

Universidade Federal de São Carlos
Centro de Ciências Exatas e Tecnológicas
Departamento de Química – Programa de Pós-Graduação

**“Estudos Microgravimétricos da Deposição de
Cobre Sobre Eletrodos de Cromo Passivado”**

Tatiana Barbosa Petroni Lima de Souza

Orientador: Prof. Dr. Ernesto C. Pereira de Souza

Dissertação apresentada ao Departamento de
Química da Universidade Federal de São Carlos
como requisito para a obtenção do título de
Mestre em Físico-Química

São Carlos
2002

**Ficha catalográfica elaborada pelo DePT da
Biblioteca Comunitária da UFSCar**

S729em

Souza, Tatiana Barbosa Petroni Lima de.
Estudos microgravimétricos da deposição de cobre sobre
eletrodos de cromo passivado / Tatiana Barbosa Petroni
Lima de Souza. -- São Carlos : UFSCar, 2005.
120 p.

Dissertação (Mestrado) -- Universidade Federal de São
Carlos, 2002.

1. Eletroquímica. 2. Eletrodeposição. 3. Microbalança de
cristal de quartzo. I. Título.

CDD: 541.37 (20ª)

À minha avó Glorinha

AGRADECIMENTOS

Ao prof. Dr. Ernesto C. Pereira, pela orientação, paciência e amizade;

A profa. Dra. Lúcia Helena Mascaro e ao Dr. Mauro Corrêia dos Santos, pela constante prontidão em me ajudar com o projeto;

Ao técnico Ademir, pela simpatia e presteza em seus serviços;

A Mercedes, Flora e Chico, pela ajuda no laboratório e principalmente pela amizade que hoje me é tão preciosa...

A todos os integrantes e amigos do LIEC;

Aos meus amigos: Maurício, Rosana, Alessandra, Bêra, Fifo, Raquel, Adriana, Pinduca, Ragazzo, ..., à Viviane, e também ao meu melhor “amigo canino” Léo;

Aos meus sogros, cunhados e afins, minha mais nova família;

À minha família, por tanta confiança e apoio. À minha irmã Karina e meu cunhado Dirk e, principalmente, aos meus pais Regina e Antônio;

Ao Diet, por todo o amor e por só me acrescentar coisas boas.

RESUMO

Recentemente foram obtidos resultados em nosso laboratório que indicam que a deposição de Cu sobre Cr_2O_3 ocorre em duas etapas, sendo que na primeira ocorre a deposição de uma quantidade menor do que uma monocamada de Cu, e na segunda ocorre deposição massiva do mesmo. Há indícios de que o mecanismo de deposição da primeira etapa seja do tipo UPD, porém é necessária uma investigação mais profunda. Neste trabalho a microbalança eletroquímica de cristal de quartzo (MECQ) foi empregada para caracterizar tal sistema, utilizando dois diferentes eletrólitos: H_2SO_4 e HClO_4 . Os resultados obtidos indicam que a deposição de Cu ocorre de maneira reversível em meio de H_2SO_4 na janela de potenciais estudada, sendo que a análise das curvas $\Delta m(y) \times \Delta Q(x)$ mostrou que predominam processos faradaicos no sistema, porém também ocorre a adsorção de espécies aniônicas e/ou de H_2O sobre o eletrodo. O tipo de espécie depositada ou adsorvida dependerá do potencial aplicado. No caso do eletrólito HClO_4 , os estudos microgravimétricos mostram que a irreversibilidade observada para o processo de eletrodeposição de Cu pode estar relacionada a dois fatores: (1) co-adsorção de íons Cl^- provenientes da degradação do eletrólito, que catalisariam e estabilizariam a deposição de Cu; ou (2) redução irreversível de íons NO_3^- (provenientes do sal precursor de Cu utilizado) após a deposição de Cu, levando em conta a atividade catalítica de Cu frente a redução desses íons, e a magnitude dos valores de massa molar calculados.

ABSTRACT

Recently were obtained in our laboratory results indicating that Cu deposition on Cr_2O_3 happens in two steps: at the first one, there is the deposition of an amount smaller than one Cu monolayer, and at the second one there is Cu bulk deposition. Evidences show that the first step mechanism is UPD like, although it is necessary a deeper investigation. In this work the electrochemical quartz crystal microbalance (EQCM) was employed to characterize such system, using two different electrolytes: H_2SO_4 and HClO_4 . The obtained results indicate that Cu deposition happens in a reversible way in H_2SO_4 at the potentials range studied, and $\Delta m(y) \times \Delta Q(x)$ curves analysis showed that faradaic processes predominate at the system, but anionic and H_2O adsorption can also occur on the electrode. The kind of deposited or adsorbed species will depend on the applied potential. In the case of HClO_4 , microgravimetric studies show that the observed irreversibility to the Cu electrodeposition can be related to two factors: (1) co-adsorption of Cl^- ions coming from electrolyte degradation, what would catalyse and stabilize Cu deposition; or (2) irreversible NO_3^- ions reduction (coming from the used precursor salt) after Cu deposition, taking into account the Cu catalytic activity to these ions reduction, and the extent of calculated molar mass values.

LISTA DE TABELAS

TABELA 4.1- Coeficientes angulares e massas molares calculadas para as diferentes janelas de potencial referentes à variação de massa em função da variação de carga mostrada na FIGURA 4.18(a).....	85
TABELA 4.2- Coeficientes angulares e massas molares calculadas para as diferentes janelas de potencial mostradas na FIGURA 4.26.....	101
TABELA 4.3- Coeficientes angulares e massas molares calculadas para as diferentes janelas de potencial mostradas na FIGURA 4.27.....	102
TABELA 4.4- Coeficiente angular e massa molar calculados para a janela de potencial mostrada na FIGURA 4.29.....	105
TABELA 4.5- Coeficientes angulares e massas molares calculadas para as diferentes janelas de potencial mostradas na FIGURA 4.30.....	106
TABELA 4.6- Coeficientes angulares e massas molares calculadas para as diferentes janelas de potencial mostradas na FIGURA 4.31.....	107

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 2.1- Algumas das etapas envolvidas na eletrodeposição de um metal sobre um substrato metálico. Figura retirada do trabalho de OLIVEIRA <i>et al.</i> ⁴ , citando BOCKRIS e REDDY ³ .	9
FIGURA 2.2- Três elementos em solução e três tipos de interações resultantes, que têm um papel importante nos processos UPD. (I) \Rightarrow interação entre o átomo UPD e a superfície do substrato; (II) \Rightarrow interação entre o átomo UPD e um ânion do eletrólito; e (III) \Rightarrow interação entre um ânion do eletrólito e a superfície do substrato. A relação entre essas três interações determinará o tipo de depósito resultante.	21
FIGURA 2.3- Desenho esquemático de um cristal de quartzo com um eletrodo metálico de cada lado do cristal, mostrando a onda acústica passando pelo centro do disco e a deformação do tipo cisalhamento quando um potencial alternado é aplicado. Figura retirada do trabalho de VARELA <i>et al.</i> ³⁹ .	28
FIGURA 2.4- Desenho esquemático da vista superior e lateral de um cristal de quartzo com depósitos metálicos em ambos os lados. A representação não está em escala. Figura retirada do trabalho de VARELA <i>et al.</i> ³⁹ .	29
FIGURA 2.5- Distribuição de Δf sobre a superfície do cristal de quartzo, medida com gotículas de 4 μ l de água. A ilustração esquemática do cristal com seus eletrodos e uma gotícula de água é mostrada logo abaixo do gráfico. Figura retirada do trabalho de RODAHL e KASEMO ⁴⁷ .	35
FIGURA 2.6- Esquema do arranjo experimental da MCQ acoplada a um sistema eletroquímico.	39
FIGURA 3.1- Representação esquemática dos ET utilizados: (a) Disco de Pt embutido em vidro, e (b) Disco de Cr embutido em vidro e fixado com Araldite [®] .	42
FIGURA 3.2- Representação esquemática de: (a) ER, e (b) EA.	43
FIGURA 3.3- Representação esquemática de célula convencional com dois compartimentos.	43
FIGURA 3.4- Esquema da célula eletroquímica utilizada para as da MECQ.	45
FIGURA 3.5- Representação esquemática do suporte para o cristal de quartzo. Toda a estrutura do suporte é fixada com a ajuda de pequenos parafusos.	45
FIGURA 3.6- Esquema de um cristal de quartzo: (a) descoberto, e (b) com os contatos elétricos recobertos com fita Teflon [®] .	48
FIGURA 4.1- Voltamograma referente à eletrodeposição de Cr sobre eletrodo de disco de Pt. $[\text{CrO}_3] = 0,03 \text{ M}$, $\text{pH}_{(\text{H}_2\text{SO}_4)} \sim 1,0$, ERH, 100 mV s^{-1} , $25 \text{ }^\circ\text{C}$.	52
FIGURA 4.2- Voltamograma típico de um metal que forma um filme passivo, como por exemplo Ni. Figura retirada de BRETT e BRETT ⁵⁸ .	54
FIGURA 4.3- Passivação do Cr metálico. Estão representados o primeiro e o trigésimo ciclos. H_2SO_4 $0,5 \text{ M}$, ERH, 100 mV s^{-1} ; $25 \text{ }^\circ\text{C}$.	56
FIGURA 4.4- Passivação do Cr eletrodepositado. Estão representados o primeiro e o trigésimo ciclo. H_2SO_4 $0,5 \text{ M}$, ERH, 100 mV s^{-1} ; $25 \text{ }^\circ\text{C}$.	56
FIGURA 4.5- Voltamograma cíclico típico referente à eletrodeposição/dissolução de Cu sobre eletrodo de Cr metálico passivado. H_2SO_4 $0,5 \text{ M} + \text{CuSO}_4$ $0,5 \text{ mM}$, ERH, 5 mV s^{-1} ; $25 \text{ }^\circ\text{C}$.	58

FIGURA 4.6- Voltamograma cíclico típico referente à eletrodeposição/dissolução de Cu sobre Cr eletrodepositado sobre Pt e posteriormente passivado. H ₂ SO ₄ 0,5 M + CuSO ₄ 0,5 mM, ERH, 5 mV s ⁻¹ ; 25 °C.	58
FIGURA 4.7- Voltamogramas referentes aos processos de deposição/dissolução de íons Cu ²⁺ sobre Cr ₂ O ₃ para diferentes potenciais de inversão. H ₂ SO ₄ 0,5 M + CuSO ₄ 0,5 mM, ERH, 5 mV s ⁻¹ ; 25 °C.	60
FIGURA 4.8- Voltamogramas cíclicos referentes à deposição de Cu sobre Cr ₂ O ₃ . (a) 0,05 mM; (b) 0,5 mM; (c) 5 mM; (d) 50 mM. H ₂ SO ₄ 0,5 M + CuSO ₄ 0,5 mM, ERH, 5 mV s ⁻¹ ; 25 °C.	62
FIGURA 4.9- Curvas de passivação características do Cr eletrodepositado sobre disco de Pt do cristal de quartzo em (—) H ₂ SO ₄ 0,5 M e (—) HClO ₄ 0,5 M. O primeiro e o último ciclo estão representados. ERH, 50 mV s ⁻¹ , 25 °C.	63
FIGURA 4.10- Curvas de dissolução (a) e de variação de freqüência (b) obtidas para a calibração da MECQ em solução H ₂ SO ₄ 0,5 M + CuSO ₄ 50 mM. E _{dep} = + 100 mV, ERH, 20 mV s ⁻¹ , 25° C.	67
FIGURA 4.11- Curvas de dissolução (a) e de variação de freqüência (b) obtidas para a calibração da MECQ em solução HClO ₄ 0,5 M + Cu(NO ₃) ₂ 50 mM. E _{dep} = + 100 mV, ERH, 20 mV s ⁻¹ ; 25° C.	69
FIGURA 4.12- Variação da freqüência de oscilação do cristal de quartzo para a dissolução de Cu em função da variação de massa (curvas de calibração) para: (a) H ₂ SO ₄ 0,5 M + CuSO ₄ 50 mM, e (b) HClO ₄ 0,5 M + Cu(NO ₃) ₂ 50 mM. E _{dep} = + 100 mV, ERH, 20 mV s ⁻¹ ; 25° C.	71
FIGURA 4.13- Variação de massa em função da variação de carga para a dissolução de íons Cu para diferentes tempos de deposição referentes à solução H ₂ SO ₄ 0,5 M + CuSO ₄ 50 mM. E _{dep} = + 100 mV, ERH, 20 mV s ⁻¹ ; 25° C.	74
FIGURA 4.14- Variação de massa em função da variação de carga para a dissolução de Cu para diferentes tempos de deposição referentes à solução HClO ₄ 0,5 M + Cu(NO ₃) ₂ 50 mM. E _{dep} = + 100 mV, ERH, 20 mV s ⁻¹ ; 25° C.	76
FIGURA 4.15- Coeficientes angulares observados para diferentes janelas de potencial referentes à variação de massa em função da variação de carga para a dissolução de Cu para diferentes tempos de deposição referentes à solução HClO ₄ 0,5 M + Cu(NO ₃) ₂ 50 mM. E _{dep} = + 100 mV, ERH, 20 mV s ⁻¹ ; 25° C.	76
FIGURA 4.16- Voltamogramas (a) e perfis de variação de massa (b) referentes à deposição de Cu sobre Cr ₂ O ₃ para diferentes velocidades de varredura: (—) 5 mV s ⁻¹ ; (—) 10 mV s ⁻¹ , (—) 50 mV s ⁻¹ e (—) 100 mVs ⁻¹ . H ₂ SO ₄ 0,5 M + CuSO ₄ 50 mM; ERH, 25° C.	78
FIGURA 4.17- Variação de massa em função da variação de carga referente à deposição de Cu sobre Cr ₂ O ₃ para diferentes velocidades de varredura: (—) 5 mV s ⁻¹ ; (—) 10 mV s ⁻¹ , (—) 50 mV s ⁻¹ e (—) 100 mVs ⁻¹ . H ₂ SO ₄ 0,5 M + CuSO ₄ 50 mM; ERH, 25° C.	81
FIGURA 4.18- Figura 30- Variação de massa em função da variação de carga (a) e voltamograma (b) referentes à deposição de Cu sobre Cr ₂ O ₃ . H ₂ SO ₄ 0,5 M + CuSO ₄ 50 mM; 5 mV s ⁻¹ , ERH, 25° C.	84
FIGURA 4.19- Voltamogramas característicos de Cr ₂ O ₃ em meio ácido, na ausência (—) e na presença (—) de Cu, para os seguintes eletrólitos: (a) H ₂ SO ₄ 0,5 M; (b) HClO ₄ 0,5 M. [Cu ²⁺] = 50 mM, 50 mV s ⁻¹ , ERH, 25°C.	86
FIGURA 4.20- Curvas de variação de massa características de Cr ₂ O ₃ em meio ácido, na ausência (—) e na presença (—) de Cu, para os seguintes eletrólitos: (a) H ₂ SO ₄ 0,5 M; (b) HClO ₄ 0,5 M. [Cu ²⁺] = 50 mM, 50 mV s ⁻¹ , ERH, 25°C.	86
FIGURA 4.21- Variação de massa em função da variação de carga referente à Cr ₂ O ₃ em meio ácido, na ausência (—) e na presença (—) de Cu, para o eletrólito H ₂ SO ₄ 0,5 M. [CuSO ₄] = 50 mM, 50 mV s ⁻¹ , ERH, 25 C.	92

FIGURA 4.22- Variação de massa em função da variação de carga referente à Cr_2O_3 em meio ácido, na ausência (—) e na presença (—) de Cu, para o eletrólito HClO_4 0,5 M. $[\text{Cu}(\text{NO}_3)_2] = 50 \text{ mM}$, 50 mV s^{-1} , ERH, 25 C	93
FIGURA 4.23- Voltamogramas (a) e perfis de variação de massa (b) obtidos durante a deposição de Cu sobre Cr_2O_3 para diferentes janelas de potenciais. H_2SO_4 0,5 M + CuSO_4 50 mM, ERH, 50 mV.s^{-1} ; 25°C	96
FIGURA 4.24- Voltamogramas (a) e perfis de variação de massa (b) obtidos durante a deposição de Cu sobre Cr_2O_3 para diferentes janelas de potenciais. HClO_4 0,5 M + $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 50 mM, ERH, 50mV.s^{-1} ; 25°C	97
FIGURA 4.25- Variação de massa em função da variação de carga referente deposição de Cu sobre Cr para diferentes janelas de potencial: $E_{\text{inv}} = 0 \text{ mV}$ (—), $E_{\text{inv}} = - 100 \text{ mV}$ (—), e $E_{\text{inv}} = - 200 \text{ mV}$ (—). H_2SO_4 0,5 M + CuSO_4 50 mM, 50 mV s^{-1} , ERH, $25 \text{ }^\circ\text{C}$	100
FIGURA 4.26- Variação de massa em função da variação de carga referente deposição de Cu sobre Cr_2O_3 para: $E_{\text{inv}} = - 100 \text{ mV}$. H_2SO_4 0,5 M + CuSO_4 50 mM, 50 mV s^{-1} , ERH, $25 \text{ }^\circ\text{C}$	101
FIGURA 4.27- Variação de massa em função da variação de carga referente deposição de Cu sobre Cr para: $E_{\text{inv}} = - 200 \text{ mV}$. H_2SO_4 0,5 M + CuSO_4 50 mM, 50 mV s^{-1} , ERH, 25 C	102
FIGURA 4.28- Variação de massa em função da variação de carga referente deposição de Cu sobre Cr_2O_3 para diferentes janelas de potencial: $E_{\text{inv}} = 0 \text{ mV}$ (—), $E_{\text{inv}} = - 100 \text{ mV}$ (—), e $E_{\text{inv}} = - 200 \text{ mV}$ (—). HClO_4 0,5 M + $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 50 mM, 50 mV s^{-1} , ERH, $25 \text{ }^\circ\text{C}$	104
FIGURA 4.29- Variação de massa em função da variação de carga referente deposição de Cu sobre Cr_2O_3 para: $E_{\text{inv}} = 0 \text{ mV}$. HClO_4 0,5 M + $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 50 mM, 50 mV s^{-1} , ERH, $25 \text{ }^\circ\text{C}$	105
FIGURA 4.30- Variação de massa em função da variação de carga referente deposição de Cu sobre Cr_2O_3 para: $E_{\text{inv}} = - 100 \text{ mV}$. HClO_4 0,5 M + $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 50 mM, 50 mV s^{-1} , ERH, 25 C	106
FIGURA 4.31- Variação de massa em função da variação de carga referente deposição de Cu sobre Cr_2O_3 para: $E_{\text{inv}} = - 200 \text{ mV}$. HClO_4 0,5 M + $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 50 Mm, 50 mV s^{-1} , ERH, $25 \text{ }^\circ\text{C}$	107
FIGURA 4.32- Espectro de EDX para Cr_2O_3 eletrodepositado sobre Pt. CrO_3 3g l^{-1} , H_2SO_4 0,5 M.	110
FIGURA 4.33- Espectro de EDX para Cr_2O_3 polarizado em 0 mV. H_2SO_4 0,5 M + CuSO_4 50 mM, ERH.	110
FIGURA 4.34- Espectros de EDX para Cr_2O_3 polarizado em - 200 mV. H_2SO_4 0,5 M + CuSO_4 50 mM, ERH.	111
FIGURA 4.35- Espectro de EDX para Cr_2O_3 polarizado em 0 mV. HClO_4 0,5 M + $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 50 mM, ERH.	111
FIGURA 4.36- Espectro de EDX para Cr_2O_3 polarizado em - 200 mV. HClO_4 0,5 M + $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 50 mM, ERH.	112

SUMÁRIO

RESUMO.....	v
ABSTRACT.....	vi
LISTA DE TABELAS.....	ix
LISTA DE FIGURAS.....	x
1 - INTRODUÇÃO.....	3
2 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	7
2.1 - ELETRODEPOSIÇÃO.....	7
2.1.1 - ELETROCRISTALIZAÇÃO.....	9
2.1.2 - DEFINIÇÃO DE UPD.....	13
2.1.2.1 - UPD DE Cu SOBRE DIFERENTES SUBSTRATOS METÁLICOS.....	16
2.1.2.1.1 - DEPOSIÇÃO SOBRE Pt.....	16
2.1.2.1.2 - DEPOSIÇÃO SOBRE Au.....	17
2.1.2.1.3 - DEPOSIÇÃO SOBRE Ag.....	19
2.1.2.2 - EFEITO DE DIFERENTES ELETRÓLITOS NA UPD DE Cu.....	19
2.2 - A MICROBALANÇA DE CRISTAL DE QUARTZO.....	25
2.2.1 - O SENSOR DE CRISTAL DE QUARTZO: A MCQ.....	25
2.2.2 - PIEZELETRICIDADE.....	27
2.2.3 - O CRISTAL DE QUARTZO.....	30
2.2.4 - PRINCÍPIOS DE FUNCIONAMENTO.....	31
2.2.5 - A MICROBALANÇA ELETROQUÍMICA DE CRISTAL DE QUARTZO (MECQ).....	37
3 - SEÇÃO EXPERIMENTAL.....	41
3.1 - SOLUÇÕES E REAGENTES.....	41
3.2 - CÉLULAS ELETROQUÍMICAS.....	41
3.2.1 - CÉLULA ELETROQUÍMICA CONVENCIONAL.....	41
3.2.1.1 - ELETRODOS DE TRABALHO.....	42
3.2.1.2 - ELETRODOS DE REFERÊNCIA E AUXILIAR.....	42
3.2.1.3 - CÉLULA ELETROQUÍMICA.....	43
3.2.2 - CÉLULA ELETROQUÍMICA PARA MECQ.....	43
3.3 - PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS.....	46
3.3.1 - POLIMENTO DO ET.....	46
3.3.2 - UTILIZAÇÃO DA MECQ – ALGUMAS PARTICULARIDADES.....	47
3.4 - EQUIPAMENTOS UTILIZADOS.....	49
4 - RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	51
4.1 - ELETRODEPOSIÇÃO DE Cr SOBRE Pt.....	51
4.2 - PASSIVAÇÃO ELETROQUÍMICA DO Cr.....	53
4.3 - DEPOSIÇÃO DE Cu SOBRE Cr ₂ O ₃	57
4.3.1 - COMPARAÇÃO ENTRE DIFERENTES ELETRODOS DE DE Cr.....	57
4.3.2 - ESTUDO DE DIFERENTES POTENCIAIS DE INVERSÃO.....	59
4.3.3 - O EFEITO DA CONCENTRAÇÃO DE Cu.....	61
4.4 - ESTUDOS MICROGRAVIMÉTRICOS DA DEPOSIÇÃO DE Cu SOBRE Cr ₂ O ₃	62
4.4.1 - CURVAS DE PASSIVAÇÃO CARACTERÍSTICAS.....	62
4.4.2 - CALIBRAÇÃO DA MECQ.....	64
4.4.3 - ESTUDO DE DIFERENTES VELOCIDADES DE VARREDURA.....	77
4.4.4 - PERFIS VOLTAMÉTRICOS E DE VARIAÇÃO DE MASSA COM E SEM A PRESENÇA DE Cu.....	85
4.4.5 - VARIAÇÃO DA JANELA DE POTENCIAIS.....	94
4.5 - CARACTERIZAÇÃO QUALITATIVA DE Cr ₂ O ₃ POR EDX.....	109
5 - CONCLUSÕES.....	113
6 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	115

1- INTRODUÇÃO

Um dos maiores desafios atuais é descobrir alternativas à crise energética mundial. Tanto no caso da produção, que tende a ser finita, como em relação aos danos ecológicos causados, alternativas não poluentes aos derivados do petróleo devem ser encontradas com relativa urgência.

Dentro desta perspectiva, a ampliação dos estudos em eletrocatalise é cada vez maior. A determinação da composição superficial do eletrocatalisador tem servido como objetivo básico no planejamento de superfícies destinadas a acelerar a velocidade de reações de interesse tecnológico, tanto no aspecto da produção quanto no de armazenamento de energia.

A modificação controlada das propriedades eletrocatalíticas de superfícies, tais como as dos metais nobres, pode ser obtida pela chamada deposição em regime de subtensão de metais (*underpotential deposition*, UPD, ou DRS em português). Esse fenômeno envolve a formação eletroquímica de fases metálicas M sobre substratos de diferente composição química S a potenciais mais positivos que o potencial reversível de *Nernst* para o par *redox* M^{Z+}/M , oferecendo a possibilidade de formação de (sub)monocamadas M em condições de equilíbrio e de variação do recobrimento via modificação de potenciais, concentração dos cátions metálicos e pela adição de íons que adsorvam competitivamente sobre o substrato. Uma das principais características da UPD é o fato das interações M-S serem mais fortes que as interações M-M. Isso tem um forte efeito sobre o tipo de crescimento do depósito, assim como sobre as propriedades catalíticas da nova superfície. Dessa forma, torna-se de suma importância, para o entendimento desses processos, a

análise da adsorção competitiva que ocorre na interface eletrodo/solução, através da utilização de diferentes eletrólitos e/ou diferentes substratos, ou mesmo de substratos de mesma natureza química com diferentes orientações cristalográficas.

A UPD é atualmente um fenômeno bem estabelecido na comunidade científica, sendo observada para uma ampla variedade de combinações M-S. Dentre as numerosas motivações acadêmicas para se estudar a UPD, pode-se mencionar: a necessidade do entendimento da deposição de monocamadas e do crescimento de cristais, a possibilidade de investigação de transições de fase superficiais, a formação de aglomerados (*clusters*) e a adsorção ordenada.

Filmes de óxidos metálicos são caracterizados pela ampla variedade de aplicações (corantes, sensores, catalisadores, materiais anticorrosivos, semicondutores e dispositivos eletrocromicos, etc). Algumas aplicações do óxido de Cr são como materiais magnéticos, corantes inoxidáveis e catalisadores de reações tais como oxidação de SO₂, síntese de CH₂OH e polimerização de etileno.

A UPD de Cu sobre substratos distintos não é somente uma reação de interesse tecnológico; ela é também um modelo de sistema adequado para o estudo de nucleação eletroquímica e crescimento de núcleos. Recentemente foram obtidos resultados por MASCARO e PEREIRA¹ que indicam que a deposição de Cu sobre Cr₂O₃ ocorre em duas etapas, sendo que, na primeira etapa, que aparece entre + 200 e 0 mV (*vs* ERH), ocorre a deposição de uma quantidade menor do que uma monocamada de Cu. A segunda etapa, que aparece em potenciais mais negativos que - 50 mV, é caracterizada pela deposição massiva de Cu. Há indícios de que o mecanismo de deposição da

primeira etapa seja do tipo UPD, porém é necessária uma investigação mais profunda do sistema.

Incluída no grupo das técnicas *in situ*, a microbalança eletroquímica de cristal de quartzo (MECQ) tem demonstrado ser uma ferramenta poderosa no estudo de reações eletroquímicas que produzam modificações na interface eletrodo / eletrólito. Na área de eletrodeposição de metais, as aplicações mais difundidas da MECQ se referem à determinação de parâmetros tais como eficiência coulombica e número de monocamadas formadas sobre o substrato. A incorporação de eletrólito ao depósito também é outro ponto bastante estudado. A alta sensibilidade da técnica na determinação de massa *in situ* determinou a exaustiva utilização da mesma no estudo de processos fundamentais, como por exemplo a UPD; inúmeros sistemas com características de deposição em subtensão têm sido investigados com o uso dessa técnica.

É neste contexto que se insere esse projeto de pesquisa. Com o objetivo de elucidar o mecanismo da deposição de Cu sobre Cr₂O₃, foram realizados estudos com dois diferentes eletrólitos (H₂SO₄ e HClO₄) com a utilização da MECQ. Através dessa técnica foi possível determinar com maior precisão a região de potenciais onde ocorrem os processos, e também estimar qualitativamente as espécies envolvidas nas reações. A influência dos ad-ânions sobre o mecanismo de deposição também foi investigada.

2- REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Serão abordados conceitos gerais referentes ao processo de eletrodeposição, sendo que a UPD de Cu sobre diferentes substratos metálicos e o efeito de diferentes eletrólitos sobre a mesma merecerão maior destaque.

A microbalança eletroquímica de cristal de quartzo (MECQ) também será tema da revisão bibliográfica, partindo-se do conceito de sensores baseados nas propriedades piezelétricas do cristal de quartzo, até se chegar à configuração de uma MECQ.

2.1- ELETRODEPOSIÇÃO

Eletrodeposição (ou galvanoplastia) é definida por TÚLIO², citando BOCKRIS e REDDY³, como o processo de redução de um cátion metálico, presente em solução, sobre a superfície de um eletrodo, passando para o estado metálico. De um modo geral, esse processo eletroquímico apresenta as seguintes etapas:

1. *Transporte do íon em solução até a superfície do eletrodo:* para que a reação química ocorra no eletrodo, é necessária a presença dos íons na superfície deste. Ocorrendo a reação, com o passar do tempo, a concentração destes íons vai diminuindo, e um gradiente de concentração se forma nas regiões próximas ao eletrodo, sendo o reabastecimento da concentração agora dado pelo transporte de massa do íon em solução até a superfície do eletrodo. Essa transferência de massa pode ocorrer de três diferentes formas: (i) Difusão - originária de uma diferença de potenciais químicos em

- diferentes pontos da solução, proveniente da diferença de concentração; (ii) Migração - o íon se move devido a um gradiente de potenciais elétricos no interior da solução; (iii) Convecção - os íons se movem como parte do movimento relativo de uma parte do solvente com relação à outra na solução; em laboratório, utiliza-se o eletrodo de disco rotatório para obter tal movimento;
2. *Reação química antes ou depois da redução*: como exemplo, pode-se citar a descomplexação de íons metálicos antes da redução. Íons metálicos complexados costumam ser bastante estáveis, o que torna a redução destes mais difícil de ocorrer. Assim, a probabilidade de formação de muitos núcleos nos instante iniciais da eletrodeposição é aumentada, o que, conseqüentemente, favorece a formação de um depósito mais homogêneo;
 3. *Transferência de carga na superfície do eletrodo*: o íon, após sofrer um processo de perda parcial ou completa das camadas de solvatação, passa para um estado de ad-átomo adsorvido sobre a superfície metálica;
 4. *Difusão e incorporação dos ad-átomos à rede cristalina do substrato metálico*: o ad-átomo deve incorporar-se à rede cristalina já formada ou formar núcleos da nova fase para posterior crescimento e junção dos mesmos;
 5. *Desenvolvimento das características cristalográficas e morfológicas do depósito*.

A FIGURA 2.1 ilustra algumas das possíveis etapas envolvidas em um processo de eletrodeposição de metais. Dependendo das condições, uma dessas etapas, ou várias, podem controlar o processo de eletrodeposição. Com exceção das etapas 1 e 2, todas as outras citadas ocorrem no interior da dupla camada elétrica. A transferência de massa ocorre em uma camada que pode

chegar a ter até 100 μm de espessura para condições estacionárias de fluxo da solução, sendo que esta se define como a região onde há um gradiente de concentração $\left(\frac{\partial C_i}{\partial x}\right)_{0 < x \leq \delta}$. Esta é a chamada Camada de Difusão de *Nernst*, de espessura δ dependente das condições de agitação da solução.

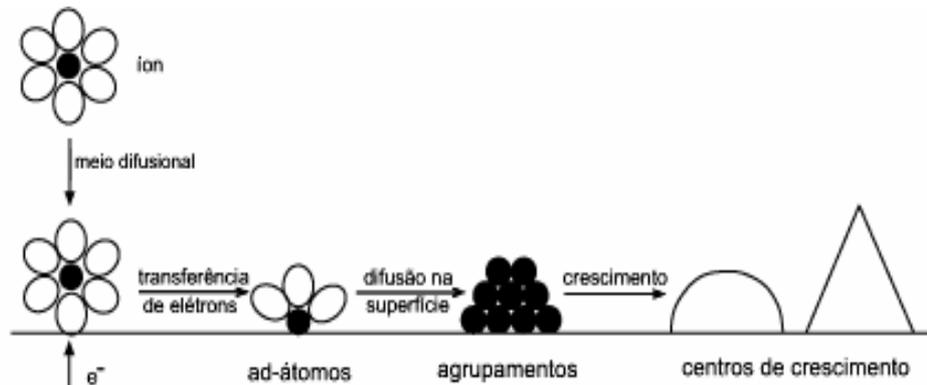


FIGURA 2.1- Algumas das etapas envolvidas na eletrodeposição de um metal sobre um substrato metálico. Figura retirada do trabalho de OLIVEIRA *et al.*⁴, citando BOCKRIS e REDDY³.

2.1.1- ELETROCRISTALIZAÇÃO

O fenômeno da eletrocrystalização ocupa um importante papel no caso da deposição metálica, e inclui diferentes etapas depois que os íons metálicos atravessam a dupla camada elétrica, e estão ainda parcialmente solvatados na interface substrato / eletrólito. Ela é composta basicamente pela nucleação e crescimento de cristais em sistemas eletroquímicos sob a influência de um campo elétrico, sendo que a etapa final é caracterizada pela incorporação do átomo metálico descarregado à rede cristalina do substrato. Os núcleos podem crescer paralela e/ou perpendicularmente à superfície. De acordo com BUDEVSKI *et al.*⁵, essas etapas podem ser sucintamente descritas como:

1. Formação de ad-átomos metálicos, M_{ads} , em substratos metálicos de mesma composição química M ou em substratos distintos S, de diferente composição química, via difusão e adsorção;
2. Formação de fases M bidimensionais e/ou tridimensionais via transição de fase (nucleação) e crescimento de aglomerados;
3. Crescimento dos cristais na fase massiva tridimensional.

LORENZ *et al.*⁶ afirmam que, para se entender o fenômeno de eletrocristalização desde suas etapas iniciais, devemos distinguir fenomenologicamente a eletrodeposição metálica sobre o mesmo metal M e a eletrodeposição metálica sobre substrato distinto S. No primeiro caso, as etapas de cristalização dependem da estrutura do substrato M; se a densidade de imperfeições cristalinas é relativamente alta e existe um grande número de sítios de crescimento na superfície, a reação de deposição ocorre praticamente sem sobrepotencial de cristalização, e a etapa de transferência de carga ocorre diretamente sobre esses sítios de crescimento. No entanto, se a densidade de imperfeições no cristal é relativamente baixa ou nula, a formação de núcleos bidimensionais será a etapa determinante da velocidade da reação a baixos sobrepotenciais, e também pode ser considerada como a etapa inicial da reação.

No caso de utilização de substrato distinto S, estaremos nos referindo a um sólido com composição atômica diferente da composição atômica de M e, para a formação da fase M sobre substrato distinto S, a reação global da interface S/M^{z+} será dada por⁴:



onde M_S refere-se aos íons metálicos depositados sobre o substrato S formando uma nova fase e M_{solv}^{z+} refere-se aos íons metálicos solvatados na fase eletrólito. O potencial de equilíbrio *Nernstniano* da interface em questão é dado por:

$$E_{S/M^{z+}} = E_{S/M^{z+}}^{\circ} + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{M^{z+}}}{a_S} \quad (2)$$

onde $E_{S/M^{z+}}^{\circ}$ é o potencial de equilíbrio de *Nernst* da interface S/ M^z . $E_{S/M^{z+}}^{\circ}$ refere-se ao potencial padrão do sistema S/ M^{z+} , $\alpha_{M^{z+}}$ é a atividade dos íons M_{solv}^{z+} no eletrólito, e α_S é a atividade do substrato. O valor de α_S é 1, por se tratar de um metal. R é a constante dos gases e T a temperatura.

Quando se está depositando um metal M sobre um substrato distinto S, há a necessidade da formação da nova fase M, sendo que, após a formação desta, a eletrodeposição ocorrerá sobre o próprio metal M que se está depositando. A variação de energia livre referente a essa reação de redução é dada por:

$$\Delta G = \left(\bar{\mu}_{M^{z+}}^S - \bar{\mu}_{M^{z+}}^{\text{sol}} \right) n \quad (3)$$

onde $\bar{\mu}_{M^{z+}}^S$ e $\bar{\mu}_{M^{z+}}^{\text{sol}}$ são os potenciais eletroquímicos de M^{z+} no substrato e na solução, respectivamente, e n o número de partículas que sofrem a transformação. De acordo com a definição de $\bar{\mu}$ ($\bar{\mu} = \mu + zF\phi$), esta expressão pode ser reescrita na forma:

$$\Delta G = n \left[\mu_{M^{z+}}^S - \mu_{M^{z+}}^{\text{sol}} \right] + nzF(\phi_S - \phi_{\text{sol}}) - nRT \ln a_{M^{z+}}^{\text{sol}} \quad (4)$$

onde $\mu_{M^{z+}}^S$ e $\mu_{M^{z+}}^{sol}$ são os potenciais químicos de M^{z+} no substrato e na solução, respectivamente, e ϕ_S e ϕ_{sol} são os potenciais absolutos do substrato e da solução, respectivamente.

Como já foi dito, a primeira etapa na eletrocristalização de um metal sobre substrato distinto é a formação de ad-átomos metálicos. As energias livres de interação ad-átomo-substrato (ΔG_{M-S}) e ad-átomo-ad-átomo (ΔG_{M-M}), assim como a relação entre os raios atômicos de M e S, são os parâmetros mais importantes a determinar as próximas etapas da eletrocristalização, de acordo com os estudos de OBRETENOV *et al.*⁷ e SCHMICKLER⁸. Esses mesmos autores, juntamente a trabalhos de LORENZ e STAIKOV⁹ e BUDEVSKI *et al.*¹⁰, descrevem três diferentes modos de crescimento de depósito sobre substrato distinto:

1. Se $\Delta G_{M-S} \ll \Delta G_{M-M}$, a nucleação será do tipo tridimensional e o crescimento dos cristais ocorrerá na faixa de sobrepotenciais OPD (*overpotential deposition*):

$$\eta_{OPD} = E - E_{M/M^{z+}} < 0 \quad (5)$$

de acordo com o mecanismo de crescimento por ilhas (ou mecanismo *Volmer - Weber*). Esse tipo de crescimento independe da relação entre os raios atômicos de M e S.

2. Se $\Delta G_{M-S} \gg \Delta G_{M-M}$, uma ou mais monocamadas de M podem ser depositadas na faixa de subpotenciais UPD (*underpotential deposition*):

$$\Delta E_{UPD} = E - E_{M/M^{z+}} > 0 \quad (6)$$

e existem duas possibilidades de crescimento, dependentes da relação entre os raios atômicos de M e S. Se os raios atômicos são parecidos, o crescimento dos cristais ocorrerá do modo bidimensional, camada por camada (ou mecanismo *Frank - Van der Merve*), e, caso os raios atômicos sejam bastante diferentes, um crescimento tridimensional no topo das monocamadas pré-depositadas ocorrerá (mecanismo *Stranski - Krastanov*). A faixa de potenciais UPD (ΔE_{upd}) se estende desde alguns até centenas de milivolts.

2.1.2- DEFINIÇÃO DE UPD

No atual contexto podemos então definir UPD como a formação eletroquímica de (sub)monocamadas de íons metálicos M^{z+} adsorvidos sobre substratos distintos S a potenciais mais positivos que o potencial reversível de *Nernst* para a deposição sobre o mesmo metal ($E_{M/M^{z+}}$). O fenômeno é também denominado adsorção metálica, deposição ad-atômica, quimiossorção de metais, eletrossorção de metais ou íons metálicos, adsorção específica ou adsorção de cátions, formação de filmes metálicos em monocamadas, etc.

SZABÓ¹¹, em uma extensa revisão sobre UPD, comenta que a adsorção de metais sobre substratos distintos também é estudada em fase gasosa sob ultravácuo, sendo que esse tipo de pesquisa se desenvolveu separadamente dos estudos eletroquímicos, devido à diferença entre as técnicas experimentais utilizadas. Isso causou dificuldade de comunicação entre os dois campos de pesquisa. Há também outras razões para esse isolamento: no caso da UPD, a existência de transferência de carga, a dependência do processo com o potencial do substrato e a influência da dupla camada elétrica tornam o processo ainda mais complexo.

A formação de M^{z+}_{ads} sobre S corresponde à transferência de íons solvatados M^{z+} do eletrólito para a interface eletrodo / eletrólito, formando ad-íons metálicos especificamente adsorvidos, M^{z+}_{ads} , que são parcialmente dessolvatados e locados para a parte interna da dupla camada elétrica⁴:



Simultaneamente, as espécies adsorvidas M^{z+}_{ads} podem interagir com os elétrons da interface, o que pode levar a um descarregamento total ou parcial destas, de acordo com a equação:



λ é chamado coeficiente de transferência parcial de carga. O número de carga parcial, $z(1-\lambda)$ depende do caráter da ligação ad-átomo-substrato: λ vale zero para uma ligação de caráter totalmente iônico, e se aproxima da unidade para uma ligação de caráter totalmente covalente; a ligação M-M é o caso limite. Considerações teóricas mostram que λ deve ser próximo ou igual à unidade para a formação de M^{z+}_{ads} em substrato nativo S ou para sistemas com pequenas diferenças de eletronegatividade entre M^{z+} e S. No entanto, a carga parcial dos átomos metálicos adsorvidos é muito pequena e não pode ser determinada experimentalmente.

O fenômeno UPD é observado para diversos sistemas, utilizando metais poli ou monocristalinos como substrato, em soluções aquosas, não-aquosas ou mesmo em condutores iônicos fundidos atuando como eletrólito. O processo se caracteriza por picos catódicos e anódicos bem definidos a diferentes intervalos de potencial nos voltamogramas cíclicos. A estrutura do

pico depende fortemente da orientação cristalográfica de S(hkl) e da densidade de imperfeições cristalinas contidas na superfície do substrato⁵.

Diversas aproximações teóricas foram usadas para estudar sistemas UPD particulares, como descrito por SCHMICKLER⁸, SÁNCHEZ *et al.*¹², LEIVA¹³, KOLB *et al.*¹⁴ e SÁNCHEZ e LEIVA¹⁵. Dentre estas, pode-se citar: teoria do funcional de densidade, cálculos de estruturas de banda, modelos baseados em estatística termodinâmica, extensões do modelo *Anderson - Newns* para adsorção na fase gasosa, métodos semi-empíricos mecânico-quânticos e função trabalho. Cada uma dessas aproximações enfatiza um diferente aspecto do fenômeno, exibindo seus prós e contras. Por exemplo, os cálculos baseados na teoria do funcional de densidade são adequados para desenvolver tendências gerais, mas foram realizados somente para metais *sp*. Todos os cálculos mecânico-quânticos são muito precisos, porém computacionalmente custosos. Métodos semi-empíricos mecânico-quânticos desenvolvem tendências corretas, mas dependem de parametrizações e modelos mecânico-estatísticos que lidam muito bem somente com propriedades coletivas.

Segundo SANTOS *et al.*¹⁶, ao se seguir um formalismo *Nernstiano*, o potencial de equilíbrio para o pico da monocamada na região UPD (E_{MC}) pode ser definido como:

$$E_{MC} = E_{MC}^{\circ} + \frac{RT}{\gamma F} \ln \left[\frac{a_{M^{z+}}}{a_{MC}} \right] \quad (9)$$

onde $a_{M^{z+}}$ é a atividade do metal adsorvido com um grau de recobrimento variando entre 0 e 1, a_{MC} é a atividade da monocamada formada (que depende da isoterma de adsorção aplicada para descrever a atividade das espécies adsorvidas), E_{MC}° é o potencial padrão da monocamada e γ é a valência de

eletrossorção do metal adsorvido. Caso $\gamma = z$, o processo de deposição é faradaico e há transferência total de carga. Quando a UPD ocorre por um mecanismo não faradaico, com ou sem transferência parcial de carga, $\gamma \neq z$. A valência de eletrossorção é algumas vezes chamada de coeficiente de recobrimento de carga Z_E ⁵.

2.1.2.1- UPD DE Cu SOBRE DIFERENTES SUBSTRATOS METÁLICOS

2.1.2.1.1- DEPOSIÇÃO SOBRE Pt

PITARA e BARBIER¹⁷, em sua revisão sobre Pt modificada pela deposição eletroquímica de ad-átomos, caracterizou a UPD de Cu sobre Pt como um “envenenamento” da superfície de Pt, pois as propriedades catalíticas de hidrogenação da superfície de Pt são parcialmente inibidas pelos ad-átomos de Cu que ocupam a superfície do eletrodo. Esses átomos adsorvidos interagem fortemente com a Pt.

A influência dos ad-átomos de Cu e de íons Cu^+ sobre os estágios iniciais da eletrodeposição de Cu sobre Pt policristalina em eletrólito H_2SO_4 foi investigada por DANILOV *et al.*¹⁸. Esses pesquisadores constataram que esses ad-átomos e íons formam um microdepósito, cujas partículas atuam como centros ativos para a UPD e para a deposição massiva de Cu. Esses microdepósitos foram classificados pelos autores como um tipo de liga Pt-Cu. A possibilidade de formação de ligas bidimensionais sobre Pt monocristalina contendo Cu também foi investigada por MAKSOUD *et al.*¹⁹.

ALONSO *et al.*²⁰ discorrem sobre a eletrodeposição de mono e multicamadas de Cu sobre eletrodos de Pt, e constatam que, ao se assumir a transferência eletrônica de dois elétrons por átomo de Cu, a formação de uma

monocamada com empacotamento denso é obtida. No entanto, a utilização de outras técnicas indica que a valência das espécies Cu eletrodepositadas na faixa de potenciais UPD é aproximadamente +1, sugerindo transferência parcial de carga.

A UPD de Cu sobre Pt policristalina é seis vezes mais rápida que a deposição massiva correspondente, de acordo com estudos microgravimétricos empregados por HARTIG *et al.*²¹; por outro lado, a dissolução de Cu depositado massivamente é consideravelmente mais rápida que a dissolução da camada UPD.

2.1.2.1.2- DEPOSIÇÃO SOBRE Au

Estudos da UPD de metais sobre substratos de Au policristalino são menos comuns que os sobre Pt, embora não sejam de forma alguma quantitativamente irrelevantes. De acordo com SANTOS *et al.*²², isso ocorre devido à pequena atividade catalítica das superfícies de Au para reações catalíticas de interesse tecnológico, tais como evolução de H₂, redução de O₂ e oxidação de pequenas moléculas orgânicas. Além disso, a dificuldade em se determinar o número de sítios ativos na superfície de Au, devido à ausência dos processos de adsorção / dessorção de H₂, também deve ser considerada como um impedimento.

Dessa forma, Au policristalino têm sido extensivamente utilizado como material eletródico em eletroquímica fundamental e mesmo em eletrocatalise, sendo que o estudo de seu comportamento como substrato na UPD de metais se torna bastante relevante. Neste contexto, o sistema Cu²⁺/Au merece especial atenção, pois apresenta forte interação M-S e pequena diferença entre os seus raios atômicos (1,46 Å para Au e 1,28 Å para Cu). A similaridade

dos raios atômicos aponta para uma deposição epitaxial com total ocupação dos sítios ativos da superfície de Au.

Os átomos de Cu exibem somente um estado de oxidação em eletrólito H_2SO_4 diluído e, em superfícies policristalinas de Au, os ad-átomos de Cu apresentam natureza metálica. Todas essas propriedades sugerem um mecanismo de adsorção simples²². Estudos voltamétricos do sistema Cu^{2+}/Au comprovaram a existência de UPD através da observação de um pico de deposição localizado em potencial mais positivo que o potencial de *Nernst* para Cu/Cu^{2+} , e da existência de três picos de dissolução bem definidos, sendo que a carga relativa a esses três picos apresentou um valor de $405 \mu\text{C cm}^{-2}$, próximo do valor teórico $390 \mu\text{C cm}^{-2}$, calculado com base na estrutura cristalográfica da superfície de Au policristalina

Os autores LU e TANAKA²³ sugerem que a adsorção de Cu^+ sobre Au na região de potenciais da UPD de Cu^{2+}/Au forma um tipo de liga Cu-Au; a presença de Cu_{ads}^+ aumenta a densidade eletrônica na superfície do eletrodo e, para compensar a carga negativa acumulada, os átomos da superfície de Au se organizam em uma estrutura de empacotamento mais denso. Essa contração leva à formação de partículas Cu-Au. Outros autores, como MELROY *et al.*²⁴, contestam essa idéia através de estudos estruturais que demonstram que a incorporação de ânions do eletrólito e de moléculas de solvente à estrutura de Au se dá de forma ordenada, ou seja, a distâncias bem definidas e acima dos átomos de Cu, que se deposita em forma de monocamada (1x1), como já havia sido proposto por SÁNCHEZ e LEIVA¹⁵.

2.1.2.1.3- DEPOSIÇÃO SOBRE Ag

Trata-se de um caso particular, pois, apesar da energia livre de interação entre um ad-átomo de Cu e o substrato Ag ser mais baixa que a energia livre de interação referente à deposição massiva, há evidências de formação de uma monocamada a baixos sobrepotenciais de deposição, de acordo com PÓPOLO e LEIVA²⁵. Além disso, a formação de aglomerados tridimensionais ocorre somente em elevados sobrepotenciais de deposição. O modelo teórico adotado para tratar desse sistema prediz que a monocamada de Cu encontra-se compactada em relação ao depósito massivo, sendo que isso difere do encontrado experimentalmente. A razão para esse desencontro provavelmente deve-se a algumas simplificações do modelo teórico adotado para descrever o sistema, como por exemplo o desprezo de efeitos de solvente, ou então aos potenciais utilizados nos cálculos.

2.1.2.2- EFEITO DE DIFERENTES ELETRÓLITOS NA UPD DE Cu

Lembrando da definição de UPD, ou seja, um processo de deposição de um metal sobre substrato metálico distinto a potenciais mais positivos que o potencial de *Nernst* para a deposição massiva do metal em questão, é fato que a principal característica desse processo reside na idéia de que as interações M-S são mais intensas que as interações M-M. Isso influencia fortemente as características de crescimento do eletrodepósito, assim como as propriedades catalíticas do substrato.

ODA *et al.*²⁶, em um estudo da UPD de Cu e Tl sobre Pt, descrevem os processos UPD em termos de tipos de interação existentes no sistema. Essas interações foram divididas em três diferentes tipos (I, II e III), que são geradas a

partir de três importantes elementos em solução: o ânion do eletrólito, o átomo UPD e a superfície do substrato. O primeiro tipo de interação, (I), é aquela que ocorre entre a superfície do substrato e o átomo UPD; o segundo tipo de interação, (II), se dá entre o átomo UPD e o ânion do eletrólito; e, finalmente, o terceiro tipo de interação, (III), se dá entre o ânion do eletrólito e a superfície do substrato. Essas interações são mostradas esquematicamente na FIGURA 2.2. A relação de grandeza entre esses três tipos de interação determinará o tipo de depósito resultante. Os principais casos podem ser observados:

- $III > I \Rightarrow$ a UPD não ocorrerá; no entanto, o decréscimo simultâneo das interações III e I causa a co-adsorção do átomo UPD e do ânion do eletrólito na superfície do substrato (ex: o sistema Cu, SO_4^{2-} / Pt (111));
- $II > III \Rightarrow$ ocorre a co-deposição de um ânion do eletrólito e um átomo UPD (ex: sistemas de haletos de Cu / Pt (111));
- $II < III \Rightarrow$ não ocorre a co-deposição (ex: sistema Tl, SO_4^{2-} / Pt (111)).

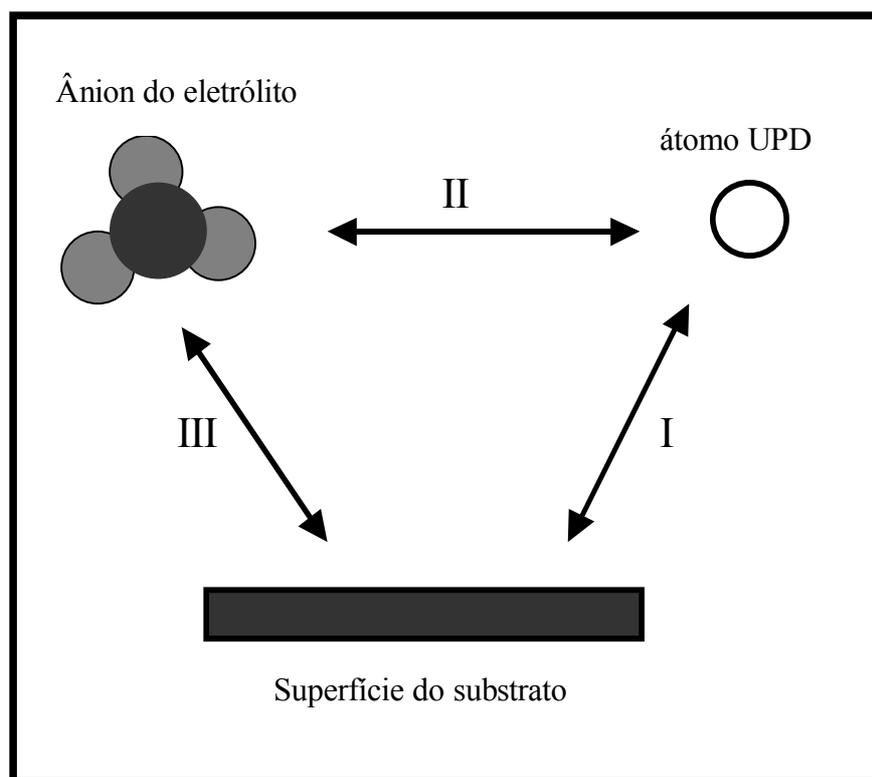


FIGURA 2.2- Três elementos em solução e três tipos de interações resultantes, que têm um papel importante nos processos UPD. (I) \Rightarrow interação entre o átomo UPD e a superfície do substrato; (II) \Rightarrow interação entre o átomo UPD e um ânion do eletrólito; e (III) \Rightarrow interação entre um ânion do eletrólito e a superfície do substrato. A relação entre essas três interações determinará o tipo de depósito resultante.

ODA *et al.*²⁶ também descreveram relações entre a estrutura do depósito UPD e as espécies aniônicas em solução para sistemas específicos. As diferenças entre as estruturas da camada UPD de Cu sobre Pt e Au na presença de íons haleto foi explicada em termos de diferentes ordens de grandeza das interações entre o átomo UPD e a superfície do substrato (tipo I), e das interações entre o átomo UPD e o ânion do eletrólito (tipo II). Cu se adsorve mais fortemente sobre superfícies de Pt, levando à formação de uma estrutura hexagonal de empacotamento denso; já sobre superfícies de Au, há influências de interações do tipo II, que no caso são mais fortes que as interações do tipo I, resultando em uma estrutura do tipo bicamada CuX, onde X refere-se ao ânion

do eletrólito. Descreveu-se uma relação geral para as interações do tipo (II) no caso da formação de camadas UPD de Cu, onde esta é estabilizada na ordem $I^- > Br^- > Cl^- \gg (H)SO_4^{(2)-} > ClO_4^- > F^-$. Essa relação está diretamente ligada com a força de adsorção específica de cada ânion.

CAPPADONIA *et al.*²⁷ também estudaram o efeito dos ânions SO_4^{2-} e ClO_4^- na UPD de Cu sobre substrato de Au através técnica de voltametria cíclica. Essa técnica foi utilizada por ser considerada uma ferramenta adequada para fornecer informações cinéticas e termodinâmicas dos processos UPD, sendo dependente das propriedades dos adsorbatos e da orientação cristalográfica do substrato. Em meio de ClO_4^- os íons Cu^{2+} adsorvidos são parcialmente descarregados e permanecem estáveis em toda a faixa de potenciais onde ocorre a UPD de Cu. Somente na região de deposição massiva ocorre uma segunda reação de redução do ad-átomo de Cu, que fica totalmente descarregado. Na presença de H_2SO_4 , ocorre a co-adsorção de ad-átomos de Cu parcialmente descarregados e ânions SO_4^{2-} na primeira etapa de redução; a segunda etapa de redução é catalisada pelo SO_4^{2-} previamente adsorvido, o que resulta em um deslocamento do segundo pico de adsorção para potenciais mais positivos.

MOTHEO *et al.*²⁸ estudaram a influência dos ânions SO_4^{2-} e ClO_4^- sobre a UPD de Cu em substratos policristalinos de Au. Os experimentos de voltametria cíclica mostraram diferenças significativas entre os dois sistemas, sendo que um aspecto importante a ser observado é o fato da dissolução de uma monocamada completa de Cu se situar entre + 200 mV e + 100 mV (*vs* ERH) para o meio contendo ClO_4^- , enquanto que, para o meio contendo SO_4^{2-} , a faixa de potenciais para a completa dissolução da monocamada de Cu se situa entre + 370 mV e + 100 mV. Isso pode ser explicado em termos de uma adsorção mais forte do ânion SO_4^{2-} com a superfície de Au, o que implica na necessidade de

aplicação de um campo elétrico mais intenso para dissolver a monocamada UPD de Cu.

Outro estudo da UPD de Cu sobre substrato de Au que corrobora as idéias acima expostas foi realizado por SANTOS *et al.*²². Todas as características do sistema, que foram anteriormente descritas, sugerem um mecanismo simples de deposição, sendo que uma das conclusões do estudo refere-se ao fato de que a co-adsorção de ânions SO_4^{2-} leva a uma ocupação de 50% da superfície de Au; isso pode ser entendido em termos de uma forte interação entre os ânions SO_4^{2-} e a superfície de Au.

XU e WANG²⁹, através de cálculos teóricos, mostraram que a estrutura UPD de Cu sobre Au em solução de H_2SO_4 não é estável sem a co-adsorção de íons SO_4^{2-} . Outros estudos teóricos realizados por SÁNCHEZ e LEIVA¹⁵ postulam que os ânions têm papel decisivo no fornecimento da energia necessária para que esse sistema UPD possa ocorrer. HERRERO *et al.*³⁰ corroboram essa idéia através de estudos da UPD de Cu sobre Au e Pt na presença de íons Br^- .

MIWA³¹ utilizou a MECQ no estudo da adsorção simultânea de ânions e ad-átomos de Cu. A adsorção dos ânions ClO_4^- , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} e Cl^- foi estudada sobre superfície de Pt, e com aquisição simultânea de dados de variação de frequência e de corrente, foi possível observar que, na região de potenciais relacionada com a formação da dupla camada elétrica na superfície de Pt, ou seja, entre + 400 mV e + 100 mV (*vs* ERH), ocorre adsorção significativa dos ânions em questão. Os recobrimentos sobre Pt, calculados para cada caso,

seguem o comportamento crescente $\theta_{\text{ClO}_4^-} < \theta_{\text{SO}_4^{2-}} < \theta_{\text{PO}_4^{3-}} < \theta_{\text{Cl}^-}$. Supõe-se que, quanto maior o recobrimento, maior a interação do ânion com a superfície de platina. Quando do estudo da UPD de Cu sobre Pt na presença desses íons,

observou-se que a largura do pico anódico correspondente à dissolução da monocamada depositada é proporcional à força de adsorção do ânion, aumentando no sentido $\text{ClO}_4^- < \text{SO}_4^{2-} < \text{PO}_4^{3-} < \text{Cl}^-$. Os recobrimentos dos ânions são maiores sobre Cu_{ads} do que sobre Pt, indicando que a interação entre Cu_{ads} e os ânions é mais forte.

HARTIG *et al.*²¹ também investigaram a deposição de Cu sobre Pt em meio de H_2SO_4 . As valências de eletrossorção encontradas para as camadas UPD indicam que, tanto íons Cu^{2+} , como ad-átomos de Cu co-adsorvidos com ânions SO_4^{2-} , presentes em abundância no meio eletródico, são encontrados na superfície de platina. DANILOV *et al.*¹⁸ mostraram a importância das partículas intermediárias de Cu^+ e Cu^{2+} na UPD de Cu. Para potenciais próximos ao potencial de equilíbrio do Cu, a concentração de íons Cu^+ na superfície do eletrodo aumenta, até que um microdepósito com características de liga Cu-Pt seja formado. Esse microdepósito atua como um catalisador para a reação UPD.

MARKOVIC e ROSS³² estudaram a UPD de Cu sobre Pt em eletrólito HF com a presença dos ânions SO_4^{2-} e Cl^- . A competição entre esses ad-ânions e os ad-átomos de Cu foi observada através da existência de descontinuidades nos picos voltamétricos referentes a UPD de Cu, sendo necessário um aumento da energia termodinâmica do sistema para deslocar esses ânions adsorvidos sobre a platina de modo a formar a monocamada de Cu. A magnitude da descontinuidade observada nos picos voltamétricos é proporcional à ligação ânion-Pt, sendo esta superior para os íons Cl^- que para os íons SO_4^{2-} . Também se observou que os íons Cl^- alteram a estrutura da monocamada de Cu, porém não alteram a composição da mesma. MARKOVIC *et al.*^{33,34} também estudaram o mesmo sistema com e sem a presença de íons Br^- . A presença dos íons Br^- aumentou significativamente a cinética da UPD de Cu, com a interação $\text{Br}^- - \text{Cu}^+$ se tornando superior à interação $\text{ClO}_4^- - \text{Cu}^+$. Esse aumento da cinética

relaciona-se com a tendência dos íons ClO_4^- , fracamente hidratados, perturbarem a camada de solvatação dos íons Cu^{2+} , altamente hidratada; na ausência dessa perturbação, a reação de transferência eletrônica se torna mais rápida. Concluiu-se que a UPD de Cu em meio de HClO_4 é um processo lento, devido às fortes interações Cu-ClO_4^- . Já na presença de Br^- , considera-se que a UPD ocorre em duas etapas, sendo que o primeiro estágio de deposição ocorre através do deslocamento da camada de ad-átomos de Br por ad-átomos de Cu, com a formação de uma estrutura do tipo sanduíche (Br-Cu-Pt) na superfície de Pt. O segundo estágio é a formação de uma monocamada de Cu e de uma ad-camada desordenada de Br. O mesmo mecanismo é proposto para a UPD de Cu sobre Pt em soluções contendo íons Cl^- . Os resultados também indicam que o recobrimento da superfície por Br^- não altera o grau de recobrimento da monocamada de Cu em mais que 0,05 monocamada.

O efeito de diferentes concentrações de Cl^- na estrutura da camada UPD de Cu sobre Pt também foi estudado por ZEI *et al.*³⁵, demonstrando que, quanto maior a concentração de Cl^- , maiores as camadas ordenadas deste que se formam sobre a camada UPD de Cu.

2.2- A MICROBALANÇA DE CRISTAL DE QUARTZO

2.2.1- O SENSOR DE CRISTAL DE QUARTZO: A MCQ

Um instrumento de análise química converte informações relativas às propriedades químicas ou físicas do analito em informações que podem ser manipuladas e interpretadas por seres humanos. Dessa forma, um instrumento analítico pode ser visto como um dispositivo de comunicação entre o sistema sob estudo e o investigador (SKOOG *et al.*³⁶).

Um sensor refere-se a uma classe de dispositivos analíticos capaz de monitorar espécies químicas específicas contínua e reversivelmente, com conversão de informações de domínio não-elétrico para informações de domínio elétrico. A especificidade do sensor é obtida através da acoplagem deste a uma segunda fase de reconhecimento químico específico. Há inúmeros exemplos de sensores, tais como: o eletrodo de vidro e outros eletrodos seletivos a íons, os sensores de fibra ótica, e a microbalança de cristal de quartzo.

A microbalança de cristal de quartzo, ou MCQ, é um sensor baseado nas características piezelétricas do quartzo, ou seja, quando o quartzo é mecanicamente deformado, um potencial elétrico se desenvolve sobre sua superfície. Da mesma forma, quando uma voltagem é aplicada sobre a superfície do cristal, este se deforma mecanicamente. Um cristal conectado a um circuito elétrico apropriado oscila em uma frequência característica da massa e da forma do mesmo, e esta frequência permanece constante se a massa do cristal permanece constante (FARIA³⁷).

DALCANALE e HARTMANN³⁸ discorrem sobre alguns tipos de especificidades que podem ser impostas a uma MCQ. Por exemplo, se imaginarmos que um cristal de quartzo é recoberto por um polímero que seletivamente adsorve certas moléculas, temos que a massa total (cristal + polímero) aumentará se essas moléculas estiverem presentes, pois estas serão adsorvidas na superfície do polímero. Quando as moléculas forem desorvidas da superfície do polímero, o cristal retornará à sua massa original.

A MCQ ou sensor piezelétrico de massa representa um exemplo clássico de conversão de propriedades não-elétricas do analito, no caso a massa, para mudanças em quantidades elétricas, ou seja, a frequência de ressonância do cristal de quartzo. O conversor das propriedades de domínio não-elétrico para

propriedades de domínio elétrico é o cristal de quartzo, e a fase de reconhecimento químico específico, no caso ilustrado, é o recobrimento polimérico. A combinação desses elementos constitui o sensor.

2.2.2- PIEZELETRICIDADE

FARIA³⁷, em sua tese de doutorado, e VARELA *et al.*³⁸, em uma revisão sobre microbalança eletroquímica, descrevem a piezeletricidade como a propriedade de certos materiais cristalinos que, quando submetidos a uma pressão ou deformação mecânica em sua superfície, são capazes de gerar um potencial elétrico na face oposta à deformação. Esse potencial elétrico gerado é proporcional à intensidade da força aplicada, e quando a polaridade da perturbação mecânica varia, varia também a polaridade do campo elétrico gerado. *Piezo* é um termo derivado do grego que significa pressão, portanto, por piezeletricidade entende-se eletricidade por pressão. A esta propriedade foi dado o nome de piezeletricidade direta. O efeito oposto, ou seja, a ocorrência de uma deformação mecânica devido à aplicação de um potencial elétrico também é uma característica dos materiais piezelétricos e recebe o nome de piezeletricidade inversa. Esse efeito de piezeletricidade inversa é a base do funcionamento da microbalança de cristal de quartzo^{37,39}.

A condição necessária para que um cristal seja piezelétrico é que ele não possua um centro de simetria na sua estrutura cristalina, levando à formação de dipolos elétricos no interior do cristal devido à orientação dos átomos na rede cristalina. Quando o cristal é deformado em um sentido apropriado ocorre o deslocamento dos átomos, resultando numa mudança no momento de dipolo líquido, o que gera carga elétrica nas faces do cristal. A intensidade da carga elétrica depende da intensidade da força aplicada ao cristal e da orientação dos dipolos com relação às faces do cristal. Da mesma forma, ao se aplicar uma diferença de potencial entre as faces do cristal há uma

reorientação dos dipolos, promovendo uma alteração da rede cristalina que leva à deformação mecânica do cristal³⁷.

Quando a perturbação elétrica tem as características adequadas (amplitude e frequência), as quais são determinadas pela geometria e propriedades do cristal, este oscilará mecanicamente em um modo ressonante. Estas condições significam que um cristal piezelétrico pode oscilar em seu modo de cisalhamento (propagação da onda perpendicularmente ao campo elétrico) devido ao efeito elétrico reverso³⁹. A FIGURA 2.3 mostra um desenho esquemático representando o deslocamento cisalhante dos planos do cristal quando nele se aplica um campo elétrico perpendicular à superfície do mesmo. No caso da microbalança eletroquímica de cristal de quartzo, o campo elétrico é aplicado sobre eletrodos metálicos depositados sobre ambas as faces do disco. Na FIGURA 2.4 estão ilustradas as vistas superior e lateral de um cristal de quartzo já com depósitos metálicos (Pt, por exemplo) para aplicação do campo elétrico.

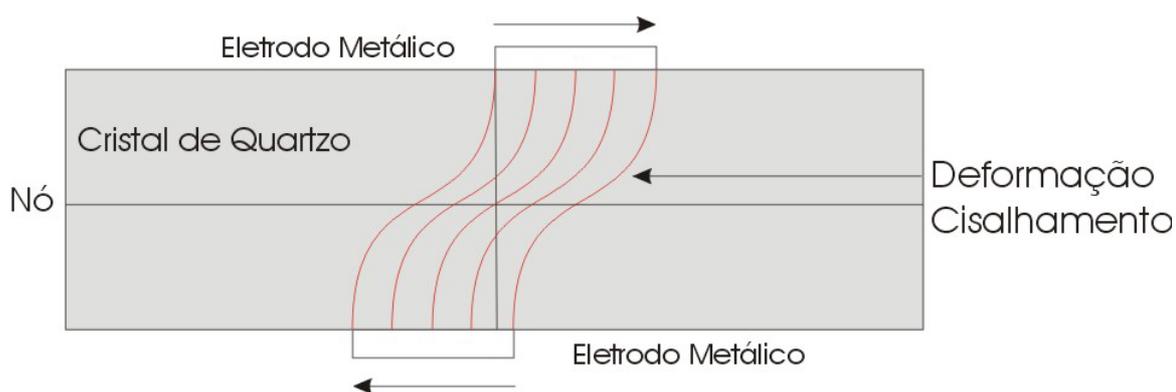


FIGURA 2.3- Desenho esquemático de um cristal de quartzo com um eletrodo metálico de cada lado do cristal, mostrando a onda acústica passando pelo centro do disco e a deformação do tipo cisalhamento quando um potencial alternado é aplicado. Figura retirada do trabalho de VARELA *et al.*³⁹.

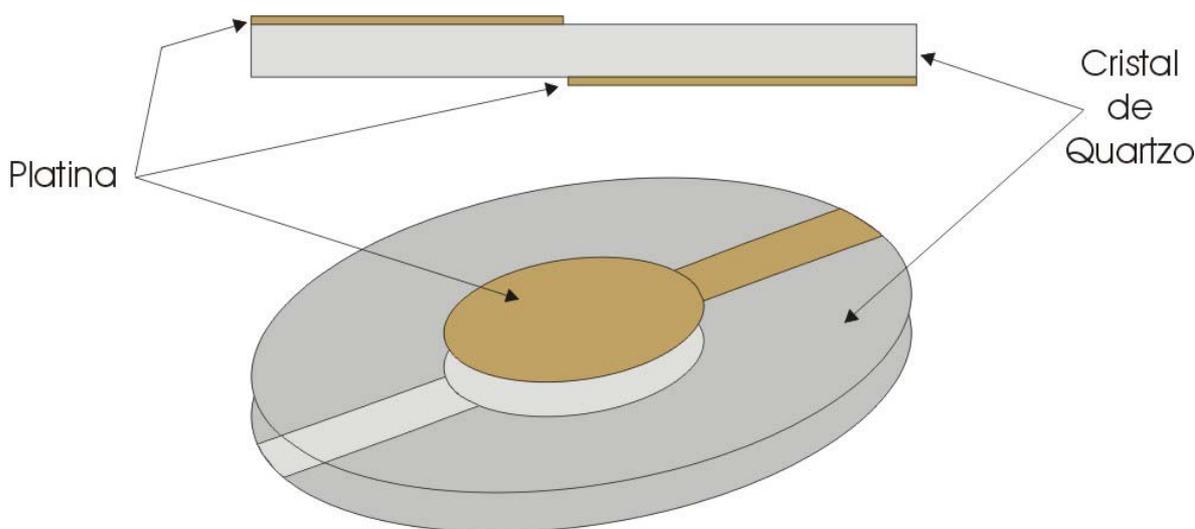


FIGURA 2.4- Desenho esquemático da vista superior e lateral de um cristal de quartzo com depósitos metálicos em ambos os lados. A representação não está em escala. Figura retirada do trabalho de VARELA *et al.*³⁹.

As propriedades físicas do cristal piezelétrico são anisotrópicas, ou seja, estão intimamente ligadas às orientações dos eixos cristalográficos. No caso do cristal de quartzo, suas características anisotrópicas fazem com que pequenas lâminas, obtidas com cortes realizados em diferentes ângulos com relação aos eixos cristalográficos do monocristal, tenham diferentes propriedades físicas. O ângulo de corte determina o modo de oscilação preferencial e o coeficiente de temperatura (variação da frequência do cristal com a temperatura). Além do modo de cisalhamento fundamental, outros possíveis modos de oscilação em diferentes cortes do cristal de quartzo são: torção, estiramento, cisalhamento de face, cisalhamento de espessura, e cisalhamento em terceiro sobretom³⁷.

No caso de aplicações utilizando a MCQ, o corte mais utilizado é o chamado AT, com deformação do tipo “cisalhamento fundamental”, devido ao seu coeficiente de temperatura ser praticamente zero. É importante ressaltar que a dependência com a temperatura, no caso de uma MCQ em fase líquida, está relacionada fundamentalmente com as variações de viscosidade do meio^{37,39}.

2.2.3- O CRISTAL DE QUARTZO

O cristal de quartzo é um elemento de referência ou de sincronismo utilizado em circuitos eletrônicos como relógios, transmissores e receptores, equipamentos de medição, computadores, equipamentos de navegação, etc. A aplicação principal do cristal de quartzo é na construção de circuitos osciladores, sendo a vibração mecânica do cristal a principal responsável pela obtenção de uma frequência ressonante estabilizada. Os circuitos osciladores são de fundamental importância na construção de equipamentos que necessitem de precisão na medida do tempo, sendo largamente utilizados em aviação, navegação, navegação espacial, telecomunicações e sistemas GPS (sistemas de posicionamento global).

Como já foi dito anteriormente, a frequência de trabalho de um cristal de quartzo é determinada pelo tipo de corte feito, e também pela espessura da lâmina de quartzo. Outro fator que influencia a frequência de trabalho é a massa dos eletrodos depositados sobre a superfície do cristal de quartzo, necessários para a aplicação do potencial elétrico responsável pela oscilação. Quanto menor a espessura da lâmina de quartzo, maior é a frequência fundamental obtida. Dessa forma, há um comprometimento entre a máxima frequência de ressonância e a mínima espessura do quartzo³⁸.

Os cristais podem ser obtidos comercialmente com diferentes tratamentos superficiais. Os mais comuns são polidos mecanicamente e rugosos. As superfícies com essas características incrementam a aderência do metal sobre o cristal. As frequências fundamentais mais utilizadas estão situadas entre 5 e 10 MHz, devido à espessura dos cristais obtidos permitir o manuseio e o arranjo experimental dos mesmos.

2.2.4- PRINCÍPIOS DE FUNCIONAMENTO

Em um artigo clássico de 1959, SAUERBREY⁴⁰ descreveu como um cristal de quartzo ressonante poderia ser usado como uma microbalança. Ele demonstrou que a variação da frequência de ressonância, Δf , é proporcional à variação de massa relativa ao filme aderido. Uma lâmina de quartzo oscilando no modo fundamental de cisalhamento de espessura obedece a seguinte equação:

$$l_q = \frac{v_q}{2f_o} \quad (10)$$

onde l_q é a espessura da lâmina de quartzo, v_q é a velocidade da onda acústica transversal que se propaga através da espessura da lâmina, e f_o é a frequência ressonante fundamental relacionada à velocidade da onda acústica.

Um aumento na espessura do quartzo implica em uma diminuição na frequência de oscilação do cristal. Dessa forma, pode-se escrever que:

$$\frac{df_q}{f_o} = - \frac{dl_o}{l_q} \quad (11)$$

onde l_o refere-se à nova espessura do cristal de quartzo e f_q refere-se à variação correspondente de frequência do cristal de quartzo.

Em termos de variação de massa do cristal de quartzo, a Equação 11 pode ser reescrita como:

$$\frac{df_q}{f_o} = -\frac{dm_o}{m_q} \quad (12)$$

onde m_o refere-se à nova massa do cristal de quartzo e m_q refere-se à massa original do cristal de quartzo.

Considera-se que a adição de uma pequena quantidade de massa, na forma de um filme fino, atua como um aumento de massa do quartzo. Dessa forma, $dm_q = dm_f$, onde dm_f é a variação de massa devido à deposição de um filme sobre o quartzo. Assim, a Equação 12 pode ser também reescrita como:

$$\frac{\Delta f}{f_o} = -\frac{\Delta m_f}{m_q} \quad (13)$$

Uma vez que no quartzo a densidade é uniformemente distribuída e sua geometria é cilíndrica, temos que :

$$\rho_q = \frac{m_q}{Al_q} \quad (14)$$

onde ρ_q é a densidade do quartzo e A é a área ativa do cristal.

Substituindo as Equações 10 e 14 na Equação 13, temos a equação de Sauerbrey:

$$\Delta f = -\frac{2f_o^2 \Delta m_f}{\rho_q v_q A} = -K \Delta m \quad (15)$$

K é chamado de coeficiente de sensibilidade da MCQ. Para o desenvolvimento da Equação 15, Assume-se que a massa aderida tenha peso muito menor que o cristal de quartzo, ou seja, $\Delta f/f_o \lll 1$, e que esteja distribuída de forma homogênea sobre o eletrodo. Essa aproximação é válida para filmes finos, rígidos e no vácuo.

Quando o cristal de quartzo está em contato com uma fase líquida, a equação acima desenvolvida não apresenta concordância adequada com os valores experimentais. Neste caso, o padrão de ressonância dependerá fortemente das condições de contorno elétrica e mecânica do disco de quartzo; de acordo com AUGÉ *et al.*⁴¹, a variação de frequência dependerá não somente das variações de massa induzidas por interações entre o recobrimento seletivo e o analito, mas também do líquido adjacente. Além disso, o contato com esse líquido resulta em perda de qualidade de resposta, porém dispositivos eletrônicos especiais para contornar tal problema foram desenvolvidos pelos mesmos autores⁴². BENES⁴³, REED *et al.*⁴⁴ e MECEA⁴⁵ propuseram teorias para descrever o comportamento oscilante do disco de quartzo em meio líquido, e uma nova equação teórica foi desenvolvida para relacionar a variação de frequência com as propriedades do líquido presente na superfície do cristal de quartzo⁴⁵:

$$\Delta f = -\sqrt{\frac{f_o^3 \rho_L \eta_L}{\pi \rho_q \mu_q}} \quad (16)$$

ρ_L e η_L são a densidade e a viscosidade do líquido, respectivamente.

As Equações 15 e 16 apresentam boa resposta e correlação com os dados experimentais em situações específicas, como em meio gasoso, ou quando um filme fino e rígido é depositado em um dos lados do cristal de quartzo. No caso da existência de filmes viscoelásticos ou espessos depositados sobre uma das faces do cristal de quartzo, as correlações não são adequadas. ZHANG *et al.*⁴⁶ propuseram outra relação entre a variação de frequência, as propriedades da camada seletiva e o meio líquido, através de uma equação que descreve a variação de frequência total de uma MCQ em meio líquido em duas partes distintas. Uma delas refere-se ao efeito da massa depositada e a outra se refere aos efeitos da umidade e da viscosidade do meio. Através de um experimento envolvendo um cristal de quartzo recoberto com cloreto de sódio e mergulhado em solução aquosa, concluiu-se que a variação de massa é sempre acompanhada por uma mudança nas propriedades do líquido adjacente.

Outro estudo bastante interessante sobre MCQ em meio líquido foi realizado por RODAHL e KASEMO⁴⁷. Foi investigado o efeito de depósitos líquidos localizados (gotículas) sobre diferentes porções do eletrodo metálico que recobre o cristal de quartzo. As alterações na frequência de ressonância *versus* posição da gotícula sobre o eletrodo são bem descritas por uma curva Gaussiana com pico de intensidade de variação de frequência no centro do eletrodo, com é mostrado na FIGURA 2.5. Outros estudos propõem esse mesmo tipo de comportamento, como foi mostrado por MARTIN e HAGER⁴⁸, MECEA⁴⁹ e HILLIER e WARD⁵⁰. Quando operado em meios pouco condutores como gases ou água pura, o cristal de quartzo é excitado principalmente na região de sobreposição entre os dois eletrodos. Essa região é denominada área ativa do cristal de quartzo. Se a massa depositada recobre somente uma fração da área ativa, a variação de frequência induzida dependerá de onde essa massa foi depositada.

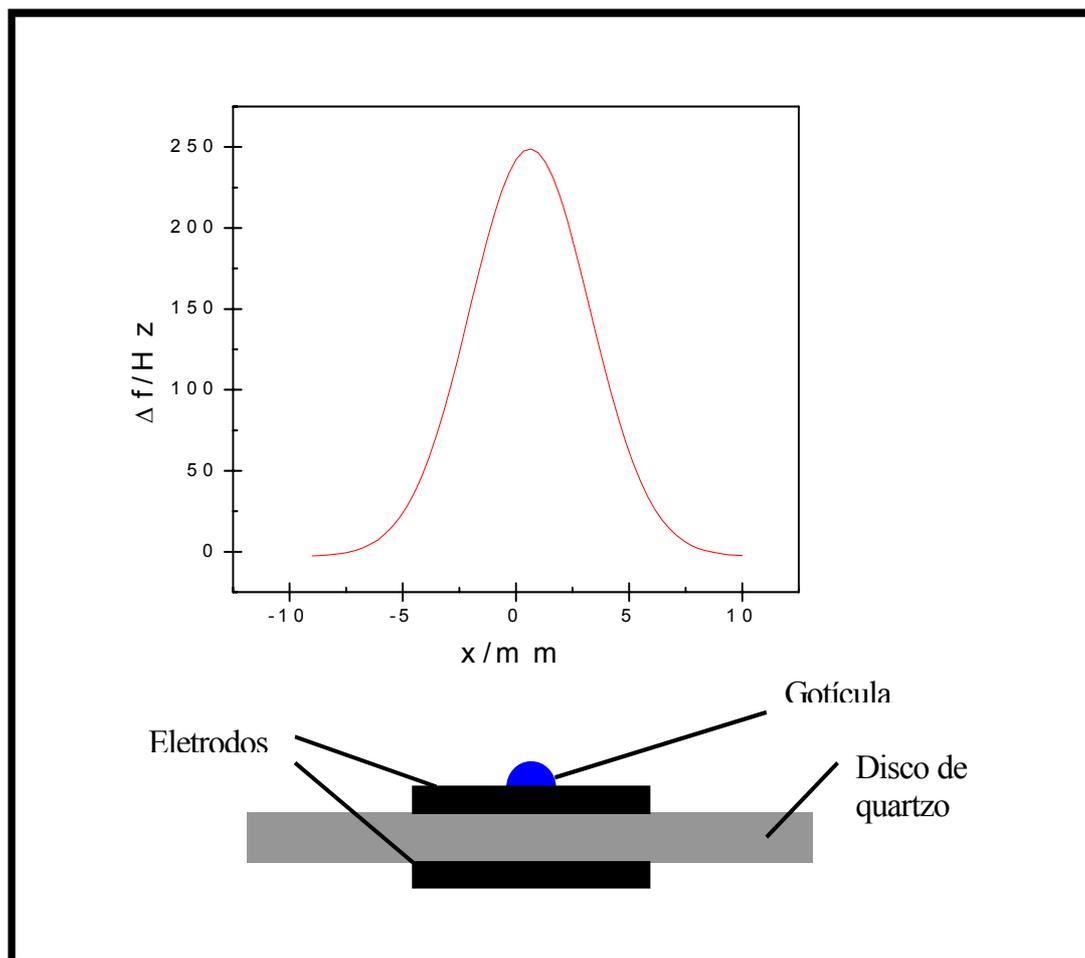


FIGURA 2.5- Distribuição de Δf sobre a superfície do cristal de quartzo, medida com gotículas de $4 \mu l$ de água. A ilustração esquemática do cristal com seus eletrodos e uma gotícula de água é mostrada logo abaixo do gráfico. Figura retirada do trabalho de RODAHL e KASEMO⁴⁷.

Outras observações importantes foram colocadas por RODAHL e KASEMO⁴⁷, sendo estas: (I) a rugosidade superficial do eletrodo afeta a resposta Δf , e (II) a condutividade das gotículas não influencia a resposta Δf . O fato da rugosidade superficial do eletrodo afetar a resposta Δf pode indicar que os analitos não somente são adsorvidos na superfície deste, porém podem penetrar nele.

O mesmo comportamento Gaussiano deve ser esperado para valores experimentais de K, o coeficiente de sensibilidade da microbalança, em função

da posição do eletrodo, como foi descrito por WARD e DELAWSKI⁵⁰. O coeficiente de sensibilidade teórico da MCQ ($K_{\text{teór}}$), está, a princípio, definido pelos parâmetros físicos do cristal de quartzo utilizado. Para o caso de um quartzo de corte AT, com uma frequência de ressonância de 6 MHz, o coeficiente de sensibilidade teórico é de $81,5 \text{ Hz mg}^{-1} \text{ cm}^{-2}$, como foi descrito por FARIA³⁷. No entanto, esse é um valor médio que só deve ser utilizado quando as variações de massa estão homoganeamente distribuídas em toda a superfície ativa. Nos casos onde as variações de massa são dependentes da posição sobre o eletrodo (como no caso de corrosão localizada), deve-se ter em conta que a amplitude da oscilação mecânica depende da posição no eletrodo. Devido a esse efeito, pode-se dizer que a sensibilidade integral da MCQ é um fator intrínseco a cada microbalança, dependendo fundamentalmente da área ativa utilizada. Dessa forma, a calibração da MCQ é um procedimento importante para comprovar se realmente se deve ou não utilizar o valor de sensibilidade teórica^{36,50}.

Uma maneira conveniente de se descrever uma MCQ é através de um circuito equivalente, como foi descrito por estudos de AUGE *et al.*⁴¹, MARTIN *et al.*⁵², CHAGNARD *et al.*⁵³ e BUND e SCHWITZGEBEL⁵⁴. Para desenhar uma MCQ em meio líquido, onde o cristal de quartzo de trabalho é também o eletrodo determinante da frequência no oscilador, os parâmetros elétricos constante dielétrica e condutividade do líquido devem ser levados em conta adicionalmente. A massa do quartzo vibrante corresponde à indutância L, as perdas mecânicas de energia correspondem à resistência R, e a elasticidade mecânica do quartzo corresponde à capacitância C.

FARIA³⁷ descreve de maneira detalhada todos os aspectos experimentais do funcionamento de uma MCQ. O princípio básico do funcionamento da MQC consiste na monitoração da frequência de oscilação do

crystal de quartzo quando uma massa é depositada sobre o cristal ou quando se varia o meio no qual o cristal de quartzo se encontra. O sistema que irá promover a oscilação do cristal é de fundamental importância, e há três diferentes formas de promover a oscilação de um cristal de quartzo: excitação por pulso, analisador de impedância e circuito oscilador. O método utilizado no projeto em questão é o do circuito oscilador, onde um circuito eletrônico fará com que o cristal de quartzo oscile na frequência fundamental. Neste sistema, ao contrário dos outros métodos citados, o cristal de quartzo é um componente ativo do sistema, uma vez que ele é o responsável pela frequência de oscilação do circuito. Um circuito oscilador controlado por um cristal de quartzo é construído utilizando um amplificador com o qual o cristal é colocado em realimentação, de forma que uma pequena quantidade de energia do sinal de saída do amplificador passe pelo cristal. Essa energia promove a oscilação mecânica do cristal de quartzo na frequência fundamental, sendo essa oscilação responsável pela estabilidade da frequência de saída do circuito. Esse é o método mais difundido na construção de MCQ's, devido ao seu baixo custo.

2.2.5- A MICROBALANÇA ELETROQUÍMICA DE CRISTAL DE QUARTZO (MECQ)

Dentre as técnicas *in situ*, a microbalança eletroquímica de cristal de quartzo é uma ferramenta poderosa para o estudo de reações eletroquímicas que produzam variações de massa na interface eletrodo / solução. Seu destaque também se dá devido ao seu relativo baixo custo, quando comparada a outras técnicas utilizadas em eletroquímica.

No caso da MCQ acoplada a um sistema eletroquímico, a qual será identificada como MECQ, uma das faces do cristal está em contato com a solução eletrolítica, sendo essa face também o eletrodo de trabalho. Neste eletrodo, uma reação *redox* é produzida pela aplicação de um sinal de potencial

ou corrente. Para induzir a oscilação mecânica do cristal, um campo elétrico é aplicado entre os dois depósitos metálicos do cristal.

Para situar o cristal em uma célula eletroquímica, pode-se, por exemplo, montá-lo entre anéis com alta resistência química e elasticidade (silicone, por exemplo), com vedação suficiente para não causar vazamentos entre os dois lados do cristal. O diâmetro dos anéis utilizados deve ser maior que a superfície ativa (definida pelo diâmetro do filme metálico depositado) para evitar a produção de tensão mecânica na zona de oscilação do cristal. O circuito elétrico utilizado para produzir a oscilação mecânica e medir a frequência de ressonância deve estar situado o mais próximo possível do quartzo para evitar interferências que produzam variações da frequência de oscilação³⁹.

Na FIGURA 2.6 é mostrado um diagrama da configuração experimental normalmente utilizada para a MECQ. A reação *redox* produzida pela perturbação eletroquímica produzirá variações de massa que serão observadas como variações de frequência da oscilação do cristal. Essas variações são medidas utilizando um frequencímetro. Todo o sistema é conectado a um computador pessoal, permitindo a obtenção dos dados e o controle do experimento.

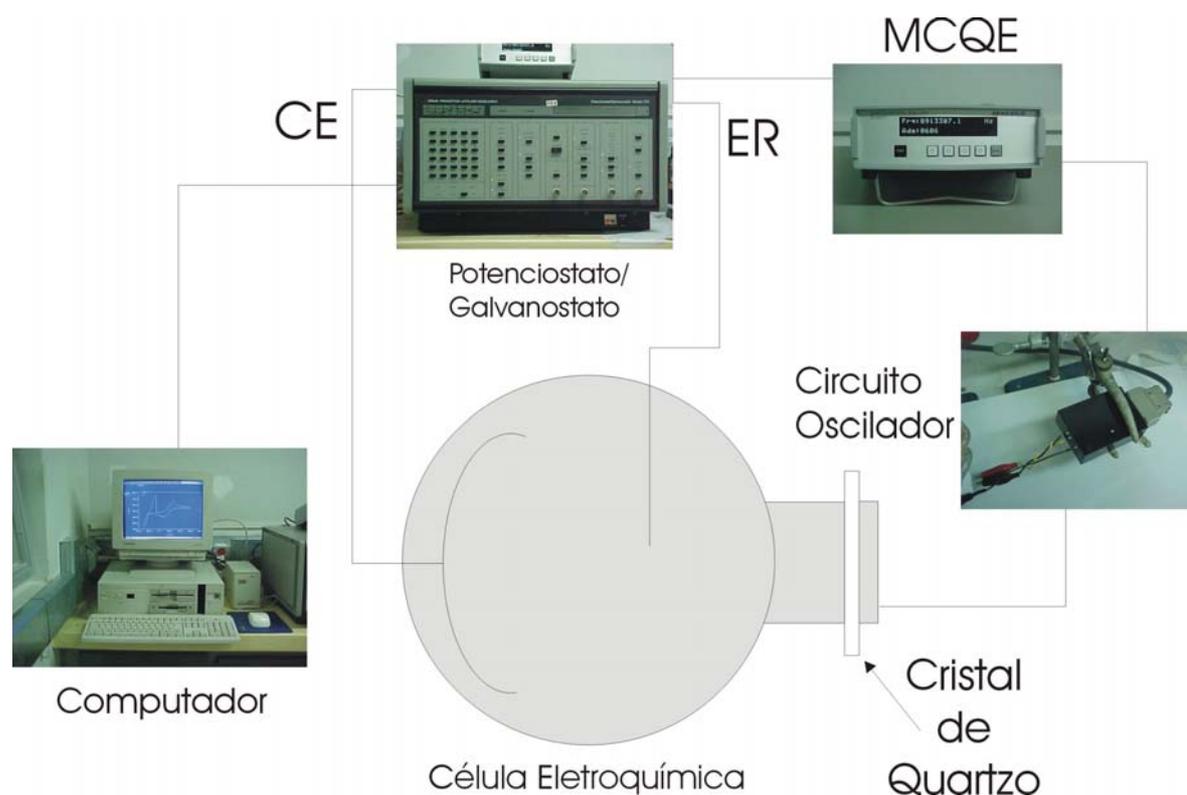


FIGURA 2.6- Esquema do arranjo experimental da MCQ acoplada a um sistema eletroquímico.

No caso de uma MECQ, há outro fator complicador na aplicação da equação de Sauerbrey: a dependência das propriedades do eletrólito com a distância da interface eletrodo / solução, como foi descrito por ZILBERMAN *et al.*⁵⁵. Uma molécula de um solvente polar na fase volume do eletrólito possui uma certa estequiometria de ligações e interações, que governam as propriedades dos solventes- particularmente em termos de densidade e viscosidade. Na interface eletrodo/solução há vários fatores que podem modificar essas propriedades, como por exemplo a quebra de simetria das moléculas, as interações químicas específicas com a superfície metálica e as interações eletrostáticas devido à diferenças na constante dielétrica entre os dois lados da interface.

3- SEÇÃO EXPERIMENTAL

3.1- SOLUÇÕES E REAGENTES

Para a eletrodeposição de Cr sobre Pt foi utilizado CrO_3 p.a. (Merck) 0,3 M e H_2O purificada pelo sistema Milli-Q. O ajuste do pH da solução (1,0 ~ 1,5) foi feito através de adição de H_2SO_4 (Merck). A passivação do Cr foi realizada em solução 0,5 M de H_2SO_4 .

As medidas eletroquímicas e de variação de frequência referentes à deposição de Cu sobre Cr_2O_3 foram realizadas com a utilização de H_2SO_4 supra-puro (Merck) + $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ p.a. (Mallinckrodt), e HClO_4 p.a. (Merck) + $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ p.a. (Riedel).

Todas as soluções foram desoxigenadas através de borbulhamento de N_2 durante 20 minutos antes do início de cada série de medidas, e a temperatura foi mantida constante (25 °C) durante todos os experimentos.

A preparação das amostras para análise por EDX foi realizada com as mesmas soluções acima citadas.

3.2- CÉLULAS ELETROQUÍMICAS

3.2.1- CÉLULA ELETROQUÍMICA CONVENCIONAL

Foram utilizadas duas células eletroquímicas convencionais similares, sendo uma delas destinada à eletrodeposição de Cr sobre Pt, e a outra à passivação do Cr e às caracterizações eletroquímicas iniciais da deposição de Cu sobre Cr_2O_3 . Sua representação esquemática será mostrada logo a seguir.

3.2.1.1- ELETRODOS DE TRABALHO

Os ET utilizados foram: (a) disco de Pt policristalina com $A_{\text{geom}} = 0,2 \text{ cm}^2$, embutido em vidro, e (b) disco de Cr metálico policristalino com mesma A_{geom} , embutido em vidro e fixado com Araldite[®]. A FIGURA 3.1(a) e a FIGURA 3.1(b) ilustram esses eletrodos.

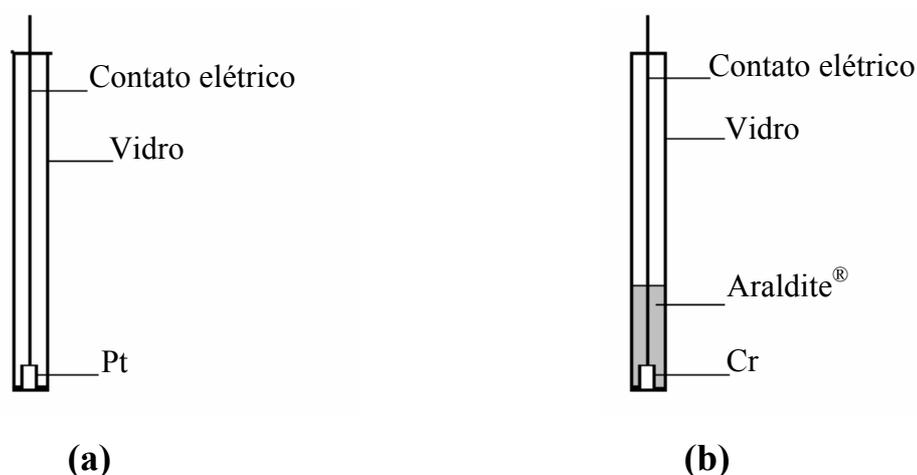


FIGURA 3.1- Representação esquemática dos ET utilizados: (a) Disco de Pt embutido em vidro, e (b) Disco de Cr embutido em vidro e fixado com Araldite[®].

3.2.1.2- ELETRODOS DE REFERÊNCIA E AUXILIAR

Foi utilizado ER formado por H_2 / H^+ estático em solução de H_2SO_4 0,5 M. O ER foi posicionado dentro de um capilar de *Luggin*, de forma que a extremidade do capilar ficasse próxima da superfície do ET, com a finalidade de minimizar a queda ôhmica do sistema. A representação esquemática do eletrodo é apresentada na FIGURA 3.2(a). Como EA foi utilizado um fio de Pt, esquematicamente apresentado na FIGURA 3.2(b).

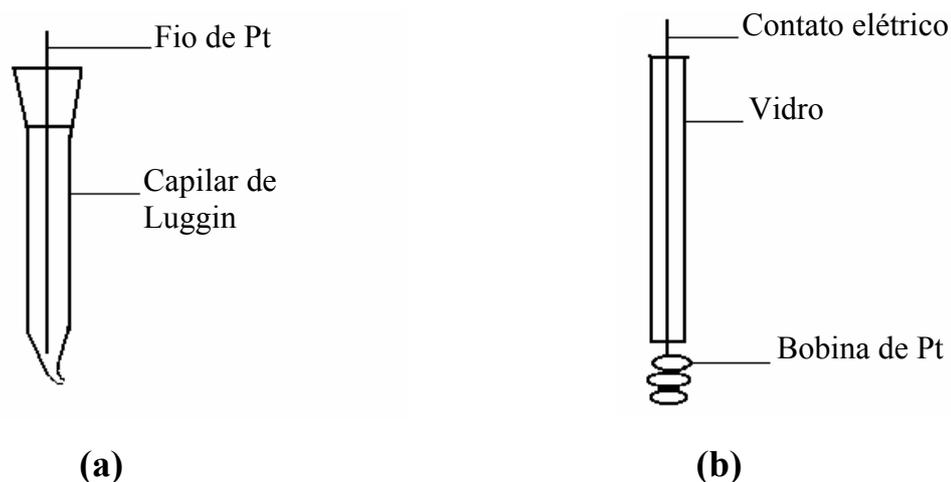


FIGURA 3.2- Representação esquemática de: (a) ER, e (b) EA.

3.2.1.3- CÉLULA ELETROQUÍMICA

A FIGURA 3.3 representa esquematicamente o tipo de célula convencional utilizada, com dois compartimentos.

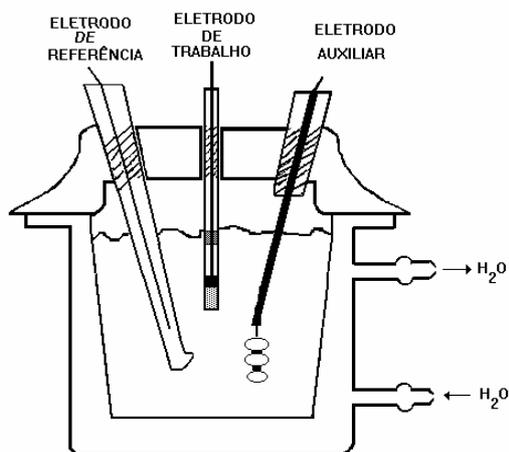


FIGURA 3.3- Representação esquemática de célula convencional com dois compartimentos.

3.2.2- CÉLULA ELETROQUÍMICA PARA MECQ

Os cristais de quartzo utilizados na MECQ possuem corte tipo AT e frequência de ressonância 9 MHz, e foram modificados na região central, em

ambas as faces, com recobrimento circular de Ti depositado por evaporação. Sobre o Ti foi depositada uma camada de Pt, que funcionou como ET.

A FIGURA 3.4 mostra uma representação esquemática da célula eletroquímica utilizada para medidas com a MECQ. Ela é feita de vidro Pyrex[®], e os eletrodos utilizados são do mesmo tipo anteriormente mostrados.

O compartimento para inserção do cristal de quartzo foi construído com Teflon[®], e está esquematizado na FIGURA 3.5. O cristal foi colocado entre duas partes de Teflon[®], a capa e a unidade principal, sendo que uma das faces do cristal ficou em contato com a solução eletrolítica, e a outra face ficou em contato com o ar. Para evitar vazamentos da solução eletrolítica, foram utilizados dois *o-rings* de silicone entre as faces do cristal e as partes de Teflon[®]. Toda a estrutura do compartimento foi fixada com a ajuda de pequenos parafusos, sendo que um parâmetro importante para a adequada oscilação do cristal é dado pelo perfeito ajuste destes; caso a fixação fosse excessiva, o cristal não oscilava no seu modo de frequência característico, e, caso a fixação não fosse forte o suficiente, havia vazamentos, o que acarretava perturbação das medidas de frequência.

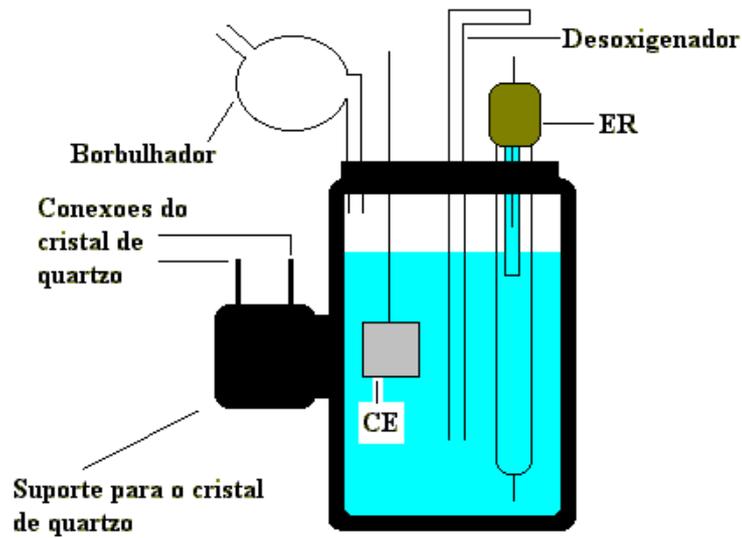


FIGURA 3.4- Esquema da célula eletroquímica utilizada para as MECQ.

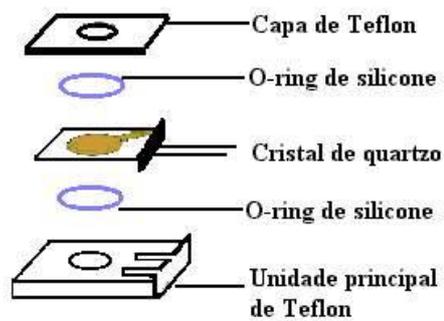


FIGURA 3.5- Representação esquemática do suporte para o cristal de quartzo. Toda a estrutura do suporte é fixada com a ajuda de pequenos parafusos.

VARELA *et al.*³⁹ citam alguns dos principais cuidados quando da utilização da MECQ:

- Excelente aderência do metal sobre o cristal para a obtenção de medidas reprodutíveis, e cuidadosa limpeza do quartzo com substâncias desengordurantes;
- Depósitos metálicos de alta pureza e alta condutividade térmica;
- Utilização de *o-rings* de material adequado às propriedades químicas do eletrólito, e com diâmetro superior ao da superfície ativa do cristal;
- Ausência de bolhas na superfície do cristal: estas causam variações aleatórias de frequência que podem induzir a interpretações errôneas dos resultados;
- Para experimentos onde é necessário observar variações de frequência de ressonância muito pequenas (< 5 Hz), é necessário controlar a temperatura da célula eletroquímica para evitar variações nas propriedades físico-químicas do eletrólito, que induziriam a variações na frequência de ressonância.

3.3- PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

3.3.1- POLIMENTO DO ET

O eletrodo de Cr foi polido com lixas Norton[®] de granulações 600 μm e 1200 μm , partindo-se da de maior granulação para a de menor granulação, até a superfície adquirir aspecto uniforme. Após esse processo o eletrodo foi mantido em solução sulfonítrica ($\text{H}_2\text{SO}_4 : \text{HNO}_3 = 1:1, \text{V/V}$) por 3 minutos, e então enxaguado sucessivas vezes com água purificada.

O eletrodo de Pt foi polido com pastas de diamante de diferentes granulações: 15 μm , 7 μm e 1 μm , partindo-se da de maior granulação para a de menor granulação, até a superfície obter aspecto especular. Após esse processo o eletrodo foi mantido em solução sulfonítrica e então enxaguado. Esse processo

era esporadicamente repetido, devido à possibilidade de contaminação do eletrodo por agentes orgânicos presentes nas pastas de diamante. Assim, para mantê-lo sempre limpo fez-se uso do “polimento eletroquímico”, ou seja, a cada conjunto de medidas ele era submetido a uma varredura de potenciais entre 0 e 2000 mV (*vs* ERH) com velocidade de varredura 100 mVs^{-1} , sendo polarizado em 2000 mV por 60 s.

3.3.2- UTILIZAÇÃO DA MECQ – ALGUMAS PARTICULARIDADES

A determinação dos parâmetros experimentais para utilização da MECQ foi bastante trabalhosa, devido a uma série de particularidades do sistema. Primeiramente, não foi possível utilizar a MECQ para a eletrodeposição de Cr, devido ao fato da geometria da célula não permitir a adequada saída das bolhas de H_2 que se formaram na superfície da Pt do cristal durante a eletrodeposição, impedindo assim o transporte dos íons metálicos depositantes até a superfície do eletrodo. Dessa forma, a eletrodeposição de Cr sobre uma das faces de Pt do cristal foi realizada em célula eletroquímica convencional. O cristal foi mantido dentro da célula com um de seus contatos elétricos fixado a um pequeno “jacaré”, que, por sua vez, estava fixado a um pequeno bastão de Cu para manter a conexão elétrica com o potenciostato. A partir deste ponto, outro problema surgiu, devido à sensibilidade dos contatos elétricos do cristal frente a soluções ácidas, que se oxidavam com enorme facilidade. Essa oxidação, na maioria das vezes, não era visível a olho nu, porém, ao colocar o cristal em funcionamento na MECQ, depois de uma série de etapas experimentais cumpridas, não era mais possível encontrar a frequência de ressonância fundamental do cristal modificado. Era então necessário recomeçar todo o processo de preparação de um novo cristal. A maneira encontrada para contornar esse problema foi recobrir a maior parte possível dos contatos elétricos do cristal com uma fita Teflon[®], e mergulhá-lo em solução ácida com a

menor área e o menor tempo possível. A FIGURA 3.6(a) mostra os contatos sensíveis do cristal de quartzo, enquanto a FIGURA 3.6(b) mostra o cristal já recoberto.

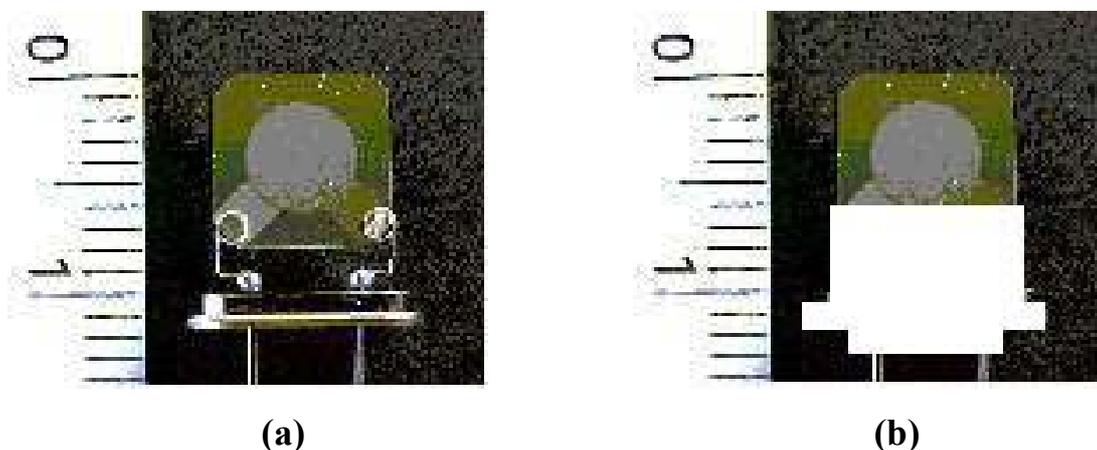


FIGURA 3.6- Esquema de um cristal de quartzo: (a) descoberto, e (b) com os contatos elétricos recobertos com fita Teflon[®].

Outro cuidado importante para obtenção de resultados satisfatórios foi a uniformidade do eletrodepósito de Cr; se o recobrimento da Pt do cristal não fosse total, as respostas voltamétricas e de variação de frequência eram mascaradas pelo comportamento da Pt. Por outro lado, o eletrodepósito deveria ser o menos espesso possível para não alterar drasticamente a faixa de trabalho da MECQ, sensível a esse ganho de massa. Nessas condições, o melhor resultado obtido foi com o tempo de deposição de Cr de 25 s, bastante inferior ao utilizado nas medidas de célula convencional (120 s).

A passivação do Cr também foi realizada em uma célula convencional de dois compartimentos, devido à melhor resposta eletroquímica obtida.

3.4- EQUIPAMENTOS UTILIZADOS

As medidas voltamétricas foram realizadas em um potenciostato/galvanostato EG&G PARC modelo 283, controlado por software M270 da EG&G PARC.

As medidas de variação de frequência foram realizadas com um analisador de cristal de quartzo SEIKO modelo QCA917, da EG&G.

As caracterizações qualitativas por espectroscopia de elétrons excitados por raios X (EDX) foram realizadas em um microscópio de varredura modelo ZEISS DSM 940A.

4- RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1- ELETRODEPOSIÇÃO DE Cr SOBRE Pt

FELICIANO⁵⁶, em sua dissertação de mestrado, descreve umas das formas de classificação dos depósitos de Cr, sendo estes divididos em duas principais classes: (1) o Cr “decorativo”, onde depósitos de espessura relativamente pequena atuam como superfícies duráveis e possuem acabamento metálico brilhante; e (2) o chamado Cr “industrialmente obtido”, onde depósitos mais espessos são utilizados para aproveitamento das propriedades especiais do Cr, como por exemplo resistência ao aquecimento, à corrosão e à erosão.

Segundo HARRIS *et al.*⁵⁷, o maior problema relativo à deposição de Cr é que os íons Cr^{3+} se precipitam facilmente com íons OH^- , resultando em depósitos não metálicos na superfície do eletrodo. A via mais comumente utilizada para contornar tal situação refere-se ao uso de agentes complexantes e ácidos adequados para catálise da deposição. Neste trabalho, realizou-se a eletrodeposição dos filmes de Cr, sem uso de aditivos para que se garantisse a ausência de contaminações no eletrodepósito.

A FIGURA 4.1 mostra o voltamograma referente à eletrodeposição de Cr sobre disco de Pt. O intervalo de potenciais utilizado foi de + 500 a - 1800 mV (*vs* ERH), e a velocidade de varredura utilizada foi 100 mV s^{-1} . O primeiro “ombro” encontrado, entre aproximadamente + 100 e - 500 mV, corresponde à redução dos íons Cr^{6+} em solução à íons Cr^{3+} . Estudos utilizando análise por XPS detectaram a presença de hidróxido na superfície do eletrodo já nesta região⁵⁵, o que dificulta a redução de íons Cr^{3+} a Cr metálico, fazendo com que o potencial de redução deste seja deslocado para potenciais mais negativos. A

redução de íons Cr^{3+} ocorre simultaneamente à reação de evolução de H_2 ; o pico catódico encontrado entre aproximadamente - 750 e - 1250 mV corresponde ao início da redução a Cr metálico. A potenciais mais negativos ocorre um aumento brusco da corrente catódica, correspondente à reação de evolução de H_2 . Assim, ao atingir o potencial de deposição de - 1800 mV, o eletrodo foi polarizado durante 120 s para obtenção de um depósito homogêneo e mais espesso.

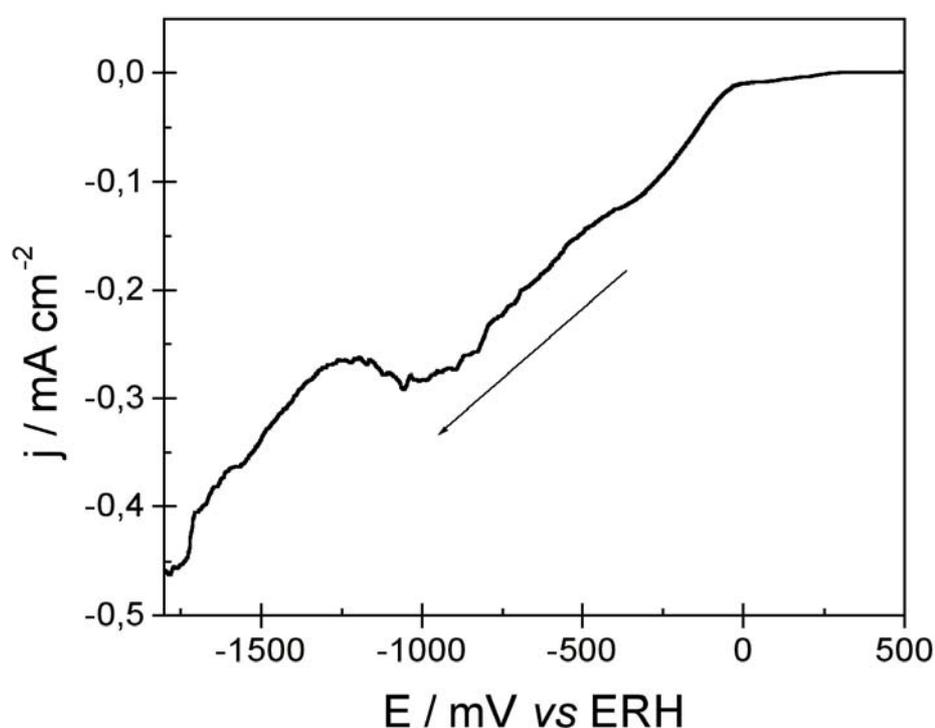


FIGURA 4.1- Voltamograma referente à eletrodeposição de Cr sobre eletrodo de disco de Pt. $[\text{CrO}_3] = 0,03 \text{ M}$, $\text{pH}_{(\text{H}_2\text{SO}_4)} \sim 1,0$, ERH, 100 mV s^{-1} , $25 \text{ }^\circ\text{C}$.

4.2- PASSIVAÇÃO ELETROQUÍMICA DO Cr

BOCKRIS e REDDY³ descrevem o fenômeno de passivação eletroquímica de um metal como uma forma de se estabilizar uma superfície metálica passível de corrosão, através da imposição de uma diferença de potenciais ou de uma corrente externa que fixe o potencial do metal em uma chamada “região de proteção anódica”; a consequência é a formação de um filme de óxido metálico na superfície do mesmo, sendo que a estabilização ocorre através da injeção de elétrons nessa superfície, o que conseqüentemente diminui a diferença de potencial na interface metal-ambiente que o envolve. A formação de filmes passivos de óxidos metálicos torna esses metais imunes à corrosão mesmo quando esta é termodinamicamente favorável.

A FIGURA 4.2 mostra um voltamograma típico para a passivação do Ni, um metal que forma um filme passivo, conforme descrito por BRETT e BRETT⁵⁸. Observa-se que, ao varrer os potenciais da região anódica, ocorre primeiramente a corrosão dita “ativa”, porém, após se alcançar um certo valor de potencial aplicado (o potencial de *Flade*), ocorre a passivação do metal. Esta deve-se a dois fatores: o produto de solubilidade do hidróxido é atingido, ou então há mudança estrutural no filme de hidróxido, que já existe numa forma porosa e que muda para uma forma não-porosa.

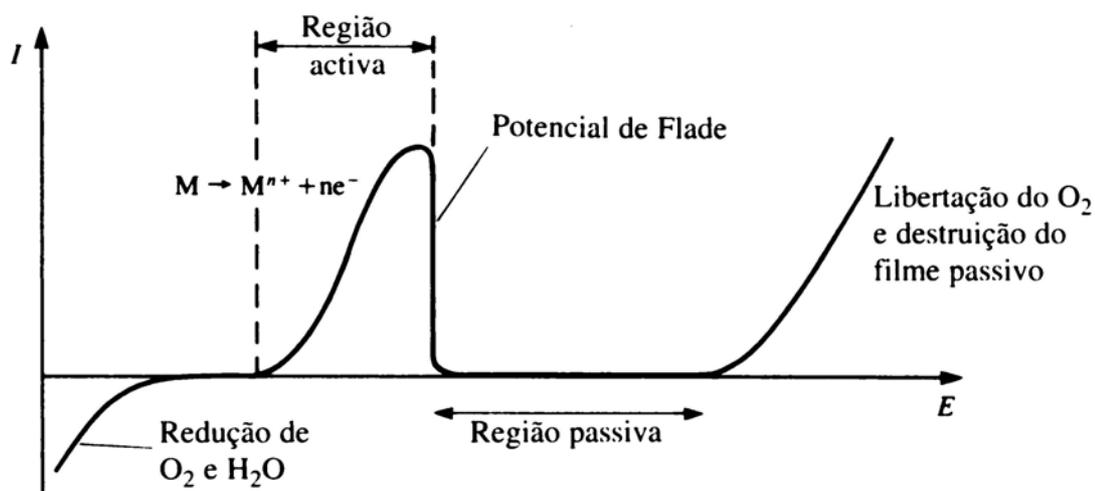
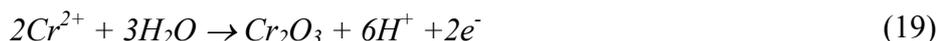
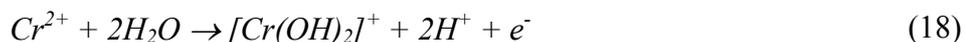
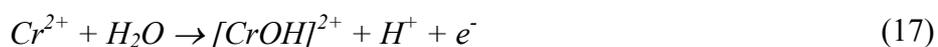


FIGURA 4.2- Voltamograma típico de um metal que forma um filme passivo, como por exemplo Ni. Figura retirada de BRETT e BRETT⁵⁸.

OKUYAMA *et al.*⁵⁹, através de cálculos e aproximações termodinâmicas, propõem um mecanismo para a passivação do Cr, ou seja, para a formação do óxido de Cr trivalente em solução de H_2SO_4 , sem a dissolução do metal. Esse mecanismo é dado pelas seguintes reações químicas:



É interessante notar que todas as reações acima, exceto a primeira, correspondem à oxidação de Cr^{2+} para Cr^{3+} ; análises químicas de íons Cr^{3+} em solução após os experimentos de dissolução, e também de soluções-padrão de íons Cr^{3+} , dão suporte para o mecanismo proposto. Os ânions HSO_4^{-} (SO_4^{2-}) se

adsorvem sobre a superfície de Cr, sendo que esse recobrimento é proporcional à concentração de ânions sulfato do eletrólito; esses ânions parecem ter papel importante na inibição da dissolução da camada estável de Cr_2O_3 formada.

A FIGURA 4.3 e a FIGURA 4.4 mostram as curvas de passivação eletroquímica realizadas sobre dois tipos de superfície de Cr, ou seja, sobre eletrodo de Cr metálico (FIGURA 4.3) e sobre Cr eletrodepositado sobre Pt (FIGURA 4.4). Ambas foram realizadas em eletrólito H_2SO_4 0,5 M, sendo que o eletrodo de trabalho foi ciclado entre 0 e + 1100 mV (*vs* ERH) com velocidade de varredura 50 mV s^{-1} . Para garantir a completa passivação do eletrodo, 30 ciclos foram aplicados. O primeiro e o último ciclo estão representados. Observa-se que, no caso do eletrodo de Cr metálico, a curva apresenta melhor definição dos processos, apesar das densidades de corrente serem menores quando comparadas às densidades de corrente obtidas para o Cr eletrodepositado. Essa diferença nos valores de densidade de corrente deve-se à maior área superficial do Cr obtido por eletrodeposição.

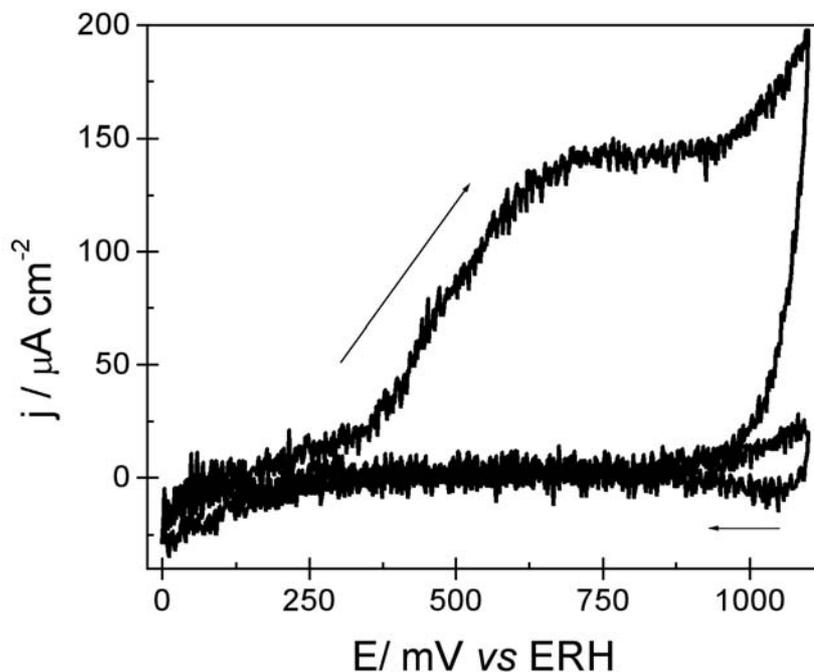


FIGURA 4.3- Passivação do Cr metálico. Estão representados o primeiro e o trigésimo ciclos. H_2SO_4 0,5 M, ERH, $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$; 25°C .

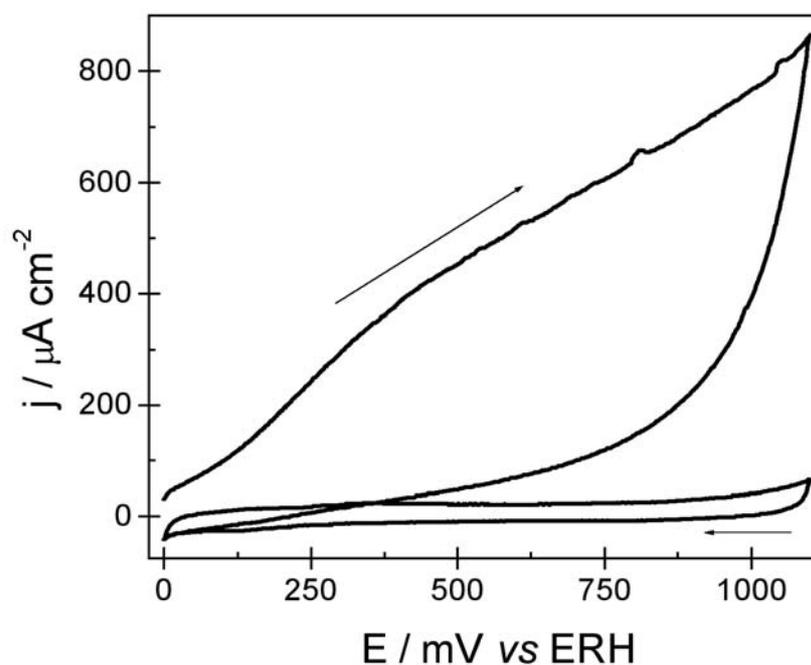


FIGURA 4.4- Passivação do Cr eletrodepositado. Estão representados o primeiro e o trigésimo ciclo. H_2SO_4 0,5 M, ERH, $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$; 25°C .

Ao se comparar os valores de carga obtidos para os primeiros ciclos de passivação do eletrodo de Cr metálico e do Cr eletrodepositado sobre Pt, é encontrada uma forma relativamente simples de se estimar a área eletroativa do Cr eletrodepositado sobre Pt. A razão entre as cargas anódicas obtidas no primeiro ciclo de passivação do eletrodo de Cr eletrodepositado ($Q_{\text{Cr-eletr}} = + 12,55 \text{ mC}$) e no primeiro ciclo de passivação do Cr metálico ($Q_{\text{Cr-met}} = + 0,3783 \text{ mC}$) fornece o fator de rugosidade relativo R, cujo valor adimensional é 33,18. Esse fator R será útil na normalização de dados de carga e corrente a serem exibidos e analisados posteriormente.

4.3- DEPOSIÇÃO DE Cu SOBRE Cr₂O₃

4.3.1- COMPARAÇÃO ENTRE DIFERENTES ELETRODOS DE DE Cr

Os voltamogramas cíclicos típicos referentes à eletrodeposição de Cu sobre eletrodo de Cr metálico passivado e sobre Cr eletrodepositado sobre Pt e posteriormente passivado são mostrados na FIGURA 4.5 e na FIGURA 4.6, respectivamente. A concentração de Cu utilizada foi 0,5 mM, e a velocidade de varredura foi 5 mV s^{-1} . A janela de potenciais variou entre 0 e + 600 mV (vs ERH). A ordem de grandeza das densidades de corrente obtidas nos dois casos é a mesma, indicando que o fator de rugosidade relativo R, utilizado para normalizar os dados de corrente referentes ao Cr eletrodepositado, é um parâmetro adequado para tal objetivo.

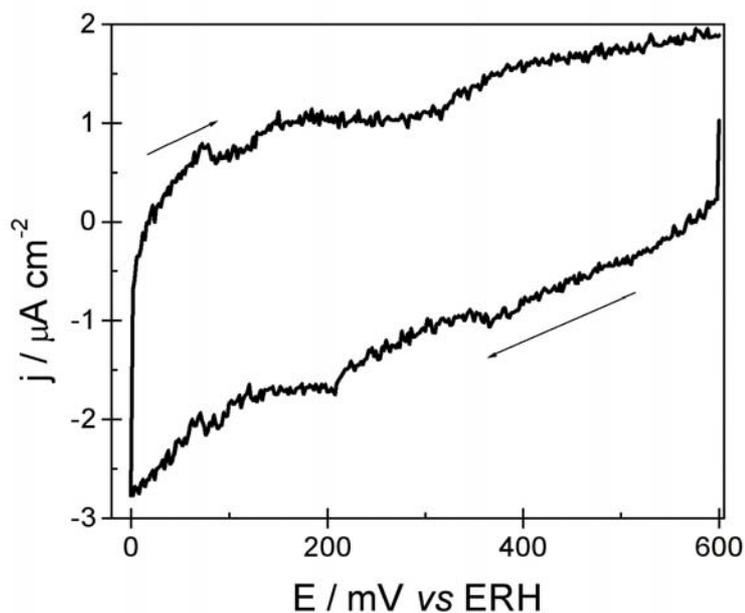


FIGURA 4.5- Voltamograma cíclico típico referente à eletrodeposição/dissolução de Cu sobre eletrodo de Cr metálico passivado. H_2SO_4 0,5 M + CuSO_4 0,5 mM, ERH, 5 mV s^{-1} ; $25 \text{ }^\circ\text{C}$.

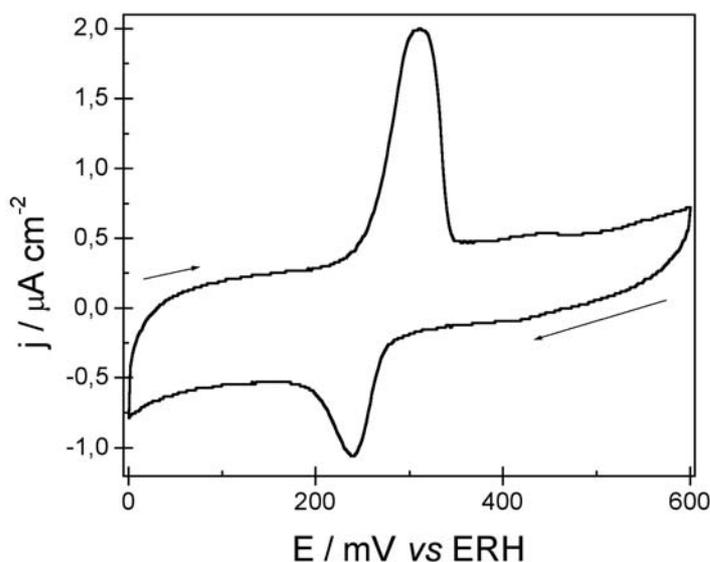


FIGURA 4.6- Voltamograma cíclico típico referente à eletrodeposição/dissolução de Cu sobre Cr eletrodepositado sobre Pt e posteriormente passivado. H_2SO_4 0,5 M + CuSO_4 0,5 mM, ERH, 5 mV s^{-1} ; $25 \text{ }^\circ\text{C}$.

No caso do óxido de Cr eletrodepositado sobre Pt (FIGURA 4.6), o primeiro pico catódico, que será aqui referido como um processo de “deposição

atípica”, é bastante pronunciado e encontra-se entre aproximadamente + 260 e + 175 mV (*vs* ERH). O pico referente à dissolução do Cu eletrodepositado por “deposição atípica”, por sua vez, encontra-se entre aproximadamente + 275 e + 350 mV, e também é pronunciado. Ao se utilizar o eletrodo de Cr metálico (FIGURA 4.5), os picos relativos à “deposição atípica” e à dissolução da mesma não são pronunciados, o que dificulta o estudo desses processos a partir desse substrato. Dessa forma, decidiu-se pelo estudo partindo de Cr eletrodepositado sobre Pt.

4.3.2- ESTUDO DE DIFERENTES POTENCIAIS DE INVERSÃO

A FIGURA 4.7 mostra os voltamogramas referentes aos processos de deposição/dissolução de Cu sobre Cr_2O_3 para diferentes potenciais de inversão. Observa-se a formação de duas regiões distintas de dissolução, sendo que a primeira delas, com a forma de um pico acentuado, encontra-se entre aproximadamente + 250 e + 350 mV (*vs* ERH). A outra região de dissolução, que surge para o potencial de inversão - 100 mV e se acentua para potenciais de inversão iguais ou inferiores a - 150 mV, tem forma menos acentuada e mais alargada que a região anterior, e inicia-se em aproximadamente + 400 mV, como pode ser visto no destaque. Para essas duas regiões de dissolução, observa-se um deslocamento positivo do pico de dissolução, simultaneamente a um aumento do valor da corrente de pico, para potenciais de inversão mais catódicos. Isso indica que a espessura do depósito aumenta para potenciais de inversão mais negativos, e, conseqüentemente, é mais necessário maior gasto de energia para a dissolução completa do mesmo.

Pode-se atribuir o primeiro pico de dissolução ao processo de “deposição atípica”, pois ele aparece para todos os potenciais de inversão estudados, enquanto que o segundo pico de dissolução, ou seja, aquele que

aparece a potenciais de varredura mais positivos, aparece somente para potenciais de inversão iguais ou inferiores a -100 mV (*vs* ERH). MASCARO e PEREIRA¹, que também estudaram esse sistema utilizando a voltametria cíclica e o eletrodo de disco-anel rotatório, relacionaram o primeiro pico de dissolução à formação de uma monocamada de Cu, enquanto o segundo pico foi atribuído à deposição massiva de Cu sobre Cr₂O₃.

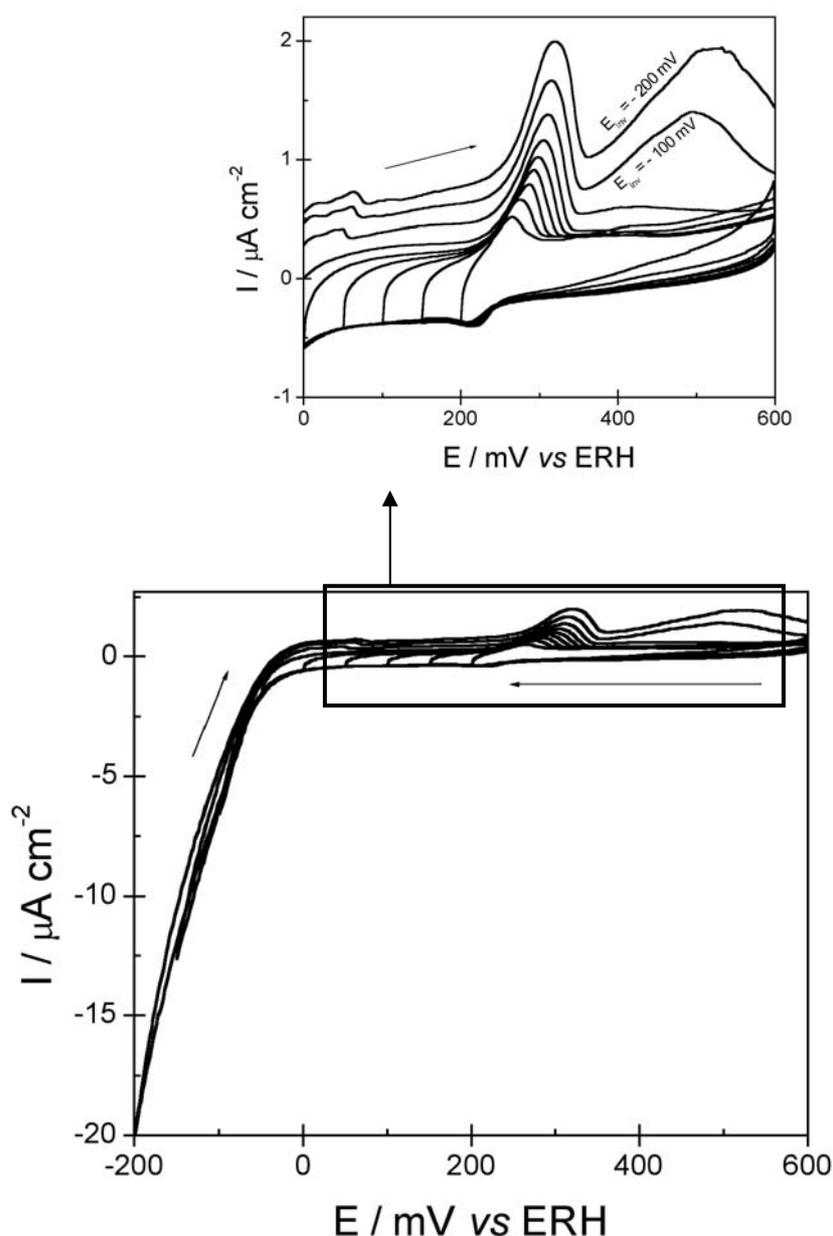


FIGURA 4.7- Voltamogramas referentes aos processos de deposição/dissolução de íons Cu^{2+} sobre Cr_2O_3 para diferentes potenciais de inversão. H_2SO_4 0,5 M + CuSO_4 0,5 mM, ERH, 5 mV s^{-1} ; 25 °C.

4.3.3- O EFEITO DA CONCENTRAÇÃO DE Cu

As seguintes concentrações de CuSO_4 foram estudadas e comparadas: 0,05 mM; 0,5 mM; 5 mM e 50 mM. A FIGURA 4.8 mostra os voltamogramas cíclicos obtidos para essas diferentes concentrações no mesmo intervalo de potenciais, com potencial de inversão de 0 mV (*vs* ERH). Observa-se que, quanto maior a concentração de íons Cu^{2+} , maior a corrente exibida pelo sistema, sendo este aumento mais acentuado a partir de $[\text{CuSO}_4] = 5 \text{ mM}$. A resolução dos picos de deposição / dissolução também é comprometida pelas diferentes concentrações utilizadas; observa que, para $[\text{CuSO}_4] = 0,05 \text{ mM}$, não há formação de um pico de deposição acentuado referente ao processo de “deposição atípica”. Já para $[\text{CuSO}_4] = 0,5 \text{ mM}$, há a formação de um pico de deposição referente ao processo de “deposição atípica”, sendo este o mais definido dentre as concentrações estudadas. A partir de $[\text{CuSO}_4] = 5 \text{ mM}$, há a tendência da formação de um “platô” de deposição em detrimento de um pico.

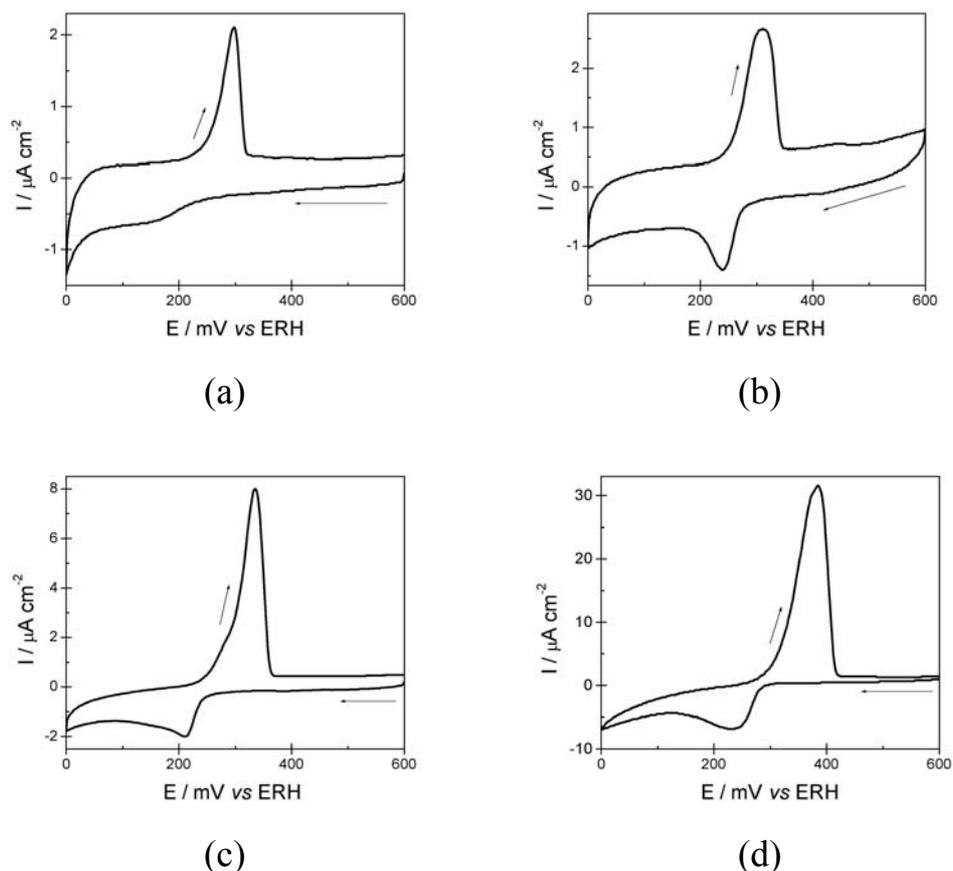


FIGURA 4.8- Voltamogramas cíclicos referentes à deposição de Cu sobre Cr_2O_3 . (a) 0,05 mM; (b) 0,5 mM; (c) 5 mM; (d) 50 mM. H_2SO_4 0,5 M + CuSO_4 0,5 mM, ERH, 5 mV s^{-1} ; 25°C .

4.4- ESTUDOS MICROGRAVIMÉTRICOS DA DEPOSIÇÃO DE Cu SOBRE Cr_2O_3

4.4.1- CURVAS DE PASSIVAÇÃO CARACTERÍSTICAS

A FIGURA 4.9 mostra as curvas de passivação características do Cr eletrodepositado sobre o eletrodo de Pt do cristal de quartzo para os eletrólitos H_2SO_4 0,5 M e HClO_4 0,5 M, na janela de potenciais entre 0 e 1100 mV (vs ERH), com velocidade de varredura de 50 mV s^{-1} . O comportamento é o mesmo observado para eletrodepósitos de Cr sobre disco de Pt, indicando que o tipo de depósito obtido sobre a Pt do cristal é similar ao obtido sobre disco de Pt.

É importante notar que, nesta etapa do projeto, não será realizada a normalização dos dados de intensidades de corrente e carga pelos fatores geométrico e de rugosidade R anteriormente utilizados. Esse procedimento justifica-se pelo fato de que o aparato utilizado nos estudos de MECQ introduz um novo fator geométrico de normalização, referente à inserção do cristal de quartzo no compartimento de Teflon[®], o que diminui a área eletroativa do eletrodo de trabalho exposta ao eletrólito. O compartimento em questão foi mostrado na Seção Experimental. Assim, para evitar interpretações errôneas dos resultados experimentais obtidos com a MECQ, devido ao excessivo número de fatores de normalização a serem levados em conta, os resultados serão apresentados de forma bruta, e, quando necessário, haverá a introdução de um ou mais desses fatores de normalização nos cálculos.

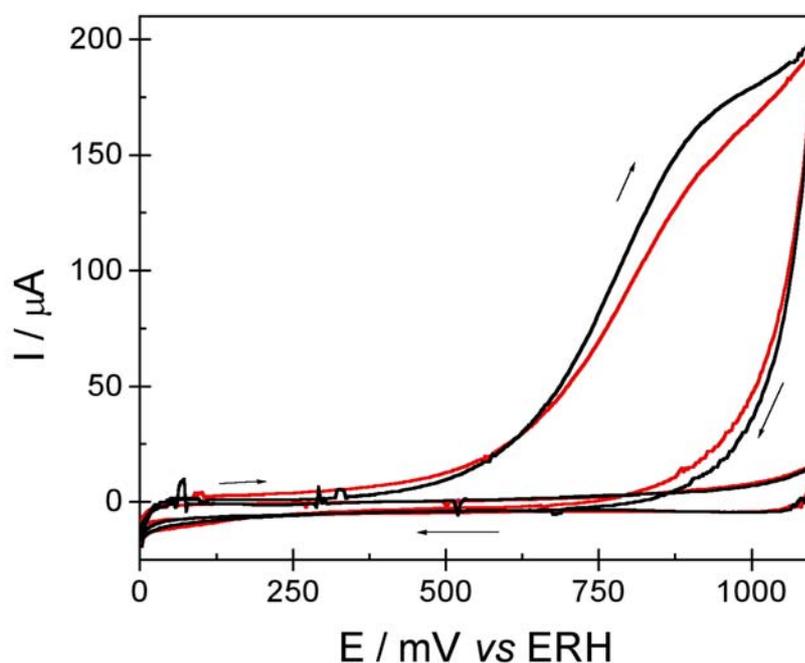


FIGURA 4.9- Curvas de passivação características do Cr eletrodepositado sobre disco de Pt do cristal de quartzo em (—) H_2SO_4 0,5 M e (—) HClO_4 0,5 M. O primeiro e o último ciclo estão representados. ERH, 50 mV s^{-1} , $25 \text{ }^\circ\text{C}$.

4.4.2- CALIBRAÇÃO DA MECQ

Para a análise quantitativa das variações de massa envolvidas nos processos fazendo uso da equação de Sauerbrey⁴⁰, foi necessário calibrar a MECQ para os eletrólitos em questão, com o objetivo de encontrar o coeficiente de sensibilidade experimental desta. Não é possível utilizar o coeficiente de sensibilidade teórico da MECQ ($K_{\text{teór}} = 915 \text{ Hz } \mu\text{g}^{-1}$ para o cristal utilizado neste trabalho, cuja frequência de ressonância é de 9 MHz), pois este valor está relacionado somente aos parâmetros físicos do cristal de quartzo. A sensibilidade integral do equipamento em questão é um fator intrínseco a cada microbalança, e, sendo assim, devem ser consideradas as perturbações relativas à solução; no caso deste estudo em particular, também há a modificação da camada de Pt depositada sobre o cristal com um eletrodepósito de Cr. VOOYS *et al.*⁶⁰ também modificaram o cristal de quartzo com um eletrodepósito de Pd para estudos com a MECQ, e não relataram problemas experimentais relativos a esse aspecto.

A calibração foi conduzida utilizando-se a deposição de Cu sobre Cr_2O_3 sob condições potencioestáticas, de onde foram obtidas relações entre as variações de frequência de oscilação do cristal de quartzo (obtidas a partir de experimentos com a microbalança) e as cargas obtidas simultaneamente por voltametria de varredura linear para a dissolução do Cu eletrodepositado. Foram utilizados diversos tempos de deposição de Cu. Os valores de carga foram convertidos para valores de variação de massa utilizando a lei de Faraday, que é dada por:

$$\Delta m = \frac{\Delta q M}{nF} \quad (20)$$

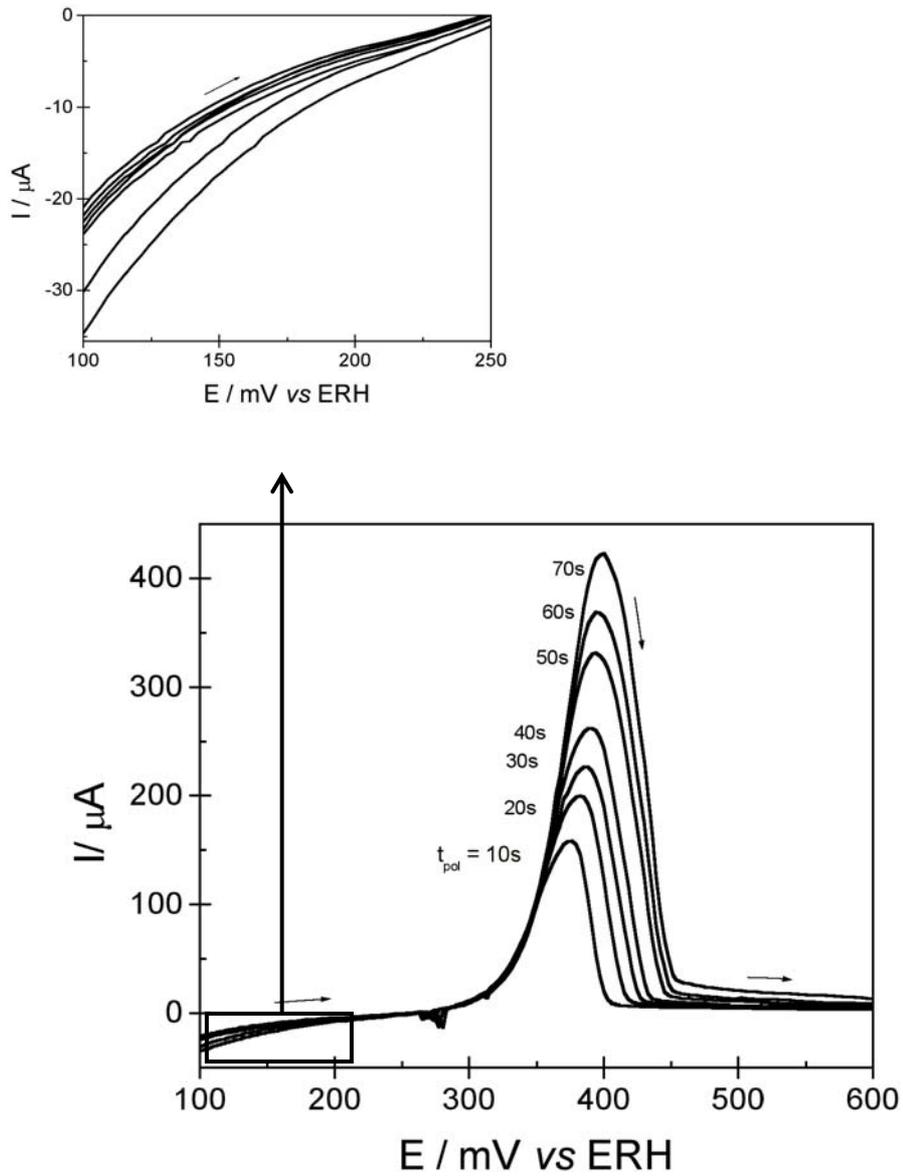
onde Δm é a variação de massa, Δq a carga, M a massa molar da espécie envolvida na reação em questão, n o número de elétrons transferidos e F a constante de Faraday (96487 C mol^{-1}). Esse mesmo procedimento de calibração foi descrito nos trabalhos de BRUCKENSTEIN e SWATHIRAJAN⁶¹, KEITA *et al.*⁶², MIWA³¹ e SANTOS⁶³, utilizando a eletrodeposição de Cu ou Ag sobre Pt ou Au, sob condições potencioestáticas ou galvanostáticas. Relações lineares de variação de frequência de oscilação do cristal de quartzo em função da variação de massa foram obtidas. A faixa mais comum dos valores de K (também denominado C algumas vezes) está situada entre 800 e $900 \text{ Hz } \mu\text{g}^{-1}$, sendo que as principais fontes de erro de uma medida utilizando a MECQ são a adsorção/dessorção de impurezas provenientes da solução e a adsorção e/ou remoção incompleta do solvente utilizado anteriormente às medidas de frequência.

Para a calibração da MECQ, o potencial de deposição de Cu utilizado foi $+100 \text{ mV}$ (*vs* ERH) para os dois eletrólitos suporte utilizados: H_2SO_4 e HClO_4 . A FIGURA 4.10(a) e a FIGURA 4.10(b) mostram, respectivamente, as curvas de dissolução e de variação de frequência obtidas simultaneamente durante a calibração da MECQ para a solução H_2SO_4 $0,5 \text{ M}$ + CuSO_4 50 mM . A FIGURA 4.11(a) e a FIGURA 4.11(b), por sua vez, mostram as mesmas curvas obtidas durante a calibração da MECQ para a solução HClO_4 $0,5 \text{ M}$ + $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 50 mM . Os tempos de deposição variaram entre 10 e 70 s , sendo que esse intervalo foi limitado pela capacidade superior de detecção da MECQ para o eletrólito HClO_4 .

Observa-se, na FIGURA 4.10 e na FIGURA 4.11, o crescimento da carga de dissolução simultaneamente ao aumento da frequência e, conseqüentemente, com diminuição de massa sobre o eletrodo de trabalho. Há formação de somente um pico de dissolução nos dois casos, a partir de $+325$

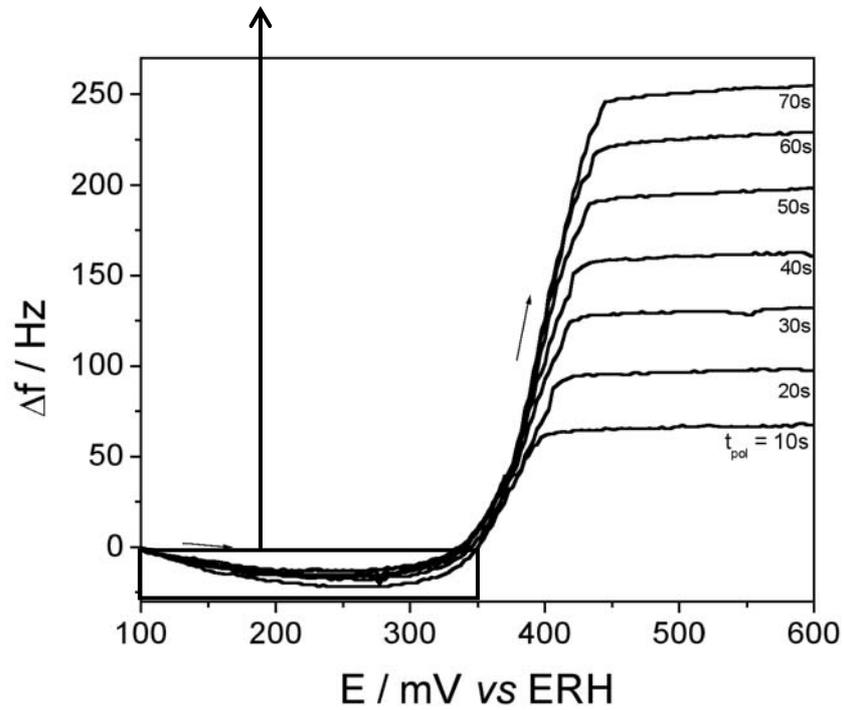
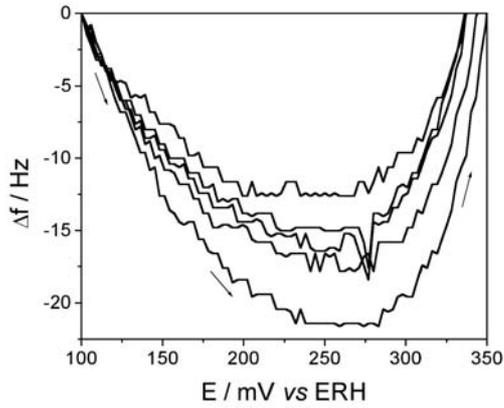
mV (*vs* ERH) para o eletrólito H_2SO_4 e a partir de + 350 mV para o eletrólito HClO_4 , com potenciais de pico situados em torno de + 400 mV e + 450 mV, respectivamente. Quanto maior o tempo de deposição de Cu, maior a corrente de pico de dissolução observada. As curvas de variação de frequência mostram um aumento de frequência proporcional ao tempo de deposição de Cu, indicando uma maior dissolução deste para maiores tempos de deposição. Essas curvas se estabilizam a partir de aproximadamente + 400 mV para o eletrólito H_2SO_4 ; já para o eletrólito HClO_4 , não se observa a estabilização da frequência para o intervalo de potenciais estudado. Não foi possível estender a varredura a potenciais mais positivos que + 600 mV, devido à ocorrência de sobrecarga no frequencímetro.

Adicionalmente ao que foi descrito acima, observa-se a ocorrência de processos catódicos anteriormente à região de dissolução, ou seja, entre + 100 e + 250 mV (*vs* ERH) para o eletrólito H_2SO_4 e entre + 100 e + 350 mV para o eletrólito HClO_4 , que são acompanhados por diminuição de frequência, como pode ser observado nos destaques das figuras em questão. Esses processos provavelmente referem-se a uma eletrodeposição residual de Cu durante a varredura de dissolução; tentou-se utilizar potenciais de polarização mais positivos que + 100 mV para minimizar tal efeito, porém as curvas de dissolução mostraram-se pouco definidas para o objetivo em questão.



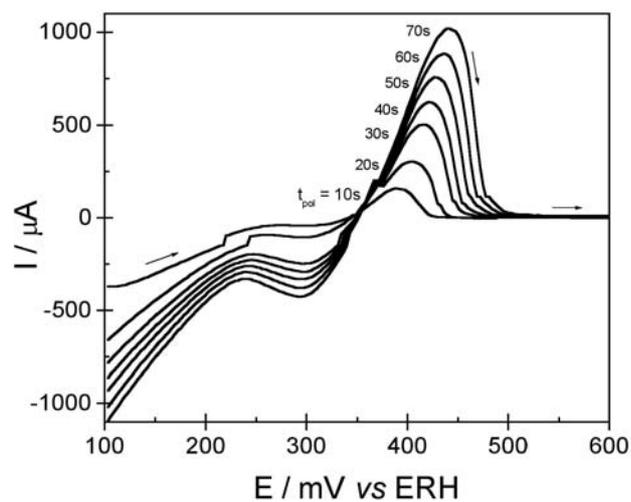
(a)

FIGURA 4.10- Curvas de dissolução (a) e de variação de frequência (b) obtidas para a calibração da MECQ em solução H_2SO_4 0,5 M + CuSO_4 50 mM. $E_{\text{dep}} = +100$ mV, ERH, 20 mV s^{-1} , 25° C.

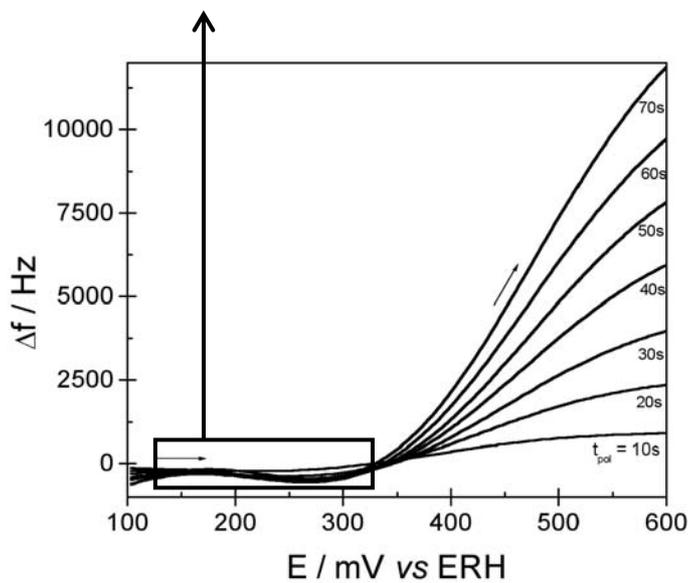
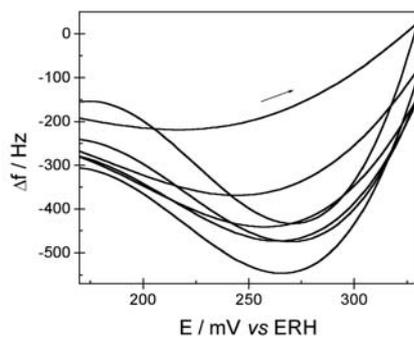


(b)

FIGURA 4.10- (Continuação) Curvas de dissolução (a) e de variação de frequência (b) obtidas para a calibração da MECQ em solução H_2SO_4 0,5 M + CuSO_4 50 mM. $E_{\text{dep}} = +100$ mV, ERH, 20 mV s^{-1} , 25°C .



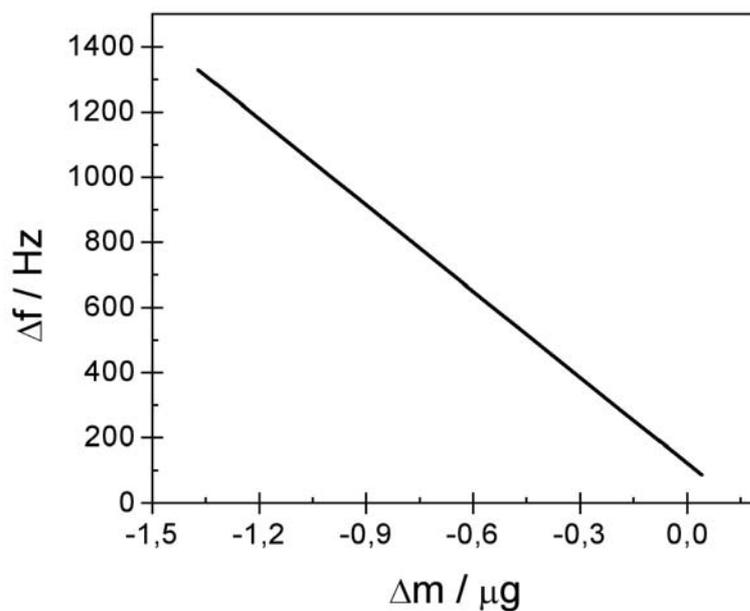
(a)



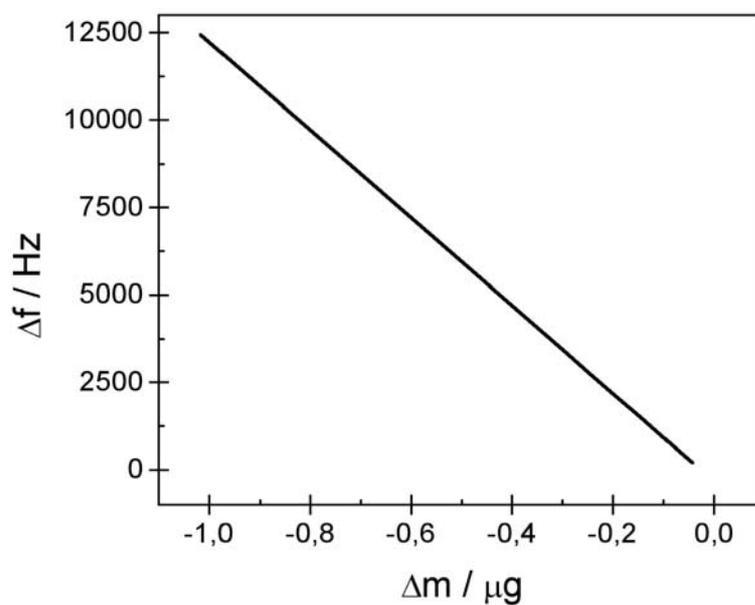
(b)

FIGURA 4.11- Curvas de dissolução (a) e de variação de frequência (b) obtidas para a calibração da MECQ em solução HClO_4 0,5 M + $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 50 mM. $E_{\text{dep}} = +100$ mV, ERH, 20 mV s^{-1} ; 25°C .

A FIGURA 4.12 mostra as curvas de calibração obtidas para os eletrólitos H_2SO_4 , mostrada na FIGURA 4.12 (a), e HClO_4 , mostrada na FIGURA 4.12 (b). Os coeficientes de sensibilidade experimentais calculados foram: $742 \text{ Hz } \mu\text{g}^{-1}$ para o meio de H_2SO_4 e $13090 \text{ Hz } \mu\text{g}^{-1}$ para o meio de HClO_4 . Esses valores diferem daquele calculado para a eletrodeposição de Cu sobre Pt nas mesmas condições ($K = 770 \text{ Hz } \mu\text{g}^{-1}$). Para o eletrólito H_2SO_4 , porém, o valor $K_{\text{H}_2\text{SO}_4}$ encontrado difere muito ligeiramente do valor encontrado para a Pt pura, com apenas 3,8% de diferença. Já a discrepância de valores observada para o eletrólito HClO_4 pode indicar que o processo de deposição de Cu sobre Cr_2O_3 nesse eletrólito não preenche as condições necessárias para utilização da equação de Sauerbrey, como, por exemplo, a formação de filmes finos, homogêneos e/ou rígidos. Uma consequência direta desse raciocínio é a impossibilidade de se calibrar a MECQ para o eletrólito HClO_4 , ou seja, o coeficiente K_{HClO_4} calculado não é válido. Essa hipótese encontrará corroboração no próximo estudo envolvendo o eletrólito HClO_4 , que relaciona as variações de massa e carga obtidas durante a calibração da MECQ; dessa forma, esse coeficiente K_{HClO_4} ainda será utilizado em um único estudo, apenas para confirmar a impossibilidade de sua utilização.



(a)



(b)

FIGURA 4.12- Variação da frequência de oscilação do cristal de quartzo para a dissolução de Cu em função da variação de massa (curvas de calibração) para: (a) H_2SO_4 0,5 M + CuSO_4 50 mM, e (b) HClO_4 0,5 M + $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 50 mM. $E_{\text{dep}} = +100$ mV, ERH, 20 mV s^{-1} ; 25°C .

Tendo sido calculados os coeficientes de sensibilidade da MECQ, $K_{\text{H}_2\text{SO}_4}$ e K_{HClO_4} , é possível interpretar quantitativamente as variações de massa em função das variações de carga obtidas simultaneamente para cada eletrólito. Os valores de variação de massa são obtidos pela substituição dos valores experimentais de variação de frequência na equação de Sauerbrey, utilizando os coeficientes de sensibilidade experimentais calculados, enquanto os valores de variação de carga são obtidos pela integração das curvas $i-t$ obtidas através dos voltamogramas. As regiões lineares encontradas na curva $\Delta Q(x) \times \Delta m(y)$ podem ser analisadas pela lei de Faraday (vide Equação 20), ou seja, os coeficientes angulares encontrados podem ser correlacionados pela equação $\Delta m/\Delta Q = M/nF$. Desta forma, pode-se obter informações acerca da massa molar da substância adsorvida e/ou do número de elétrons envolvidos na reação. É importante ressaltar que os coeficientes obtidos devem ser analisados à luz da região de potenciais onde estão sendo aplicados, para que adquiram maior consistência fenomenológica.

O método de interpretação acima descrito, que será utilizado no projeto em questão, é relativamente recente, tendo sido proposto por WATANABE *et al.*^{64,65} no estudo de recobrimento de substratos de Au e Pt por ad-átomos de Cu e ad-ânions do eletrólito H_2SO_4 . Demonstrou-se, pela magnitude dos desvios entre valores de carga e massa relacionados pela lei de Faraday, que maiores recobrimentos por ad-átomos de Cu com menores taxas de adsorção de ânions do eletrólito são obtidos preferencialmente sobre eletrodo de Pt, em comparação com eletrodo de Au. Estudos posteriores discutiram a composição da monocamada de ad-átomos de Cu sobre substrato de ouro monocristalino, incluindo ad-ânions do eletrólito co-adsorvidos. DEAKIN e MELROY⁶⁶ estudaram a UPD de Cu sobre Au em HClO_4 com utilização da MECQ, e encontraram diferentes valências de eletrossorção para a deposição do tipo UPD e do tipo massiva.

Esse tipo de procedimento também tem sido largamente utilizado no estudo microgravimétrico de polímeros condutores, tais como polianilina^{67,68} e polipirrol^{69,70}. Consegue-se obter complexas informações acerca da contribuição de cada espécie química envolvida, que vai depender, dentre outros fatores, da natureza química do precursor salino e do solvente utilizados.

A FIGURA 4.13 mostra a variação de massa em função da variação de carga referente à calibração da MECQ para o eletrólito H₂SO₄, para os diferentes tempos de deposição utilizados (10, 20, ... , e 70 s). Também são indicados os potenciais inicial e final do processo, e o coeficiente angular médio referente a esse conjunto de curvas. Foi utilizado o coeficiente K_{H₂SO₄} para obtenção dos valores de massa. Observa-se que as curvas não apresentam mudanças significativas de inclinação para todos os tempos de polarização utilizados, sendo que inicialmente ocorrem variações positivas de massa e variações negativas de carga para todos os tempos de deposição, como é mostrado em destaque. Esse processo foi anteriormente classificado como um processo residual de eletrodeposição de Cu durante a varredura de dissolução, sendo que a dimensão dos seus valores de carga e massa mostra que este pode ser considerado desprezível em relação ao processo total de dissolução. Assim, as curvas se comportam com variação positiva da carga anódica, proporcional à variação negativa de massa, sendo que a extensão dos valores aumenta com o aumento do tempo de deposição aplicado. O coeficiente angular médio encontrado foi $B_{\text{médio}} = 2,5 \times 10^{-4} \text{ g C}^{-1}$. A massa molar média calculada, tendo como base esse coeficiente (equivalente a $\Delta m/\Delta Q$), a lei de Faraday e a suposição de transferência eletrônica total para a reação $\text{Cu}^0 \rightarrow \text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^-$ na superfície do eletrodo de trabalho ($n = 2$), foi $M = 48,2 \text{ g mol}^{-1}$. Esse valor é 24% menor que a massa molar do Cu ($M_{\text{Cu}} = 63,55 \text{ g mol}^{-1}$), sendo que essa diferença de valores pode ser atribuída à adsorção de moléculas de H₂O e/ou ânions do eletrólito ocorrendo simultaneamente à dissolução de Cu, o que

deslocaria o coeficiente angular médio calculado para valores inferiores ao esperado. A adsorção simultânea de moléculas de H_2O aumentaria essa massa molar média calculada em 18 g mol^{-1} , resultando em uma massa molar total igual a $66,2 \text{ g mol}^{-1}$, valor mais próximo ao da massa molar do cobre.

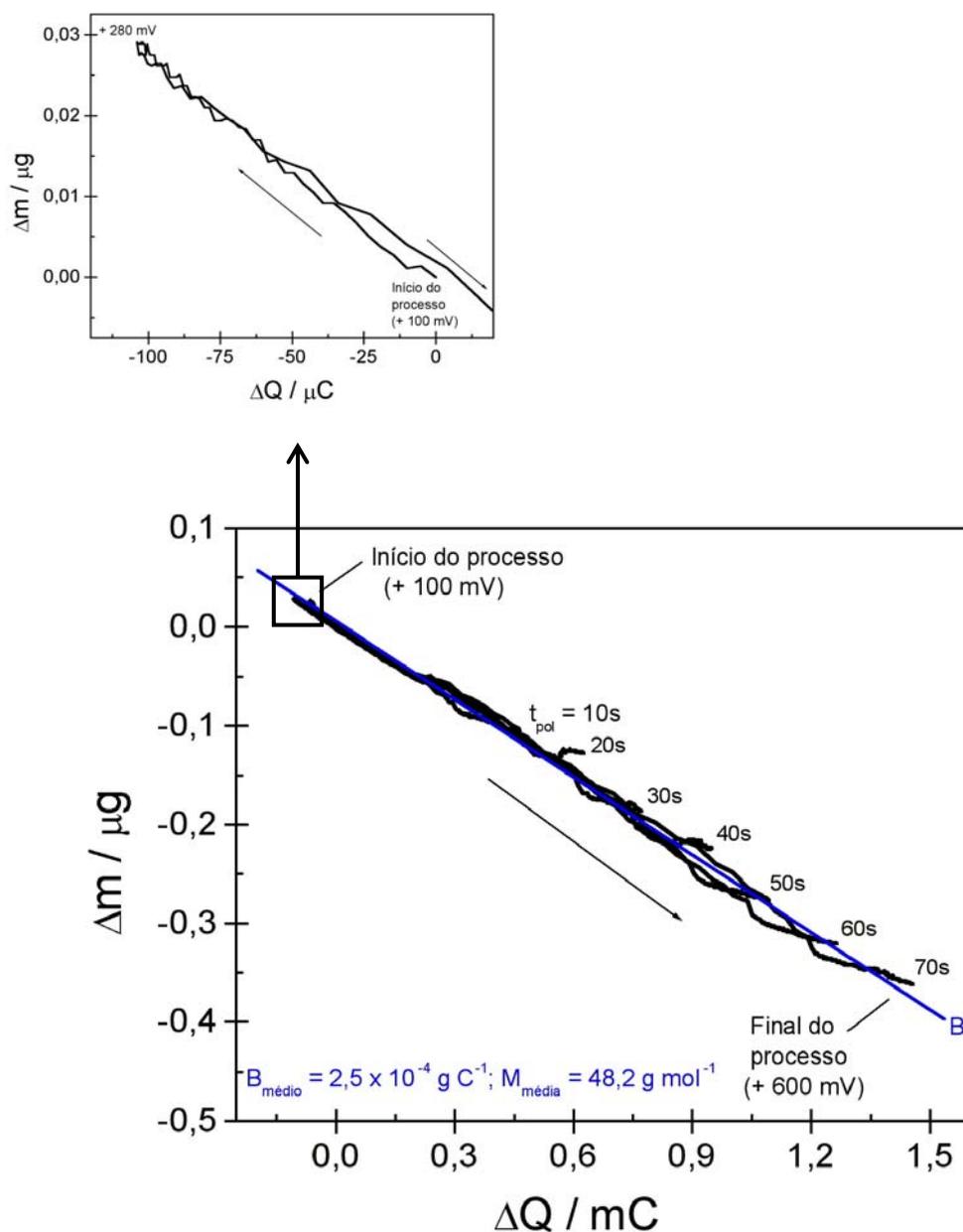


FIGURA 4.13- Variação de massa em função da variação de carga para a dissolução de íons Cu para diferentes tempos de deposição referentes à solução H_2SO_4 0,5 M + CuSO_4 50 mM. $E_{\text{dep}} = +100 \text{ mV}$, $ERH, 20 \text{ mV s}^{-1}$; 25° C .

A FIGURA 4.14 mostra a variação de massa em função da variação de carga referente à calibração da MECQ para o eletrólito HClO_4 , também para os diferentes tempos de deposição utilizados. O coeficiente de sensibilidade experimental utilizado para conversão dos valores de frequência para valores de massa foi $K_{\text{HClO}_4} = 13090 \text{ Hz } \mu\text{g}^{-1}$. Observa-se uma resposta muito diferente daquela observada para o eletrólito H_2SO_4 , principalmente em relação ao número de diferentes coeficientes angulares encontrados em uma mesma curva para diferentes janelas de potencial. Para cada curva, foram encontrados 3 diferentes coeficientes angulares, e, conseqüentemente, 3 diferentes massas molares foram calculadas, como está indicado na FIGURA 4.15, juntamente às janelas de potenciais relativas a essas inclinações. Essas massas molares possuem ordens de grandeza bastante superiores à ordem de grandeza da massa molar do cobre; além disso, continua ocorrendo diminuição de massa em + 460 mV (*vs* ERH), apesar da variação de carga ser muito menor. Provavelmente continua ocorrendo, a partir deste potencial até o final da varredura, em + 600 mV, a dessorção de espécies aniônicas e/ou moléculas de H_2O especificamente adsorvidas, como será melhor descrito nos próximos estudos. De qualquer forma, a dimensão dos valores de massa molar calculados invalida a aplicação da lei de Faraday para interpretar as curvas $\Delta Q(x) \times \Delta m(y)$ para o eletrólito HClO_4 . Conseqüentemente, os valores de massa calculados anteriormente, através da equação de Sauerbrey, também não são válidos, e, como já havia sido proposto anteriormente, o coeficiente de sensibilidade experimental calculado K_{HClO_4} não é válido, ou seja, não é possível calibrar a microbalança utilizando a deposição de Cu sobre Cr_2O_3 em meio de HClO_4 . Desta forma, para cálculos de massa onde seja necessária a utilização da equação de Sauerbrey, será feito uso do valor de $K_{\text{H}_2\text{SO}_4}$, obtido para a deposição de Cu sobre Cr_2O_3 em meio de H_2SO_4 .

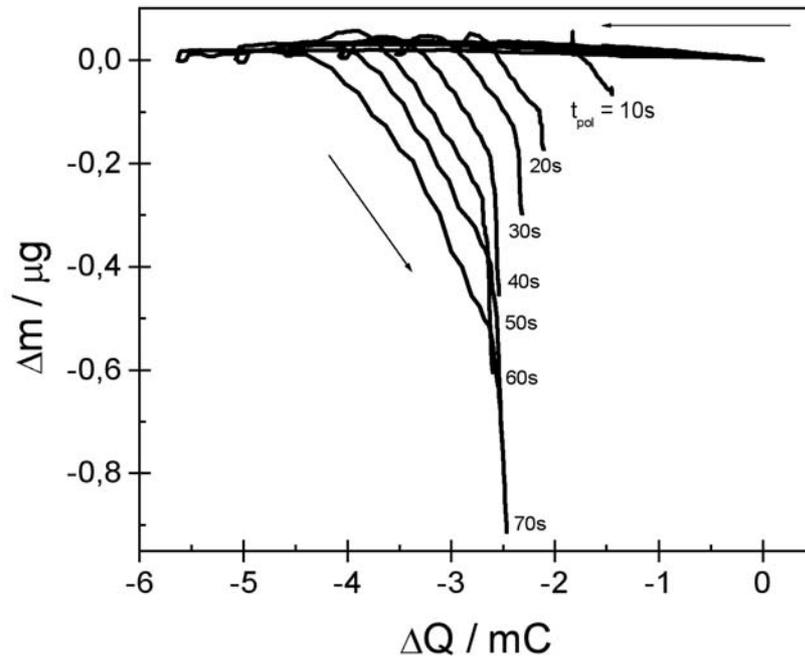


FIGURA 4.14- Variação de massa em função da variação de carga para a dissolução de Cu para diferentes tempos de deposição referentes à solução HClO_4 0,5 M + $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 50 mM. $E_{\text{dep}} = +100$ mV, ERH, 20 mV s^{-1} ; 25°C .

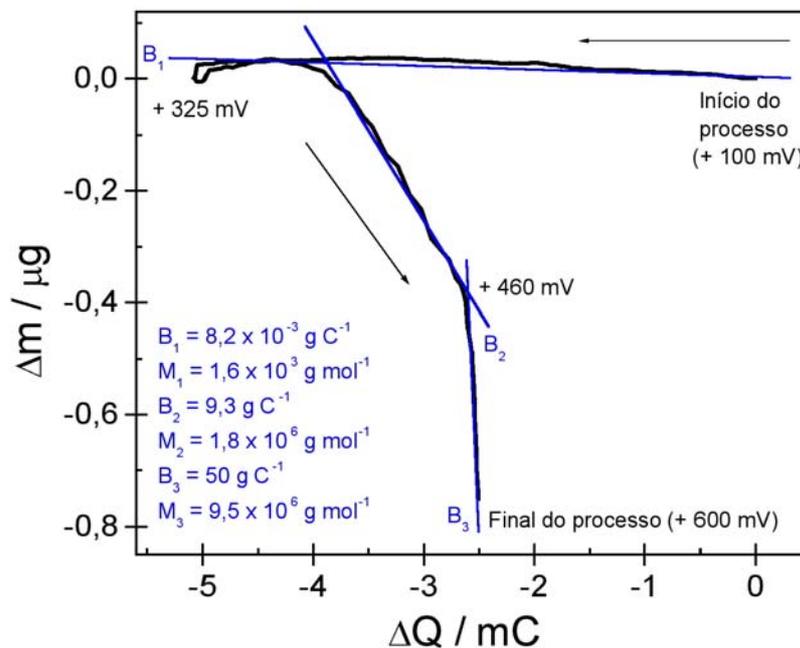
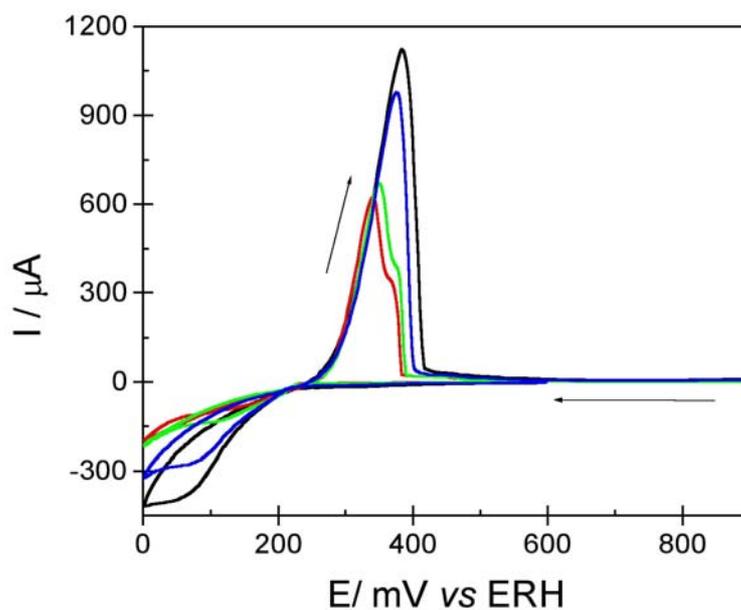


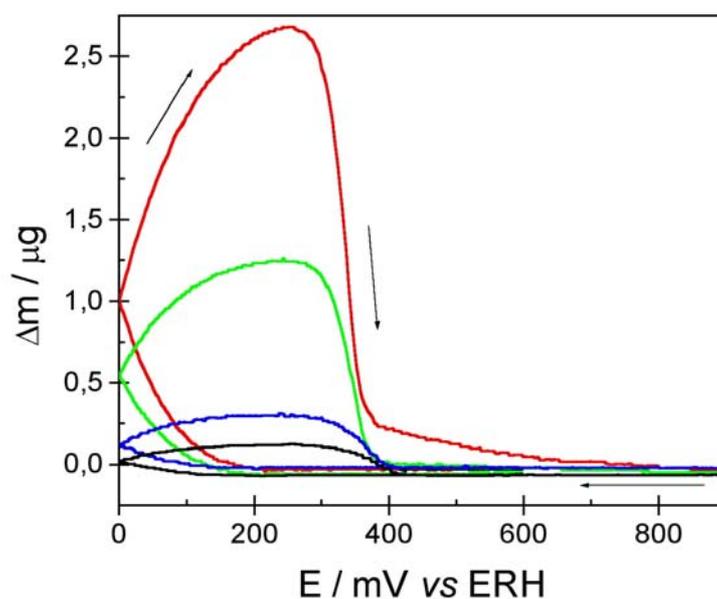
FIGURA 4.15- Coeficientes angulares observados para diferentes janelas de potencial referentes à variação de massa em função da variação de carga para a dissolução de Cu para diferentes tempos de deposição referentes à solução HClO_4 0,5 M + $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 50 mM. $E_{\text{dep}} = +100$ mV, ERH, 20 mV s^{-1} ; 25°C .

4.4.3- ESTUDO DE DIFERENTES VELOCIDADES DE VARREDURA

Com o objetivo de estabelecer parâmetros adequados para o estudo utilizando a MECQ, diferentes velocidades de varredura foram testadas no eletrólito H_2SO_4 0,5 M + CuSO_4 50 mM na janela de potenciais entre 0 e + 800 mV (*vs* ERH), e diferentes respostas de corrente e de variação de massa em função do potencial de varredura foram obtidas, como é mostrado na FIGURA 4.16. Como os experimentos foram realizados com concentração de Cu relativamente alta (50 mM), que mostrou ser a mais adequada para se trabalhar na MECQ, as baixas velocidades de varredura ($\leq 10 \text{ mV s}^{-1}$) tornam os dados mais difíceis de serem estudados, devido a propriedade de saturação do eletrodo de trabalho pelas espécies adsorvidas provenientes do eletrólito ser mais preponderante sob essas condições. Já para maiores valores de velocidade de varredura ($\geq 50 \text{ mV s}^{-1}$), a visualização dos processos é dificultada, o que pode ser exemplificado pelo mascaramento dos dois picos de dissolução, como está mostrado na FIGURA 4.16(a). Neste ponto é importante salientar que o interesse pelos processos é mais quantitativo que qualitativo, e sendo a reprodutibilidade dos dados um fator importante para as análises, optou-se por trabalhar com a velocidade de varredura de 50 mV s^{-1} , que, embora já apresente mascaramento das curvas de dissolução, mostrou ser a mais estável quanto à reprodução dos dados. Isso não elimina, porém, a utilização de outras velocidades de varredura, tanto superiores como inferiores a esta, quando necessário for.



(a)



(b)

FIGURA 4.16- Voltamogramas (a) e perfis de variação de massa (b) referentes à deposição de Cu sobre Cr_2O_3 para diferentes velocidades de varredura: (—) 5 mV s^{-1} ; (—) 10 mV s^{-1} , (—) 50 mV s^{-1} e (—) 100 mV s^{-1} . H_2SO_4 0,5 M + CuSO_4 50 mM; ERH, 25°C .

O tipo de análise que costuma ser encontrada na literatura em relação às curvas $\Delta Q(x) \times \Delta m(y)$ obtidas através de estudos voltamétricos e

microgravimétricos para sistemas constituídos por (sub)monocamadas UPD consiste, basicamente, em determinar a composição dessa monocamada, verificando a ocorrência ou não de ânions do eletrólito e moléculas de H₂O especificamente adsorvidos sobre os ad-átomos de Cu. Supõe-se que a transferência eletrônica dos ad-átomos ocorra total ou parcialmente. MIWA³¹, por exemplo, compara as variações de massa obtidas experimentalmente com as variações de massa calculadas através da lei de Faraday para a UPD de Cu sobre Pt em diferentes eletrólitos. Conclui-se que o excesso de massa relacionado a processos não faradaicos deve-se à co-adsorção de ânions e H₂O sobre os ad-átomos de Cu, sendo que os fatores de recobrimento relativos às espécies envolvidas são calculados e comparados. HORÁNYI e WASBERG⁷¹ e WASBERG *et al.*⁷² estudaram a co-adsorção de ânions durante a UPD de Cu sobre eletrodos metálicos rugosos através de voltametria cíclica com o uso de radiotraçadores e da MECQ; WATANABE *et al.*⁶⁵ estudaram a perda de massa durante a remoção da camada de ad-átomos de Cu adsorvida sobre Au, que foi consideravelmente maior que o esperado pela lei de Faraday. Todos esses estudos citados e muitos outros mais levam em consideração o número de mols de átomos metálicos existentes sobre a superfície do substrato metálico, ou seja, sua área eletroativa, calculada pela carga de dessorção de uma monocamada de O₂ ou H₂ sobre sua superfície em meio ácido. O conhecimento desse número de mols leva à determinação dos graus de recobrimento das espécies adsorvidas, o que fornece informações a respeito dos tipos de interações envolvidas no processo de eletrodeposição e das estruturas formadas, que são comparadas com as estruturas encontradas por métodos diretos (microscopia eletrônica de varredura, microscopia de tunelamento, etc). A área eletroativa do óxido de Cr₂O₃- que funciona como eletrodo de trabalho no projeto - não foi até o momento elucidada de forma satisfatória, o que limita a aplicação da abordagem convencionalmente utilizada com o uso da MECQ. Assim, não haverá inclusão

de estudos quantitativos aprofundados sobre possíveis recobrimentos e estruturas.

A relação quantitativa entre a variação de massa e a variação de carga para todas as velocidades de varredura estudadas é mostrada na FIGURA 4.17. Observa-se que, quanto menor a velocidade de varredura, maior a dimensão dos valores de carga (como geralmente se espera), acompanhada pela maior dimensão dos valores de massa, o que também indica a natureza ao menos parcialmente faradaica dos processos para o sistema H_2SO_4 sob as condições experimentais estudadas. Os dados referentes às maiores velocidades de varredura estão mostrados em destaque na mesma figura, e exibem esse mesmo comportamento descrito.

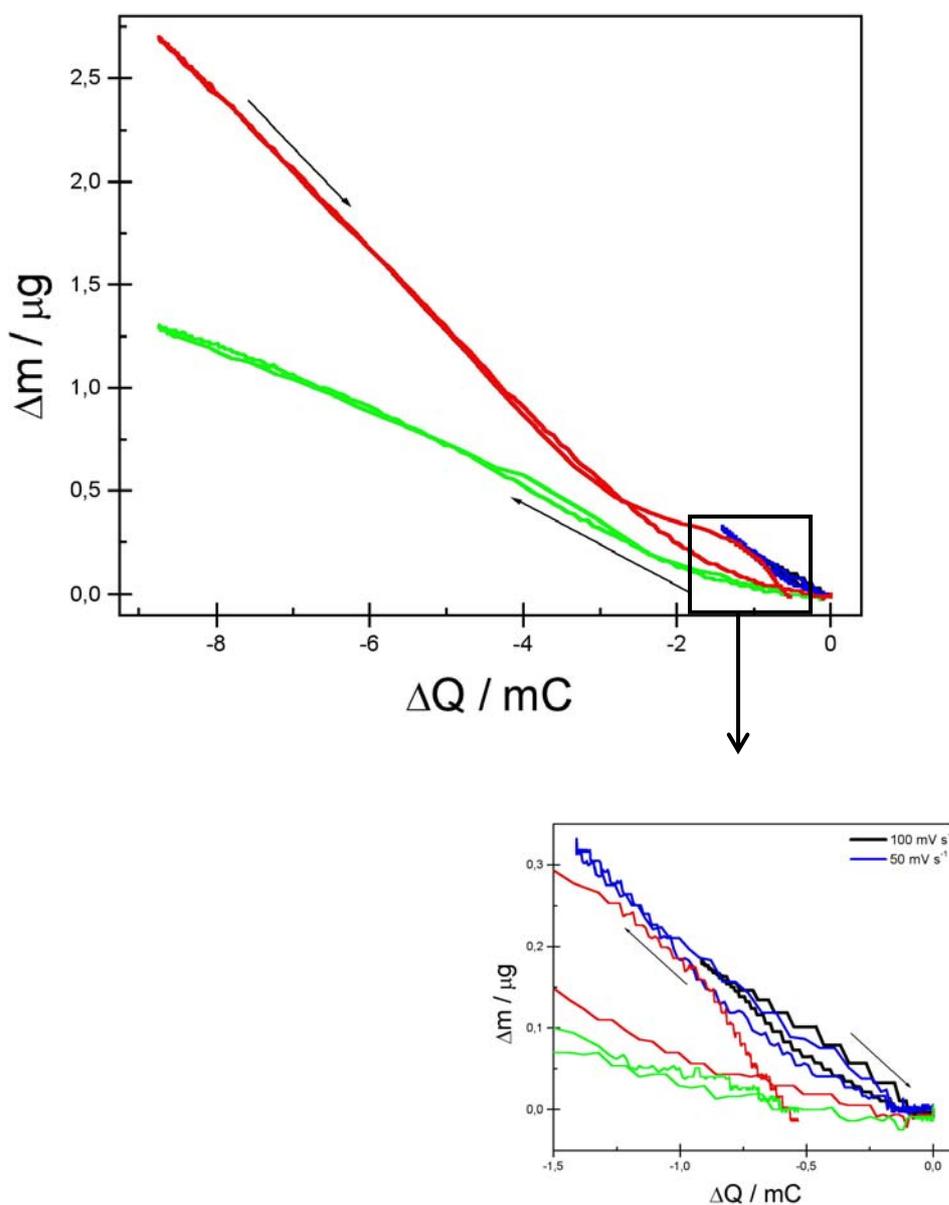
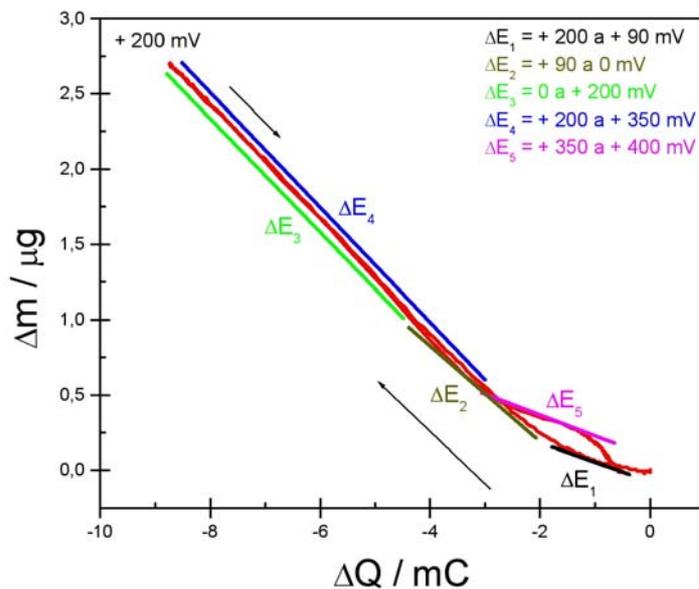


FIGURA 4.17- Variação de massa em função da variação de carga referente à deposição de Cu sobre Cr_2O_3 para diferentes velocidades de varredura: (—) 5 mV s^{-1} ; (—) 10 mV s^{-1} , (—) 50 mV s^{-1} e (—) 100 mV s^{-1} . H_2SO_4 0,5 M + CuSO_4 50 mM; ERH, 25° C.

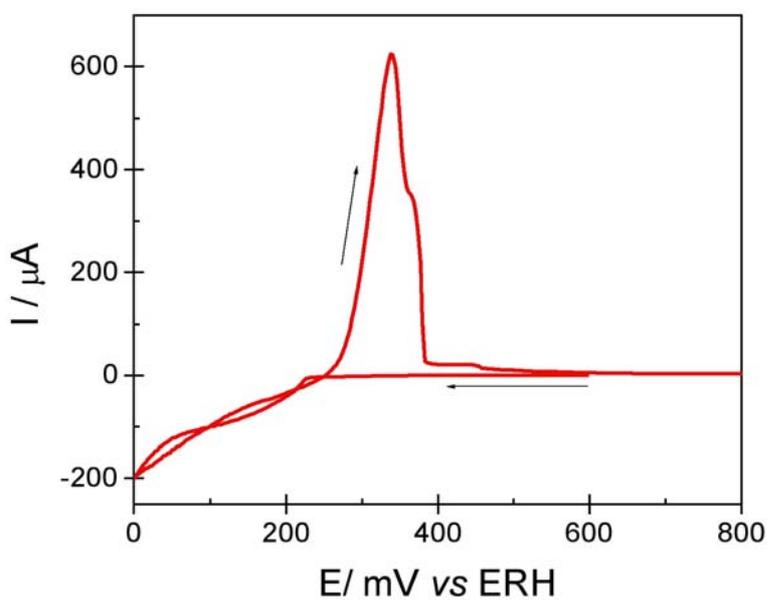
A FIGURA 4.18(a) mostra uma das curvas apresentada anteriormente separadamente, referente à velocidade de varredura de 5 mV s^{-1} . A FIGURA 4.18(b) mostra o voltamograma referente a essa curva. Estão indicadas cinco diferentes janelas de potenciais na FIGURA 4.18(a), referentes à

ciclagem de potenciais que apresenta comportamento faradaico. Dessa forma, as janelas de potenciais mais positivas que + 400 mV (*vs* ERH) não foram indicadas por não ter sido possível calcular as variações de massa envolvidas, tratando-se muito provavelmente de processos capacitivos ocorrendo na dupla camada do eletrodo de trabalho. Todas as outras velocidades se comportam dessa mesma maneira, porém as maiores velocidades estudadas apresentam menor definição das curvas, principalmente para ΔE_1 e ΔE_5 . A TABELA 4.1 mostra os coeficientes angulares calculados para cada janela de potenciais indicada na FIGURA 4.18 (a), e as massas molares calculadas, com base nesses coeficientes e supondo a transferência de 2 elétrons ($n = 2$), também são indicadas. As janelas de potenciais intermediárias, ou seja, entre +90 mV na varredura catódica e + 350 mV na varredura anódica, apresentam valores de massa molar com maior similaridade à massa molar do Cu, indicando que provavelmente a espécie predominantemente adsorvida sobre o óxido de Cr_2O_3 é realmente Cu. As diferenças superiores, ou seja, os “excessos” de massa, podem estar relacionados à adsorção simultânea de ânions HSO_4^- (SO_4^{2-}) do eletrólito e/ou H_2O . As diferenças inferiores podem estar relacionadas a processos de dessorção. Os valores de massa molar calculados foram sempre inferiores à massa molar do Cu para as outras velocidades estudadas. HORÁNYI e WASBERG⁷¹, que também utilizam eletrodos rugosos para o estudo de UPD, afirmam que, neste caso, o preenchimento das condições de equilíbrio em cada potencial só pode ser atingido com velocidades de varredura muito baixas, que, no caso do trabalho dos autores, variou entre 0,15 e 0,5 mV s^{-1} . Devido ao longo tempo necessário para a realização de uma medida experimental, a estabilidade do eletrólito e a alta pureza das soluções são pré-requisitos que devem ser preenchidos. Assim, o fato do estudo acima descrito estar melhor estabelecido para mais baixas velocidades de varredura utilizadas encontra corroboração na literatura.

WATANABE *et al.*⁶⁵ realizaram um estudo semelhante ao acima descrito para a deposição de ad-átomos de Cu sobre Au monocristalino em H₂SO₄, e os cálculos mostraram mudanças seqüenciais na quantidade de ad-átomos de Cu e de ânions do eletrólito adsorvidos em função do potencial aplicado; o conhecimento da área superficial eletroativa do substrato de Au foi de fundamental importância para inferir valores de recobrimento em função da massa observada experimentalmente. Novamente vale ressaltar que esse tipo de estudo torna-se complicado para o sistema sob estudo, sendo que as hipóteses sobre a composição do recobrimento podem ser feitas somente a partir dos valores de massa molar calculados, o que os torna pouco exatos em termos de quantização.



(a)



(b)

FIGURA 4.18- Figura 30- Variação de massa em função da variação de carga (a) e voltamograma (b) referentes à deposição de Cu sobre Cr_2O_3 . H_2SO_4 0,5 M + CuSO_4 50 mM; 5 mV s^{-1} , ERH, 25°C .

TABELA 4.1- Coeficientes angulares e massas molares calculadas para as diferentes janelas de potencial referentes à variação de massa em função da variação de carga mostrada na FIGURA 4.18(a).

	$\Delta E /$ mV (vs ERH)	Região	B /g C⁻¹	M_{calc} /g mol⁻¹
ΔE_1	+200 a + 90	Catódica	$1,3 \times 10^{-4}$	24,7
ΔE_2	+ 90 a 0	Catódica	$3,3 \times 10^{-4}$	62,7
ΔE_3	0 a + 200	Catódica	$3,8 \times 10^{-4}$	72,2
ΔE_4	+ 200 a + 350	Anódica	$3,8 \times 10^{-4}$	72,2
ΔE_5	+ 350 a + 400	Anódica	$1,6 \times 10^{-4}$	30,4

4.4.4- PERFIS VOLTAMÉTRICOS E DE VARIAÇÃO DE MASSA COM E SEM A PRESENÇA DE Cu

A FIGURA 4.19 mostra os voltamogramas característicos do eletrodo de Cr_2O_3 em meio ácido, com e sem a presença de Cu em solução, na janela de potenciais entre + 800 mV e – 200 mV (vs ERH). Observa-se que, tanto em meio de H_2SO_4 , mostrado na FIGURA 4.19 (a), como em meio de HClO_4 , mostrado na FIGURA 4.19 (b), a presença de Cu em solução provoca mudanças significativas na resposta de corrente nesta janela de potenciais. Os “brancos” não apresentam variação de massa e transferência de carga significativas. Em presença de Cu, a corrente catódica, referente a processos de deposição, é bem mais acentuada na presença de ClO_4^- , enquanto que os processos de dissolução, representados pela corrente anódica, são mais acentuados na presença de HSO_4^- (SO_4^{2-}).

As respostas de variação de massa em função do potencial aplicado, obtidas simultaneamente às ciclagens voltamétricas mostradas na FIGURA 4.19, são mostradas na FIGURA 4.20 (a) e na FIGURA 4.20(b), em meio de H_2SO_4 e

em meio de HClO_4 , respectivamente. Novamente observa-se que a presença de Cu em solução provoca mudanças significativas nas respostas de variação de massa obtidas. Na presença de Cu, há aumento da variação de massa a partir de 0 mV (*vs* ERH), que continua aumentando até -200 mV, quando a direção de varredura é invertida. O aumento de massa continua ocorrendo até +100 mV para o eletrólito H_2SO_4 e até +300 mV para o eletrólito HClO_4 .

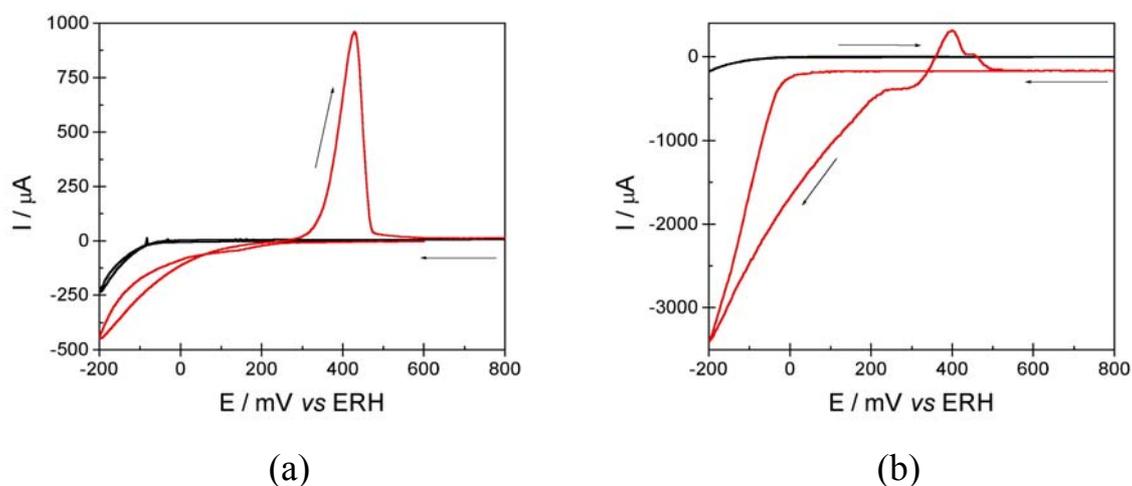


FIGURA 4.19- Voltamogramas característicos de Cr_2O_3 em meio ácido, na ausência (—) e na presença (—) de Cu, para os seguintes eletrólitos: (a) H_2SO_4 0,5 M; (b) HClO_4 0,5 M. $[\text{Cu}^{2+}] = 50 \text{ mM}$, 50 mV s^{-1} , ERH, 25°C .

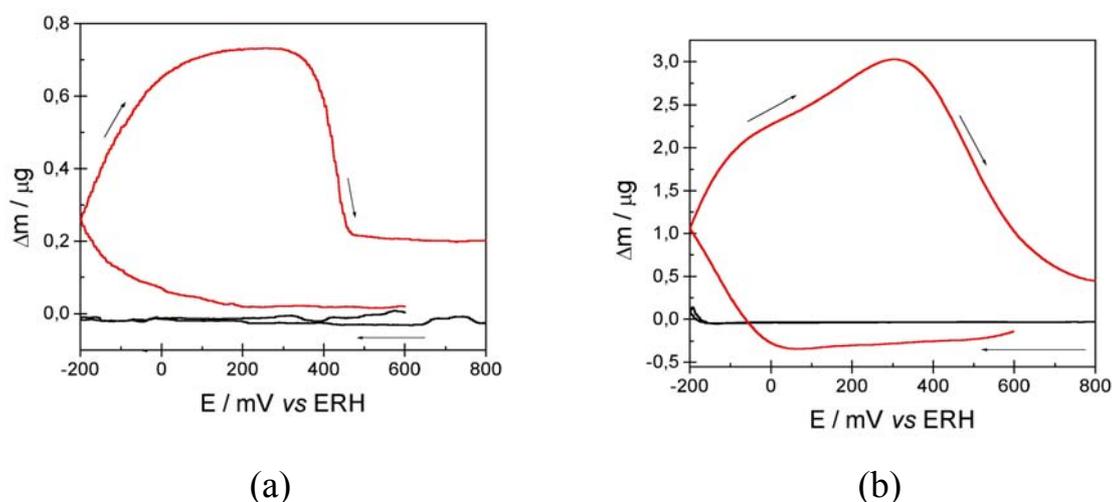


FIGURA 4.20- Curvas de variação de massa características de Cr_2O_3 em meio ácido, na ausência (—) e na presença (—) de Cu, para os seguintes eletrólitos: (a) H_2SO_4 0,5 M; (b) HClO_4 0,5 M. $[\text{Cu}^{2+}] = 50 \text{ mM}$, 50 mV s^{-1} , ERH, 25°C .

A literatura exhibe grande variedade de trabalhos sobre UPD de Cu utilizando diferentes tipos de eletrólito; DIETTERLE *et al.*⁷³ discutem os estágios iniciais da eletrodeposição de Cu sobre Ag monocristalina, e afirmam que, tanto em meio de H₂SO₄ como em meio de HClO₄, a superfície de Ag no potencial de deposição de Cu está carregada positivamente, e esse fato é atribuído à adsorção específica dos ânions do eletrólito; ao aumentar o sobrepotencial catódico, a adsorção aniônica se torna menos severa e os ad-átomos de Cu podem se depositar sobre essa superfície. Se o caso inverso ocorre, ou seja, se a superfície do eletrodo de trabalho está carregada negativamente, como no caso da presença de Cl⁻ em solução, a deposição de ad-átomos de Cu é facilitada, de acordo com WANG *et al.*⁷⁴. Os autores sustentam que o decréscimo da repulsão Cu_{ads} – Cu²⁺ durante o processo de deposição, devido à presença de íons Cl⁻, é o fator responsável por esse fenômeno.

WASBERG *et al.*⁷² utilizaram a MECQ para um melhor entendimento da distorção das curvas voltamétricas ao utilizar o eletrólito suporte HClO₄. Essas distorções são atribuídas a um bloqueio da superfície do eletrodo, causado por resíduos da redução de íons ClO₄⁻, provavelmente íons Cl⁻, que permanecem na superfície do eletrodo após a varredura de potenciais. A adsorção competitiva entre esses resíduos foi estudada, e concluiu-se que *íons HSO₄⁻ (SO₄²⁻) adsorvem mais fortemente que íons ClO₄⁻ sobre eletrodo rodizado*. Essa hipótese é sustentada por MIWA³¹ para eletrodos de Pt policristalina.

Outro estudo que utiliza substrato de Pt policristalina para estudar o efeito dos ânions ClO₄⁻ na UPD de Cu foi realizado por MARKOVIC *et al.*³³, com as técnicas de eletrodo de disco-anel rotatório e difração de raios-X *in situ*. Demonstrou-se que esse processo em meio de HClO₄ é muito lento e pode ser catalisado pela adição de íons halogênios.

Alguns estudos de adsorção aniônica sobre eletrodos de Cu foram também realizados, como por exemplo no trabalho de KOGA *et al.*⁷⁵. Foi observado que ânions ClO_4^- não são especificamente adsorvidos sobre superfície de Cu policristalina, porém são atraídos a ela por forças coulombicas. WILMS *et al.*⁷⁶ discutem a adsorção aniônica específica de íons $\text{HSO}_4^-(\text{SO}_4^{2-})$ sobre Cu monocristalino, e concluem que esse ânion se adsorve fracamente sobre o substrato em questão. Já para o caso de íons Cl^- , a adsorção é considerada uma interação do tipo forte.

Tendo como base esses estudos, é possível inferir que a deposição mais acentuada de Cu observada para o eletrólito HClO_4 deva-se ao fato da superfície do eletrodo de trabalho ter se carregado negativamente com íons Cl^- , sendo esses resultantes da degradação dos ânions do eletrólito. A presença desses íons pode então ter facilitado e/ou catalisado a deposição de ad-átomos de Cu sobre Cr_2O_3 , e de certa forma, também ter bloqueado ou modificado esta, de forma a dificultar a dissolução de Cu durante a varredura anódica. Poderíamos, de uma forma mais simples, explicar esse comportamento de deposição mais acentuada assumindo unicamente que não ocorre adsorção aniônica competitiva de íons ClO_4^- durante a deposição de ad-átomos de Cu; isso, porém, não explicaria o bloqueio da superfície durante a varredura anódica de dissolução.

É importante ressaltar que não se está supondo que ad-ânions ClO_4^- estejam se adsorvendo mais fortemente que ad-ânions $\text{HSO}_4^-(\text{SO}_4^{2-})$ sobre a superfície de Cr_2O_3 , o que contrariaria vários estudos do efeito de diferentes ânions sobre superfícies de trabalho diversas, e sim que o eletrólito HClO_4 está, de alguma forma, gerando íons Cl^- que se adsorvem fortemente sobre o eletrodo, e que também possuem interações do tipo forte com os ad-átomos de Cu.

Outra possibilidade encontrada para explicar o comportamento do sistema em meio de HClO_4 refere-se à redução de íons NO_3^- sobre Cr_2O_3 , já que este se encontra em solução com concentração duas vezes superior à concentração de Cu ($[\text{Cu}(\text{NO}_3)_2] = 50 \text{ mM}$); de acordo com a literatura, a presença de Cu pode catalisar a redução de NO_3^- sob certas condições. KEITA *et al.*⁷⁷ estudaram a redução eletrocatalítica de NO_3^- na presença de Cu em forma de complexo. Observou-se que, após a redução de Cu sobre o eletrodo, ocorre a redução irreversível de íons NO_3^- sobre o Cu. A eficiência catalítica do Cu está diretamente relacionada com a quantidade de íons depositada, e a estabilidade do sistema possibilita sua utilização em eletrólises prolongadas sem a deterioração de Cu geralmente observada.

VOOYS *et al.*⁶⁰ estudaram a redução eletrocatalítica de íons NO_3^- sobre eletrodos binários de Pd/Cu para os eletrólitos H_2SO_4 e HClO_4 . Encontrou-se novamente que a função do Cu é catalisar a redução de íons NO_3^- (já adsorvidos sobre a superfície do eletrodo) a NO_2^- . Essa etapa é considerada determinante da velocidade da reação, conforme também descrito por KORGEL e MONBOUQUETTE⁷⁸. Pd atua somente na seletividade do produto desejado, sendo que a atividade e a seletividade do agente catalisador Pd/Cu dependem fortemente do método de preparação. O controle da composição da superfície Pd/Cu é de fundamental importância, o que pode ser obtido eletroquimicamente através da UPD de Cu sobre Pd.

A MECQ foi utilizada no trabalho de VOOYS *et al.*⁶⁰ para estudar a adsorção dos ânions envolvidos nas reações. A adição de íons Cl^- e NO_3^- , tanto ao eletrólito H_2SO_4 como ao eletrólito HClO_4 , resultou em variações de massa negativas, e isso foi atribuído ao deslocamento dos ad-ânions presentes na dupla camada por íons Cl^- , ou então a mudanças na adsorção de moléculas de H_2O na superfície. Tentou-se observar a diferença de adsorção dos ânions HSO_4^- (SO_4^{2-})

e ClO_4^- , porém a diferença de massa foi muito pequena para se chegar a uma conclusão definitiva.

A primeira etapa da redução de íons NO_3^- , ou seja, sua adsorção, é considerada uma etapa rápida e reversível, o que sugere que esses íons estejam fracamente adsorvidos sobre a superfície dentro de uma faixa de potenciais, tornando-os suscetíveis a efeitos de adsorção competitiva. ZHANG *et al.*⁷⁹ deduziram a seguinte ordem de força de adsorção, relacionada aos raios dos ânions em questão: $\text{Cl}^- \gg \text{NO}_3^- > \text{ClO}_4^-$. A adsorção de íons Cl^- , por ocorrer na forma não hidratada, é considerada tão intensa que chega a bloquear a redução de íons NO_3^- .

Desta forma, considerando-se (1) a atividade catalítica do Cu frente à redução de íons NO_3^- , (2) a irreversibilidade dessa reação e (3) o fato de que íons ClO_4^- geralmente se adsorvem mais fracamente que íons NO_3^- , pode-se também inferir que, durante a deposição de Cu sobre Cr_2O_3 , em eletrólito HClO_4 , pode estar ocorrendo redução irreversível de íons NO_3^- após a deposição de Cu, sendo que esse depósito de composição mista não se dissolve de forma reversível.

É importante ressaltar que esses resultados não haviam sido relatados até então e, para um melhor esclarecimento dos fenômenos, é necessária a aplicação de experimentos e técnicas adicionais. A possibilidade de formação de ligas Metal-Substrato também deve ser investigada, o que exige a aplicação de tempos de deposição superiores aos aqui apresentados, de acordo com BUDEVSKI *et al.*⁵

A relação quantitativa entre a variação de massa e a variação de carga, com e sem a presença de Cu em solução, na janela de potenciais entre +

800 e - 200 mV (vs ERH), é mostrada na FIGURA 4.21 para o eletrólito H_2SO_4 . O destaque da figura mostra o comportamento do “branco”, que não se altera de forma significativa durante toda a varredura de potenciais aplicada. A FIGURA 4.22 mostra esse mesmo estudo para o eletrólito HClO_4 . Inicialmente ocorre aumento de massa e diminuição de carga para os dois eletrólitos, indicando a ocorrência de eletrodeposição sobre o eletrodo de trabalho. Para o eletrólito H_2SO_4 , quando se atinge + 200 mV durante a varredura anódica, o comportamento da curva é modificado, ou seja, ocorre variação negativa de massa e variação positiva de carga, indicando que o eletrodepósito está sendo removido da superfície do eletrodo; já para o eletrólito HClO_4 , o comportamento somente se modifica ao atingir + 380 mV durante a varredura inversa, e, a partir deste potencial, ocorre diminuição de massa muito mais intensa que a variação de carga, indicando que ad-ânions e/ou H_2O estão sendo desorvidos da superfície do substrato de forma não faradaica. Quanto ao “branco” referente ao eletrólito HClO_4 , mostrado em destaque na FIGURA 4.22, observa-se a formação de um pequeno pico em - 200 mV, que provavelmente refere-se à evolução de H_2 nesta região de potenciais, como pôde ser observado experimentalmente. Todos os dados serão discutidos em termos de massa molar na próxima seção.

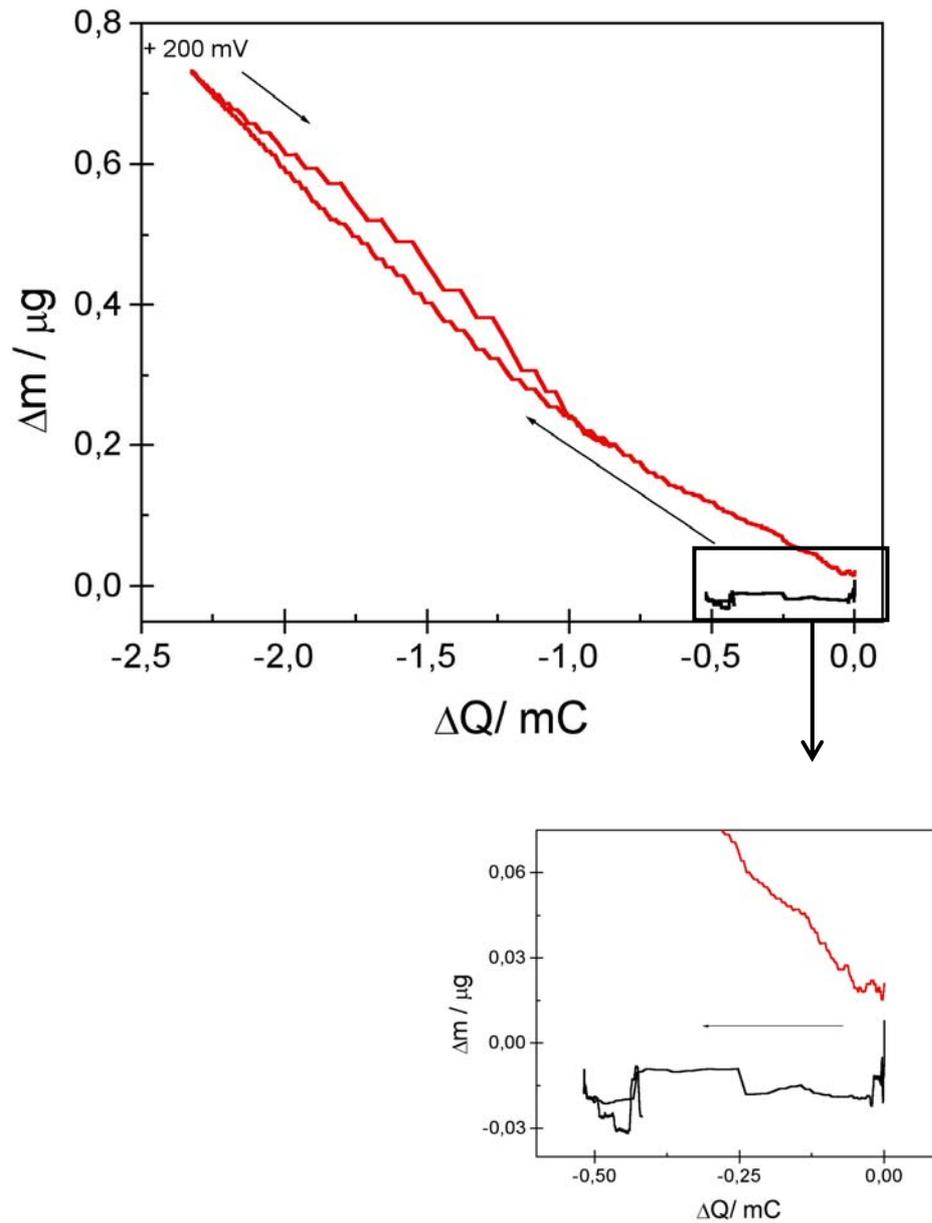


FIGURA 4.21- Variação de massa em função da variação de carga referente à Cr_2O_3 em meio ácido, na ausência (—) e na presença (—) de Cu, para o eletrólito H_2SO_4 0,5 M. $[\text{CuSO}_4] = 50$ mM, 50 mV s^{-1} , ERH, 25 C.

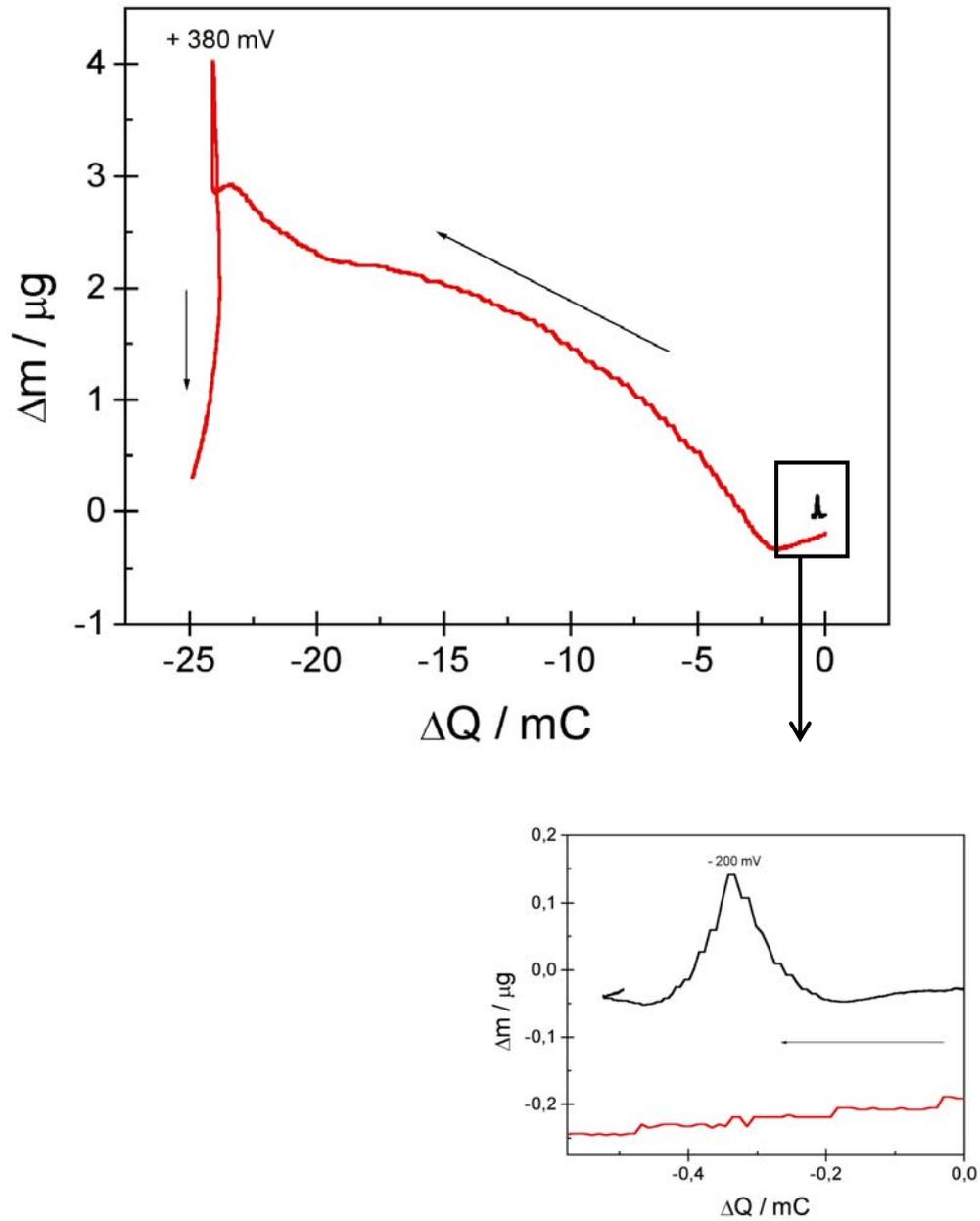


FIGURA 4.22- Variação de massa em função da variação de carga referente à Cr_2O_3 em meio ácido, na ausência (—) e na presença (—) de Cu, para o eletrólito HClO_4 0,5 M. $[\text{Cu}(\text{NO}_3)_2] = 50 \text{ mM}$, 50 mV s^{-1} , ERH, 25 C.

4.4.5- VARIAÇÃO DA JANELA DE POTENCIAIS

A FIGURA 4.23 mostra os voltamogramas (FIGURA 4.23 (a)) e os perfis de variação de massa (FIGURA 4.23(b)) para diferentes janelas de potenciais para o eletrólito H_2SO_4 0,5 M + CuSO_4 50 mM, enquanto a FIGURA 4.24 mostra o mesmo para a solução HClO_4 0,5 M + $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 50 mM. As janelas de potenciais estudadas se iniciaram em + 600 mV (*vs* ERH), e se estenderam de 0 até - 200 mV, posteriormente retornando a + 800 mV. Não foi possível trabalhar com limites superiores a 0 mV ou inferiores a - 200 mV, devido às capacidades inferior e superior de detecção da MECQ. A velocidade de varredura utilizada foi de 50 mV s^{-1} para todos os experimentos.

Percebe-se claramente a influência da natureza do eletrólito neste estudo. Os voltamogramas indicam que, na região de potenciais estudada, ocorreu a deposição e a dissolução de Cu, porém os potenciais de pico de deposição e dissolução variam de caso para caso. No caso do eletrólito HClO_4 , não há um potencial de pico de deposição definido, enquanto que, para o eletrólito H_2SO_4 , esse primeiro pico é observado em + 150 mV (*vs* ERH), como é mostrado no destaque da FIGURA 4.23 (a). O potencial de pico de dissolução é mais positivo para o eletrólito HClO_4 do que para o eletrólito H_2SO_4 , sendo estes aproximadamente + 400 mV e + 350 mV, respectivamente. O deslocamento positivo do pico de dissolução indica que é mais difícil remover as espécies adsorvidas para o eletrólito HClO_4 que para o eletrólito H_2SO_4 ; isso provavelmente deve-se a interações mais fortes entre ad-átomos e substrato ou entre ad-átomos, ânions especificamente adsorvidos e substrato. Quanto à diferença na definição dos processos catódicos e anódicos mostrados nos voltamogramas, LI *et al.*⁸⁰ já haviam observado o mesmo fenômeno para a UPD de Hg sobre Au monocristalino, sendo que a melhor definição dos picos para o eletrólito H_2SO_4 foi atribuída a fortes interações entre Hg^+ -Au, HSO_4^- (SO_4^{2-})-Au

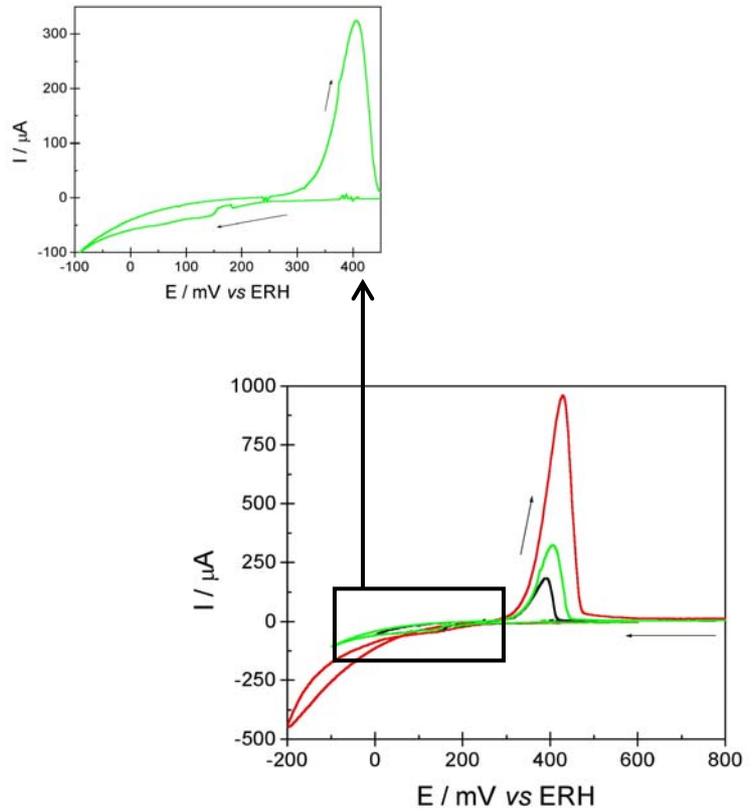
e $\text{HSO}_4^-(\text{SO}_4^{2-})-\text{HSO}_4^-(\text{SO}_4^{2-})$. Já a existência de picos largos e pouco definidos para o eletrólito HClO_4 foi relacionada com interações relativamente fracas entre $\text{Hg}^+-\text{ClO}_4^-$, ClO_4^--Au e $\text{ClO}_4^--\text{ClO}_4^-$. Relatou-se que, para esse eletrólito, íons Cl^- advindos de sua degradação dominam os processos de superfície, devido às suas fortes interações com a superfície e os ad-átomos UPD, resultando numa estrutura do tipo bicamada Hg-Cl na razão 1:1.

É importante notar que, para o eletrólito HClO_4 , embora não haja definição de picos catódicos para as janelas de potencial estudadas, os processos de deposição são predominantes, bastando comparar a magnitude dos valores de corrente catódica e anódica obtidas para comprovar tal fato.

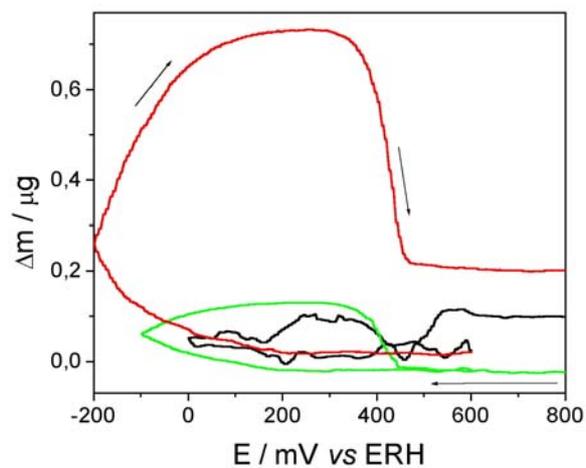
Nos perfis de variação de massa, mostrados na FIGURA 4.23(a) e na FIGURA 4.23(b), observa-se um aumento massa entre 0 e -200 mV (*vs* ERH), e, após a inversão da direção de varredura, a massa continua crescendo até $+100$ mV para o eletrólito H_2SO_4 e até $+300$ mV para o eletrólito HClO_4 , sendo este aumento referente à eletrodeposição de Cu sobre a superfície de Cr_2O_3 . A região de diminuição da variação de massa, ou seja, referente à dissolução do Cu eletrodepositado, ocorreu entre $+250$ mV e $+400$ mV para o eletrólito H_2SO_4 , e entre $+300$ mV e $+700$ mV para o eletrólito HClO_4 . O deslocamento da região de dissolução novamente indica que é mais difícil a dissolução do eletrodepósito formado no eletrólito HClO_4 .

Um ponto importante a observar nas curvas de variação de massa em função do potencial é que o processo de deposição/dissolução mostra maior reversibilidade para o eletrólito H_2SO_4 para as janelas de potenciais estudadas, pois a tendência da massa retornar ao seu valor original, ou seja, ao valor inicialmente obtido, somente é observada para o eletrólito H_2SO_4 , para janelas

de potencial com limite catódico superior ou igual a - 100 mV (*vs* ERH), em aproximadamente + 450 mV.

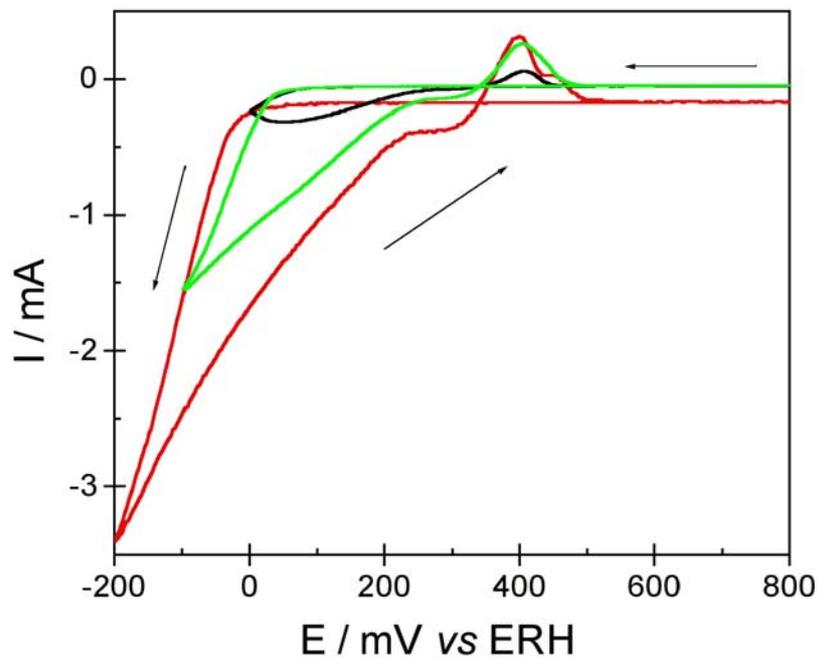


(a)

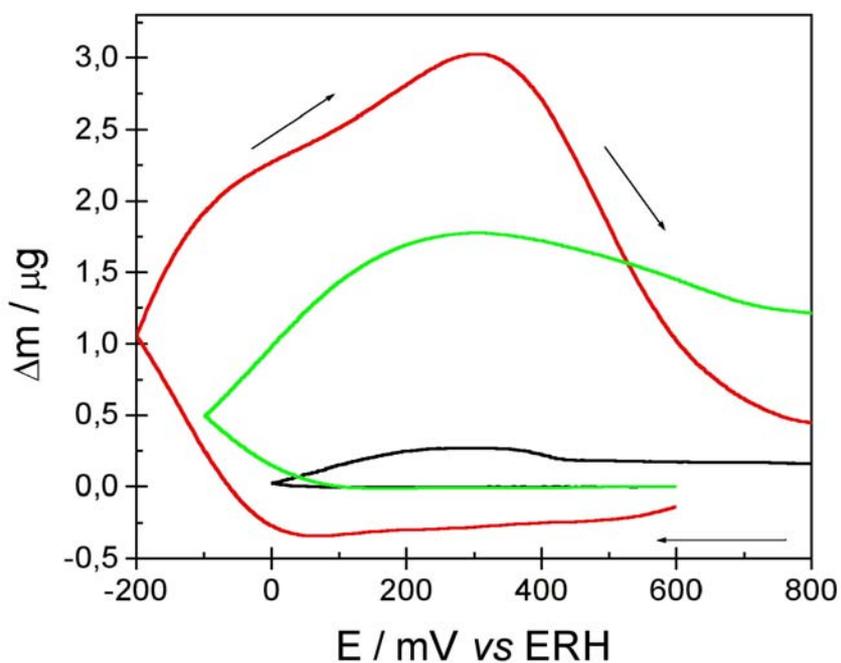


(b)

FIGURA 4.23- Voltamogramas (a) e perfis de variação de massa (b) obtidos durante a deposição de Cu sobre Cr_2O_3 para diferentes janelas de potenciais. H_2SO_4 0.5 M + CuSO_4 50 mM, ERH, $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$; 25°C .



(a)



(b)

FIGURA 4.24- Voltamogramas (a) e perfis de variação de massa (b) obtidos durante a deposição de Cu sobre Cr_2O_3 para diferentes janelas de potenciais. HClO_4 0.5 M + $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 50 mM, ERH, $50\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$; 25°C .

GÓMEZ *et al.*⁸¹ propõem um mecanismo para a UPD de Cu sobre Pt policristalina em meio de H₂SO₄, baseado em estudos eletroquímicos e de EXAFS *in situ*. Inicialmente ocorre um estado denominado “pré-adsorção”, composto por íons Cu²⁺ hidratados em solução, não necessariamente em contato com a superfície de Pt, que se encontra recoberta por uma camada de ad-ânions do eletrólito. Ocorre então a formação transiente de uma ad-camada Cu-An (An⁻ representa o ânion HSO₄⁻(SO₄²⁻)), que se desenvolve até que meia monocamada de ad-átomos de Cu seja depositada. A partir de então, o ânion é deslocado da superfície para dar lugar a uma monocamada de ad-átomos de cobre. Essas etapas são dependentes do potencial aplicado. CAPPADONIA *et al.*²⁷ assumem que esse co-adsorbato Cu-An catalisa a redução de íons Cu²⁺ sobre a superfície do substrato; para o eletrólito HClO₄, no entanto, os íons Cu²⁺ são parcialmente descarregados sobre o substrato e permanecem estáveis ao longo de toda a extensão de potenciais UPD, e somente no potencial de deposição massiva ocorre o descarregamento total desses íons. A ausência de agentes catalisadores neste caso torna a deposição de Cu um processo relativamente lento. Vale lembrar que o eletrólito sob estudo mostra comportamentos aparentemente bastante distintos dos descritos na literatura quanto a esses aspectos.

A FIGURA 4.25 mostra a relação quantitativa entre a variação de massa e a variação de carga para as diferentes janelas de potenciais mostradas na FIGURA 4.23, para o eletrólito H₂SO₄ + CuSO₄ 50 mM. A FIGURA 4.26 e a FIGURA 4.27 dão destaque a duas dessas curvas, referentes aos potenciais de inversão - 100 e - 200 mV (*vs* ERH) respectivamente. A curva referente ao potencial de inversão 0 mV não será analisada devido à magnitude de interferências observadas durante a aquisição dos dados de variação de massa, como pode ser visto na FIGURA 4.23 (b) e na FIGURA 4.25. São mostradas unicamente as janelas de potenciais relativas a processos faradaicos. Os voltamogramas referentes a cada curva também são mostrados. Já a TABELA

4.2 e a TABELA 4.3 mostram os coeficientes angulares calculados para as janelas de potencial indicadas nessas figuras. As massas molares calculadas para cada janela de potencial também são mostradas, tendo como base esses coeficientes e supondo a transferência de dois elétrons ($n = 2$).

As curvas seguem o mesmo comportamento descrito anteriormente, no estudo dos voltamogramas e dos perfis de variação de massa na ausência e na presença de Cu: aumento de massa e diminuição de carga (eletrodeposição de espécies sobre a superfície do eletrodo) até + 200 mV (*vs* ERH) durante a varredura catódica. A partir de então, ocorre variação negativa de massa e positiva de carga (atribuídas à dissolução de espécies da superfície do eletrodo de trabalho).

Observa-se que, quanto mais negativo o potencial de inversão, maiores os valores de massa molar se tornam. Esse tipo de análise pode estar indicando que há diferença nas espécies adsorvidas em 0, - 100 e - 200 mV (*vs* ERH), ou seja, que há diferentes fenômenos de deposição envolvidos para o caso do eletrólito H_2SO_4 , dependendo do potencial aplicado. Valores da magnitude da adsorção/dessorção de ânions do eletrólito ($M_{\text{HSO}_4^-} = 97,1 \text{ g mol}^{-1}$; $M_{\text{SO}_4^{2-}} = 96,1 \text{ g mol}^{-1}$) são observados somente para a última janela de potenciais referente ao potencial de inversão - 200 mV (ΔE_4 , TABELA 4.3).

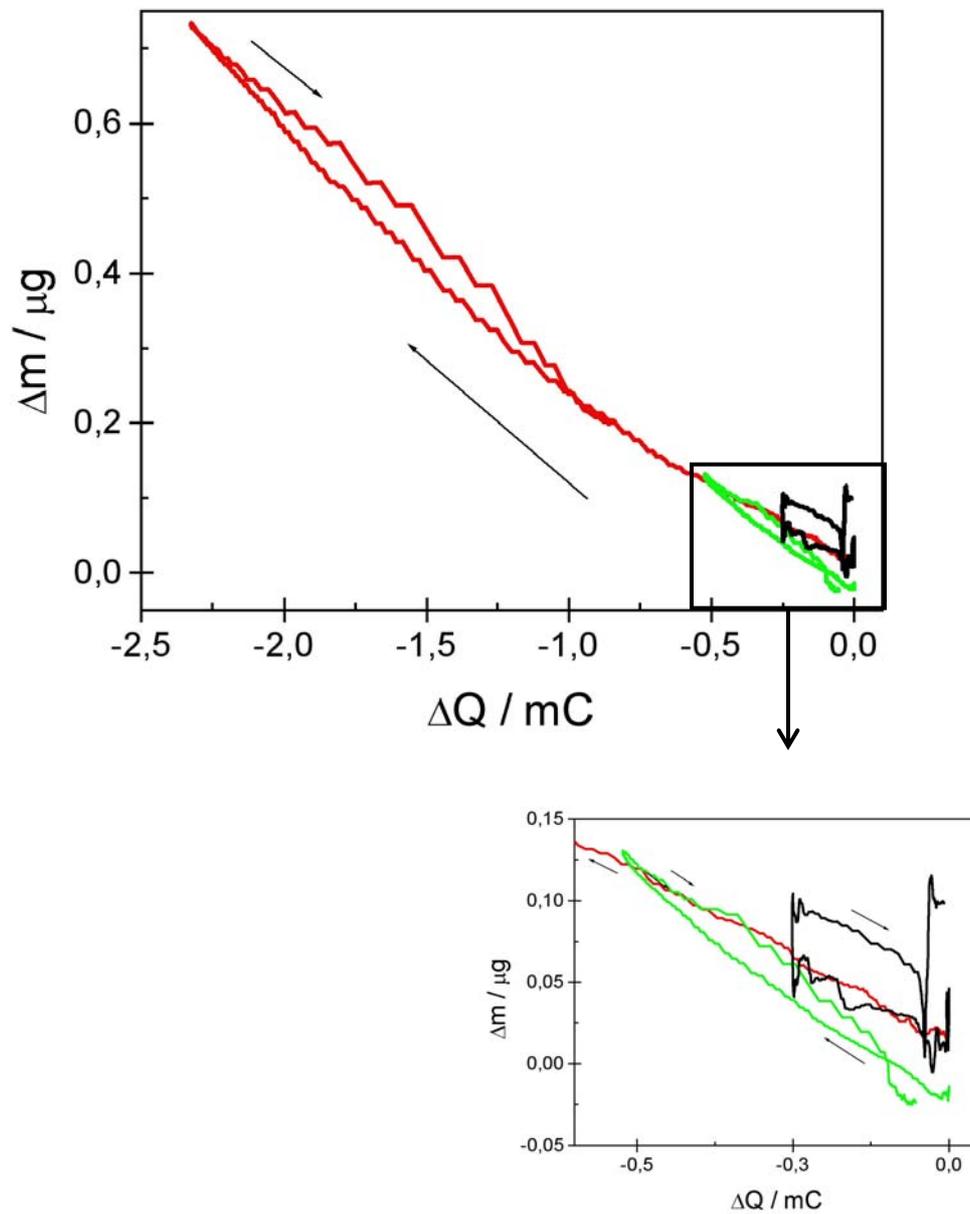


FIGURA 4.25- Variação de massa em função da variação de carga referente deposição de Cu sobre Cr para diferentes janelas de potencial: $E_{\text{inv}} = 0 \text{ mV}$ (—), $E_{\text{inv}} = -100 \text{ mV}$ (—), e $E_{\text{inv}} = -200 \text{ mV}$ (—). H_2SO_4 0,5 M + CuSO_4 50 mM, 50 mV s^{-1} , ERH, $25 \text{ }^\circ\text{C}$.

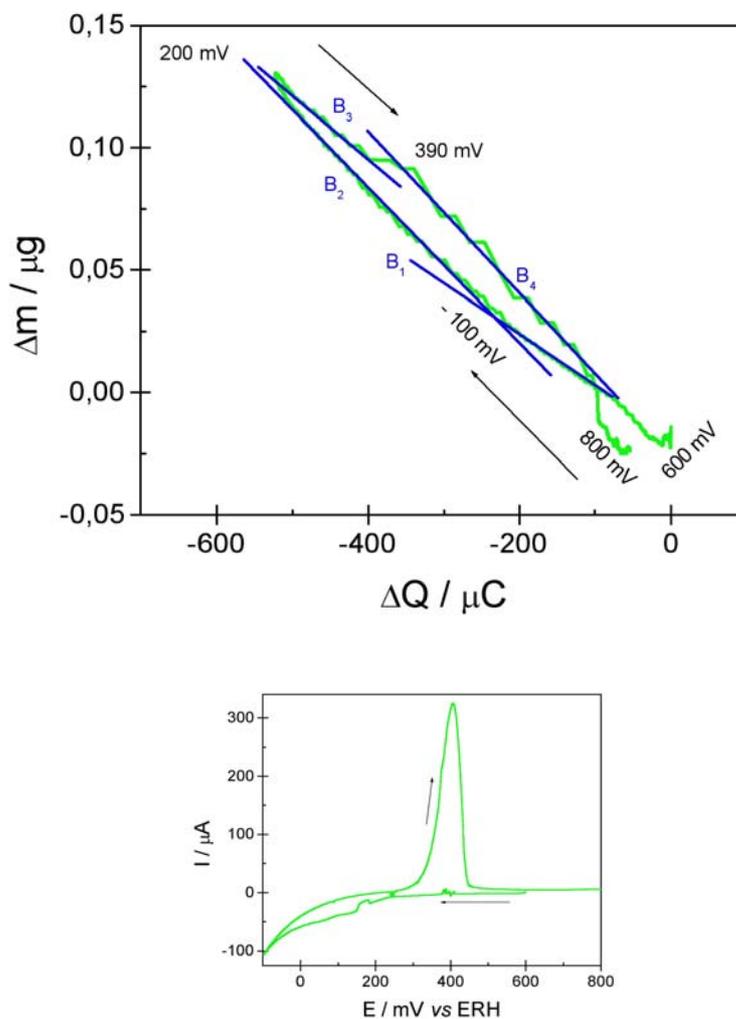


FIGURA 4.26- Variação de massa em função da variação de carga referente deposição de Cu sobre Cr_2O_3 para: $E_{\text{inv}} = -100 \text{ mV}$. H_2SO_4 0,5 M + CuSO_4 50 mM, 50 mV s^{-1} , ERH, $25 \text{ }^\circ\text{C}$.

TABELA 4.2- Coeficientes angulares e massas molares calculadas para as diferentes janelas de potencial mostradas na FIGURA 4.26.

	$\Delta E / \text{mV (vs ERH)}$	Região	$B / \text{g C}^{-1}$	$M_{\text{calc}} / \text{g mol}^{-1}$
ΔE_1	+ 200 a - 100	Catódica	$2,5 \times 10^{-4}$	47,5
ΔE_2	- 100 a + 200	Catódica	$3,6 \times 10^{-4}$	68,4
ΔE_3	+ 200 a + 400	Anódica	$2,5 \times 10^{-4}$	47,5
ΔE_4	+ 400 a + 450	Anódica	$3,5 \times 10^{-4}$	66,5

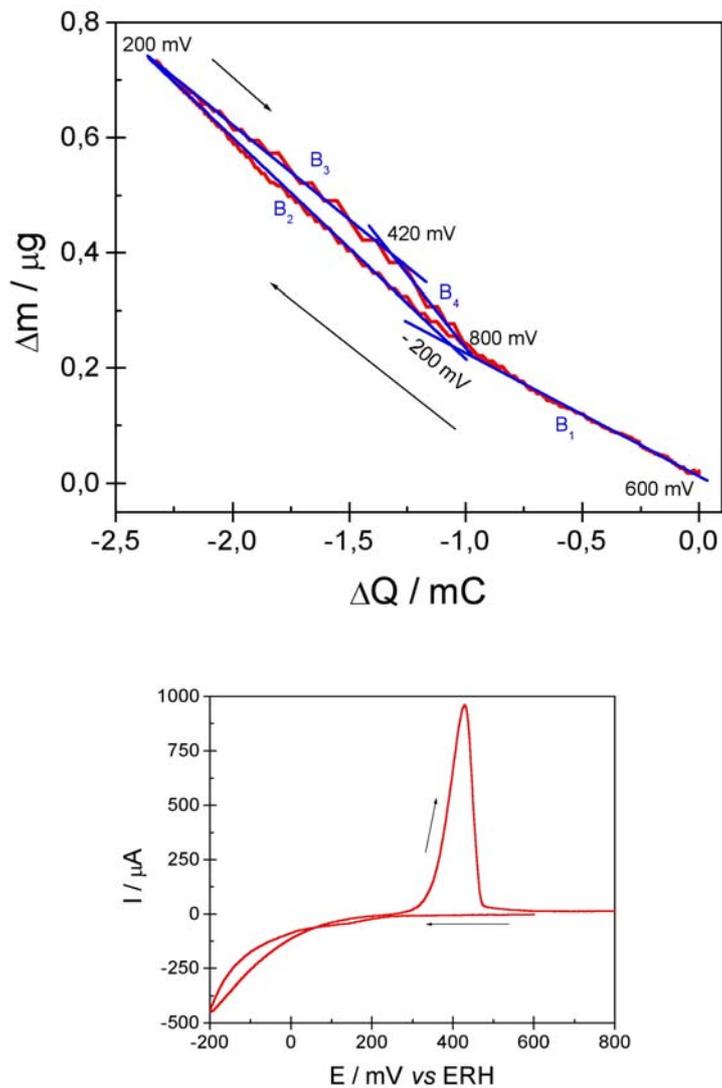


FIGURA 4.27- Variação de massa em função da variação de carga referente deposição de Cu sobre Cr para: $E_{inv} = -200$ mV. H_2SO_4 0,5 M + $CuSO_4$ 50 mM, 50 $mV s^{-1}$, ERH, 25 C.

TABELA 4.3- Coeficientes angulares e massas molares calculadas para as diferentes janelas de potencial mostradas na FIGURA 4.27.

	ΔE /mV (vs ERH)	Região	B /g C ⁻¹	M_{calc} /g mol ⁻¹
ΔE_1	+ 200 a - 200	Catódica	$2,2 \times 10^{-4}$	41,8
ΔE_2	- 200 a + 200	Catódica	$3,9 \times 10^{-4}$	74,1
ΔE_3	+ 200 a + 420	Anódica	$3,3 \times 10^{-4}$	62,7
ΔE_4	+ 420 a + 600	Anódica	$4,3 \times 10^{-4}$	81,7

Esse mesmo tipo de estudo é mostrado para o eletrólito $\text{HClO}_4 + \text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 50 mM na FIGURA 4.28 até a FIGURA 4.31. Neste caso, o comportamento das curvas de variação de massa em função da variação de carga somente é o mesmo que o do eletrólito H_2SO_4 até + 380 mV, ou seja, aumento de massa e proporcional diminuição de carga; a partir deste potencial, ocorre diminuição de massa muito mais intensa que a variação de carga, ou seja, predominam processos de dessorção não faradaicos. As curvas também são mais definidas para o potencial de inversão mais catódico, ou seja, - 200 mV (FIGURA 4.31). Novamente deve-se ressaltar que são indicadas unicamente janelas de potencial relativas a processos faradaicos, ou, melhor dizendo, são indicadas somente janelas de potencial a partir das quais as massas molares calculadas possuam algum significado físico.

Assim, quanto às massas molares calculadas, apresentadas em: TABELA 4.4, TABELA 4.5 e TABELA 4.6, observa-se que a proporcionalidade inversa entre os valores de massa molar e o potencial de inversão não é observada para esse eletrólito, ao contrário do eletrólito H_2SO_4 . As janelas de potencial de varredura relativas aos processos faradaicos fornecem valores de massa próximos ao da massa molar do Cl ($M_{\text{Cl}} = 35,5 \text{ g mol}^{-1}$) e de subprodutos da reação de redução de íons NO_3^- , como será mostrado posteriormente. O valor de massa molar calculado mais próximo do Cu foi obtido para o potencial de inversão mais catódico (FIGURA 4.6, ΔE_1), embora este se encontre ainda muito distante de tal quando comparado com os valores obtidos para o eletrólito H_2SO_4 .

Foi possível medir o coeficiente angular referente à região de dissolução somente para o potencial de inversão 0 mV (*vs* ERH); nos outros casos, a partir de certo ponto após o potencial de inversão, passaram a predominar acentuadamente os processos de transferência de massa, sendo

difícil correlacionar fisicamente esses valores com as possíveis espécies químicas envolvidas no processo.

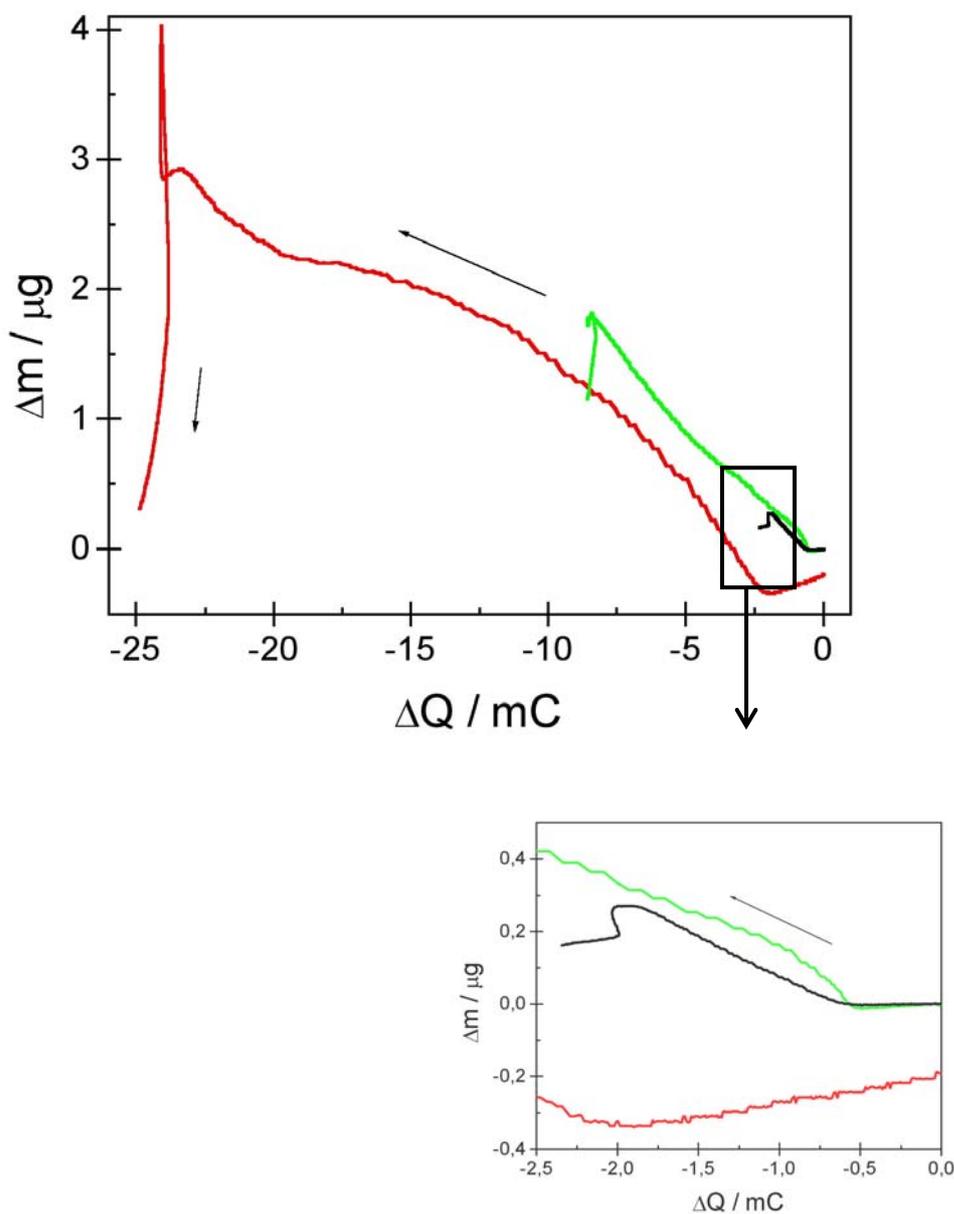


FIGURA 4.28- Variação de massa em função da variação de carga referente deposição de Cu sobre Cr_2O_3 para diferentes janelas de potencial: $E_{\text{inv}} = 0 \text{ mV}$ (—), $E_{\text{inv}} = -100 \text{ mV}$ (—), e $E_{\text{inv}} = -200 \text{ mV}$ (—). HClO_4 0,5 M + $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 50 mM, 50 mV s^{-1} , ERH, $25 \text{ }^\circ\text{C}$.

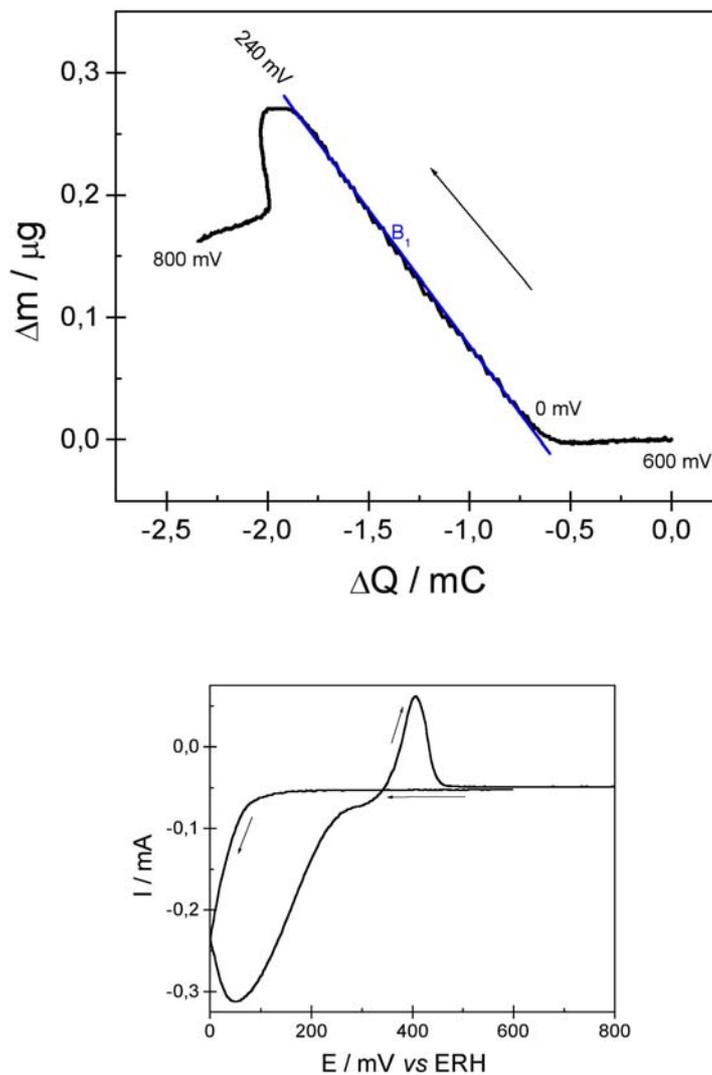


FIGURA 4.29- Variação de massa em função da variação de carga referente deposição de Cu sobre Cr_2O_3 para: $E_{\text{inv}} = 0 \text{ mV}$. HClO_4 0,5 M + $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 50 mM, 50 mV s^{-1} , ERH, $25 \text{ }^\circ\text{C}$.

TABELA 4.4- Coeficiente angular e massa molar calculados para a janela de potencial mostrada na FIGURA 4.29.

	$\Delta E / \text{mV (vs ERH)}$	Região	$B / \text{g C}^{-1}$	$M_{\text{calc}} / \text{G mol}^{-1}$
ΔE_1	0 a + 240	Catódica	$2,2 \times 10^{-4}$	41,8

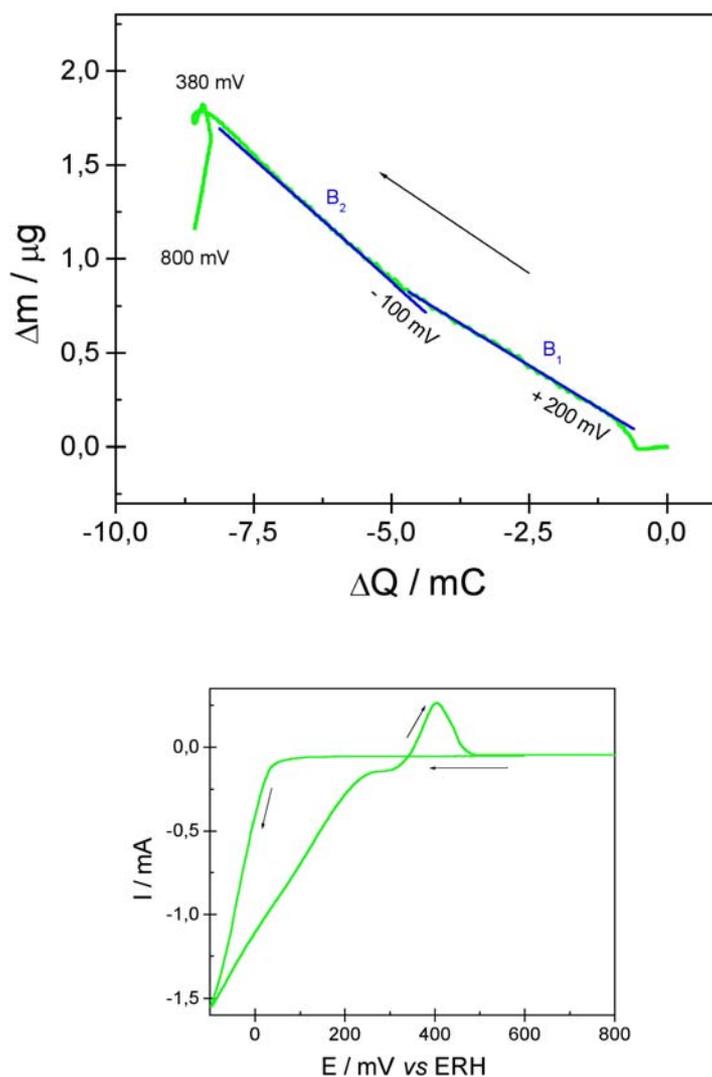


FIGURA 4.30- Variação de massa em função da variação de carga referente deposição de Cu sobre Cr_2O_3 para: $E_{\text{inv}} = -100 \text{ mV}$. HClO_4 0,5 M + $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 50 mM, 50 mV s^{-1} , ERH, 25 C.

TABELA 4.5- Coeficientes angulares e massas molares calculadas para as diferentes janelas de potencial mostradas na FIGURA 4.30.

	$\Delta E / \text{mV (vs ERH)}$	Região	$B / \text{g C}^{-1}$	$M_{\text{calc}} / \text{G mol}^{-1}$
ΔE_1	+ 200 a - 100	Catódica	$1,8 \times 10^{-4}$	34,2
ΔE_2	-100 a + 200	Catódica	$2,2 \times 10^{-4}$	41,8

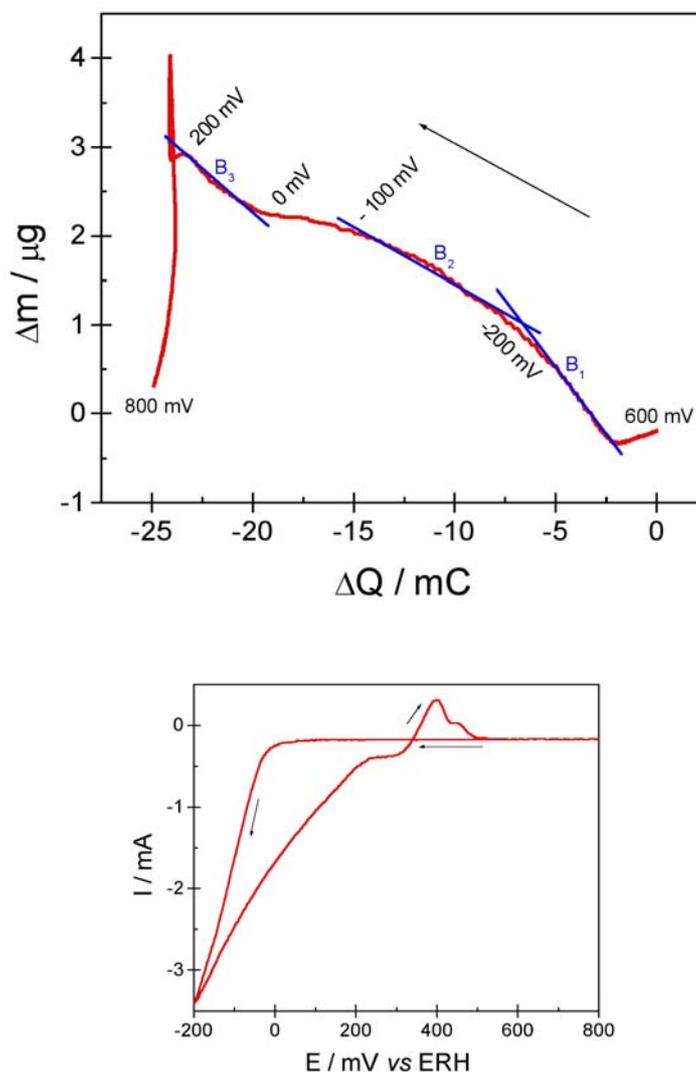
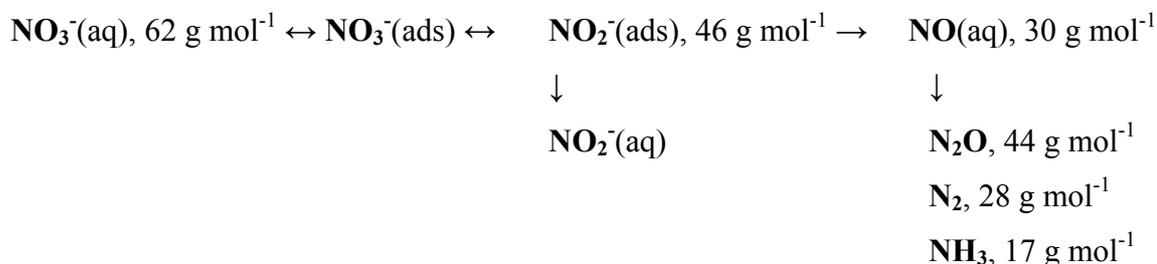


FIGURA 4.31- Variação de massa em função da variação de carga referente deposição de Cu sobre Cr_2O_3 para: $E_{\text{inv}} = -200 \text{ mV}$. HClO_4 0,5 M + $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 50 Mm, 50 mV s^{-1} , ERH, 25°C .

TABELA 4.6- Coeficientes angulares e massas molares calculadas para as diferentes janelas de potencial mostradas na FIGURA 4.31.

	$\Delta E / \text{mV (vs ERH)}$	Região	B / gC^{-1}	$M_{\text{calc}} / \text{g mol}^{-1}$
ΔE_1	+ 200 a - 200	Catódica	$2,6 \times 10^{-4}$	49,4
ΔE_2	-200 a - 100	Catódica	$1,2 \times 10^{-4}$	22,8
ΔE_3	0 a + 200	Catódica	$1,8 \times 10^{-4}$	34,2

O mecanismo esquemático da reação de redução de íons NO_3^- sobre cobre, de acordo com VOOYS *et al.*⁶⁰, juntamente com as massas molares referentes a cada espécie, é o seguinte:



Assim, os baixos valores de massas molares encontrados para as regiões faradaicas no caso do eletrólito HClO_4 podem também estar relacionados aos possíveis produtos da reação de redução de íons NO_3^- , conforme mostrado acima.

A outra possibilidade, referente à presença de ad-ânions Cl^- provenientes do eletrólito HClO_4 catalisando a eletrodeposição de ad-átomos de Cu encontra também certa razoabilidade, embora os dados experimentais referentes aos estudos com a MECQ tenham sido tratados de forma relativamente superficial quando comparados com os resultados apresentados na literatura (devido a fatores já explicados).

Desta forma, é possível vislumbrar que a deposição de Cu sobre Cr_2O_3 ocorra mais intensamente e irreversivelmente para o eletrólito HClO_4 quando comparada com a obtida para eletrólito H_2SO_4 devido à co-adsorção de ad-ânions Cl^- provenientes do eletrólito HClO_4 ou então devido à redução de íons NO_3^- sobre as (sub)monocamadas de Cu eletrodepositadas sobre Cr_2O_3 . A segunda possibilidade se torna tecnologicamente relevante quando se tem em mente que a redução de NO_3^- atrai muita atenção de pesquisadores devido à possibilidade de conversão de um composto químico abundante em derivados

úteis, tais como N_2O , NH_3 e NH_2OH , além dos fatores ambientais prejudiciais relacionados ao excesso de NO_3^- presente no meio ambiente, causando contaminação de bacias hidrográficas e excessiva fertilização do solo, dentre outros efeitos.

4.5- CARACTERIZAÇÃO QUALITATIVA DE Cr_2O_3 POR EDX

A caracterização qualitativa de Cr_2O_3 puro e com deposição de Cu foi realizada por EDX, uma técnica amplamente utilizada para determinações qualitativas e quantitativas dos elementos da tabela periódica.

As amostras foram preparadas através da deposição galvanostática de Cr sobre placas de Pt policristalina, sendo que a passivação foi realizada sob condições potencioestáticas. A primeira amostra refere-se ao “branco”, ou seja, somente a Cr eletrodepositado sobre Pt e posteriormente passivado.

Duas outras amostras foram preparadas seguindo o mesmo procedimento utilizado acima, porém, após a formação de Cr_2O_3 , as amostras sofreram deposição potencioestática de Cu, tanto em eletrólito H_2SO_4 como em eletrólito $HClO_4$. Duas diferentes janelas de potenciais foram usadas: + 600 → 0 mV (amostras 2 e 4), e + 600 → -200mV (*vs* ERH, amostras 3 e 5). Após a varredura de potenciais, cada amostra era polarizada no potencial final por 120s.

A resposta para o “branco” é mostrada na FIGURA 4.32, e as respostas para a eletrodeposição de Cu em 0 ou - 200 mV (*vs* ERH) em eletrólito H_2SO_4 são mostradas na FIGURA 4.33 e na FIGURA 4.34, respectivamente. A FIGURA 4.35 e a FIGURA 4.36 mostram as respostas em eletrólito $HClO_4$. Observa-se a presença dos elementos Pt, Cr e O em todos os espectros, como era esperado, e somente para o potencial de deposição mais negativo é observada a presença de Cu. Isso, porém, não significa que não existe Cu nas amostras

submetidas ao potencial de deposição 0 mV, e sim que a quantidade depositada neste caso não pôde ser detectada pelo equipamento.

Dessa forma, pode-se dizer que a quantidade de Cu eletrodepositado varia de acordo com o potencial de deposição aplicado para os dois eletrólitos utilizados.

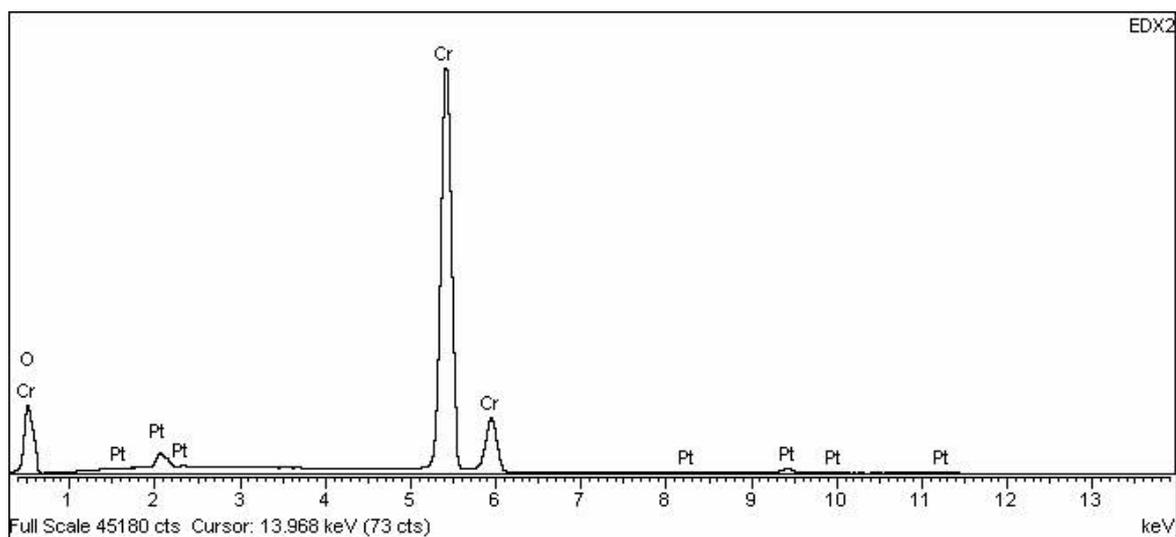


FIGURA 4.32- Espectro de EDX para Cr_2O_3 eletrodepositado sobre Pt. CrO_3 3g l^{-1} , H_2SO_4 0,5 M.

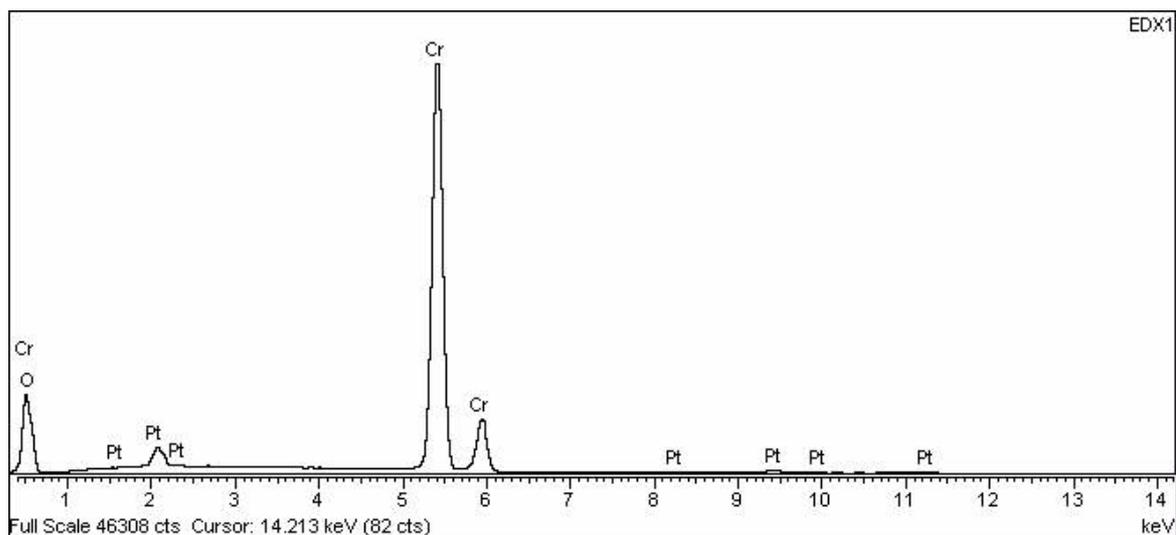


FIGURA 4.33- Espectro de EDX para Cr_2O_3 polarizado em 0 mV. H_2SO_4 0,5 M + CuSO_4 50 mM, ERH.

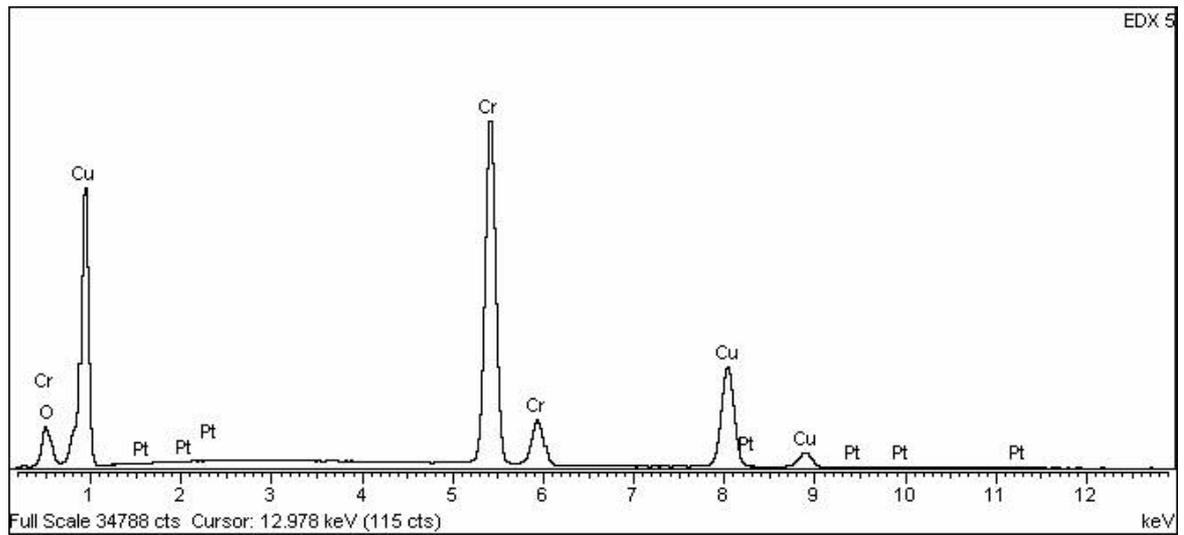


FIGURA 4.34- Espectros de EDX para Cr_2O_3 polarizado em - 200 mV. H_2SO_4 0,5 M + CuSO_4 50 mM, ERH.

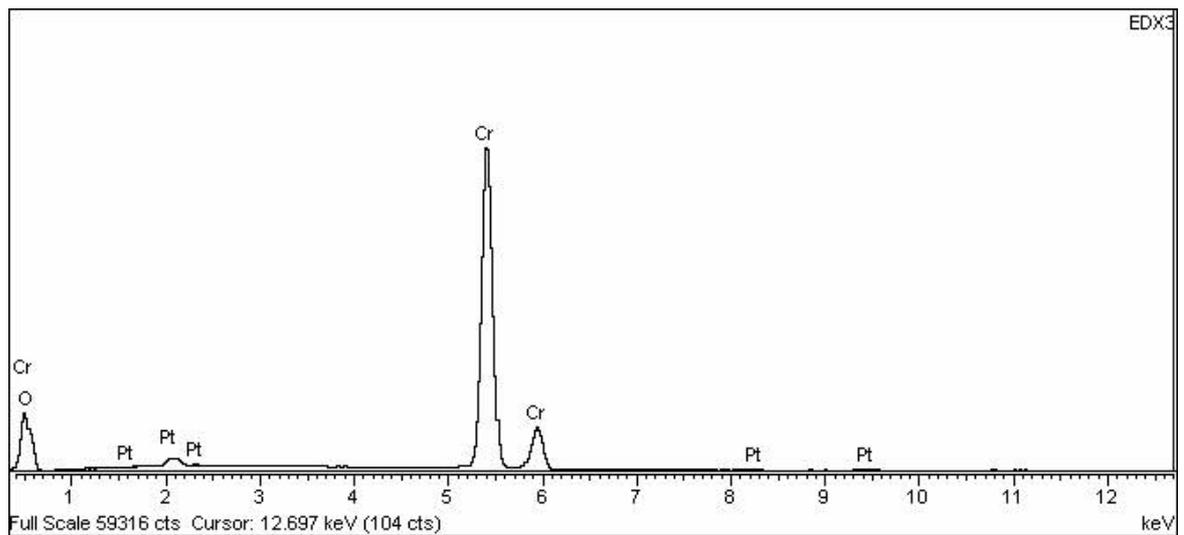


FIGURA 4.35- Espectro de EDX para Cr_2O_3 polarizado em 0 mV. HClO_4 0,5 M + $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 50 mM, ERH.

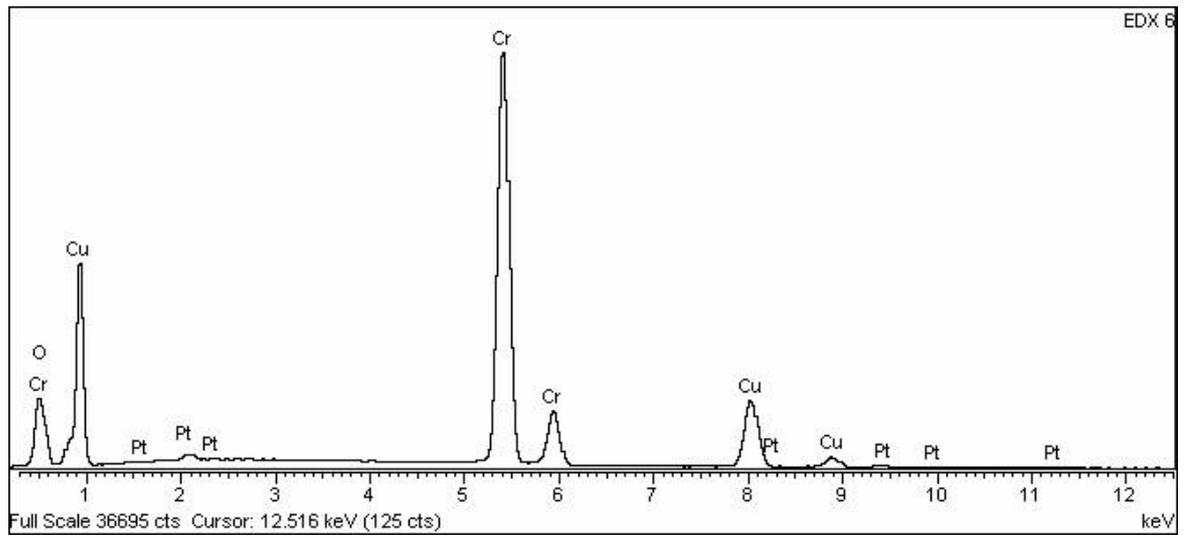


FIGURA 4.36- Espectro de EDX para Cr_2O_3 polarizado em - 200 mV. HClO_4 0,5 M + $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 50 mM, ERH.

5- CONCLUSÕES

Os estudos de variação do potencial de inversão referentes à deposição de Cu sobre Cr_2O_3 , juntamente aos resultados obtidos por EDX, comprovam a existência de duas regiões de potencial distintas de deposição de Cu.

Os resultados obtidos com a MECQ indicam que a deposição de Cu ocorre de maneira reversível em eletrólito H_2SO_4 na faixa de potenciais estudada. A análise das curvas $\Delta m(y)$ x $\Delta Q(x)$ mostrou que predominam processos faradaicos neste sistema, porém também ocorre a adsorção de espécies aniônicas e/ou de H_2O sobre o eletrodo, sendo que o tipo de espécie depositada ou adsorvida depende do potencial aplicado.

No caso do eletrólito HClO_4 , os estudos microgravimétricos indicam que a irreversibilidade observada para o processo de eletrodeposição de Cu pode estar relacionada a dois fatores:

1. co-adsorção de íons Cl^- provenientes da degradação do eletrólito, que catalisariam e estabilizariam a deposição de Cu sobre Cr_2O_3 ;
2. redução irreversível de íons NO_3^- após a deposição de Cu, levando em conta a atividade catalítica de Cu frente a redução desse íon e a magnitude dos valores de massa molar encontrados.

A segunda possibilidade se torna tecnologicamente relevante quando se tem em mente que a redução de NO_3^- atrai muita atenção devido à

possibilidade de conversão de um composto químico abundante em derivados úteis, tais como N_2O , NH_3 e NH_2OH , além dos fatores ambientais prejudiciais relacionados ao excesso de NO_3^- presente no meio ambiente. É necessário, porém, uma investigação mais profunda desse sistema para se chegar a resultados mais conclusivos. A possibilidade de formação de ligas também deve ser investigada.

6- REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. MASCARO, L.H., PEREIRA, E.C., “Deposition of copper on passivated chromium”, *J. Electroanal. Chem.*, **485**: 81-85, 2000.
2. TÚLIO, P.C. *Estudos de Mecanismos de Eletrodeposição de Prata Sobre Platina a Partir de Soluções de Nitrato de Prata*, São Carlos, Programa de Pós-Graduação em Química - UFSCar, 1996. Dissertação de mestrado, ? p.
3. BOCKRIS, J.M. & REDDY, A.K.N. *Modern Electrochemistry*. v. 2, 20^a ed., Nova Iorque, Plenum Publishing Corporation, 1997, p. 623-1432.
4. OLIVEIRA, S.C., TORRESI, R.M., TORRESI, S.I.C., “Uma visão das tendências e perspectivas em eletrocromismo: a busca de novos materiais e desenhos mais simples”, *Quím. Nova*, **23**: 79 - 87, 2000.
5. BUDEVSKI, E., STAIKOV & G., LORENZ, W.J. *Electrochemical Phase Formation and Growth*. 1^a ed. Nova Iorque, VCH Publishers, 1996. p. 1-148.
6. LORENZ, W.J., HERMANN, H.D., WÜTRICH, N., HILBERT, F., “The formation of monolayer metal films on electrodes”, *J. Electrochem. Soc.*, **121**: 1167 - 1177, 1974.
7. OBRETENOV, W., SCHMIDT, U., LORENZ, W.J., STAIKOV, G., BUDEVSKI, E., CARNAL, D., MÜLLER, U., SIEGENTHALER, H., SCHMIDT, E., “Underpotential deposition and electrocrystallization of metals”, *J. Electrochem. Soc.*, **140**: 692 - 703, 1993.
8. SCHMICKLER, W., “A model for the adsorption of metal ions on single crystal surfaces”, *Chemical Physics*, **141**: 95 - 104, 1990.
9. LORENZ, W.J., STAIKOV, G., “2D and 3D thin film formation and growth mechanisms in metal electrocrystallization- an atomistic view by in situ STM”, *Surf. Sci.*, **335**: 32-43, 1995.
10. BUDEVSKI, E., STAIKOV, G., LORENZ, W.J., “Electrocrystallization- Nucleation and growth phenomena”, *Electrochim. Acta*, **45**: 2559 - 2574, 2000.
11. SZABÓ, S., “Underpotential deposition of metals on foreign metal substrates”, *International Reviews in Physical Chemistry*, **10**: 207 - 248, 1991.
12. SÁNCHEZ, C.G., PÓPOLO, M.G.D., LEIVA, E.P.M., “An embedded atom approach to underpotential deposition phenomena”, *Surf. Sci.*, **421**: 59 - 72, 1999.
13. LEIVA, E., “Recent developments in the theory of metal UPD”, *Electrochim. Acta*, **41**: 2185 - 2206, 1996.

-
14. KOLB, D.M., PRZASNYSKI, M., GERISHER, H., "Underpotential deposition of metals and work function differences", *Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, **54**: 25 - 38, 1974.
15. SÁNCHEZ, C., LEIVA, E.P.M., "Cu underpotential deposition on Au (111) and Au (100). Can this be explained in terms of the energetics of the Cu/Au system?", *Electrochim. Acta*, **45**: 691 - 697, 1999.
16. SANTOS, M.C., MACHADO, S.A.S., AVACA, L.A., MASCARO, L.H., "Estudos da eletrodeposição de metais em regime de subtensão", *Quím. Nova*, **23**: 392 - 399, 2000.
17. PITARA, E.L., BARBIER, J., "Platinum modified by electrochemical deposition of adatoms", *Applied Catalysis A: General*, **149**: 49 - 87, 1997.
18. DANILOV, A.I., ANDERSEN, J.E.T., MOLODKINA, E.B., POLUKAROV, Y.M., MOLLER, P., ULSTRUP, J., "The influence of intermediate particles on the nucleation of copper on polycrystalline platinum", *Electrochim. Acta*, **43**: 733 - 741, 1997.
19. MAKSOUD, S.A.A., TAGUCHI, S., FUKUDA, T., ARAMATA, A., "Co-underpotential deposition of copper and zinc ions on Pt (111)", *Electrochim. Acta*, **41**: 1947 - 1952, 1996.
20. ALONSO, C., PASCUAL, M.J., ABRUÑA, H.D., "Influence of organic adsorbates on the under and overpotential deposition of copper on polycrystalline platinum electrodes", *Electrochim. Acta*, **42**: 1739 - 1750, 1997.
21. HARTIG, P., WÜNSCHE, M., KÜSSNER, T., SCHUMACHER, R., "Kinetic and topographic investigation of copper deposition / stripping in an acid copper environment", *Electrochem. Com.*, **1**: 398 - 401, 1999.
22. SANTOS, M.C., MASCARO, L.H., MACHADO, S.A.S., "Voltammetric and rotating ring-disk studies of underpotential deposition of Ag and Cu on polycrystalline Au electrodes in aqueous H₂SO₄", *Electrochim. Acta*, **43**: 2263 - 2272, 1998.
23. LU, D., TANAKA, K., "Mechanism for the formation of Au-Cu alloy multiply twinned particles formed in the region of UPD of Cu²⁺ in perchloric acid solution", *Surf. Sci.*, **409**: 283 - 289, 1998.
24. MELROY, O.R., SAMANT, M.G., BORGES, G.L., GORDON, J.G., BLUM, L., WHITE, J.H., ALBARELLI, M.J., McMILLAN, M., ABRUNA, H.D., "In-Plane Structure of Undepotentially Deposited Copper on Gold (111) Determined by Surface EXAFS", *Langmuir*, **4**: 728 - 732, 1988.
25. PÓPOLO, M.D., LEIVA, E., "Embedded atom method study of Cu deposition on Ag(111)", *J. Electroanal. Chem.*, **440**: 271 - 277, 1997.
26. ODA, I., SHINGAYA, Y., MATSUMOTO, H., ITO, M., "Upd mechanisms of copper and thallium on a Pt (111) electrode studied by in-situ IRAS and EC-STM", *J. Electroanal. Chem.*, **409**: 95 - 101, 1996.
-

-
27. CAPPADONIA, M., LINKE, U., ROBINSOS, K.M., SCHMIDBERGER, J., STIMMING, U., "Anion effects on the cyclic voltammetry of copper underpotential deposition", *J. Electroanal. Chem.*, **405**: 227 - 232, 1996.
28. MOTHEO, A.J., GONZALEZ, E.R., RAKOTONDRAINIBE, A., LÉGER, J.M., BEDEN, B., LAMY, C., "The influence of anions on the underpotential deposition of copper on a polycrystalline gold substrate", *J. Braz. Chem. Soc.*, **7**: 1 - 6, 1996.
29. XU, J.G., WANG, X.W., "Study of copper underpotential deposition on Au (111) surfaces", *Surf. Sci.*, **408**: 317 - 325, 1998.
30. HERRERO, E., GLAZIER, S., BULLER, L.J., ABRUÑA, H.D., "X-Ray and electrochemical studies of Cu upd on single cristal electrodes in the presence of bromide: comparison between Au (111) and Pt (111) electrodes", *J. Electroanal. Chem.*, **461**: 121 - 130, 1999.
31. MIWA, D.W. *Utilização da Microbalança Eletroquímica de Cristal de Quartzo no Estudo da Adsorção Simultânea de Ânions e Ad-átomos de Cobre*, São Carlos, Programa de Pós-Graduação em Química - USP, 2000. Dissertação de mestrado, 105 p.
32. MARKOVIC, N., ROSS, P.N., "Effect of Anions on the Underpotential Deposition of Cu on Pt (111) and Pt (100) Surfaces", *Langmuir*, **9**: 580 - 590, 1993.
33. MARKOVIC, N.M., GRGUR, B.N., LUCAS, C.A., ROSS, P.N., "UPD of Cu on Pt (100): effects of anions on adsorption isotherms and interface structures", *Electrochim. Acta*, **44**: 1009 - 1017, 1998.
34. MARKOVIC, N.M., LUCAS, C.A., GASTEIGER, H.A., ROSS, P.N., "The structure of adsorbed bromide concurrent with the underpotential deposition (UPD) of Cu on Pt (111)", *Surf. Sci.*, **372**: 239 - 254, 1997.
35. ZEI, M.S., WU, K., EISWIRTH, M., ERTL, G., "The effect of different concentrations of chloride on the structure of Cu UPD on Pt (111)", *Electrochim. Acta*, **45**: 809 - 817, 1999.
36. SKOOG, D.A., HOLLER, F.J. & NIEMAN, T.A. *Principles of Instrumental Analysis*. Filadélfia, Saunders College Publishing, 1998. p.10.
37. FARIA, R.C. *Desenvolvimento de Instrumentação em Microbalança de Cristal de Quartzo para Aplicações em Eletroanalítica e Biossensores*, São Carlos, Programa de Pós-Graduação em Química - UFSCar, 2000. Tese de doutorado, ? p.
38. DALCANALE, E., HARTMANN, J., "Selective detection of organic compounds by means of cavidant-coated QCM transducers", *Sensors and Actuators B*, **24-25**: 39 - 42, 1995.
39. VARELA, H., MALTA, M., TORRESI, R.M., "Técnicas in situ de baixo custo em eletroquímica: a microbalança de cristal de quartzo", *Quím. Nova*, **23**: 1 - 39, 2000.
40. SAUERBREY, G., "Verwendung von Schwingquartzen zur wagüing dünner Schiten und zur Mikrowägung", *Z. Phys.*, **155**: 206 - 222, 1959.
-

-
41. AUGÉ, J., HAUPTMANN, P., HARTMANN, J., RÖSLER, S., LUCKLUM, R., “New design for QCM sensors in liquids”, *Sensors and Actuators B*, **24-25**: 43 - 48, 1995.
42. AUGÉ, J., HAUPTMANN, P., EICHEBAUM, F., RÖSLER, S., “Quartz crystal microbalance sensors in liquids”, *Sensors and Actuators B*, **18-19**: 518 - 522, 1994.
43. BENES, E., “Improved quartz crystal microbalance technique”, *J. Appl. Phys.*, **56**: 606 - 608, 1984.
44. REED, C.E., KANAZAWA, K.K., HAUFMANN, J.H., “Physical description of a viscoelastically loaded AT-cut quartz resonator”, *J. Appl. Phys.*, **68**: 1993 - 2001, 1990.
45. MECEA, V.M., “Loaded vibrating quartz sensors”, *Sensors and Actuators A*, **40**: 1 - 27, 1994.
46. ZHANG, C., FENG, G., SUI, S., “Study on behaviour of QCM sensors in loading variation”, *Sensors and Actuators B*, **40**: 111 - 115, 1997.
47. RODAHL, M., KASEMO, B., “Frequency and dissipation-factor responses to localized liquid deposits on a QCM electrode”, *Sensors and Actuators B*, **37**: 111 - 116, 1996.
48. MARTIN, B.A., HAGER, H.E., “Velocity profile on quartz crystals oscillating in liquids”, *J. Appl. Phys.*, **65**: 2630 - 2635, 1989.
49. MECEA, V.M., “A new method of measuring the mass sensitive areas of quartz crystal resonators”, *J. Phys. E*, **22**: 59 - 61, 1989.
50. HILLIER, A.C., WARD, M.D., “Scanning electrochemical mass sensitivity mapping of the quartz crystal microbalance in liquid media”, *Anal. Chem.*, **64**: 2539 - 2554, 1992.
51. WARD, M., DELAWSKI, E.J., “Radial Mass Sensitivity of the Quartz Crystal Microbalance in Liquid Media”, *Anal. Chem.*, **63**: 886 - 890, 1991.
52. MARTIN, S.J., GRANSTAFF, V.E., FRYE, G.C., “Characterization of a Quartz Crystal Microbalance with Simultaneous Mass and Liquid Loading”, *Anal. Chem.*, **63**: 2272 - 2281, 1991.
53. CHAGNARD, C., GILBERT, P., WATKINS, A.N., BEELER, T., PAUL, D.W., “An electronic oscillator with automatic gain control: EQCM applications”, *Sensors and Actuators B*, **32**: 129 - 136, 1996.
54. BUND, A., SCHWITZGEBEL, G., “Investigations on metal depositions and dissolutions with an improved EQCMB based on quartz crystal impedance measurements”, *Electrochim. Acta*, **45**: 3703 - 3710, 2000.
55. ZILBERMAN, G., TSIONSKY, V., GILEADI, E., “Solvent structure at the metal / solution interface and the response of the EQCM”, *Electrochim. Acta*, **45**: 3473 - 3482, 2000.
56. FELICIANO, L.E.T. *Propriedades Magnéticas de Filmes de Cromo Preparados por Eletrodeposição*, São Carlos, Programa de Pós-Graduação em Química – UFSCar, 2001. Dissertação de mestrado, 91 p.
-

-
57. HARRIS, T.M., WHITNEY, G.M., CROLL, I.M., "The Electrodeposition of Ni-Fe-Cr Alloys for Magnetic Thin Film Applications", *J. Electrochem. Soc.*, **142**: 1031 - 1034, 1995.
58. BRETTE, A.M.O. & BRETTE, M.A.C. *Electroquímica*. 2^a ed. Nova Iorque, Oxford University Press, 1996. p. 387 - 390.
59. OKUYAMA, M., KAWAKAMI, M., ITO, K., "Anodic Dissolution of Chromium in Acidic Sulphate Solutions", *Electrochim. Acta*, **30**: 757 - 765, 1985.
60. VOOYS, A.C.A., SANTEN, R.A., VEEN, J.A.R., "Electrocatalytic reduction of NO₃⁻ on palladium/copper electrodes", *J. of Molecular Catalysis A: Chemical*, **154**: 203 - 215, 2000.
61. BRUCKENSTEIN, S., SWATHIRAJAN, S., "Potential dependence of Lead and Silver underpotential coverages in acetonitrile using a piezoelectric crystal oscillator method", *Electrochim. Acta*, **30**: 851 - 855, 1985.
62. KEITA, B., NADJO, L., BELANGER, D., WILDE, C.P., HILAIRE, M., "Electrochemical quartz crystal microbalance: evidence for the adsorption of heteropoly and isopoly anions on gold electrodes", *J. Electroanal. Chem.*, **384**: 155 - 169, 1995.
63. SANTOS, M.C. *Estudo da Deposição em Regime de Subtensão de Cd, Se e Te e da Formação de Monocamadas Atômicas Ordenadas de CdSe e CdTe Sobre Diferentes Substratos em Meios Ácidos*, São Carlos, Programa de Pós-Graduação em Química - USP, 2001. Tese de doutorado, 266 p.
64. WATANABE, M., UCHIDA, H., IKEDA, N., "Electrochemical quartz crystal microbalance study of copper ad-atoms on gold and platinum electrodes", *J. Electroanal. Chem.*, **380**: 225 - 260, 1995.
65. WATANABE, M., UCHIDA, H., NIURA, M., IKEDA, N., "Electrochemical quartz crystal microbalance study of copper ad-atoms on highly ordered Au (111) electrodes in sulfuric acid", *J. Electroanal. Chem.*, **384**: 191 - 195, 1995.
66. DEAKIN, M.R., MELROY, O., "Underpotential metal deposition on gold, monitored in situ with a quartz microbalance", *J. Electroanal. Chem.*, **239**: 321 - 331, 1988.
67. VARELA, H., TORRESI, R.M., "Ionic exchange phenomena related to the redox processes of polyaniline in nonaqueous media", *J. Electrochem. Soc.*, **147**: 665 - 670, 2000.
68. MARANHÃO, S.L.A., TORRESI, R.M., "Quartz crystal microbalance study of charge compensation process in polyaniline films doped with surfactant anions", *Electrochim. Acta*, **44**: 1879 - 1885, 1999.
69. LIEN, M., SMYRL, W.H., MORITA, M., "Cation and anion insertion in separate processes in poly(pirrole) composite films", *J. Electroanal. Chem.*, **309**: 333 - 340, 1991.
70. VARELA, H., MALTA, M., TORRESI, R.M., "Microgravimetric study of the influence of the solvent on the redox properties of polypirrol modified electrodes", *J. of Power Sources*, **92**: 50 - 55, 2001.
-

-
71. HORÁNYI, G., WASBERG, M., "Study of the equilibrium underpotential deposition of copper and the accompanying anion adsorption on rhodized electrodes in the course of cyclic voltammetric measurements", *J. Electroanal. Chem.*, **431**: 161 - 164, 1996.
72. WASBERG, M., BÁCSKAI, J., INZELT, G., HORÁNYI, G., "The harmony of EQCM and radiotracer sorption results obtained in the course of voltammetric study of a rhodized electrode", *J. Electroanal. Chem.*, **418**: 195 - 198, 1996.
73. DIETTERLE, M., WILL, T., KOLB, D.M., "The initial stages of copper deposition on Ag(111): an STM study", *Surf. Sci.*, **342**: 29 - 37, 1995.
74. WANG, C., CHUNG, C.S., CHANG, S.C., "Anion effects upon upd copper on platinum electrodes: an illustrative coulometric analysis using solution flushing tactics", *J. Electroanal. Chem.*, **395**: 317 - 321, 1995.
75. KOGA, O., WATANABE, Y., TANIKAZI, M., HORI, Y., "Specific adsorption on a copper (100) single crystal electrode studied by charge displacement by CO adsorption and infrared spectroscopy", *Electrochim. Acta*, **46**: 3083 - 3090, 2001.
76. WILMS, M., BROEKMANN, P., KRUFIT, M., PARK, Z., STUHLMANN, C., WANDEL, K., "STM investigation of specific anion adsorption on Cu (111) in sulfuric acid electrolyte", *Surf. Sci.*, **402-404**: 83 - 86, 1998.
77. KEITA, B., ABDELJALIL, E., NADJO, L., CONTANT, R., BELGICHE, R., "First examples of efficient participation of selected metal-ion substituted heteropolyanions in electrocatalytic nitrate reduction" *Electrochem. Com.*, **3**: 56 - 62, 2001.
78. KORGEL, B.A., MONBOUQUETTE, H.G., "Quantum confinement effects enable photocatalyzed nitrate reduction at neutral pH using CdS nanocrystals", *J. Phys. Chem. B*, **101**: 5010 - 5017, 1997.
79. ZHANG, G.Y., BRÜMMER, G.M., ZHANG, X.N., "Effect of perchlorate, nitrate, chloride and pH on sulfate adsorption by variable-charge soils", *Geoderma*, **73**: 217 - 229, 1996.
80. LI, J., HERRERO, E., ABRUÑA, H.D., "The effect of anions on the underpotential deposition of Hg on Au (111)- an electrochemical and in situ surface X-ray diffraction study", *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **134**: 113 - 131, 1998.
81. GÓMEZ, R., YEE, H.S., BOMMARITO, G.M., FELIU, J.M., ABRUÑA, H.D., "Anion effects and the mechanism of Cu UPD on Pt(111): X-ray and electrochemical studies", *Surf. Sci.*, **335**: 101 - 109, 1995.
-