença de um mínimo para  $x=0.10$ . A presença deste mínimo torna-se mais evidente após as 17 horas de evolução.

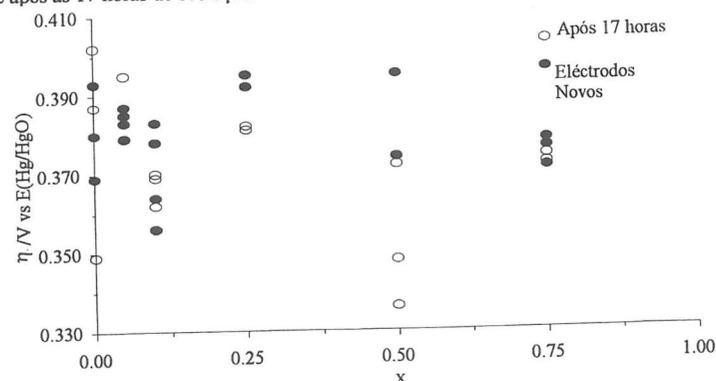


Fig.4- Variação do sobrepotencial,  $\eta$ , em função de  $x$  para eléctrodos novos (●) e após (○) 17 horas sob evolução.

4. **Conclusões** : O estudo da actividade electrocatalítica do sistema  $Ni_{1-x}Cu_xCo_2O_4$  ( $0.00 \leq x \leq 0.75$ ) relativamente à reacção de evolução do oxigénio, mostra que a presença do cobre não afecta os valores dos declives de Tafel. Contudo, observa-se uma diminuição do sobrepotencial e da densidade de corrente de troca com a introdução do cobre para valores até 10%. O estudo da actividade após 17 horas sob evolução, mostrou que os eléctrodos contendo cobre não apresentam modificações significativas nos valores de  $\eta$ ,  $I_0$  e  $b$  (baixo sobrepotencial). Pelo contrário, para os eléctrodos da espinela  $NiCo_2O_4$  ( $x=0.00$ ), após evolução prolongada de oxigénio, observa-se um aumento dos três parâmetros. Estes resultados apontam para um aumento da estabilidade dos eléctrodos com a introdução de cobre.

**Agradecimentos:** Ana C. Tavares agradece a Bolsa BD/2648/93 concedida ao abrigo do Programa PRAXIS XXI.

**Referências Bibliográficas**

[1] S. Trasatti and G. Lodi *Electrodes of Conductive Metallic Oxides*. Part B, ed. by S. Trasatti, Elsevier Sci. Pub. Co, Amsterdam (1980).

[2] H.M. Carapuça, M.I. da Silva Pereira, F.M.A. da Costa, *Portugaliae Electrochim. Acta*, 7 (1989) 11-16

[3] M.I. da Silva Pereira, F.M.A. da Costa and A.C. Tavares, *Electrochim. Acta*, 39 (1994) 1571

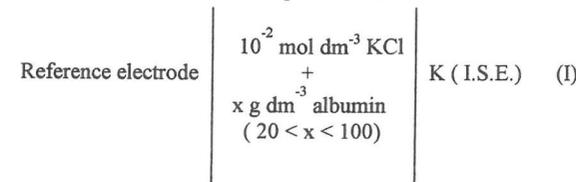
[4] M. Pourbaix, *Atlas of electrochemical equilibria in aqueous solutions*, Pergamon Press, Oxford, 1966

POTENTIOMETRIC MEASUREMENTS OF  $K^+$  IN THE PRESENCE OF DIFFERENT TYPES OF PROTEINS

OLIVEIRA, CRISTINA M.R.R.; REBELO, M.J.F.; CAMÕES, M.F.G.F.C.  
 CECUL - Centro de Electroquímica e Cinética da Universidade de Lisboa.  
 Departamento de Química e Bioquímica da Faculdade de Ciências de Lisboa.  
 Rua da Escola Politécnica N° 58 1294 LISBOA CODEX

**ABSTRACT**

Potentiometric measurements have been performed, at 25 °C, in cells of the type:



Albumins of different types, reference electrodes with hypertonic and isotonic electrolytes, different forms of the liquid junction and methodologies of measurements were studied. Recently reported calculations (1) were applied and confirm the influence of proteins on liquid junction potentials.

**INTRODUCTION**

The use of ion-selective-electrodes in clinical chemistry as well as in other applied fields is firmly established. Recently more than 30 commercial clinical analysers using I.S.E.(2) were reported. However there still exist some drawbacks with their use and different commercial instruments produce different values for the same sample when calibrated by the manufacturer's recommended procedure. One of the reasons for the observed discrepancies is the protein contribution to the global cell potential. The present work is part of a continuous effort to clarify the influence of protein in the liquid junction potential which is the "most poorly understood and the most variable feature among commercial analysers"(3)

**MATERIALS AND METHODS**

Potassium chloride - Merck, proanalysis; Valinomycin - Sigma VO627; 2-Nitrophenyloctyl ether - Fluka, Selectophore; PVC - Fluka, pure; Potassium Tetrakis (4-chlorophenylborate) - Fluka, Selectophore; Tetrahydrofuran - Sigma T5267; Albumin - chicken egg Grade V, Sigma; Bovine serum albumin A3350 Sigma.

The solutions were prepared with conductivity water redistilled from distilled water, to which potassium permanganate and sodium hydroxide were added, under a current of nitrogen.

**ELECTRODES**

Reference electrodes used were

*Hypertonic* - Commercial Saturated Calomel Electrode (◆,◇)

*Isotonic* - Substituted Calomel Electrode (inner solution  $KCl$   $0.15 \text{ mol dm}^{-3}$ ) with ceramic plug (●,○) and  $Ag/AgCl$  Electrode with dialysis membrane (■,□).

Valinomycin based potassium ion-selective electrodes were prepared in this laboratory.