

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

**ESTUDO MICROGRAVIMÉTRICO DA FORMAÇÃO DE
FILMES DE PRATA ELETRODEPOSITADOS**

Roberto de Matos

Tese apresentada como parte dos requisitos necessários para a obtenção do título de doutor em química, área de concentração: Físico-Química.

Orientador: Prof. Dr. Ernesto Chaves Pereira

* bolsista CAPES

SÃO CARLOS - SP

2009

Livros Grátis

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.

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

M433em

Matos, Roberto de.

Estudo microgravimétrico da formação de filmes de prata eletrodepositados / Roberto de Matos. -- São Carlos : UFSCar, 2009.

84 f.

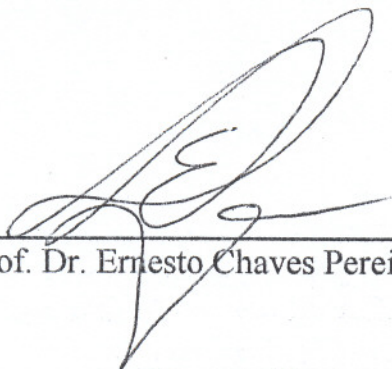
Tese (Doutorado) -- Universidade Federal de São Carlos, 2009.

1. Eletroquímica. 2. Eletrodeposição. 3. Filmes finos. 4. Prata. 5. Microbalança de cristal de quartzo. I. Título.

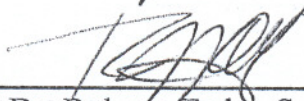
CDD: 541.37 (20^a)

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia
Departamento de Química
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA
Curso de Doutorado

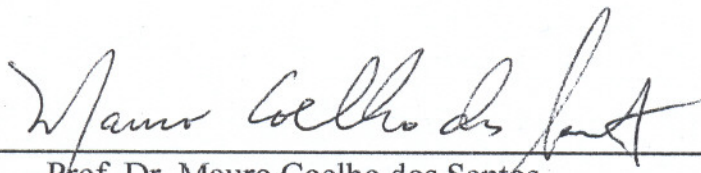
*Assinaturas dos membros da banca examinadora que avaliaram e aprovaram a defesa de tese de doutorado do candidato **Roberto de Matos** realizada em 04 de setembro de 2009:*



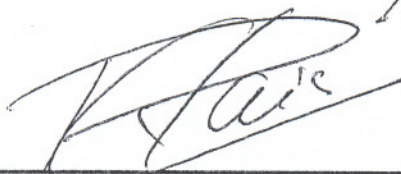
Prof. Dr. Ernesto Chaves Pereira de Souza



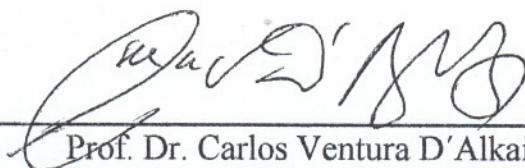
Prof. Dr. Robson Tadeu Soares de Oliveira Junior



Prof. Dr. Mauro Coelho dos Santos



Prof. Dr. Ronaldo Censi Faria



Prof. Dr. Carlos Ventura D'Alkaine

Dedico este trabalho,

Aos meus pais, Neide (em nossos corações) e Armando, meus irmãos Silvana e Ronaldo, minha avó Florinda, e minha noiva Roberta, símbolos de amor, esperança e incentivo para superar a saudade e as dificuldades.

AGRADECIMENTOS

A Deus por me dar forças, saúde, e por estar sempre comigo me ajudando a superar os momentos difíceis.

À minha família, em especial, meu pai, minha avó Florinda e meus irmãos Silvana e Ronaldo.

À Roberta, minha amada e futura esposa, pelo carinho, apoio e incentivo durante o desenvolvimento deste trabalho.

Ao Prof. Dr. Ernesto Chaves Pereira, pela orientação, amizade e incentivo durante todo decorrer do trabalho, contribuindo para o meu aprendizado e crescimento profissional.

À Prof. Dra. Lúcia Mascaro pela colaboração nas discussões deste trabalho.

À Janaina e ao Francisco (Chico) pela amizade, paciência e disposição para discussões sobre ciência.

Aos amigos do LIEC – Eletroquímica, em especial ao Fábio Simões, Leandro, Alex, Emerson, Renato, Cristiane, Mariana, Aline, Adriane e Paola pelo incentivo, boa convivência e pelos momentos de descontração.

Aos meus amigos Estela e Luciano (Bichão) pelo convívio sempre alegre e agradável.

Aos meus familiares e grandes amigos que, mesmo longe, sempre torceram pelo meu sucesso: Valdomiro (Miro), Sueli, Andréia e Ana Paula, Rodrigo Borate, Andressa e Victória, Marcos Leite e Jacqueline, Viviane e Michel, Maura e Carla, Luciana, Helena e Waldir, Emerson Giroto, Rodrigo (Digão), Ederval, Andrelson, Marcos Kunita, e a todos os demais o meu muito obrigado.

Aos membros da banca pelas contribuições a serem concedidas para o aprimoramento deste trabalho.

À Cristina, Luciane e Ariane da secretaria de pós-graduação pelo apoio.

A CAPES pela bolsa de doutorado, e a todos os outros órgãos de fomento (FAPESP e CNPq) pelo apoio financeiro.

ABREVIACOES E SÍMBOLOS

- A_{Pt} - rea eletroativa da platina;
- AES - Espectroscopia de elétrons Auger;
- AFM - Microscopia de força atômica;
- E_d - Potencial de deposição;
- E_i - Potencial inicial;
- E_{inv} - Potencial de inversão;
- E_{Ag/Ag^+} - Potencial reversível da prata;
- E_r - Potencial reversível;
- H_{ads} - Hidrogênio atômico adsorvido;
- $LEED$ - Difraco de elétrons de baixa energia;
- Δm_{exp} - Variação de massa experimental;
- Δm_{teo} - Variação de massa teórica;
- MCQ - Microbalança de cristal de quartzo;
- $MECQ$ - Microbalança eletroquímica de cristal de quartzo;
- Me_{ads} - átomo metálico adsorvido;
- Me_{sol}^+ - íons metálicos;
- Me - Metal sólido;
- $Me-2D$ - Fase metálica bidimensional;
- $Me-3D$ - Fase metálica tridimensional;
- $Me-S$ - Interação metal-substrato;
- Q_a - Carga anódica;
- Q_c - Carga catódica;
- Q_H - Carga teórica de dessorção de hidrogênio adsorvido;
- $Q_{Ag,upd}$ - Carga de UPD da Ag;
- ΔQ_{teo} - Quantidade de carga teórica;
- ΔQ_{exp} - Quantidade de carga experimental;

- $|Q_a/Q_c|$ - Eficiência da reação eletroquímica;
- r - Coeficiente de correlação da reta;
- R - Fator de rugosidade;
- R_s - Rugosidade de superfície;
- RDH - Reação de desprendimento de hidrogênio;
- RDO - Reação de desprendimento de oxigênio;
- STM - Microscopia de tunelamento;
- OPD - Deposição em subpotencial;
- UPD - Deposição em sobrepotencial;
- XPS - Espectroscopia de Fotoelétrons de Raios-X;

LISTA DE TABELAS

TABELA 3.1: Relação entre as cargas de dissolução (Q_a) e deposição (Q_c) da prata em meio de $1,0 \times 10^{-3} \text{M AgNO}_3 + 0,99 \text{M KNO}_3 + 1,0 \times 10^{-2} \text{M H}_2\text{SO}_4$, calculadas a partir das voltametrias cíclicas a 5mV/s em diferentes E_{inv} . ..	42
TABELA 3.2: Relação entre as cargas de dissolução (Q_a) e deposição (Q_c) da Ag em meio de $1,0 \times 10^{-3} \text{M AgNO}_3 + 0,99 \text{M KNO}_3 + 1,0 \times 10^{-2} \text{M H}_2\text{SO}_4$, calculadas a partir das voltametrias cíclicas em diferentes velocidades de varredura.....	48
TABELA 3.3: Relação entre as cargas de dissolução (Q_a) e deposição (Q_c) da prata em meio de $1,0 \times 10^{-3} \text{M AgNO}_3 + 1,0 \text{M H}_2\text{SO}_4$, calculadas a partir das voltametrias cíclicas em diferentes velocidades de varredura.	49
TABELA 3.4: Valores de massa depositada e as respectivas cargas catódicas em diferentes regiões de potencial.....	60
TABELA 3.5: Eficiência na deposição de Ag na RDH.....	68

LISTA DE FIGURAS

- FIGURA 1.1: Processos envolvidos na eletrodeposição⁸. Os círculos azuis representam os ânions ou moléculas de água do eletrólito, enquanto os círculos verdes representam os cátions metálicos e os círculos cinza correspondem ao substrato metálico. **4**
- FIGURA 1.2: Voltamograma estabilizado da Pt policristalina obtido a 20mV/s entre $E_{s,c} = 0,05V$ e $E_{s,a} = 1,45V$, $T = 30^{\circ}C$. (---) 0,1M $HClO_4$; (—) 0,1 molL⁻¹ $HClO_4$ + 0,5 molL⁻¹ $AgNO_3$. (b,c) detalhes do voltamograma mostrado em (a). Eletrodo de referência: Eletrodo Reversível de Hidrogênio – RHE.²⁸ **10**
- FIGURA 1.3: Traços voltamétricos após a deposição de Ag durante a) 60s e b) 90s nos potenciais: (●)700, (---)500, (○)300, (Δ)0 e (▼)-150 mV. Eletrodo de referência: Eletrodo de Hidrogênio Padrão – SHE.³¹ **12**
- FIGURA 1.4: Uma seqüência de imagens de STM *in situ* após pulso de potencial de 0,2 ms, variando o potencial aplicado de 70 mV (PCA) para (A) 30 mV, (B) 20 mV, (C) 20 mV, (D) 20 mV, (E) 10 mV e (F) 0 mV. Tamanho 250 nm x 250 nm. O tempo entre uma imagem e outra foi de 5min..... **14**
- FIGURA 1.5: Formação da liga de superfície Pt+Ag durante a UPD. Solução de deposição: 0,1 mM $AgNO_3$ em 0,5 M H_2SO_4 ; E_r , potencial reversível; E_1 , E_{11} , E_{12} potenciais de pico da dissolução da primeira camada em UPD antes (2) e após (3,4) a formação da liga de superfície; E_2 esta relacionado a dissolução da segunda monocamada. Velocidades (a) 0,1 V/s e (b) 0,02 V/s; Curva 1: Pt em eletrólito suporte, Curvas 2-4: dissolução da UPD de Ag após $E_d \sim 0,59V$ por 3, 15 e 45 min respectivamente; Curvas 5 e 6: após $E_d \sim 0,72 V$ por 10 e 60 min respectivamente.⁵² **18**

FIGURA 1.6: Representação esquemática do modo de vibração em um cristal de quartzo.....	20
FIGURA 2.1: Foto da célula eletroquímica utilizada nas medidas eletroquímicas e de MECQ.....	31
FIGURA 2.2: Foto do eletrodo de cristal de quartzo revestido com Pt policristalina utilizado nesta tese.	32
FIGURA 2.3: Foto da estrutura montada para as medidas eletroquímicas e de MECQ contendo: (A) gaiola de Faraday, (B) microbalança de cristal de quartzo SEIKO EG&G modelo QCA917 acoplada ao (C) potenciostato/galvanostato da EG&G PAR modelo 263A.....	33
FIGURA 2.4: Variação do potencial com o tempo em voltametria cíclica ¹⁰⁸	35
FIGURA 3.1: Voltamogramas cíclicos com diferentes potenciais finais de inversão, no sentido de potenciais negativos, de platina policristalina em meio de $1,0 \times 10^{-3} \text{M AgNO}_3 + 0,99 \text{M KNO}_3 + 1,0 \times 10^{-2} \text{M H}_2\text{SO}_4$. $E_i = 1,0 \text{V}$; $v = 5 \text{mVs}^{-1}$, $E_{\text{Ag}/\text{Ag}^+} = 0,31 \text{V}$ e $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$	39
FIGURA 3.2: Voltametrias cíclicas evidenciando os processos catódicos e anódicos envolvidos na eletrodeposição da prata em soluções contendo (—) $1,0 \times 10^{-3} \text{M AgNO}_3 + 0,99 \text{M KNO}_3 + 1,0 \times 10^{-2} \text{M H}_2\text{SO}_4$ e (---) $1,0 \times 10^{-3} \text{M AgNO}_3 + 1,0 \text{M H}_2\text{SO}_4$. Força iônica constante, $A_{\text{Pt}} = 0,33 \text{cm}^2$, $E_i = 1,0 \text{V}$; $v = 5 \text{mVs}^{-1}$ e $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$	45
FIGURA 3.3: Voltametrias cíclicas com diferentes velocidades de varredura para a eletrodeposição da prata em soluções contendo (A) $1,0 \times 10^{-3} \text{M AgNO}_3 + 0,99 \text{M KNO}_3 + 1,0 \times 10^{-2} \text{M H}_2\text{SO}_4$ e (B) $1,0 \times 10^{-3} \text{M AgNO}_3 + 1,0 \text{M H}_2\text{SO}_4$. Força iônica constante, $E_i = 1,0 \text{V}$ e $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$	47
FIGURA 3.4: Influência do número de ciclos repetitivos de deposições e dissoluções de prata sobre Pt policristalina em soluções contendo (—) $1,0 \times 10^{-3} \text{M AgNO}_3 + 0,99 \text{M KNO}_3 + 1,0 \times 10^{-2} \text{M H}_2\text{SO}_4$ e (—) $1,0 \times 10^{-3} \text{M}$	

$\text{AgNO}_3 + 1,0\text{M H}_2\text{SO}_4$. Força iônica constante, $E_i = 1,0\text{V}$, $v = 10 \text{ mVs}^{-1}$ e $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ **50**

FIGURA 3.5: Voltametrias cíclicas (A) com simultâneas variações de massa (B) da platina imersas em (—) $1,0\text{M H}_2\text{SO}_4$ e (---) $0,99\text{M KNO}_3 + 0,01\text{M H}_2\text{SO}_4$. $A_{\text{Pt}} = 0,33\text{cm}^2$, $E_i = 1,0\text{V}$, $v = 100 \text{ mVs}^{-1}$ e $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ **52**

FIGURA 3.6: Voltamogramas cíclicos com diferentes potenciais finais de inversão, no sentido de potenciais negativos, da platina policristalina em meio de $0,99\text{M KNO}_3 + 1,0 \times 10^{-2}\text{M H}_2\text{SO}_4$. $A_{\text{Pt}} = 0,42 \text{ cm}^2$, $E_i = 1,0\text{V}$; $v = 5\text{mVs}^{-1}$ e $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ **57**

FIGURA 3.7: Valores de massa obtidos por MECQ (A) para filmes de Ag eletrodepositados por voltametria cíclica (B) sobre Pt policristalina em (—) $1,0 \times 10^{-3}\text{M AgNO}_3 + 0,99\text{M KNO}_3 + 1,0 \times 10^{-2}\text{M H}_2\text{SO}_4$ e (---) $1,0 \times 10^{-3}\text{M AgNO}_3 + 1,0\text{M H}_2\text{SO}_4$. Força iônica constante, $A_{\text{Pt}} = 0,33\text{cm}^2$, $(\uparrow) = E_{\text{Ag}/\text{Ag}^+}$, $E_i = 1,0\text{V}$; $v = 5\text{mVs}^{-1}$ e $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ **59**

FIGURA 3.8: Variações de massa absoluta em função de $\Delta Q/F$ para filmes de Ag eletrodepositados em (A) $1,0 \times 10^{-3}\text{M AgNO}_3 + 0,99\text{M KNO}_3 + 1,0 \times 10^{-2}\text{M H}_2\text{SO}_4$ e (B) $1,0 \times 10^{-3}\text{M AgNO}_3 + 1,0\text{M H}_2\text{SO}_4$. Força iônica constante, $A_{\text{Pt}} = 0,33\text{cm}^2$, $E_i = 1,0\text{V}$; $v = 5\text{mVs}^{-1}$ e $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ **63**

FIGURA 3.9: Valores de M/z correlacionados com os processos eletroquímicos evidenciados por voltametria cíclica em (A) $1,0 \times 10^{-3}\text{M AgNO}_3 + 0,99\text{M KNO}_3 + 1,0 \times 10^{-2}\text{M H}_2\text{SO}_4$ e (B) $1,0 \times 10^{-3}\text{M AgNO}_3 + 1,0\text{M H}_2\text{SO}_4$. Força iônica constante, $v = 5\text{mVs}^{-1}$, $A_{\text{Pt}} = 0,33\text{cm}^2$, $E_i = 1,0\text{V}$, e $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ **66**

FIGURA 3.10: Voltametrias cíclicas a 5mVs^{-1} para filmes de Ag eletrodepositados em $1,0 \times 10^{-3}\text{M AgNO}_3 + 0,99\text{M KNO}_3 + 1,0 \times 10^{-2}\text{M H}_2\text{SO}_4$ com E_{inv} iguais a (A) $0,1\text{V}$, (B) $-0,1\text{V}$ e (C) $-0,25\text{V}$; Curva de massa (—) em (C). $A_{\text{Pt}} = 0,38\text{cm}^2$, $E_i = 1,0\text{V}$, e $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ **70**

FIGURA 3.11: Valores de massa obtidos por MECQ para filmes de Ag eletrodepositados sobre Pt policristalina por voltametria cíclica nas

velocidades de 2, 5, 10 e 20mVs^{-1} . Soluções: (A) $1,0 \times 10^{-3}\text{M AgNO}_3$ + $0,99\text{M KNO}_3$ + $1,0 \times 10^{-2}\text{M H}_2\text{SO}_4$ e (B) $1,0 \times 10^{-3}\text{M AgNO}_3$ + $1,0\text{M H}_2\text{SO}_4$. Força iônica constante, $A_{\text{Pt}} = 0,33\text{cm}^2$, $E_{\text{Ag/Ag}^+}$, $E_i = 1,0\text{V}$; e $T = 25\text{ }^\circ\text{C}$ **72**

RESUMO

Neste trabalho, estudos voltamétricos e microgravimétricos foram realizados por Microbalança Eletroquímica de Cristal de Quartzo – MECQ para a eletrodeposição de prata sobre eletrodos de platina policristalina em meio ácido. De uma forma geral, as propriedades dos materiais metálicos não dependem exclusivamente de sua composição ou do método de deposição, mais também de variáveis experimentais de preparação que influenciam de maneira significativa a formação e as propriedades das camadas metálicas. A escolha da prata foi feita, inicialmente, por se tratar de um íon metálico relativamente mais simples onde, no processo de redução, há o envolvimento de apenas um elétron por átomo. Os dados obtidos revelaram uma complexidade maior que a esperada, onde se observou muitos processos durante a varredura catódica e durante o processo de dissolução do metal. Neste sentido, conclui-se que a deposição da Ag em regime de subtensão ocorre no início do processo. Em uma segunda etapa de redução, ocorrem a deposição massiva de Ag e a redução do próton. Durante a dissolução do metal, observou-se a existência de 2 picos de dissolução com a mesma massa molar o que é um indicativo de uma fase rica em hidrogênio. Além destes processos, foi observado, para a solução de H_2SO_4 0,01M um terceiro processo anódico que pode estar relacionado a formação de óxido de prata que se dissolve nesta região de potenciais.

ABSTRACT

In this thesis, a voltammetric coupled to microgravimetry investigation about the electrodeposition of silver over polycrystalline platinum in acid medium was performed. Microgravimetry is helpful to understand the effect of different preparation variables, such as, pH, temperature, ion concentration and applied potential. This, in its turn, is a consequence of the fact that the composition is not the only important characteristic of electrodeposited metal which depends on the preparation process. We choose to study silver deposition once it is, in principle, a simple one electron process. The obtained data reveal a much more complex with several cathodic and anodic processes. First, the UPD silver deposition occurs, then the bulk and also the hydrogen evolution during the cathodic sweep. During the anodic voltammetric sweep, two current density peak were observed with molar mass equal to Ag dissolution, and then we conclude that a hydrogen rich phase or an alloy Pt-Ag were formed during the process. For one of solution investigated, a third anodic process was observed which could be associated to silver oxide formation and dissolution.

SUMÁRIO

1 – INTRODUÇÃO	1
1.1 – Aspectos Cinéticos e Termodinâmicos.....	2
1.2 – Mecanismos de Eletrodeposição.....	3
1.3 – Caracterização do Processo de Eletrodeposição Utilizando a Microgravimetria	8
1.4 – Eletrodeposição de Prata.....	9
1.4.1 – Eletrodeposição em Regime de Subtensão	9
1.4.2 – Efeito do Substrato Sobre Filmes de Ag Eletrodepositados.....	15
1.4.3 – Formação da Liga Pt+Ag.....	16
1.5 - Microbalança Eletroquímica de Cristal de Quartzo.....	19
1.5.1 – Considerações Gerais.....	19
1.5.2 – Aplicações da MECQ.....	23
1.6 - Caracterizações por MECQ em Eletrodeposições de Prata.....	24
1.6.1 – Variações de Frequência em Sistemas Contendo Ag.....	24
2 - MATERIAIS E MÉTODOS.....	30
2.1 - Reagentes e Soluções.....	30
2.2 - Célula Eletroquímica.....	31
2.3 - Eletrodos.....	31
2.4 - Equipamentos.....	32
2.5 - Metodologia.....	34
2.5.1 - Limpeza da Célula Eletroquímica e Eletrodos.....	35
2.5.2 - Procedimentos Experimentais Para a Realização das Medidas Voltamétricas e de MECQ	36

3 - RESULTADOS E DISCUSSÕES	38
3.1 – <i>Análise Voltamétrica dos Processos de Deposição da Prata.....</i>	38
3.1.1 – <i>Processos Catódicos</i>	39
3.1.2 – <i>Processos Anódicos.....</i>	40
3.1.3 – <i>Eficiência no Processo de Deposição-Dissolução da Ag.....</i>	42
3.1.4 – <i>Variações do pH das Soluções de Prata.....</i>	44
3.1.5 – <i>Efeitos da Velocidade de Varredura.....</i>	46
3.2 – <i>Análises Microgravimétricas por MECQ</i>	51
3.2.1 – <i>Variações de Massa no Eletrodo</i>	51
3.2.2 – <i>Valores de Massas e M/z dos Eletrodepósitos de Prata.....</i>	58
3.2.2.1 – <i>Região de UPD da prata.....</i>	60
3.2.2.2 – <i>Região de OPD da prata.....</i>	62
3.2.2.3 – <i>Valores de M/z.....</i>	63
3.2.3 – <i>Efeitos da Velocidade de Varredura e Eletrólito Sobre as Massas Depositadas.....</i>	71
4 – CONCLUSÕES	74
5 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	77

1 – INTRODUÇÃO

O desenvolvimento de novos materiais ou compostos metálicos é de grande interesse tanto do ponto de vista científico como tecnológico. Neste sentido, é importante salientar que filmes finos metálicos estão sempre presentes em nosso cotidiano e muitas vezes passam despercebidos. Estes materiais desempenham funções essenciais principalmente em dispositivos eletrônicos como: por exemplo, *chips* e circuitos integrados, mídias de armazenamento de dados (*Hard Disk* - HD), em conexões elétricas possibilitando comunicações entre os dispositivos e revestimentos anti-corrosivos protegendo superfícies do ambiente externo.

Modificações morfológicas, microestruturais e na composição química desses materiais, que podem ser obtidos por diferentes processos de deposição, podem modificar ou até mesmo gerar novos materiais com propriedades elétricas, mecânicas, magnéticas e ópticas diferenciadas. Dentre os diferentes processos químicos e físicos existentes para a obtenção de filmes finos metálicos, a eletrodeposição tem sido um dos mais utilizados por apresentar importantes vantagens como: equipamentos para a produção relativamente simples e práticas, baixo custo quando comparado a outras técnicas, as espessuras dos filmes eletrodepositados podem ser controladas desde monocamadas até centenas de micrômetros, além de possuir alta reprodutibilidade. Outro importante fator a ser considerado no processo de eletrodeposição é o grande número de variáveis de síntese como: temperatura, concentração, pH, substrato e potencial ou corrente aplicada ao sistema, influenciando de maneira direta nas propriedades dos materiais depositados¹⁻³. Como pode ser visto de uma forma geral as propriedades dos materiais metálicos não dependem exclusivamente de sua composição ou do método de deposição, mais também de variáveis experimentais de preparação que

influenciam de maneira significativa no processo de formação destas camadas metálicas. Sendo assim, ter um conhecimento prévio e detalhado de todos estes parâmetros e variáveis do sistema possibilita a obtenção de materiais com características e propriedades específicas para desempenharem determinadas funções de interesse.

Nesta tese, inicialmente serão abordados alguns conceitos básicos de eletroquímica, mais especificamente, sobre fenômenos que regem a eletrodeposição de camadas metálicas. É importante deixar claro que não se tratará de um estudo extensivo sobre a eletroquímica, uma vez que, já existem diversas livros específicos já publicados⁴⁻⁷.

1.1 – Aspectos Cinéticos e Termodinâmicos

A deposição eletroquímica de metais envolve a redução de íons metálicos a partir de soluções, conhecidas como eletrólitos, que podem ser aquosos, orgânicos, inorgânicos ou mesmo sais fundidos. A reação geral de redução de íons metálicos (Me_{sol}^+) para a formação do metal sólido (Me) é representada por:



Esta redução pode ocorrer por dois processos: 1) um processo de eletrodeposição em que z elétrons (e^-) é fornecido ao sistema através de uma fonte externa de energia, e 2) um processo de deposição autocatalítico conhecido como “*electroless*” tendo no meio reacional um agente redutor como fonte de elétrons (não há fonte externa envolvida). Estes dois processos, eletrodeposição e deposição *electroless*, constituem basicamente a deposição eletroquímica de íons metálicos em solução.

1.2 – Mecanismos de Eletrodeposição

Apesar do processo de eletrodeposição ser um procedimento utilizado há séculos visando à obtenção de filmes metálicos para diversos fins, muitos estudos continuam sendo realizados, principalmente no que diz respeito aos mecanismos de eletrodeposição. A complexidade associada a estes processos faz com que seja necessário conhecer e compreender profundamente as diferentes etapas envolvidas nestes sistemas desde os instantes iniciais até a formação de filmes metálicos espessos.

O processo de eletrodeposição é caracterizado por três fatores fundamentais:

(i) as propriedades do eletrólito, que afetam fortemente a estrutura da interface substrato/solução, a cinética de transferência de carga e massa através da interface e a cinética de reações químicas que podem preceder ou seguir à transferência de carga;

(ii) a natureza do substrato, que é também um ponto importante a ser considerado durante os estágios de nucleação e crescimento de cristais, uma vez que, estes processos dependem das características cristalográficas da superfície de crescimento influenciando diretamente na microestrutura formada¹;

(iii) as propriedades termodinâmicas e de crescimento da fase cristalina.

Na FIGURA 1.1 estão ilustrados os processos envolvidos na eletrodeposição. Diferentemente do crescimento em sistemas que utilizam ultra alto vácuo, no processo de eletrodeposição as espécies metálicas que chegam à superfície são íons solvatados, isto é, cercados por camadas de moléculas de solvente, chamadas camadas de solvatação, ou de íons, neste caso chamado de camadas de complexação (sendo estas mais fortemente ligadas do que as camadas de solvatação). A eletrodeposição implica na etapa de transferência dos íons metálicos de um ponto qualquer na solução para a superfície do substrato

onde ocorrerá a perda da camada circundante para a captura de um ou vários elétrons no substrato (processo 1 da FIGURA 1.1), conhecida como etapa de transferência de carga. Estas etapas só ocorrerão quando houver energia suficiente, ou seja, quando um determinado potencial externo for aplicado ao sistema, favorecendo a mudança do estado de oxidação das espécies eletroativas.

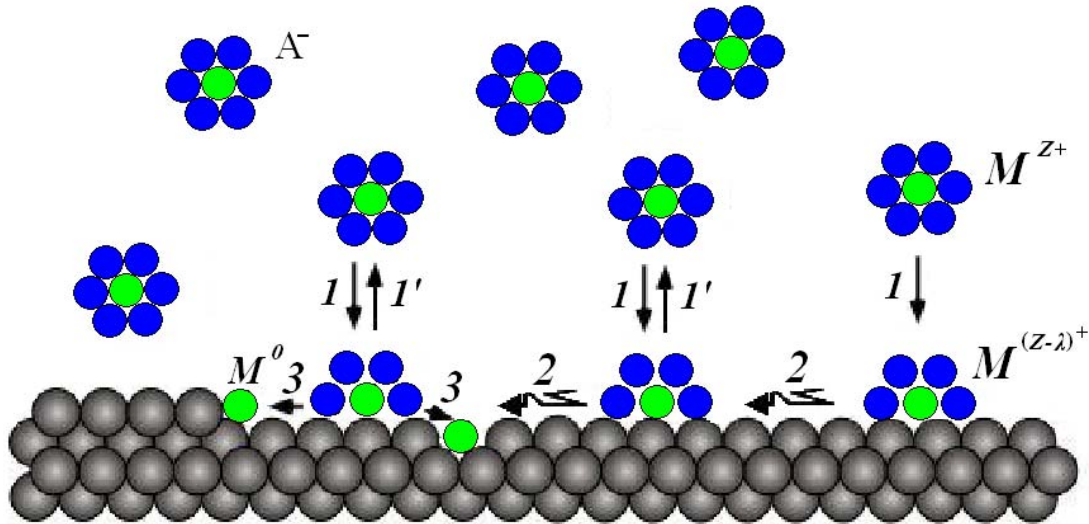


FIGURA 1.1: Processos envolvidos na eletrodeposição⁸. Os círculos azuis representam os ânions ou moléculas de água do eletrólito, enquanto os círculos verdes representam os cátions metálicos e os círculos cinza correspondem ao substrato metálico.

Para um íon adsorvido na superfície é geralmente aceito que a transferência de carga que ocorre neste estágio é parcial, sendo denominada de adsorção física ou fisiossorção (processo 2). A transferência de carga só é completada após a incorporação do átomo adsorvido em defeitos da superfície da rede cristalina do substrato (processo 3) ocorrendo assim a ligação química.

A superfície de um substrato sólido possui estruturas morfológicas que influem no primeiro estágio de deposição do filme, a nucleação. Em pequenas taxas de deposição, a nucleação de uma camada metálica é governada

por defeitos, vacâncias, “degraus” na superfície. Caso o íon metálico não atinja diretamente estes pontos específicos na superfície onde terá menor energia livre, ou seja, maior estabilidade, ele então irá se difundir pela superfície (processo 2) ou poderá haver múltiplas trocas com a solução (processos 1 e 1') até ocorrer a incorporação da espécie ao retículo cristalino do substrato numa região de maior estabilidade iniciando assim a formação das primeiras camadas de filmes metálicos eletrodepositadas.

A superfície de um eletrodo sólido metálico é considerada complexa por apresentar, além dos defeitos já citados, áreas ocupadas por cristalitos que emergem na superfície com diferentes orientações cristalográficas, moléculas adsorvidas, camadas de óxidos, que tornam ainda mais complexa a incorporação dos átomos na rede cristalina do substrato.

Quando a reação de transferência de carga se encerra, como foi descrito acima, não necessariamente o átomo está ocupando uma posição de mínimo de energia. Um fenômeno importante que ocorre é a incorporação deste átomo ao retículo cristalino já existente, denominado eletrocristalização. Eletrocristalização é o termo usado para o processo de nucleação e crescimento do cristal em sistemas eletroquímicos sobre a influência de um campo elétrico aplicado¹. A eletrocristalização de metais ocorrem na interface Substrato/Eletrólito incluindo, em geral, 3 estágios:

- Adsorção de um átomo metálico (Me_{ads}) na superfície de um substrato de composição química igual ao metal depositado (Me) ou de composição química diferente (S);
- Formação da fase de nucleação (bidimensional-2D) e crescimento de *clusters* (“aglomerado” de átomos) formando a fase tridimensional-3D;
- Formação da fase *bulk* metálica - 3D.

Nesta tese o metal platina, utilizado como substrato (S), além de possuir composição química diferente do metal a ser depositado (Prata) ainda será eletroquimicamente inativo na faixa de potencial estudada.

Uma fase metálica bidimensional ($Me-2D$) é considerada quando um Me_{ads} está localizado no plano interno de Helmholtz. A fase metálica tridimensional ($Me-3D$) corresponderá a uma aglomeração de átomos metálicos na superfície, formando pequenos *clusters* atômicos, ou ainda, quando houver a formação da fase *bulk* (dando o sentido de infinitamente grande comparado aos *clusters*).

A faixa de formação e estabilidade das fases metálicas 2D e 3D na superfície dos substratos S também podem ser caracterizados pela equação de Nernst que descreve o equilíbrio termodinâmico para os processos de deposição e dissolução da(s) fase(s) formada(s), dada pela equação:

$$E_{Me/Me^{z+}} = E_{Me/Me^{z+}}^0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{Me^{z+}}}{a_{Me}} \quad \text{Equação 1.1}$$

Onde :

$E_{Me/Me^{z+}}$ é o potencial de equilíbrio de Nernst do par metal/íon metálico (Me/Me^{z+});

$E_{Me/Me^{z+}}^0$ é o potencial padrão do par Me/Me^{z+} ;

$a_{Me^{z+}}$ e a_{Me} são as atividades dos íons metálicos em solução e a atividade dos átomos metálicos depositados (para átomos no estado sólido a atividade é igual a 1). Para a formação de fase Me em um substrato S , a reação total no eletrodo segue o mecanismo mostrado na Reação 1.1.

O potencial aplicado (E_d) ao substrato determinará a direção da Reação 1.1, onde a deposição da fase *bulk* irá ocorrer na direção catódica

quando $E_d < E_{Me/Me^{z+}}$. Por outro lado, a fase *bulk* será instável quando $E_d > E_{Me/Me^{z+}}$ e se dissolverá anodicamente. Portanto, o potencial de equilíbrio de Nernst, $E_{Me/Me^{z+}}$, representa o limite da faixa de estabilidade da fase *bulk*. Mais em determinadas circunstâncias a fase *Me-2D* pode se formar e continuar estável a $E_d > E_{Me/Me^{z+}}$ e, para estes casos, a diferença de potencial $E_d - E_{Me/Me^{z+}}$, é definida por convenção como:

$$E_d - E_{Me/Me^{z+}} = \begin{cases} \Delta E \text{ (underpotential)} > 0 \text{ para } E_d > E_{Me/Me^{z+}} \\ \eta \text{ (overpotential)} < 0 \text{ para } E_d < E_{Me/Me^{z+}} \end{cases}$$

No processo de deposição em regime de subpotencial (do inglês, *underpotential* - UPD) pode ocorrer a formação parcial ou completa de uma ou mais monocamadas metálicas na superfície do substrato numa faixa de potencial mais positivo que o valor do potencial de equilíbrio ($E_{Me/Me^{z+}}$). Este fenômeno ocorre devido as fortes interações existentes entre metal-substrato (*Me-S*) e representa a etapa inicial da eletrodeposição de monocamadas metálicas. Para processos de deposição em potenciais superiores ao potencial de equilíbrio define-se sobrepotencial (do inglês, *overpotential* - OPD) ocorrendo assim a deposição massiva do metal (*bulk*).

Os processos de deposição de camadas metálicas em regime de UPD e OPD são investigados sob condições fora do equilíbrio, portanto, η e ΔE podem ser influenciados também por fatores cinéticos envolvidos nas etapas de (i) transferência de massa, ou seja, transporte de espécies reagentes do seio da solução para uma posição na superfície do substrato onde as reações ocorrem; (ii) transferência de carga e reações eletroquímicas que seguem esta etapa.

1.3 – Caracterização do Processo de Eletrodeposição Utilizando a Microgravimetria

Com o surgimento de diferentes técnicas de análise como Espectroscopia de Fotoelétrons de Raios-X (XPS), Espectroscopia de Elétrons Auger (AES), Difração de Elétrons de Baixa Energia (LEED) e mais recentemente os Microscópios de Força Atômica (AFM) e de Tunelamento (STM) foi possível acompanhar *in situ* e em tempo real as modificações estruturais e morfológicas que ocorrem na interface eletrodo/solução. Outra técnica muito importante que veio se juntar a este grupo, auxiliando na compreensão dos processos e fatores que influenciam no mecanismo de formação de filmes metálicos eletrodepositados foi a Microbalança Eletroquímica de Cristal de Quartzo (MECQ).

Neste trabalho a técnica de Microbalança Eletroquímica de Cristal de Quartzo foi empregada simultaneamente com medidas eletroquímicas (voltametria cíclica) para a obtenção de informações como variações de massa, número de elétrons envolvidos nas reações eletroquímicas e composição dos filmes metálicos de prata (Ag) eletrodepositados. Com o auxílio destas informações será possível propor ou até mesmo determinar quais as reações de redução e oxidação estão envolvidas nos processos eletroquímicos de deposição e dissolução da prata sobre substrato de platina (Pt) policristalino em meio ácido.

Na literatura, encontram-se diversos trabalhos publicados relacionados à eletrodeposição de prata⁹⁻¹⁷ assim como a formação de diferentes ligas metálicas contendo este metal¹⁸⁻²². Mas diante desta vasta literatura foi notado que existe um número pouco significativo de trabalhos publicados²³⁻²⁷ empregando a técnica de Microbalança Eletroquímica de Cristal de Quartzo.

Diante dos fatos citados acima será feito agora uma breve revisão bibliográfica dos principais trabalhos encontrados na literatura que estudaram

eletrodeposições de prata deste as primeiras monocamadas formadas em regime de subpotencial (ou subtensão) até a formação da prata *bulk*, assim como, a influência de algumas variáveis na formação do filme metálico.

1.4 – Eletrodeposição de Prata

Os estudos envolvendo técnicas eletroquímicas na deposição de metais continuam sendo muito explorados, isso porque além das excelentes propriedades físicas, químicas, ópticas e magnéticas destes materiais eletrodepositados há uma grande dependência destas propriedades com o processo de formação dos núcleos e crescimento da nova fase metálica, como já visto anteriormente. Sendo assim, será apontando algumas informações relevantes sobre a eletrodeposição da prata em regimes de UPD e OPD como a formação de monocamadas, liga de superfície e prata *bulk*, diante dos mais variados sistemas eletroquímicos.

1.4.1 – Eletrodeposição em Regime de Subtensão

SALVAREZZA *et al*²⁸ em 1986, investigou o comportamento eletroquímico da prata depositada em regime de UPD sobre eletrodos de platina policristalinos. Foram realizados experimentos potenciostáticos e potenciodinâmicos onde se observou que a UPD da prata sobre Pt policristalina envolve diferentes estágios, dependendo da faixa de potencial aplicado, e que existem átomos de prata com distâncias de penetração diferentes na superfície do eletrodo.

Na FIGURA 1.2 é mostrado o voltamograma cíclico evidenciando os diferentes processos que ocorrem tanto no sentido catódico (redução) quanto no sentido anódico (oxidação) na varredura de potencial.

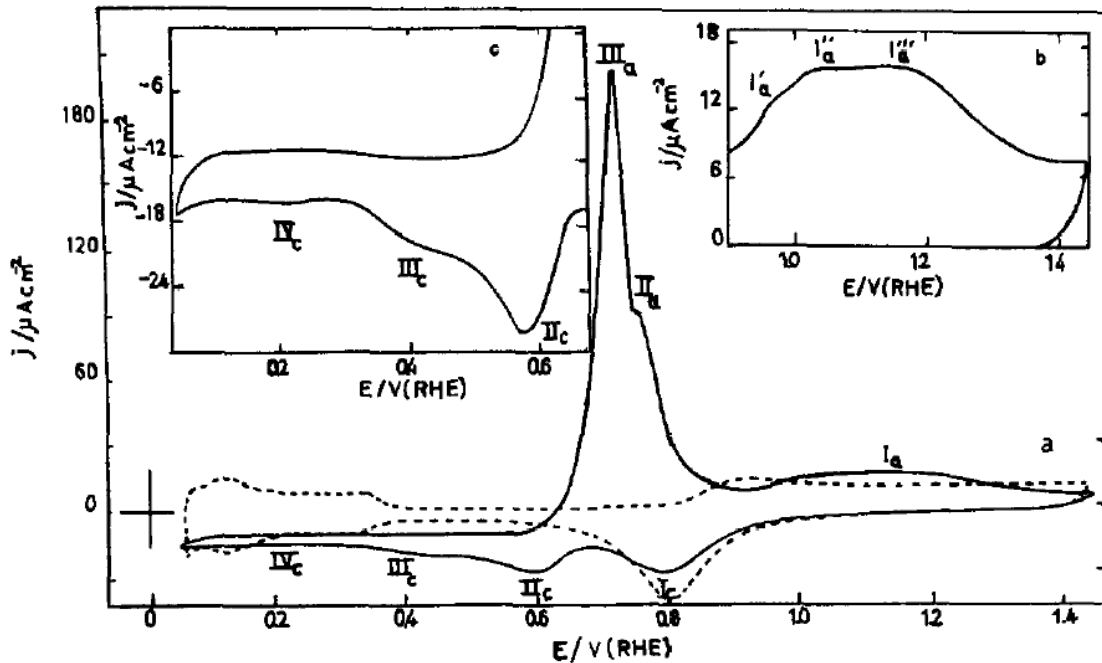


FIGURA 1.2: Voltamograma estabilizado da Pt policristalina obtido a 20mV/s entre $E_{s,c} = 0,05\text{V}$ e $E_{s,a} = 1,45\text{V}$, $T = 30^\circ\text{C}$. (---) 0,1M HClO_4 ; (—) $0,1\text{ molL}^{-1}$ $\text{HClO}_4 + 0,5\text{ molL}^{-1}$ AgNO_3 . (b,c) detalhes do voltamograma mostrado em (a). Eletrodo de referência: Eletrodo Reversível de Hidrogênio – RHE.²⁸

Na FIGURA 1.2 (a), na varredura em direção a potenciais negativos é possível observar picos bem definidos a 0,775V (I_c) e 0,58V (II_c), um pico mais alargado a 0,4V (III_c) e um valor de corrente constante a partir de 0,3V (IV_c). Os autores definiram estes processos como sendo: (I_c) reação de dessorção de oxigênio contido na superfície do eletrodo de platina (redução do óxido de platina) e a simultânea deposição da primeira monocamada de prata, na faixa de UPD ($E_d > E_{\text{Ag}/\text{Ag}^+} = 0,66\text{V}$); o pico (II_c) está relacionado a formação de uma segunda monocamada de prata antes da deposição de prata *bulk*, processo este já citado por outros autores^{29, 30}; e em (III_c) e (IV_c) ocorre a deposição de prata *bulk* onde sua taxa de formação é controlada por difusão.

Na varredura anódica (em direção a potenciais mais positivos) os picos em 0,70V (III_a) e 0,75V (II_a) foram relacionados as reações catódicas que

ocorreram nos picos (III_c) e (II_c), respectivamente, ou seja, são as dissoluções do filme de prata *bulk* até uma segunda monocamada de prata formada; a partir de 0,90V até 1,3V há, de acordo com os autores²⁸, um pico complexo com a contribuição de três processos distintos (FIGURA 1.2 (b)) e associados a: (I_a^{'''}) e (I_a^{''}) dissolução da primeira monocamada de prata formada em UPD; e finalmente (I_a[']) associado com o processo de eletroadsorção de oxigênio na superfície da platina (formação do óxido de platina).

Os autores também verificaram, através de medidas potenciostáticas (cronoamperométricas), a formação de uma liga metálica Pt+Ag dependente do tempo de polarização e potencial aplicado, uma vez que, após alguns minutos de deposição a potenciais de deposição menores que o potencial reversível ($E_d < E_r$), a carga resultante da dissolução anódica foi muito menor que a correspondente carga de eletrodeposição, indicando que certa quantia de átomos de prata permanecia ainda ligados a platina. Este fato foi confirmado pela realização de um voltamograma cíclico em 1,0 M H₂SO₄ na ausência de íons prata logo após alguns ciclos de deposição e dissolução. A região de adsorção-dessorção de hidrogênio foi completamente inibida durante vários cíclicos voltamétricos em 1,0 M H₂SO₄ indicando assim a presença de prata não dissolvida na superfície do eletrodo.

Os efeitos das variáveis: tempo de polarização e potenciais aplicados foram investigados também por ALONZO e SCHARIFKER³¹. Na FIGURA 1.3, é mostrado experimentos onde o eletrodo de trabalho foi polarizado por (a) 60 segundos e (b) 90 segundos em diferentes potenciais para a deposição de prata sobre platina policristalina nas regiões de UPD.

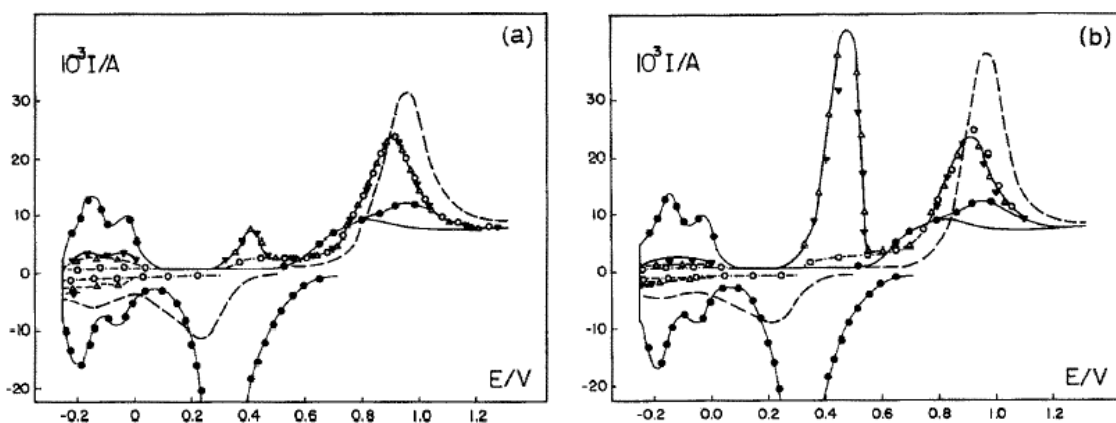


FIGURA 1.3: Traços voltamétricos após a deposição de Ag durante a) 60s e b) 90s nos potenciais: (●)700, (---)500, (○)300, (Δ)0 e (▼)-150 mV. Eletrodo de referência: Eletrodo de Hidrogênio Padrão – SHE.³¹

Os autores obtiveram picos característicos referentes aos processos de deposição e dissolução da prata e também, as cargas de desorção de prata ($Q_{Ag,upd}$) e de hidrogênio (Q_H) em função do potencial aplicado por tempos diferentes. De posse destas informações foi verificado que para valores de E_d próximos ao potencial reversível ($E_{Ag/Ag^+} \sim 0,3V$) existe uma correlação direta entre a diminuição da Q_H e aumento da $Q_{Ag,upd}$. Isso ocorreu devido ao aumento da área de superfície recoberta, ou seja, cada átomo de Ag que é depositado inibiu a adsorção de um átomo de hidrogênio na superfície da Pt. Comparando agora as curvas obtidas com mesmo potencial inicial aplicado (500mV) mais em tempos diferentes, FIGURA 1.3 (a) e (b), observou-se que o aumento no tempo de deposição implicou no aumento da primeira monocamada de prata depositada.

ALONZO e SCHARIFKER³¹ também calcularam as cargas extraídas de experimentos onde o E_d foi de 0,45V (próximo ao E_{Ag/Ag^+}) aplicado por tempos diferentes. Foi confirmada novamente a formação de um liga metálica Pt+Ag na região próxima ao potencial reversível, e que esta liga não é favorecida em $E_d \leq E_{Ag/Ag^+}$ onde se tem a formação de Ag-3D *bulk* presente na

interface, favorecida de acordo com os autores, por uma maior energia de estabilização comparada a energia necessária para a formação da liga nestas condições.

Vários trabalhos também acompanharam *in situ* e em tempo real os estágios iniciais da eletrodeposição de prata em UPD através da microscopia de tunelamento eletroquímico (em inglês, *Electrochemical Scanning Tunneling Microscopy – EC STM*)³²⁻³⁵. Uma análise detalhada das imagens revelou que *nanoclusters* de Ag depositados por um pulso de potencial com duração de apenas $0,2 \times 10^{-3}$ segundos são formados por toda a superfície de um eletrodo de ouro sem uma posição preferencial sobre os terraços ou degraus monoatômicos. Possuem ainda alta estabilidade podendo manter seu tamanho, altura (de 2 Å) e distribuição espacial por mais de 24 horas em potencial de circuito aberto (PCA)³⁴.

Na FIGURA 1.4, BORISSOV *et al*³⁴ mostra a formação de uma nova fase de Ag em potenciais próximos ao E_r aplicados durante 0,2 ms (FIGURA 1.4 A). Na seqüência de imagens mostradas na FIGURA 1.4 B-D, observou-se que as ilhas e *clusters* de Ag tiveram seu tamanho ampliado indicando uma forte tendência a se fundirem com outras estruturas ao redor (conforme apontado pelas setas nas imagens). Caminhando na região de UPD e em direção a potenciais negativos a cobertura de Ag aumenta e é possível ainda notar que antes mesmo da primeira monocamada estar totalmente formada já existem novos *clusters* sendo depositados sobre sua superfície (FIGURA 1.4 E - F). Isso provavelmente ocorreu por estarem trabalhando em condições muito próximas ao potencial reversível.

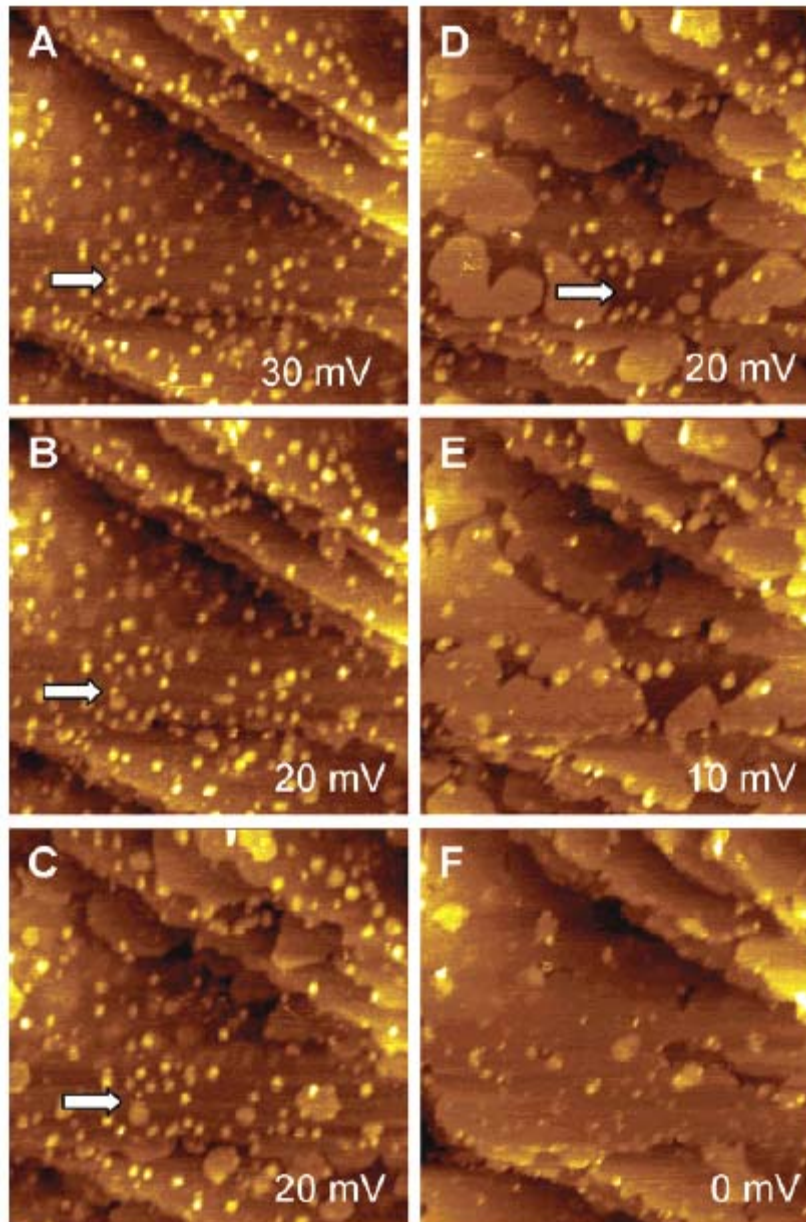


FIGURA 1.4: Uma seqüência de imagens de STM *in situ* após pulso de potencial de 0,2 ms, variando o potencial aplicado de 70 mV (PCA) para (A) 30 mV, (B) 20 mV, (C) 20 mV, (D) 20 mV, (E) 10 mV e (F) 0 mV. Tamanho 250 nm x 250 nm. O tempo entre uma imagem e outra foi de 5 min.

Em outros experimentos foi verificado que no processo de dissolução, *clusters* de Ag-2D ainda eram estáveis em potenciais onde toda a prata já deveria ter sido dissolvida. Isso indicou que existe uma estabilidade

anômala entre alguns átomos de Ag e o substrato, e que este comportamento pode estar ligado a formação de uma liga de superfície Ag + Au.

Outro dado relevante é que vários *clusters* de Ag após terem sido dissolvidos foram novamente depositados no mesmo local na superfície do ouro. O nome dado a este fenômeno, pelos autores, foi “efeito memória” e pode estar relacionados a regiões da superfície com imperfeições (defeitos, vacâncias) que sempre favoreceram energeticamente a formação destas estruturas no mesmo local.

1.4.2 – Efeito do Substrato Sobre Filmes de Ag Eletrodepositados

Outro fator bastante importante a ser destacado é o efeito do substrato sobre a nova fase metálica formada. A textura e morfologia dos depósitos metálicos são fortemente afetadas, como já mencionado anteriormente, pela orientação cristalográfica, morfologia, rugosidade e composição de superfície do material que compõem o substrato^{1, 36, 37}. É importante lembrar que a superfície de um substrato metálico sólido tem um caráter complexo contendo, muitas vezes, defeitos (desordem atômica, degraus monoatômicos, vacâncias, etc.), moléculas adsorvidas ou camadas de óxidos.

Em se tratando de eletrodepósitos de prata, inúmeros trabalhos^{32, 38-48} nas últimas décadas, tem sido publicado discutindo justamente os efeitos do substrato sob a formação deste filme metálico.

De acordo com os trabalhos de MARTINS *et al*^{39, 40, 43} e de Bittner³², foi demonstrado que a rugosidade de superfície (R_s) do substrato influencia tanto na formação das camadas em regime de UPD quanto em OPD, tendo seu efeito mais acentuado com o aumento da velocidade de deposição. Os autores consideraram que a eletrodeposição da prata ocorre preferencialmente nos sítios eletroativos localizados no topo das estruturas de superfície e os “vazios” entre as colunas permanecem com sítios ativos livres para a

eletroadsorção de hidrogênio ou oxigênio. Considerando que as ligações Pt-Ag são mais fortes que as ligações Ag-Ag, e que os átomos de Ag possuem uma grande mobilidade na superfície da platina à temperatura ambiente⁴⁹, haverá um fluxo de átomos de prata das pontas para os sítios eletroativos livres de Pt localizados nos vales levando a uma distribuição mais uniforme na superfície do eletrodo. Conseqüentemente, a deposição de Ag *bulk* será dificultada se houver sítios de Pt livres ou se os átomos de Ag tiverem tempo suficiente para difundirem na superfície. Foi verificado ainda que esta difusão pode ocorrer de duas maneiras: sobre a camada de prata ou para o interior da Pt, formando a liga Pt+Ag na superfície do substrato.

1.4.3 – Formação da Liga Pt+Ag

A eletrodeposição de prata em regime de UPD⁵⁰⁻⁵⁵, assim como, a formação de liga metálica de superfície na interface substrato-Ag já estão bem estabelecidos na literatura^{40, 41, 56, 57}.

As ligas de superfície Pt+Ag já foram investigadas por diferentes autores utilizando principalmente eletrodos de Pt policristalina, Pt (100), Pt (110), Pt (111)²⁸⁻³⁰. Foi verificado que a multiplicidade voltamétrica para a eletrodeposição de Ag, ou seja, os diferentes picos e suas respectivas alturas e quantidades de cargas revelam substancial dependência com a face cristalográfica do substrato, formação ou não de ligas na superfície e conseqüentemente com as estruturas das primeiras camadas formadas. Os processos envolvidos na UPD de prata, particularmente sobre Pt policristalina, como já mencionado são difíceis de serem interpretados devido à variada distribuição de faces cristalográficas, tipo e quantidade de defeitos existentes na superfície deste substrato.

Um trabalho que contribui bastante para o tema liga Pt+Ag é o de VASKEVICH *et al*⁵². Neste trabalho determinou-se que em regime de UPD a

quantidade de Ag sobre Pt policristalina formada pode atingir até 2,5 monocamadas. E com a diferença existente entre o raio atômico da Ag e o da Pt sendo de aproximadamente 4% o crescimento epitaxial da Ag sobre Pt é possível, mas esta pequena diferença pode levar a uma camada com ligações tencionadas, aumentar o número de defeitos e causar variações nos valores de carga relacionadas a processos na UPD. É possível ainda a formação da liga Pt+Ag onde os átomos de Ag são incorporados nas camadas mais internas da Pt. Se isso ocorrer haverá um número maior de átomos de Ag participando da eletrodeposição da primeira monocamada, e conseqüentemente, maiores valores de carga relacionados a este processo.

Com o surgimento da liga foram constatadas alterações nas curvas de corrente em função do potencial aplicado obtidas em diferentes tempos de polarização, como ilustrado na FIGURA 1.5, e ainda, pôde ser evidenciado que a formação da liga pode ocorrer numa grande faixa de potencial em UPD.

VASKEVICH *et al*⁵² mostraram que a partir de 15 min de polarização em potenciais próximos ao E_r e em regime de UPD (FIGURA 1.5 a), já ocorreu a formação da liga Pt+Ag. As mudanças que ocorrem no voltamograma, características deste processo, é o surgimento do pico E_{12} (FIGURA 1.5, curvas 3, 4 e 6) relacionado a dissolução da liga formada, e o deslocamento do pico E_1 , referente a dissolução da primeira monocamada, para valores de potenciais mais positivos, gerando E_{11} .

Os autores confirmaram também, por meio de outros experimentos não mostrados, que após a formação de uma liga de superfície estável a forma do pico E_{12} se manteve constante. Isso implica que a energia de ligação dos átomos nesta camada superficial formada em regime de UPD não é influenciada pela camada subsequente (pico E_2). Concluindo então que após a formação da liga Pt+Ag e recobrimento total da superfície de Pt pela monocamada terem sido alcançados, a composição da liga não variou mais.

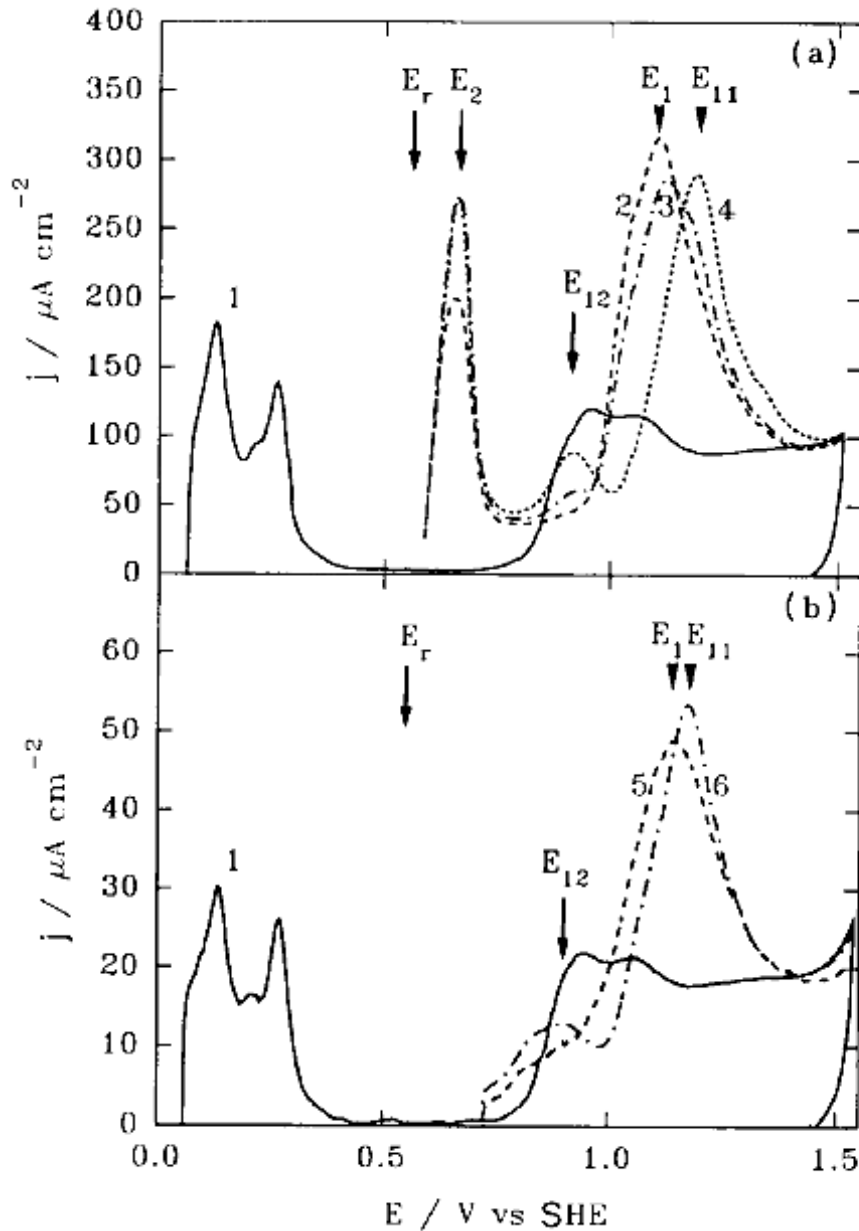


FIGURA 1.5: Formação da liga de superfície Pt+Ag durante a UPD. Solução de deposição: 0,1 mM AgNO₃ em 0,5 M H₂SO₄; E_r, potencial reversível; E₁, E₁₁, E₁₂ potenciais de pico da dissolução da primeira camada em UPD antes (2) e após (3,4) a formação da liga de superfície; E₂ esta relacionado a dissolução da segunda monocamada. Velocidades (a) 0,1 V/s e (b) 0,02 V/s; Curva 1: Pt em eletrólito suporte, Curvas 2-4: dissolução da UPD de Ag após E_d ~ 0,59V por 3, 15 e 45 min respectivamente; Curvas 5 e 6: após E_d ~ 0,72 V por 10 e 60 min respectivamente.⁵²

É importante notarmos então que, apesar da reação de oxi-redução da prata parecer relativamente simples, conforme mostrado na Reação 1.2:



Há um número muito grande de parâmetros, etapas e processos que influenciam no mecanismo de sua eletrodeposição e que ainda necessitam ser melhor compreendidos.

1.5 - Microbalança Eletroquímica de Cristal de Quartzo

A técnica de MECQ tem auxiliado muito na compreensão de alguns fenômenos que ocorrem na interface eletrodo/solução e também ajudado a esclarecer quais as conseqüências sofridas pelos eletrodepósitos ao serem provocadas mudanças nas variáveis do sistema.

1.5.1 – Considerações Gerais

O princípio de funcionamento da microbalança de cristal de quartzo (MCQ) está relacionado ao efeito piezelétrico⁵⁸ de um sensor extremamente sensível capaz de detectar atualmente variações de massa sobre sua superfície da ordem de nanogramas. Este sensor consiste, basicamente, de um disco confeccionado em cristal de quartzo revestido parcialmente em ambas as faces por um filme fino metálico. Este cristal, acoplado a um circuito elétrico apropriado (Circuito Oscilador) e submetido a perturbações elétricas com características adequadas (amplitude e freqüência), as quais são determinadas pela geometria e propriedades do cristal, oscilará em seu modo ressonante, ou seja, oscilará em sua freqüência de ressonância. Nestas condições significa que

um cristal piezelétrico pode oscilar em seu modo de cisalhamento (vibração na direção paralela às faces e perpendicular ao vetor campo elétrico) devido ao efeito piezelétrico. A FIGURA 1.6 mostra uma ilustração esquemática representando o deslocamento em forma de cisalhamento (deformação mecânica) dos planos do cristal à medida que um potencial elétrico alternado é aplicado nos eletrodos metálicos gerando um campo elétrico perpendicular à superfície do mesmo.

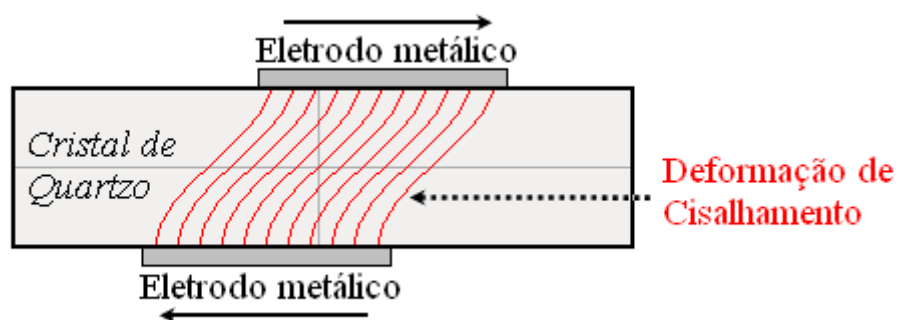


FIGURA 1.6: Representação esquemática do modo de vibração em um cristal de quartzo.

Quando a MCQ é usada *in situ* em experimentos eletroquímicos, o eletrodo de uma das faces do cristal (que estará conectado ao terra), é utilizado como eletrodo de trabalho, e quando acoplado a uma célula eletroquímica convencional contendo uma solução eletrolítica, é possível fazer o monitoramento simultâneo dos parâmetros eletroquímicos do sistema assim como da massa efetiva depositada ou dissolvida sobre sua superfície. Então, o termo microbalança eletroquímica de cristal de quartzo (MECQ) é usado.

No momento em que as reações de redução e/ou oxidação são produzidas, ocorrem variações de massa no eletrodo, o que provoca mudanças na frequência de ressonância do cristal. Considerando a formação de filmes rigidamente aderidos a superfície do eletrodo e de espessuras menores que 2%

do valor da espessura do cristal, a relação entre as alterações na frequência ressonante e variações de massa no cristal, são dadas pela equação de Sauerbrey⁵⁹, o qual foi o pioneiro a apresentar este dispositivo como uma ferramenta para investigar variações de massa na superfície do cristal. Segue abaixo a equação de Sauerbrey:

$$\Delta f = -\frac{2f_0^2 \Delta m}{A\sqrt{\mu_i \rho_i}} = K \cdot \Delta m \quad \text{Equação 1.2}$$

Onde:

- Δf variação de frequência de ressonância (Hz);
- f_0 frequência fundamental do cristal (Hz);
- Δm variação da massa (g);
- A área piezelétrica ativa (cm²);
- μ_i módulo de ressonância do cristal de quartzo de corte AT (2,947x10¹¹ g cm⁻¹s⁻²);
- ρ_i densidade do quartzo (2,648 g cm⁻³);
- K fator de sensibilidade.

Como pode ser observado através da equação de Sauerbrey é possível correlacionar diretamente variações de frequência do cristal com variações de massa que ocorrem na superfície do eletrodo metálico. A sensibilidade de uma microbalança dependerá diretamente de alguns parâmetros físicos do sensor de cristal de quartzo que, quando agrupados, formam a constante (K). Esta constante deve ser considerada como o fator de sensibilidade intrínseco da MECQ.

O cristal de quartzo mais utilizado em MECQ é o de corte AT (cortado a 35°15' em relação ao eixo z⁶⁰), por não exibir variações de frequência dependentes da temperatura entre 20 °C e 40 °C, sendo este fator,

extremamente relevante para medidas em meio líquido. Variações da temperatura podem causar alterações na viscosidade do meio, podendo assim, dependendo do cristal usado, provocar alterações na frequência de ressonância não relacionadas a variações de massa na interface eletrodo/solução ou filme/solução. As frequências fundamentais mais utilizadas estão entre 5 e 10 MHz, isso porque estes cristais possuem alta sensibilidade e têm espessuras razoáveis que facilitam o manuseio no arranjo experimental.

Quando a equação de Sauerbrey é combinada com a equação da Lei de Faraday:

$$\Delta Q = z \cdot \Delta n \cdot F \quad \text{Equação 1.3}$$

Juntamente com a equação da massa molar:

$$\Delta m = \Delta n \cdot M \quad \text{Equação 1.4}$$

Isolando Δn na Equação 1.3 e substituindo-o na Equação 1.4, obtém-se a Equação 1.5:

$$\Delta m = \frac{M}{z} \frac{\Delta Q}{F} \quad \text{Equação 1.5}$$

Onde:

- ΔQ Carga consumida durante a reação de deposição ou dissolução;
- z Número de elétrons envolvidos na reação;
- Δn Número de mols da espécie reduzida ou oxidada;
- F Constante de Faraday;
- M Massa Molar da espécie depositada ou dissolvida.

Esta Equação 1.5 é uma equação da reta onde o coeficiente angular, dado por M/z , corresponde a massa molar da espécie que esta participando da reação pelo número de elétrons envolvidos na respectiva reação. Os valores de Δm são obtidos através da MECQ e os valores de ΔQ são calculados integrando as curvas de variação de corrente em função do tempo, correlacionadas a cada processo que esta sendo analisado.

Com a modernização dos equipamentos e acessórios utilizados na técnica de microbalança há hoje sensores de cristal de quartzo que podem ser obtidos comercialmente com espessuras, tamanhos e formas variadas, com diferentes recobrimentos metálicos (ouro e platina são os mais usados), rugosos ou polidos, etc., que propiciam medidas mais estáveis, maior sensibilidade, resultados mais confiáveis, favorecendo um melhor entendimento dos fenômenos envolvidos em interfaces eletroquímicas.

1.5.2 – Aplicações da MECQ

Na literatura é possível encontrar diferentes textos discutindo propriedades fundamentais e aplicações da MCQ, incluindo o uso em eletroquímica⁶⁰⁻⁷³. Dentre as aplicações da técnica de MECQ há trabalhos importantes relacionados a eletrodeposição de camadas metálicas^{65, 72, 74-76}, compostos orgânicos^{71, 77}, semicondutores^{78, 79}, adsorção de íons e moléculas em diferentes eletrodos e meios reacionais^{73, 80-84}, polímeros condutores⁸⁵⁻⁸⁷, ligas metálicas⁸⁸⁻⁹² e fenômenos de corrosão^{88, 93-95}.

Foi uma surpresa verificar, diante das inúmeras questões ainda não esclarecidas envolvendo a eletrodeposição de prata, que havia um número muito reduzido de trabalhos empregando a técnica de MECQ voltados exclusivamente ao estudo sobre as espécies envolvidas no processo de eletrodeposição da Ag, formação da liga, adsorção de íons e influência das variáveis: temperatura, pH e concentração do meio.

Diante destes fatos vamos agora fazer uma brevemente análise dos principais trabalhos já publicadas na literatura e que empregaram a MECQ no estudo de mecanismos de reação de filmes de prata eletrodepositados.

1.6 - Caracterizações por MECQ em Eletrodeposições de Prata

1.6.1 – Variações de Frequência em Sistemas Contendo Ag

Antes de iniciar a interpretação os dados de frequência adquiridos pela MECQ e associá-los a variações de massa na superfície do cristal, alguns fatores importantes devem ser considerados. Quando um metal é depositado na superfície de outro metal de composição química diferente, os valores de frequência obtidos por MECQ podem ser afetados por vários fatores, além da variação de massa na interface. Por exemplo, se a estrutura e/ou o tamanho da célula unitária do substrato e do metal eletrodepositado forem diferentes, um *stress* de rede pode vir a ocorrer ocasionando assim uma variação na frequência de ressonância do cristal de quartzo com uma maior intensidade. Além disso, cada metal pode interagir de maneira diferente com a solução levando também a variações nos valores de frequência. A MECQ também é sensível a variações de rugosidade da superfície do eletrodo ou filme formado, ou seja, quanto maior a rugosidade da superfície maior será a resistência à oscilação imposta pela solução ao cristal^{62, 96}. Isso ocasionará uma diminuição nos valores de frequência que poderá ser significativa ou não na interpretação dos valores de massa encontrados.

Em um trabalho bastante interessante, GILEADI e TSIONSKY²⁵ utilizaram a MECQ em experimentos de eletrodeposição de cobre e prata sobre substratos de ouro, chamaram a atenção para questões que levaram à alterações na frequência não relacionados a variações de massa na superfície do eletrodo. Para o cobre foi observado que, o efeito *stress* observado nas primeiras

monocamadas depositadas é mais significativo do que para a prata, isso porque, a diferença entre os raios atômicos do cobre e do ouro (substrato) é cerca de 13%, muito maior do que entre prata e ouro, que é de apenas 0,18%⁹⁷. Conseqüentemente houve uma interferência maior deste efeito nos valores de frequência registrados na UPD do cobre. No processo de redução do Cu^{2+} para Cu^0 pode haver ainda, dependendo dos parâmetros empregados para a eletro-redução, a formação de Cu^+ com intermediário. Podendo esta espécie retornar para a solução sem contribuir para um aumento de massa do filme. No entanto, para sua formação há um consumo de carga assim como uma variação de frequência registrada pela MECQ que, de uma maneira incorreta, será interpretada como aumento de massa na superfície do eletrodo.

Os autores escolheram estudar o processo de eletrodeposição de prata sobre o ouro nas mesmas condições utilizadas para o cobre, a fim de comparar os dois sistemas. Escolheram prata por se tratar de um sistema relativamente mais simples onde, no processo de transferência de carga, há o envolvimento de apenas um elétron na redução do íon Ag^+ em prata metálica, não haveria formação de intermediários e pelos raios atômicos da Ag e do Au serem praticamente iguais. Pelos resultados de MECQ para este sistema foi verificado que o efeito do *stress* de superfície não provocou variações na frequência ressonante, sendo os fatores que possivelmente mais influenciaram a rugosidade do filme formado e as interações deste filme com o solvente.

CORREIA *et al*²⁶ alguns anos depois estudaram também, através de experimentos de voltametria cíclica e cronoamperometria acoplados a MECQ, a eletrocristalização de prata sobre substrato de ouro policristalino. Foi calculada a eficiência do processo de deposição através das cargas catódicas e anódicas assim como as variações de massa envolvidas em cada um dos processos. Os autores notaram que as eficiências calculadas para as variações de massa foram sempre maiores que as respectivas eficiências de carga, para todas as curvas

voltametrias realizadas com diferentes potenciais de inversão. Este fato revelou que uma parte da corrente envolvida nos processos de eletrodeposição da prata estava sendo gasta em outros processos que estavam ocorrendo simultaneamente, como: carregamento da dupla camada, adsorção de ânions ou adsorção/dessorção de hidrogênio. Foi revelado também por experimentos potenciostáticos acoplados a MECQ que o aumento exponencial da corrente nos instantes iniciais da cronoamperometria está associado aos processos de formação e crescimento dos núcleos onde ocorreu a formação de núcleos esféricos isolados que cresceram até ocorrer a coalescência das zonas de difusão esféricas, se tornando agora, difusões planares com uma conseqüente diminuição na taxa de incorporação de massa.

Em 2004, o sistema prata e cobre voltaram a ser estudados por MECQ mais agora utilizando como substrato a platina policristalina. JEFFREY *et al*²⁷, verificaram o comportamento eletroquímico destes filmes metálicos sobre substratos de Pt cobertos ou não com uma fina camada de iodo na superfície. Os autores observaram que a voltametria cíclica da prata depositada sobre o substrato de platina recoberto com iodo possuía picos simples de deposição e dissolução, com valor ideal de M/z da prata ($107,87 \text{ gmol}^{-1}$) para cada processo. Na ausência da camada de iodo mais picos eram observados tanto na varredura catódica quanto na anódica, com valores de M/z diferentes e menores que o esperado para a prata metálica. O uso de iodo no recobrimento de substratos cristalinos como Pt (111) e Pt (100), utilizados na eletrodeposição de Ag, já haviam sido estudados^{30, 98-100}. A diferença aqui é o recobrimento de iodo feito em substrato policristalino juntamente com as caracterizações de massa por MECQ.

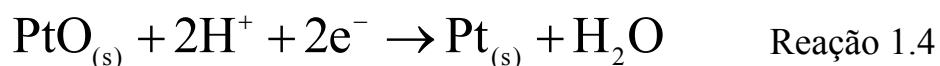
A eletrodeposição de prata é um sistema muito utilizado para fazer a calibração da MECQ, ou seja, determinar o valor da constante K ^{59, 63, 101, 102}. VATANKHAH *et al*¹⁰³ recentemente havia feito um estudo detalhando as

melhores condições para o uso da prata como sistema de calibração, mostrando que os valores mais confiáveis de K eram obtidos para velocidades de varredura inferiores a 20 mVs^{-1} e para filmes com espessuras entre 7 e 15 monocamadas. Porém, os autores não investigaram com detalhes porque á velocidades acima de 20 mVs^{-1} ou filmes mais espessos provocavam desvios nos valores de massa ideal da prata. JEFFREY *et al*²⁷ usando então substratos modificados com a camada de iodo observou que a velocidade de varredura não influenciava nos valores de M/z concluindo assim que a deposição de prata sobre Pt policristalina recoberta com iodo era um bom sistema para o procedimento de calibração da MECQ. O sistema seguia a seguinte reação:



Os autores sugeriram que a explicação para este comportamento era que a camada de iodo estaria tendo fracas e não-direcionais interações com o eletrólito (forças de van der Waals) atuando por toda a superfície permitindo assim que o filme crescesse de forma homogenia, camada por camada, mantendo a rugosidade da superfície constante.

Para os sistemas envolvendo o substrato de Pt policristalino sem a camada de iodo as reações sugeridas são listadas abaixo, onde para o primeiro pico observado na região de UPD na varredura catódica, estaria ocorrendo a dissolução do óxido de platina (Reação 1.4) juntamente com a deposição da primeira monocamada de Ag (Reação 1.5), seguindo as reações:



O valor de M/z encontrado para este processo foi de $39 \pm 4 \text{ g mol}^{-1}$, valor muito próximo ao esperado teoricamente que era de 31 g mol^{-1} . Na seqüência os valores de M/z obtidos para os outros 4 processos catódicos observados foram de 90 ± 7 , 66 ± 5 , 85 ± 4 e $105 \pm 12 \text{ g mol}^{-1}$, respectivamente.

Todos estes processos são agora da redução da prata sobre prata, e os baixos valores de M/z encontrados, foram exclusivamente atribuídos a variações na rugosidade do eletrodo. Para o filme formado próximos ao potencial reversível os valores de M/z foram de 90 ± 7 e $66 \pm 5 \text{ g mol}^{-1}$, onde esta crescente queda foi justificada pela redução da rugosidade promovida pela deposição de prata nas imperfeições contidas na superfície da Pt. Uma menor rugosidade da superfície causará um aumento nos valores de Δf influenciando de maneira direta os valores reais de massa depositada e, conseqüentemente, os valores de M/z calculados. À medida que se percorreu em direção a potenciais mais negativos houve a formação de *Ag bulk*, elevando novamente a rugosidade do filme diminuindo assim o valor de M/z para $85 \pm 4 \text{ g mol}^{-1}$. O M/z de $105 \pm 12 \text{ g mol}^{-1}$, próximo ao ideal para a prata, foi alcançado na varredura inversa, na faixa final da varredura catódica onde a rugosidade da superfície foi considerada maior e constante.

Na varredura anódica três picos foram observados caracterizando a dissolução do filme de Ag depositado na varredura catódica. Os valores de M/z encontrados foram de 103 ± 8 , 72 ± 3 e $22 \pm 2 \text{ g mol}^{-1}$, referentes às dissoluções de *Ag bulk*, primeiras monocamadas e formação do óxido de platina, respectivamente. A redução no valor de M/z de $39 \pm 4 \text{ g mol}^{-1}$ (início da varredura catódica) para $22 \pm 2 \text{ g mol}^{-1}$ (final da varredura anódica), referentes ao mesmo processo mais em sentidos opostos, foi atribuído à diferença na taxa de formação do óxido de platina.

Para confirmar o efeito da rugosidade sobre os valores de M/z , JEFFREY *et al*²⁷ realizaram sucessivas deposições à potencial constante e

dentro da faixa de UPD, com duração de 20s cada pulso de potencial. Os valores de M/z variaram de forma crescente até o filme atingir um tempo total de 100 s, após este período os valores de M/z ficaram constantes e próximos ao M/z ideal da prata. Através da carga catódica foi calculada a quantidade de monocamadas depositadas e concluído que o valor de M/z da prata é obtido para filmes contendo entre 18 e 24 monocamadas, sendo que, ao atingirem estes números a rugosidade da superfície se manteve constante.

Outro importante trabalho utilizando a MECQ nos estudos envolvendo eletrodeposição de Ag é o de SHENG-LI CHEN *et al*²⁴ que investigou o mecanismo de formação eletroquímica de óxido de prata sobre um eletrodo de prata policristalino em meio alcalino. Uma análise quantitativa das variações de massa obtidas pela microbalança, os autores determinaram que os três picos observados na varredura anódica em voltametrias cíclicas estavam associados a três etapas distintas, sendo: i) a primeira etapa associada à formação de uma monocamada ou submonocamada de Ag₂O na superfície do eletrodo. O pico de dissolução do óxido também foi observado na varredura inversa; ii) na seqüência, para potenciais ligeiramente mais positivos, ocorreu uma segunda etapa associada a um pequeno crescimento do óxido e/ou a dissolução de uma pequena quantidade de prata exposta; iii) para potenciais mais positivos, ocorreu o terceiro processo oxidativo, relacionado a um novo tipo de Ag₂O de estrutura porosa diferente do óxido depositado inicialmente.

Diante destes fatos esta tese tem como objetivo principal realizar estudos eletroquímicos e microgravimétricos, utilizando MECQ, para íons Ag⁺ eletrodepositados sobre platina policristalina em soluções ácidas. Verificando os efeitos do pH, velocidades de varredura de potencial e concentrações dos íons em solução sobre os valores de massa e M/z da prata.

CAPÍTULO 2

Neste capítulo serão apresentados os reagentes, eletrodos, célula eletroquímica e os equipamentos utilizados para o desenvolvimento desta tese. Também será apresentada uma descrição sobre as metodologias adotadas para a realização dos experimentos.

2 - MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 - Reagentes e Soluções

Os Reagentes utilizados foram nitrato de prata (AgNO_3 (Synth)), ácido sulfúrico (H_2SO_4 (Merck)) e nitrato de potássio (KNO_3 (Merck)) utilizados como eletrólito suporte.

Para o preparo de todas as soluções contidas neste trabalho foram utilizadas águas purificadas pelo Sistema Purificador de Água atuando por Osmose Reversa, modelo OS 20 LX FARMA, da Gehaka[®]. Este sistema faz a retenção de sólidos em suspensão, remove elementos como cloro, flúor, sódio, metais, substâncias químicas orgânicas, além de bactérias e vírus.

Na limpeza eletroquímica dos eletrodos de trabalho foram utilizadas soluções contendo 0,1 M de H_2SO_4 (Merck). As soluções de trabalho utilizadas para o estudo do mecanismo de eletrodeposição da Ag sobre Pt foram preparadas contendo a mesma concentração de íons prata, variando as concentrações do ácido sulfúrico para alterar o pH do meio, e nitrato de potássio adicionado como eletrólito suporte para manter a força iônica constante. As soluções foram:



2.2 - Célula Eletroquímica

Em todos os experimentos eletroquímicos acoplados a MECQ realizados neste trabalho foi utilizada uma célula de vidro Pyrex[®] com capacidade total de 50,0 mL. A tampa confeccionada em Teflon apresentando quatro orifícios utilizados para o encaixe dos eletrodos de referência e contra eletrodo, entrada e saída para gás. Na parte inferior da célula foi acoplado um acessório confeccionado em Teflon onde o eletrodo de trabalho utilizado para os estudos de MECQ era encaixado. Na FIGURA 2.1 é mostrado o sistema completo usado.

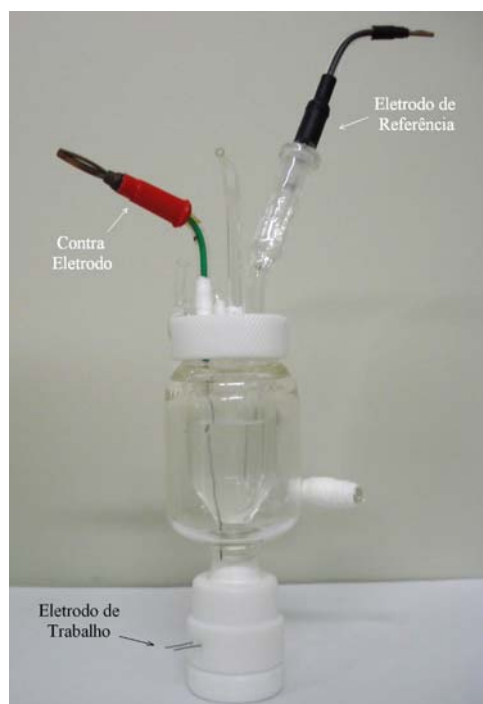


FIGURA 2.1: Foto da célula eletroquímica utilizada nas medidas eletroquímicas e de MECQ.

2.3 - Eletrodos

Os eletrodos de trabalho utilizados foram de cristal de quartzo (SEIKO) de corte AT com frequência fundamental de 9 MHz revestido

parcialmente com platina policristalina polida em ambas as faces, com área geométrica de $0,2 \text{ cm}^2$. Na FIGURA 2.2 é mostrada uma foto do eletrodo de cristal de quartzo utilizado.

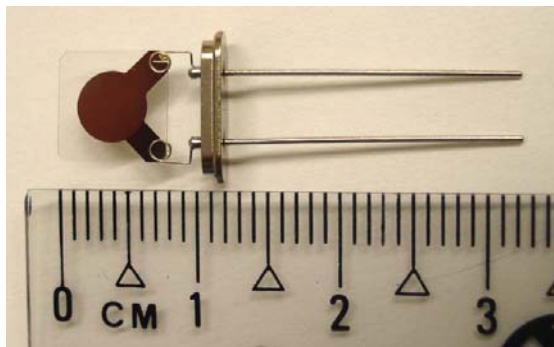


FIGURA 2.2: Foto do eletrodo de cristal de quartzo revestido com Pt policristalina utilizado nesta tese.

As áreas eletroativas dos eletrodos de trabalho foram determinadas pela carga requerida para o recobrimento total da superfície da Pt com hidrogênio adsorvido (lei de Faraday - Equação 1.5) sabendo que teoricamente este valor é de $210 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ ^{73, 104, 105}.

Para todos os experimentos foi utilizado como eletrodo de referência um eletrodo de calomelano com solução de KCl saturado (ECS). Este eletrodo foi sempre imerso em um capilar de Luggin contendo somente o eletrólito e, só depois, colocado em contato com as soluções de trabalho, isso para evitar que íons Ag^+ se precipitasse na forma de AgCl . Como contra eletrodo foi utilizado uma placa de platina com área de aproximadamente $0,5 \text{ cm}^2$.

2.4 - Equipamentos

Para os experimentos eletroquímicos com medidas de MECQ a célula eletroquímica foi colocada no interior de uma gaiola de Faraday

(FIGURA 2.3(A)) para evitar interferências de campos elétricos indesejados sobre as medidas de frequência do cristal de quartzo. As medidas eletroquímicas foram realizadas utilizando um Potenciostato/Galvanostato modelo 263A da EG&G PAR (FIGURA 2.3(C)), acoplado a um microcomputador utilizando o software M270. A temperatura das soluções foi mantida constante e igual a 25°C durante a realização de todos os experimentos utilizando um banho termostático Polystat[®] da Cole Parmer.

Variações de massa sobre a superfície do eletrodo de trabalho foram registradas por uma microbalança eletroquímica de cristal de quartzo modelo QCA917 da SEIKO EG&G (FIGURA 2.3(B)). Todo o sistema foi conectado a um computador, permitindo a obtenção e coleta dos dados.

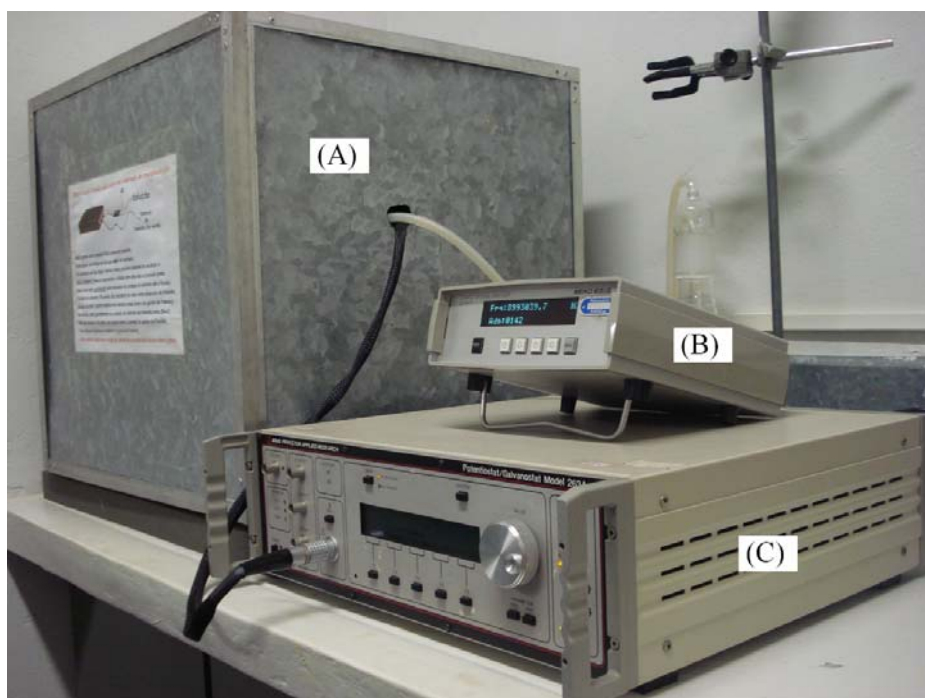


FIGURA 2.3: Foto da estrutura montada para as medidas eletroquímicas e de MECQ contendo: (A) gaiola de Faraday, (B) microbalança de cristal de quartzo SEIKO EG&G modelo QCA917 acoplada ao (C) potenciostato/galvanostato da EG&G PAR modelo 263A.

Para uso da MECQ, alguns cuidados importantes como: usar eletrodos de trabalho rigorosamente limpos, ter perfeitas conexões elétricas entre cristal e circuito oscilador, remover e/ou evitar bolhas na superfície do eletrodo, usar O-rings de materiais resistentes à solução de trabalho, controlar a temperatura, evitar ruídos excessivos próximo ao sistema, devem ser tomados para evitar perda de sinal ou flutuações indesejadas que possam interferir nos valores frequência.

2.5 - Metodologia

A voltametria cíclica¹⁰⁶⁻¹⁰⁸ foi a técnica eletroquímica utilizada para promover a eletrodeposição de Ag sobre platina policristalina nesta tese. Uma das vantagens desta técnica está na capacidade em se observar rapidamente o comportamento redox de um composto na região de potenciais de interesse. Nesta técnica, o potencial aplicado ao eletrodo de trabalho varia continuamente com o tempo na forma de onda triangular (FIGURA 2.4), partindo de um valor inicial E_i , até um valor limite pré-determinado, E_{inv} . Ao alcançar E_{inv} , a direção da varredura é invertida e um caminho inverso é percorrido até chegar a E_f , que pode ser o valor do potencial inicial E_i , ou outro valor de potencial pré-estabelecido. A resposta do sinal de excitação é a curva de potencial vs. corrente, conhecida como voltamograma, que indica potenciais no quais diferentes processos podem ocorrer. Desta forma, a técnica permite verificar a reversibilidade de pares redox, a presença de intermediários eletroativos e ocorrência de multi-etapas no mecanismo de reação.

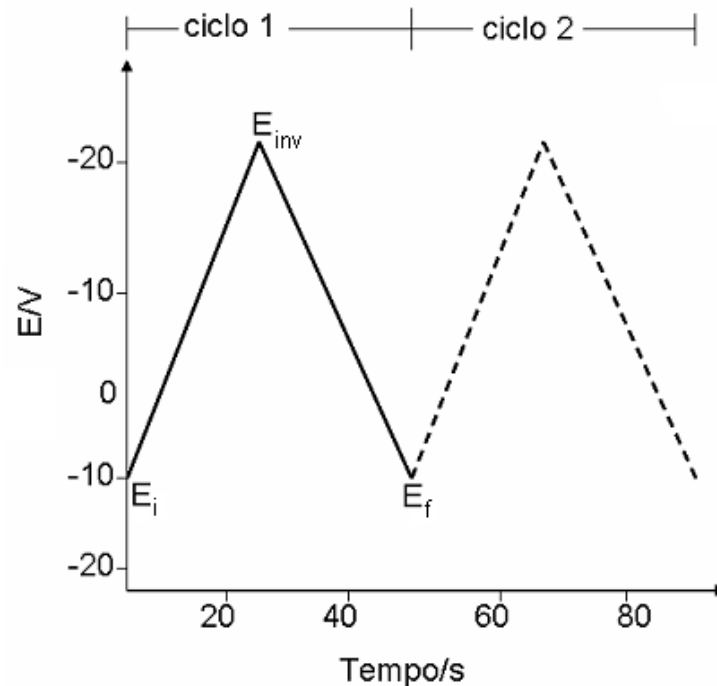


FIGURA 2.4: Variação do potencial com o tempo em voltametria cíclica¹⁰⁸.

2.5.1 - Limpeza da Célula Eletroquímica e Eletrodos

Antes de cada série de experimentos toda a célula eletroquímica era submetida a um processo de limpeza que consistia na imersão da célula, juntamente com o capilar de Luggin, contra eletrodo e borbulhadores, em solução sulfonítrica (ácido sulfúrico/ácido nítrico 1:1 v/v) por 30 min e, na seqüência, enxaguados exaustivamente com água purificada. O eletrodo de trabalho foi fixado ao suporte de Teflon[®] (FIGURA 2.1) onde a área geométrica exposta à solução era definida por um O-ring de Viton, utilizado também para selar a parte inferior da célula eletroquímica.

Os eletrodos de trabalho eram limpos antes de cada medida com rápidas imersões do cristal de quartzo em solução sulfonítrica e subseqüentes enxágües com água purificada. Logo após, este era montado na célula eletroquímica e submetido a um processo de limpeza eletroquímico que consistia em fazer voltametrias cíclicas sucessivas no eletrodo, oxidando e

reduzindo a superfície, até que impurezas adsorvidas fossem removidas. A região de potencial percorrida foi de -0,3 a 1,3V (*versus* ECS) em solução de H₂SO₄ 0,1M onde se realizava uma seqüência de: 1000 ciclos a 1,0 V/s, 500 ciclos a 0,5 V/s, 200 ciclos a 0,2 V/s e 100 ciclos a 0,1 V/s. A cada nova série de ciclos a solução de H₂SO₄ 0,1M era trocada. Ao final deste procedimento obtinha-se um perfil com picos de adsorção e dessorção característicos da platina policristalina livre de impurezas na superfície (FIGURA 3.5, curva 1).

2.5.2 - Procedimentos Experimentais Para a Realização das Medidas Voltamétricas e de MECQ

Após o procedimento de limpeza do eletrodo de trabalho a célula era preenchida com 15mL da solução eletrolítica a qual era mantida a 25 °C. Antes de iniciar os experimentos eletroquímicos, gás nitrogênio era borbulhado na solução por 1 hora. Após este tempo, o fluxo de N₂ era deixado fora da solução mantendo a atmosfera saturada com o gás inerte.

Antes de cada experimento de MECQ é necessário registrar o valor inicial da freqüência fundamental do cristal de quartzo, que será tomado como ponto de partida, ou seja, o “zero” de massa. Estes valores eram acertados durante os 30 segundos iniciais em que o eletrodo permanecia polarizado em 1,0V (E_i). As variações de freqüência foram medidas, nesse caso, utilizando um freqüencímetro comercial, com o qual, para um tempo de integração de 0,1 s, é possível medir variações de 0,1 Hz.

O valor do fator de sensibilidade (*K*), determinado seguindo o método descrito inicialmente por BRUCKENSTEIN^{63, 101} e também usado por GABRIELLI *et al.*⁵⁹ e SANTOS *et al.*¹⁰⁹, foi de 858,8 Hz/μg. Este método utilizou as eletrodeposições de prata e cobre sobre condições potenciostáticas variando o tempo de deposição. Pelas cargas de dissolução dos depósitos,

calcularam-se as massas utilizando a Equação 1.5. O valor de K foi determinado pelo coeficiente angular da reta traçada pelo gráfico de Δf vs. Δm .

3 - RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo, serão apresentados os resultados obtidos para a eletrodeposição de prata sobre platina policristalina onde inicialmente foi feito um estudo preliminar por voltametria cíclica para definir as regiões de potenciais onde ocorrem os processos de redução e oxidação da prata sobre substrato de platina policristalino, em soluções contendo concentrações diferentes de ácido sulfúrico. Foi verificada também a eficiência das reações de eletrodeposição, assim como, o efeito do pH do meio reacional e velocidades de varredura sobre a quantidade de massa depositada e valores de M/z da prata.

3.1 – Análise Voltamétrica dos Processos de Deposição da Prata

O substrato de cristal de quartzo recoberto com platina, daqui para frente chamado simplesmente de eletrodo de platina, foi imerso em uma solução contendo $1,0 \times 10^{-3} \text{M AgNO}_3 + 0,99 \text{M KNO}_3 + 1,0 \times 10^{-2} \text{M H}_2\text{SO}_4$. Foram feitos vários ciclos voltamétricos até diferentes potenciais finais de inversão (E_{inv}) entre 0,40V a -0,25V (em intervalos de 0,1V até $E_{\text{inv}} = -0,20\text{V}$), a fim de estabelecer uma relação complementar entre os picos catódicos e anódicos. Na FIGURA 3.1 são mostrados apenas as curvas voltamétricas até 0,3, 0,2, 0,1, -0,1 e -0,25V, para melhor visualização dos resultados. As medidas começaram em $E_i = 1,0\text{V}$, onde não houve registro de corrente provenientes de reações faradáicas (redução ou oxidação), a uma velocidade de varredura de 5mVs^{-1} . Foi observado que existiam vários processos ocorrendo por toda faixa de potencial percorrida (entre -0,25V a 1,3V), tanto na varredura negativa quanto na positiva.

3.1.1 – Processos Catódicos

Na varredura catódica há quatro picos, como também relatado por SALVAREZZA *et al*²⁸ (vide FIGURA 1.2 na seção introdução). Comparativamente, os picos estão mais evidenciados do que aqueles apresentados no trabalho de *Salvarezza*. O primeiro pico C_1 , que aparece em 0,34V, observado nas voltametrias de eletrodeposição de prata ocorre na mesma faixa de potencial que o primeiro pico da curva voltamétrica do eletrólito, ou seja, da voltametria realizada em uma solução livre de íons prata.

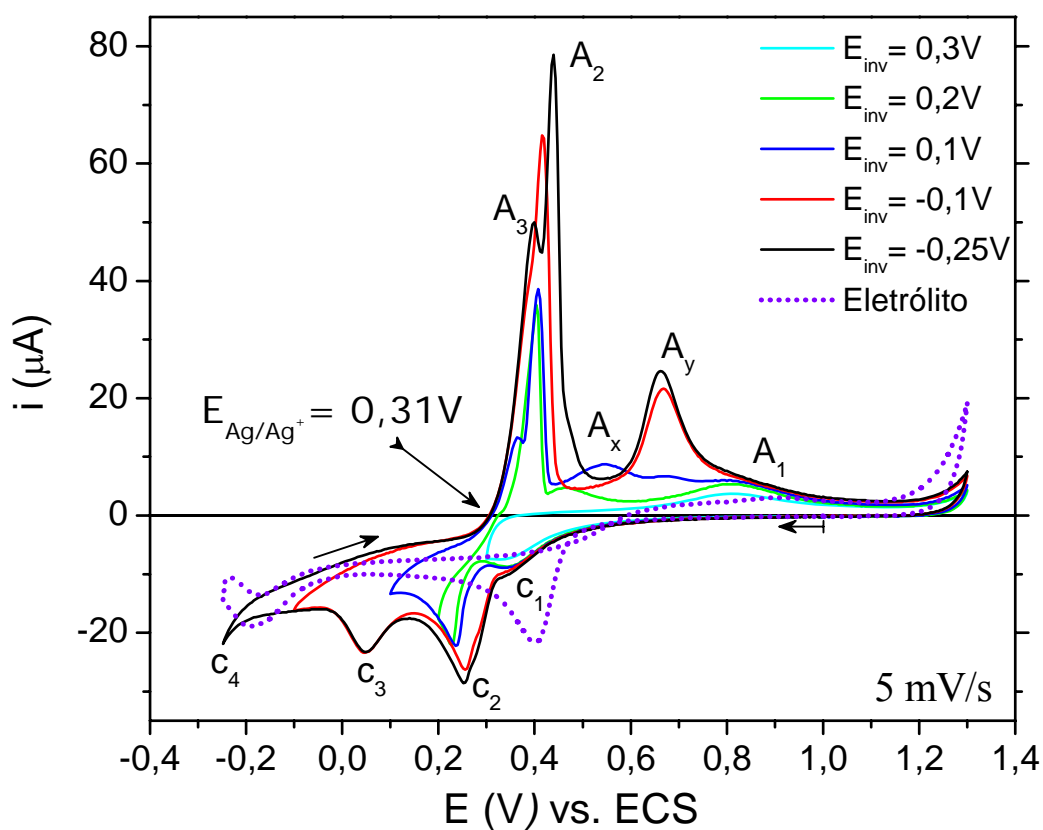


FIGURA 3.1: Voltamogramas cíclicos com diferentes potenciais finais de inversão, no sentido de potenciais negativos, de platina policristalina em meio de $1,0 \times 10^{-3}$ M AgNO_3 + 0,99 M KNO_3 + $1,0 \times 10^{-2}$ M H_2SO_4 . $E_i = 1,0$ V; $v = 5 \text{ mVs}^{-1}$, $E_{\text{Ag}/\text{Ag}^+} = 0,31$ V e $T = 25$ °C.

Este pico C_1 , como já descrito na literatura^{40, 110}, pode estar associado à redução do óxido de platina (PtO) formado na superfície do eletrodo, juntamente com a deposição das primeiras monocamadas de prata que estão sendo formadas em regime de UPD, uma vez que, o potencial reversível para a prata (E_{Ag/Ag^+}) neste sistema será considerado igual a 0,31V, ou seja, potencial onde há o equilíbrio termodinâmico entre a prata metálica depositada sobre platina e seus íons em solução¹. O valor do E_{Ag/Ag^+} indicado na FIGURA 3.1 foi determinado pela intersecção (transição entre os processos de deposição/dissolução) das curvas voltamétricas, em direção a potenciais positivos, variando E_{inv} .

Os processos catódicos relacionados aos picos C_2 , C_3 , C_4 ocorreram em potenciais mais negativos que E_{Ag/Ag^+} indicando provavelmente o início da formação da fase *Ag bulk* (C_2)^{28, 40, 50}, o crescimento da fase de *Ag bulk* controlada por difusão juntamente com rearranjos na superfície ocorrendo por difusão superficial (C_3)^{28, 40, 50}, e por último o início da reação de desprendimento de hidrogênio (C_4)^{40, 43} que ocorreu em potencial mais negativo sobre o filme de prata formado.

3.1.2 – Processos Anódicos

Os processos anódicos mostraram-se mais complexos, com diferentes picos, à medida que se variou o potencial de inversão em direção a potenciais mais negativos. Foram diferenciados cinco processos anódicos distintos chamados aqui de A_3 , A_2 , A_x , A_y e A_1 , dependendo da faixa de potencial percorrida.

De acordo com a literatura^{28, 40, 41, 50, 110} o processo A_1 foi associado à dissolução das primeiras monocamadas de Ag depositadas em C_1 , juntamente com a oxidação dos átomos de platina que vão sendo automaticamente disponibilizados para a formação do óxido nesta faixa de potencial. Reduzindo o

valor do E_{inv} para 0,20V (curva em verde), onde ocorre o início do regime de OPD, houve o surgimento de A_2 entre 0,32V e 0,43V associado à dissolução dos primeiros depósitos de Ag *bulk* formados. Entre 0,43V e 0,60V na mesma curva é observado um pequeno pico alargado podendo estar ligado ao início do pico A_x , e associado a processos como: i) a dissolução de monocamadas ou submonocamadas de Ag depositadas em regime de UPD sobre a primeira monocamada de Ag depositada, ou seja, domínios Ag-Ag que já começaram a sofrer influências do substrato, provocando, por exemplo, o *stress* de rede, ou ainda; ii) a formação de uma liga de superfície Pt +Ag.

Na curva voltamétrica com $E_{inv} = 0,1V$ (curva em azul), é observado evidências dos cinco diferentes processos anódicos (A_3 , A_2 , A_x , A_y e A_1). Sendo destacado agora o surgimento dos picos: A_3 , surgindo como um pequeno pico em potenciais menos positivos e acoplado ao pico A_2 ; e A_y entre 0,62V e 0,74V. Este último ainda não evidenciado na literatura. Mudanças no pico A_x também foram notadas, se tornando agora mais definido e deslocado para valores de potenciais mais positivos.

Para todas as voltametrias cíclicas com $E_{inv} \leq 0,0V$ realizadas após a curva com $E_{inv} = 0,1V$, o comportamento foi o mesmo, com uma distinção maior entre os processos A_3 e A_2 (conforme FIGURA 3.1, curva em preto); A_x sendo suprimido ou acoplado aos processos A_2 e/ou A_y ; e por fim, A_y se intensificando.

Devido à complexidade envolvida nos processos de eletrodeposição da prata, será realizado nesta tese caracterizações microgravimétricas com o intuito de esclarecer pontos fundamentais como a influência do pH e eletrólito na composição dos depósitos, formação de óxidos e ligas.

3.1.3 – Eficiência no Processo de Deposição-Dissolução da Ag

Através dos valores de carga referentes a cada processo catódico (Q_c) e anódico (Q_a) das curvas voltamétricas realizadas em diferentes E_{inv} , calculados a partir da integração de cada faixa de corrente específica (catódica ou anódica) em função do tempo, foi determinado uma relação da eficiência de cada processo. Esta eficiência é dada pelo módulo da razão entre as cargas envolvidas no(s) processo(s) de dissolução e deposição ($|Q_a/Q_c|$), ou seja, para uma eficiência de 100% a razão entre as cargas consumidas nestes processos deve ser igual a 1.

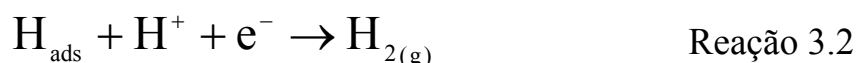
Na TABELA 3.1 são mostrados os valores de Q_c , Q_a e $|Q_a/Q_c|$ das curvas voltamétricas realizadas em diferentes E_{inv} (algumas destas voltametrias foram mostradas na FIGURA 3.1) onde se verifica que, com a variação de E_{inv} no sentido dos potenciais negativos, a razão $|Q_a/Q_c|$ diminuiu consideravelmente.

TABELA 3.1: Relação entre as cargas de dissolução (Q_a) e deposição (Q_c) da prata em meio de $1,0 \times 10^{-3}$ M $AgNO_3$ + 0,99 M KNO_3 + $1,0 \times 10^{-2}$ M H_2SO_4 , calculadas a partir das voltametrias cíclicas a 5mV/s em diferentes E_{inv} .

$E_{inversão}(V)$	$Q_c(C)$	$Q_a (C)$	$ Q_a / Q_c $
0,3	-2,82E-4	2,85E-4	1,01
0,2	-7,81E-4	7,65E-4	0,98
0,1	-11,9E-4	11,0E-4	0,92
0,0	-19,7E-4	14,6E-4	0,74
-0,1	-24,6E-4	17,4E-4	0,71
-0,2	-29,2E-4	18,7E-4	0,64
-0,25	-34,2E-4	21,6E-4	0,63

A eficiência entre os processos foi de aproximadamente 100% somente nas curvas com $E_{inv} = 0,3$ e $0,2V$, onde provavelmente só estejam ocorrendo, no sentido catódico: as reações de redução do óxido de platina e formação das primeiras monocamadas (até $E_{inv} = 0,3V$), e início da eletrodeposição de *Ag bulk* (até $E_{inv} = 0,2V$). Na varredura anódica, há a dissolução na ordem inversa dos eletrodepósitos formados. A diminuição na eficiência de eletrodeposição de prata provavelmente está ligada a reações que estão ocorrendo paralelamente à reação de redução da prata na superfície do eletrodo de trabalho, uma vez que, as cargas catódicas vão se tornando maiores que as respectivas cargas anódicas.

Estas reações paralelas, citadas abaixo, podem ser de adsorção e desprendimento de hidrogênio (Reação 3.1 e Reação 3.2) e também de redução do oxigênio dissolvido no meio reacional (Reação 3.3).



Esta última reação pode estar ocorrendo mesmo após borbulhar nitrogênio por um longo tempo na solução. Na FIGURA 3.1, foi observado um grande deslocamento nas regiões de adsorção-dessorção de hidrogênio e carregamento da dupla-camada na voltametria cíclica da platina, imersa somente no eletrólito, para valores de correntes mais negativos. Isso pode ser uma evidência de que a reação de redução de oxigênio (Reação 3.3) esteja ocorrendo. Sendo assim, se todas ou parte destas reações paralelas estiverem ocorrendo, a

eficiência da eletrodeposição de prata está sendo fortemente afetada. O pH do meio também pode influenciar no processo de eletrodeposição da prata. Logo, para averiguar seu efeito, foram preparadas soluções variando a concentração de H_2SO_4 e mantendo a concentração de Ag^+ .

3.1.4 – Variações do pH das Soluções de Prata

Os valores de pH das soluções contendo íons prata foram variados através das diferentes concentrações de H_2SO_4 utilizadas. Na

FIGURA 3.2 são mostradas as voltametrias cíclicas realizadas em eletrodos de platina policristalina imersos em soluções contendo a mesma concentração de Ag ($1,0 \times 10^{-3} \text{ molL}^{-1}$), concentrações de H_2SO_4 iguais a $1,0 \times 10^{-2} \text{ molL}^{-1}$ e $1,0 \text{ molL}^{-1}$, e para manter a força iônica constante entre as soluções, foi adicionado 0,99M de KNO_3 ao meio contendo $1,0 \times 10^{-2} \text{ molL}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$. A redução do pH provocou mudanças nítidas no perfil voltamétrico da prata tanto nos processos catódicos quanto nos anódicos. Houve um deslocamento de todos os picos catódicos (C_1 , C_2 e C_4) para potenciais mais positivos, e C_3 não fica evidenciado a 5 mVs^{-1} para a solução de H_2SO_4 $1,0 \text{ molL}^{-1}$. É importante ressaltar que, não se pode afirmar que C_3 não esteja ocorrendo, pois este processo pode estar acontecendo com menor intensidade e sendo encoberto por C_2 .

Na varredura anódica os picos A_3 , A_2 e A_1 continuaram ocorrendo na mesma faixa de potencial tendo apenas uma variação na intensidade dos picos de corrente. Já o pico A_y foi totalmente eliminado na solução contendo $1,0 \text{ M H}_2\text{SO}_4$.

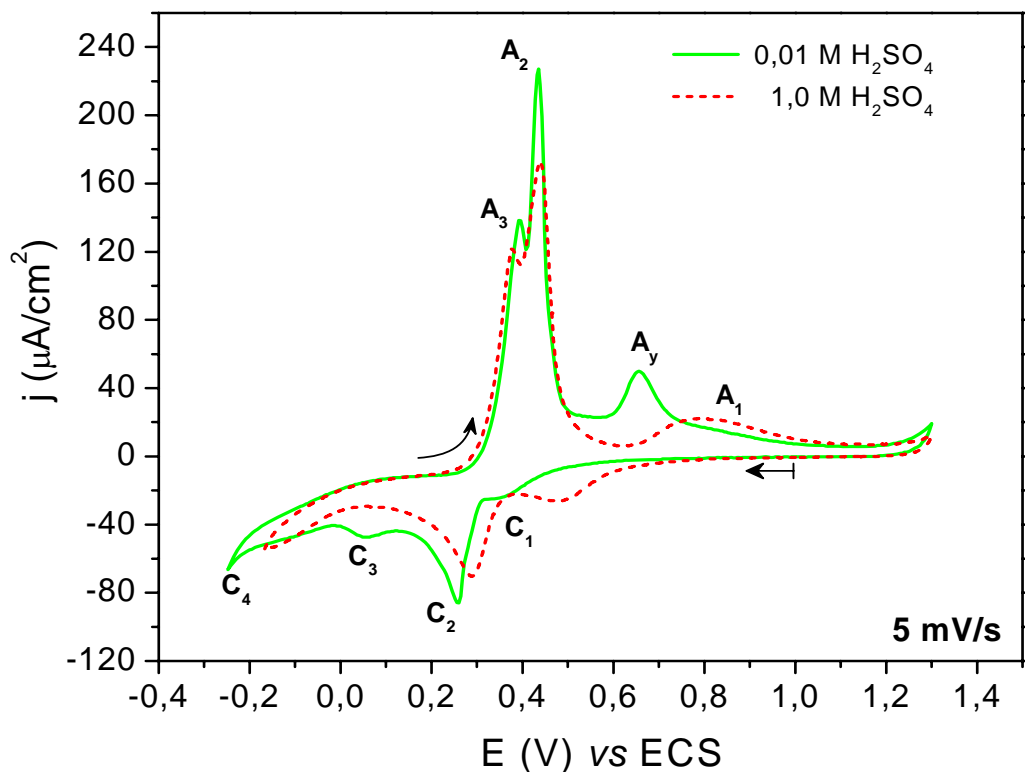


FIGURA 3.2: Voltametrias cíclicas evidenciando os processos catódicos e anódicos envolvidos na eletrodeposição da prata em soluções contendo (—) $1,0 \times 10^{-3} \text{M AgNO}_3 + 0,99 \text{M KNO}_3 + 1,0 \times 10^{-2} \text{M H}_2\text{SO}_4$ e (---) $1,0 \times 10^{-3} \text{M AgNO}_3 + 1,0 \text{M H}_2\text{SO}_4$. Força iônica constante, $A_{\text{Pt}} = 0,33 \text{cm}^2$, $E_i = 1,0 \text{V}$; $v = 5 \text{mV s}^{-1}$ e $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$.

Os valores de E_{inv} não foram iguais para as duas voltametrias cíclicas mostradas na

FIGURA 3.2 devido ao início da reação de desprendimento de hidrogênio ter sido deslocado para valores de potenciais mais positivos com a diminuição do pH do meio. Para manter um padrão entre estes experimentos, cada E_{inv} foi limitado pelo início da RDH.

No próximo item 3.1.5 serão mostrados os efeitos da mudança nas velocidades de varredura sobre o perfil voltamétrico e eficiência de redução da prata.

3.1.5 – Efeitos da Velocidade de Varredura

Foram realizadas voltametrias cíclicas em diferentes velocidades de varredura para verificar quais os efeitos desta variável sobre os processos evidenciados pelos voltamogramas nos diferentes meios descritos no item 3.1.4. As velocidades empregadas foram 2, 5, 10, e 20 mVs^{-1} . Na FIGURA 3.3 são mostradas somente as curvas realizadas a 5 e 20 mVs^{-1} para uma melhor visualização dos efeitos, uma vez que a tendência no aumento e/ou diminuição nas intensidades dos picos ocorreram de forma escalonada entre a primeira curva voltamétrica a 20 mVs^{-1} até a última a 2 mVs^{-1} . Para os voltamogramas da FIGURA 3.3(A) em 0,01M H_2SO_4 , as principais alterações foram observadas na varredura anódica, onde: i) a intensidade do pico A_3 aumentou significativamente, enquanto A_2 , se manteve praticamente inalterado; e ii) o surgimento de um “ombro” entre 0,46V e 0,60V que pode estar relacionado ao processo A_x mostrado na FIGURA 3.1.

Para pH mais baixo, o aumento da velocidade de 5 para 20 mVs^{-1} também ocasionaram mudanças no perfil voltamétrico da prata, tanto na varredura catódica quanto na anódica. Através da FIGURA 3.3(B), observou-se que o aumento na intensidade dos picos catódicos C_1 e C_2 , com o aumento da velocidade, não aconteceu da mesma forma que na FIGURA 3.3(A). O pico C_3 , antes não visualizado na concentração de 1,0M de H_2SO_4 , aparece agora na voltametria cíclica a 20 mVs^{-1} . Na varredura anódica, houve um aumento da corrente de pico no processo A_3 , enquanto A_2 diminuiu e foi deslocado para potenciais mais positivos.

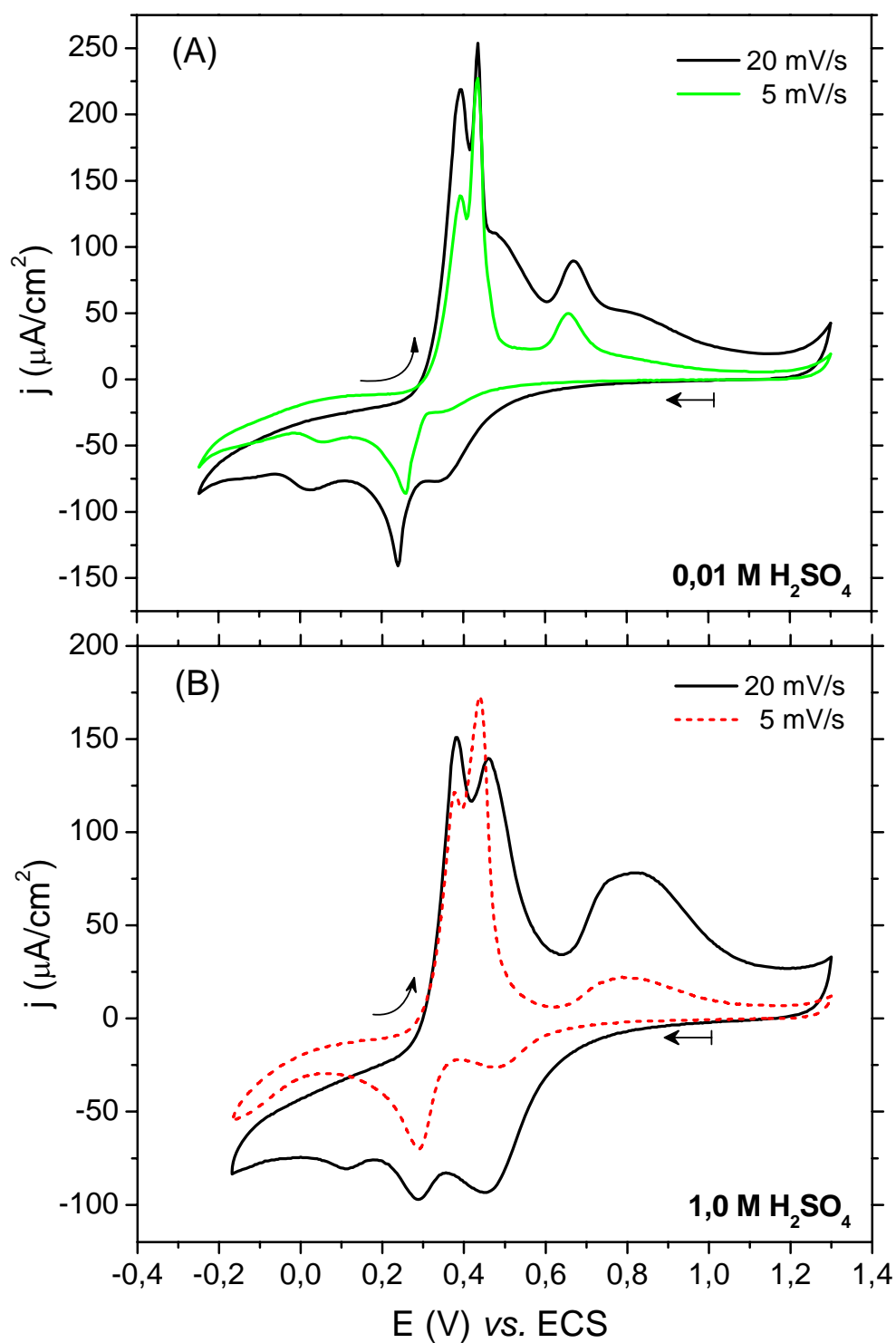


FIGURA 3.3: Voltametrias cíclicas com diferentes velocidades de varredura para a eletrodeposição da prata em soluções contendo (A) $1,0 \times 10^{-3} \text{ M AgNO}_3 + 0,99 \text{ M KNO}_3 + 1,0 \times 10^{-2} \text{ M H}_2\text{SO}_4$ e (B) $1,0 \times 10^{-3} \text{ M AgNO}_3 + 1,0 \text{ M H}_2\text{SO}_4$. Força iônica constante, $E_i = 1,0 \text{ V}$ e $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$.

A relação entre as cargas anódicas e catódicas (eficiência) envolvidas agora nas respectivas varreduras catódicas e anódicas obtidas em diferentes meios e velocidades de varredura, foram calculadas. Verificou-se que as razões entre as cargas de deposição e dissolução não foram iguais a 1 em nenhuma das condições estudadas e mostradas nas TABELA 3.2 e TABELA 3.3. Para valores de pH mais altos, TABELA 3.2, a eficiência diminuiu com a diminuição da velocidade de varredura e isso provavelmente está ligado as reações paralelas, como a RDH, cujo efeito é mais significativo em velocidades menores.

TABELA 3.2: Relação entre as cargas de dissolução (Q_a) e deposição (Q_c) da Ag em meio de $1,0 \times 10^{-3} \text{M AgNO}_3 + 0,99 \text{M KNO}_3 + 1,0 \times 10^{-2} \text{M H}_2\text{SO}_4$, calculadas a partir das voltametrias cíclicas em diferentes velocidades de varredura.

Velocidade (mVs^{-1})	Q_c (C)	Q_a (C)	$ Q_a / Q_c $
20	-0,00129	0,00104	0,81
10	-0,00192	0,00140	0,73
5	-0,00295	0,00202	0,68
2	-0,00609	0,00381	0,63

Pela TABELA 3.3 constatou-se que os valores das $|Q_a / Q_c|$ foram menores em pH mais baixos e que estas razões não variaram entre si de forma tão expressiva quanto para pH mais elevado. A princípio, pensou-se que poderia estar havendo ali um maior efeito da RDH, uma vez que, existia agora uma maior concentração de H^+ no meio reacional. Mais a resposta para este efeito não pôde ser atribuída somente a este fator, pois se fosse assim os valores das Q_c para pH mais alto seriam menores que os valores obtidos em solução contendo 1,0 M de H_2SO_4 nas mesmas condições de trabalho, ou seja, a 2 mVs^{-1} , por exemplo, o esperado seria Q_c (TABELA 3.2) < Q_c (TABELA 3.3).

TABELA 3.3: Relação entre as cargas de dissolução (Q_a) e deposição (Q_c) da prata em meio de $1,0 \times 10^{-3} \text{ M AgNO}_3 + 1,0 \text{ M H}_2\text{SO}_4$, calculadas a partir das voltametrias cíclicas em diferentes velocidades de varredura.

Velocidade (mVs^{-1})	Q_c (C)	Q_a (C)	$ Q_a / Q_c $
20	-0,00131	0,00098	0,75
10	-0,00172	0,00122	0,71
5	-0,00237	0,00176	0,74
2	-0,00370	0,00262	0,71

Uma hipótese a ser confirmada seria o efeito da rugosidade de superfície dos filmes formados nos diferentes meios. Para pH mais elevado, os filmes de prata podem ter uma maior área eletroativa como consequência de depósitos mais irregulares, justificando assim, os maiores valores de carga observados na TABELA 3.2. Dúvidas como esta nos motivaram ainda mais a procurar entender quais eram as principais etapas envolvidas no mecanismo de reação de prata eletrodepositada nas condições empregadas nesta tese.

Outro fator verificado foi o comportamento dos eletrodepósitos frente ao número repetitivo de ciclos de deposições-dissoluções na superfície da platina policristalina uma vez que os processos eletroquímicos poderiam estar sofrendo alterações constantes provocadas por mudanças na superfície do eletrodo como, por exemplo, a formação de uma liga. Isso poderia deixar incompletas as análises sobre estes sistemas eletroquímicos, visto que até o momento, não foram levados em conta possíveis mudanças morfológicas entre um ciclo voltamétrico e outro. Foram então realizados cinco voltametrias cíclicas em cada solução a 10 mVs^{-1} , mostrados na FIGURA 3.4, onde constatou-se que não houve alterações relevantes entre o primeiro e quinto ciclo em ambos os valores de pH.

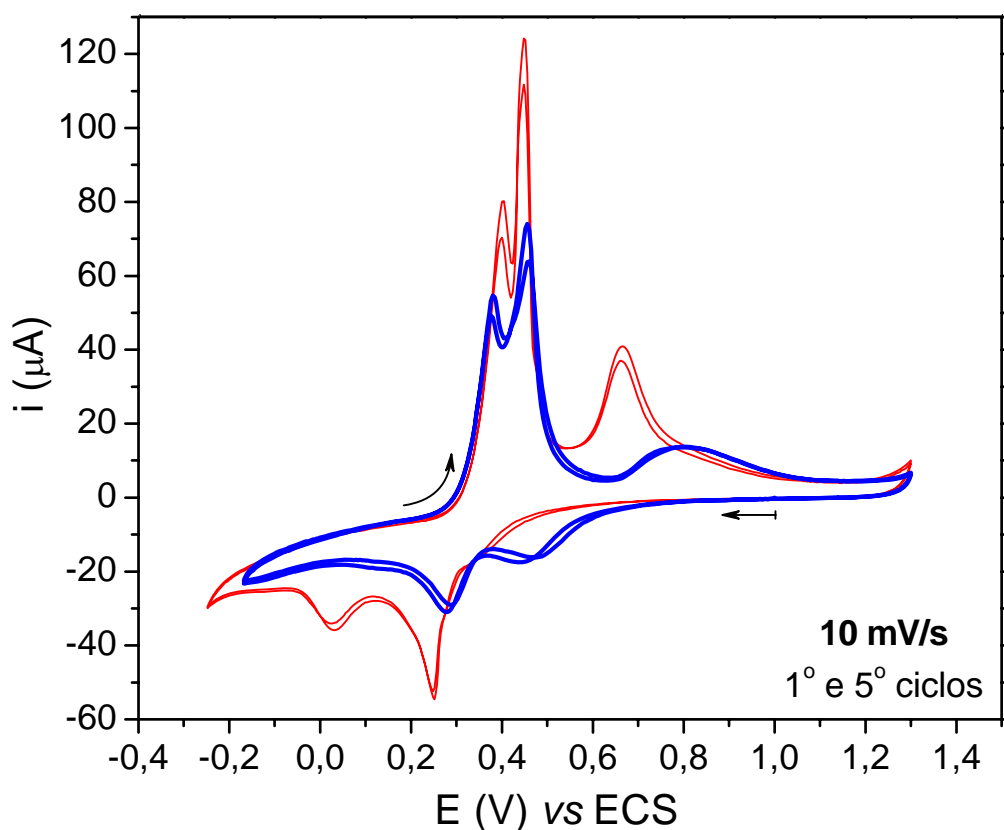


FIGURA 3.4: Influência do número de ciclos repetitivos de deposições e dissoluções de prata sobre Pt policristalina em soluções contendo (—) $1,0 \times 10^{-3}$ M AgNO_3 + 0,99 M KNO_3 + $1,0 \times 10^{-2}$ M H_2SO_4 e (—) $1,0 \times 10^{-3}$ M AgNO_3 + 1,0M H_2SO_4 . Força iônica constante, $E_i = 1,0\text{V}$, $v = 10 \text{ mVs}^{-1}$ e $T = 25^\circ\text{C}$.

Até o momento foi verificado que para os sistemas eletroquímicos avaliados a eficiência na eletrodeposição da prata foi afetada pela faixa de potencial de trabalho e, conseqüentemente, por reações que estão ocorrendo paralelamente as da prata, pelo pH do meio e possíveis variações na morfologia dos filmes formados.

3.2 – Análises Microgravimétricas por MECQ

Utilizando a técnica de microbalança eletroquímica de cristal de quartzo acoplada as medidas eletroquímicas mencionadas nos itens anteriores, foi possível acompanhar as variações de massa dadas pelos eletrodepósitos de prata nas diferentes condições de trabalho.

3.2.1 – Variações de Massa no Eletrodo

Como parte inicial, foi realizado um estudo detalhado por MECQ nas soluções contendo somente os eletrólitos, para verificar quais as variações de frequência estariam ocorrendo, resultantes das reações de adsorções e dessorções de íons como H^+ , K^+ , HSO_4^- , SO_4^{2-} , NO_3^- na superfície da platina. Na literatura, encontramos vários trabalhos^{73, 84, 102, 111-113} que descrevem o comportamento de eletrólitos frente às medidas de massa realizadas por MECQ, contendo diferentes concentrações de íons, em diferentes valores de pH e temperatura, sobre variados substratos. Para substratos de Pt policristalina, as Δf provocadas pela adsorção e dessorção de hidrogênio, adsorção de anions sulfato/bisulfato e formação do óxido na superfície, já foram detalhados^{73, 84, 112}. Isso porque a compreensão dos processos que antecedem ou ocorrem concomitantemente aos processos de eletrodeposição de filmes metálicos são importantes, pois a ocorrência destes pode interferir de maneira significativa tanto no mecanismo de reação quanto na cinética das reações de oxidação-redução envolvidas na formação de camadas metálicas.

Na FIGURA 3.5 são apresentadas as voltametrias cíclicas (FIGURA 3.5 (A)) onde pode ser observado os processos característicos da platina como deposição e dissolução do óxido de Pt, adsorção-dessorção de hidrogênio; e os perfis de massa (FIGURA 3.5 (B)) da platina imersa em soluções contendo 1,0M H_2SO_4 e 0,99M KNO_3 + 0,01M H_2SO_4 .

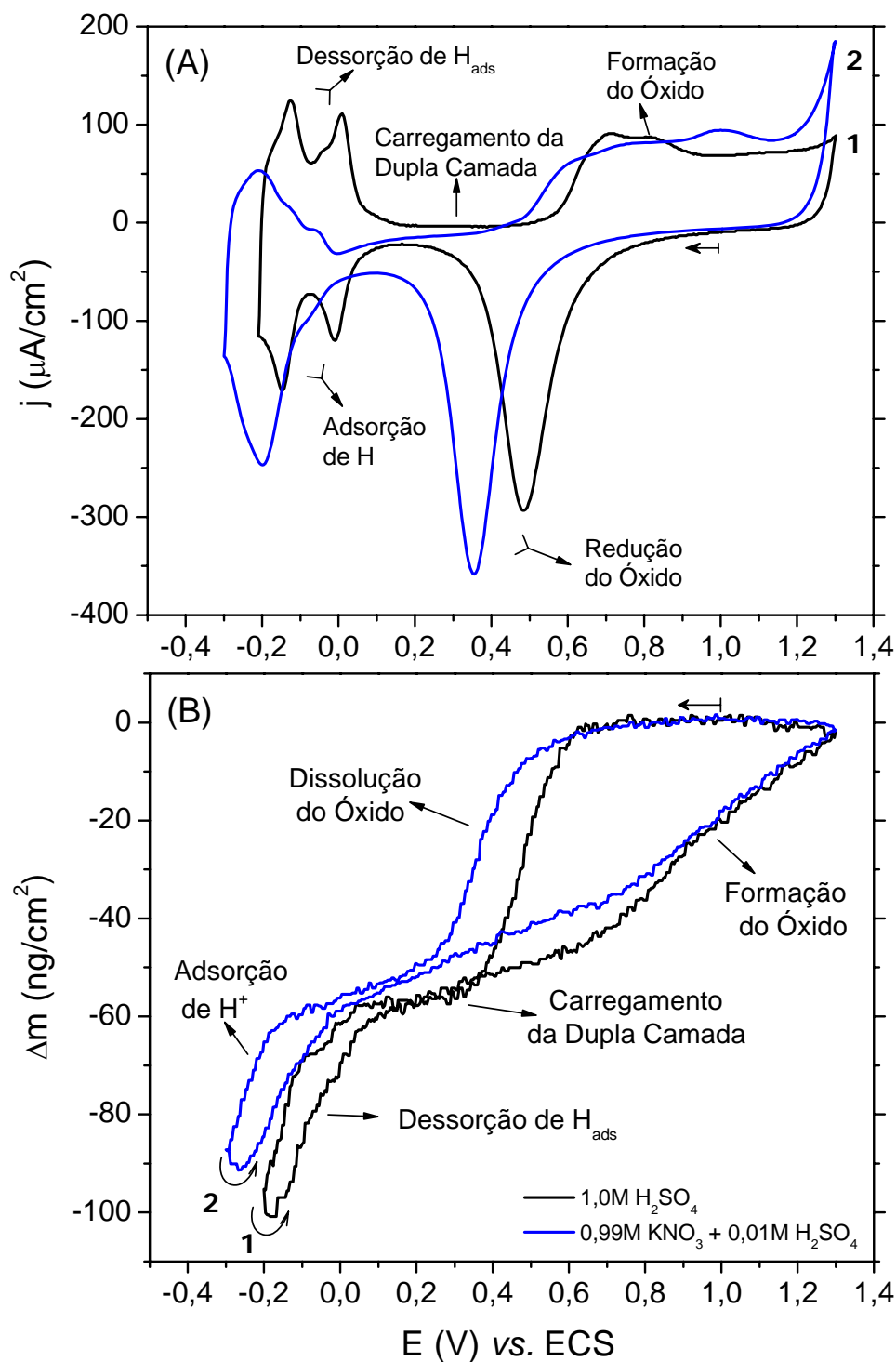
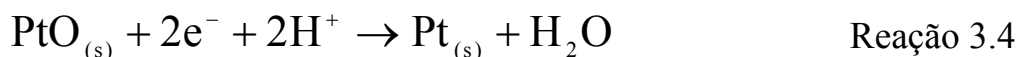


FIGURA 3.5: Voltametrias cíclicas (A) com simultâneas variações de massa (B) da platina imersas em (—)1,0M H_2SO_4 e (—)0,99M $\text{KNO}_3 + 0,01\text{M H}_2\text{SO}_4$. $A_{\text{Pt}}=0,33\text{cm}^2$, $E_i=1,0\text{V}$, $v = 100 \text{ mVs}^{-1}$ e $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$.

Foi comprovado também, pela curva 2 da FIGURA 3.5(A), que o íon nitrato nesta região de potenciais não está sendo reduzido, o que poderia também influenciar na eficiência da eletrodeposição de prata.

Um deslocamento em ambas as curvas de corrente e variação de massa para potenciais mais positivos, foram observados quando o pH da solução diminuiu. Este comportamento já era esperado, pois como relatado na literatura^{5, 7}, há um deslocamento de 59 mV/década de pH nos processos de adsorção-dessorção eletroquímica de hidrogênio na superfície do eletrodo.

Na FIGURA 3.5(A), curva 1, partindo de $E_i = 1,0V$ em sentido catódico, é observado entre 0,7V e 0,2V o pico de redução do óxido de platina com respectiva perda de massa de aproximadamente $\sim 55ng/cm^2$ (FIGURA 3.5(B), curva 1). A reação catódica nesta região de potenciais é:



Para o voltamograma 2, a dissolução do óxido ocorre numa faixa de potencial mais negativo (entre 0,65V e 0,1V) e com um Δm ligeiramente menor ($50ng/cm^2$).

Na região de potencial onde ocorrem a UPD de H e sua dessorção aparecem as maiores diferenças entre os voltamogramas 1 e 2. Para a curva 1, os processos reversíveis de adsorção e dessorção de hidrogênio atômico estão bem definidos e dados pela respectiva varredura catódica e anódica, mostrados pelos dois sentidos da Reação 3.5 abaixo.

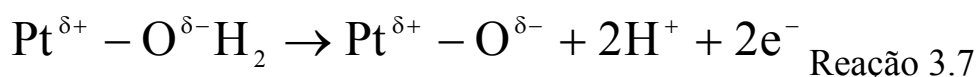
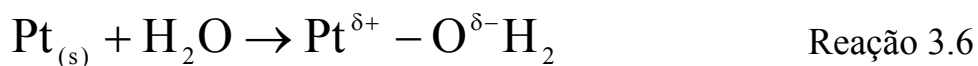


É conhecido que o valor da carga teórica necessária para o recobrimento total da superfície de Pt policristalina por uma monocamada de H_{ads} é de $210\mu C/cm^2$ (Q_H)^{73, 84}, supondo que cada átomo de hidrogênio é adsorvido por um átomo de Pt num total de $2,2 \times 10^{-9}$ mol de átomos/cm² (este número é dependente das faces cristalográficas expostas na superfície)¹¹⁴. Através deste valor de carga, é possível determinar também a área eletroativa real do eletrodo de trabalho e o fator de rugosidade da superfície. Neste caso, o valor calculado da carga de dessorção foi de $346,5 \mu C/cm^2$ correspondendo a um fator de rugosidade (R) de 1,65 e $A_{Pt} = 0,33 cm^2$. O valor de Δm para a região de UPD de H foi de aproximadamente $45 ng/cm^2$, valor próximo ao encontrado também por Santos *et al*⁷³ e correlacionado com a saída ou entrada de moléculas de água nos processos de adsorção ou dessorção de H_{ads} na superfície (considerando $x \approx 1$), conforme mostrado na Reação 3.5. Para a voltametria cíclica utilizando o mesmo eletrodo de Pt em solução contendo KNO_3 (FIGURA 3.5 - Reação 3.5(A), curva 2), a região de UPD de hidrogênio aparece totalmente descaracterizada tornando complexo o cálculo da carga de adsorção e/ou dessorção de hidrogênio. O valor de Δm foi de $40 ng/cm^2$ indicando que o efeito da adsorção de íons K^+ e/ou NO_3^- , se estiver ocorrendo, não influenciou expressivamente nos valores de massa.

As regiões entre 0,1V - 0,6V (curva 1) e 0,0V - 0,5V (curva 2) na FIGURA 3.5(A), correspondem ao carregamento da dupla camada elétrica onde, neste caso, os processos que estão ocorrendo são adsorções de íons como NO_3^- , HSO_4^- e moléculas de H_2O ⁸³. De acordo com JERKIEWICZ *et al.*¹¹² nesta faixa de potencial a superfície de Pt, que esta com uma carga parcial positiva (δ^+), adsorvem moléculas de água cujo oxigênio possui carga parcial negativa (δ^-) (Reação 3.6). Esta adsorção é relativamente forte (fisiossorção) mais ocorrem sem haver transferência de carga. Na curva 2, é observado uma pequena quantidade de carga faradáica entre 0,0V e 0,4V que pode estar correlacionado

ainda com a redução de oxigênio dissolvido no meio. Para as curvas de massa verificou-se que os valores de Δm foram relativamente iguais ($\sim 10 \text{ ng/cm}^2$) e associados também à adsorção de íons na superfície da Pt.

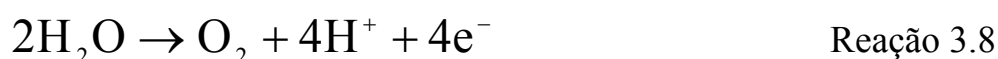
JERKIEWICZ *et al.*¹¹² também verificaram por medidas eletroquímicas, MECQ e Espectroscopia de Elétrons Auger que, na faixa de potencial entre 0,6V e 0,9V para a platina em meio de H_2SO_4 , ocorrem a oxidação de apenas $\sim 1/2$ monocamada de água adsorvida para a formação do óxido, resultando na quimissorção de oxigênio na superfície de Pt e o desprendimento de H^+ (Reação 3.7).



Durante a formação da segunda metade da monocamada de óxido que ocorreu entre 1,0V e 1,1V, de acordo com JERKIEWICZ *et al.*¹¹², há um rearranjo estrutural nos átomos da interface provocado por fortes interações laterais repulsivas (dipolo-dipolo) entre os átomos de oxigênio já quimicamente adsorvidos (na primeira metade da monocamada) e os átomos de oxigênio das moléculas de H_2O adsorvidas para formar a outra meia monocamada de PtO. Este rearranjo é provocado por uma troca de posições entre átomos de Pt e os átomos de oxigênio da primeira 1/2 monocamada depositada. A estrutura do PtO formado dependerá da orientação cristalográfica da superfície. Por exemplo, para eletrodos de Pt (111), 1 monocamada de O depositado na superfície formará duas monocamadas de PtO onde, 2/3 do oxigênio adsorvido ficará no topo da camada e 1/3 incorporado na platina. Para a solução contendo KNO_3 (curva 2) a região de formação do óxido foi mais alargada (0,5V a 1,1V) e apresentou um número maior de picos relacionados provavelmente a diferentes

processos anódicos que competem com a formação do PtO, reduzindo a eficiência da eletrodeposição do óxido, ou ainda, modificando sua estrutura. O valor de Δm , referente à formação do PtO, foi aproximadamente a mesma encontrada para sua dissolução em ambas as condições ($\sim 55 \text{ ng/cm}^2$). As curvas de massa para as duas soluções também apresentaram perfis semelhantes mostrando que os processos eletroquímicos que estão ocorrendo são os mesmos.

Para potenciais maiores que 1,1V (curva 2) e 1,2V (curva 1) terá início a reação de desprendimento de oxigênio (RDO), dada pela Reação 3.8, sendo este processo mais acentuado para o meio contendo 0,99M KNO_3 + 0,01M H_2SO_4 .



Um estudo mais detalhado sobre os efeitos de KNO_3 na interface eletrodo/eletrólito foi realizado para a faixa de potencial de -0,25V a 1,3V (faixa de trabalho nesta tese) por voltametrias cíclicas a 5 mV/s em diferentes E_{inv} , mostradas na FIGURA 3.6. Os valores de massa para cada curva também foram registrados (FIGURA 3.6(B)). Na FIGURA 3.6(A), partindo de $E_i = 1,0\text{V}$, observou-se o pico de redução do PtO formado na superfície entre aproximadamente 0,6V e 0,1V. Em potenciais mais negativos, ocorreram os picos de adsorção e dessorção (na varredura inversa) de hidrogênio entre 0,0V e -0,25V, processos estes que estão bastante descaracterizados.

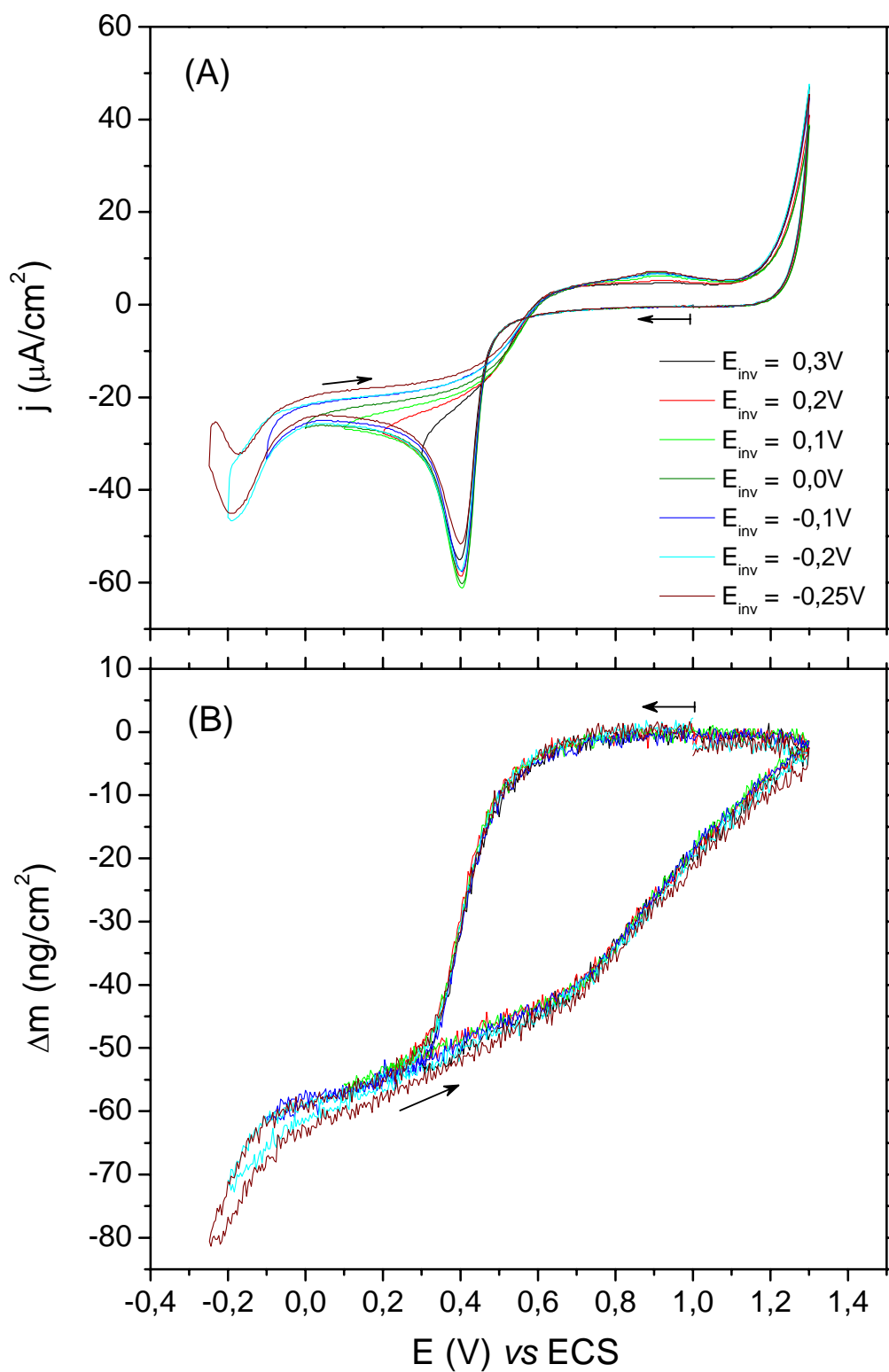


FIGURA 3.6: Voltamogramas cíclicos com diferentes potenciais finais de inversão, no sentido de potenciais negativos, da platina policristalina em meio de $0,99\text{M KNO}_3 + 1,0 \times 10^{-2}\text{M H}_2\text{SO}_4$. $A_{\text{Pt}}=0,42 \text{ cm}^2$, $E_i = 1,0\text{V}$; $v = 5\text{mVs}^{-1}$ e $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$.

Além deste fato, foi observado também que, apesar do longo tempo de borbulhamento de N_2 na solução, houve um forte deslocamento de toda a parte dos voltamogramas correspondente às reações de UPD de hidrogênio e carregamento da dupla camada, para valores de corrente negativos. Estes efeitos são mais evidentes com a redução da velocidade de varredura, conforme visualizado na FIGURA 3.5(A) e FIGURA 3.6(A), e provavelmente, estão associados à redução de O_2 dissolvidos no meio (Reação 3.3) e/ou a adsorção de íons K^+ e NO_3^- na superfície da platina reduzindo assim o número de sítios ativos disponíveis para a UPD de hidrogênio.

Para a região de potencial entre 0,55V e 1,1V (varredura anódica), tem-se a formação do óxido de platina cuja densidade de corrente de pico aumenta à medida que o E_{inv} tornou-se mais negativo, seguido por um acentuado processo de oxidação da H_2O em potenciais mais positivos, gerando forte evolução de oxigênio (Reação 3.8).

Como mostrado na FIGURA 3.6(B) verifica-se que o perfil das curvas de massa foi igual ao mostrado na FIGURA 3.5(B) para a platina em 1,0M H_2SO_4 . Isso mostrou que tanto a concentração de H_2SO_4 quanto a velocidade de varredura e a presença de espécies KNO_3 no meio reacional, não modificaram os processos que estão ocorrendo na superfície do eletrodo de platina e também não influenciaram nos valores de Δm em soluções contendo apenas eletrólito.

3.2.2 – Valores de Massas e M/z dos Eletrodepósitos de Prata

Os efeitos provocados por variações no valor de pH e concentrações de espécies iônicas no eletrólito influenciaram não só os voltamogramas cíclicos da prata mostrados na FIGURA 3.2 e na FIGURA 3.7 (B) abaixo, discutidos no item 3.1.4, mais também no perfil e quantidades de massa depositadas sobre o

eletrodo de platina. Na FIGURA 3.7 (A) são mostradas as curvas de massa referentes aos filmes de prata eletrodepositados sobre platina imersa em soluções contendo a mesma concentração de prata ($1,0 \times 10^{-3} \text{M AgNO}_3$) e diferentes concentrações de ácido sulfúrico ($0,01 \text{M}$ e $1,0 \text{M}$ de H_2SO_4), com força iônica constante ajustada pela adição de KNO_3 . Foi observado que nas condições citadas acima a prata é depositada por diferentes mecanismos e em quantidades distintas. Sendo assim, as análises serão divididas em regiões de UPD e OPD.

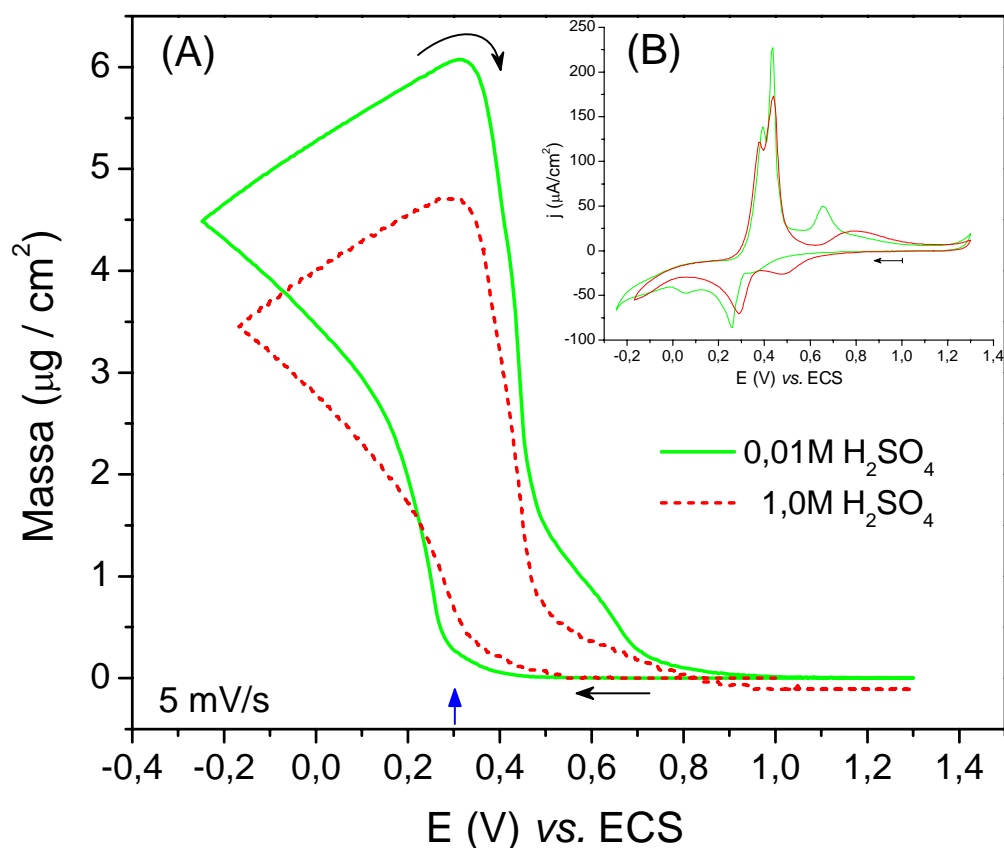


FIGURA 3.7: Valores de massa obtidos por MECQ (A) para filmes de Ag eletrodepositados por voltametria cíclica (B) sobre Pt policristalina em (—) $1,0 \times 10^{-3} \text{M AgNO}_3 + 0,99 \text{M KNO}_3 + 1,0 \times 10^{-2} \text{M H}_2\text{SO}_4$ e (---) $1,0 \times 10^{-3} \text{M AgNO}_3 + 1,0 \text{M H}_2\text{SO}_4$. Força iônica constante, $A_{\text{Pt}} = 0,33 \text{cm}^2$, (\uparrow) = $E_{\text{Ag}/\text{Ag}^+}$, $E_i = 1,0 \text{V}$; $v = 5 \text{mVs}^{-1}$ e $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$.

3.2.2.1 – Região de UPD da prata

Foram calculados os valores de massa depositados e as respectivas cargas catódicas para diferentes regiões de potencial. Estes valores são mostrados na TABELA 3.4. Serão consideradas para facilitar as discussões, como regiões de UPD, a faixa de potencial compreendida pelos picos C_1 em ambas as curvas da FIGURA 3.7 (B). Os valores de carga associados a UPD da prata são difíceis de serem calculados e analisados nesta região de potencial, isso devido a redução do óxido de platina e correntes capacitivas que também estão contribuindo para os valores de carga.

TABELA 3.4: Valores de massa depositada e as respectivas cargas catódicas em diferentes regiões de potencial.

Regiões de potencial	MECQ		Voltametria Cíclica	
	Massa ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)		Carga Catódica (mC/cm^2)	
	Solução 0,01M H_2SO_4	Solução 1,0M H_2SO_4	Solução 0,01M H_2SO_4	Solução 1,0M H_2SO_4
Pico C_1	0,24	0,26	0,81	1,13
E_i a 0,31V	0,24	0,58	0,81	1,58
E_i a 0,22V	1,55	1,54	1,87	2,64
E_i a -0,17V*	4,19	3,46	5,52	5,60
Valor Total**	6,07	4,70	8,94	7,38

* Faixa de potencial percorrida por ambas as curvas;

** Valor de massa total e carga catódica referentes a todo o processo de deposição (até início da varredura anódica em 0,31V).

Considerando que o raio atômico da platina e da prata são muito próximos⁵² cada átomo de Ag depositado em UPD ocupará um átomo de Pt, numa superfície contendo aproximadamente $1,3 \times 10^{15}$ átomos/ cm^2 ($2,2 \times 10^{-9}$ mol de átomos/ cm^2) em substrato policristalino¹¹⁴. Assim, uma monocamada completa de prata depositada terá teoricamente 238 ng/cm^2 . Dividindo os valores de massa da prata encontrados em ambas as regiões de potencial

compreendidas pelo pico C_1 por este valor teórico, foi determinado que nas duas soluções ocorreram deposições de uma monocamada de Ag.

Na literatura há diferentes trabalhos^{73, 84} relatando que a adsorção de íons sulfato e bisulfato não provocam variações significativas nos valores de Δf do cristal de quartzo registrados pela MECQ, sendo assim, não estariam influenciando de maneira mais significativa nos valores de massa da prata eletrodepositada em regime de UPD (mesmo na solução contendo 1,0M H_2SO_4). Já para a solução contendo KNO_3 , pode estar havendo a adsorção de íons NO_3^- na superfície do substrato, como proposto por SOLOMUN e KAUTEK¹¹⁵ para depósitos de Ag sobre ouro, interferindo assim na UPD de Ag sobre Pt. No entanto para evitar qualquer dúvida quanto a possíveis interferências dos eletrólitos sobre as massas de Ag depositadas em regime de UPD nas duas soluções, foram calculadas e descontadas as variações de massa obtidas sobre platina imersa somente em soluções livres de prata, ou seja, contendo apenas os eletrólitos (FIGURA 3.5(B) e FIGURA 3.6(B)).

Para a região entre 1,0 V e 0,31V os valores de massa da Ag eletrodepositada foram iguais a 240 ng/cm^2 e 580 ng/cm^2 , para depósitos feitos nas soluções de maior e menor pH, respectivamente. Descontando os valores de massa referentes ao eletrólito estes valores passaram a ser de 190 ng/cm^2 e 525 ng/cm^2 . O desconto de 55 ng/cm^2 referente a massa do eletrólito em meio mais ácido (extraída da FIGURA 3.5(B)), pôde ser feito aqui mesmo tendo curvas obtidas em diferentes velocidades, pois em análise feita para verificar a influência da velocidade de varredura sobre os valores de massa sobre platina imersa em 1,0M de H_2SO_4 (não mostradas nesta tese), verificou-se que as variações obtidas foram desprezíveis. Pelas massas de prata depositadas até 0,31V observou-se que em soluções mais ácidas houve uma maior quantidade de massa sendo depositada. Este resultado pode estar indicando uma maior eficiência no processo de eletrodeposição de prata em pH mais baixo.

3.2.2.2 – Região de OPD da prata

Para as regiões de potenciais mais negativos que 0,31V, os valores de massa encontrados para os eletrólitos não foram significativos, em ambas as soluções, quando comparados aos valores de massa da Ag depositada.

Em 0,22V foi observado que ambas as curvas atingiram o mesmo valor de massa igual a $1,55\mu\text{g}/\text{cm}^2$ e, a partir deste ponto, os valores de massas passaram a ser maiores para a Ag depositada na solução contendo 0,01M H_2SO_4 + 0,99M KNO_3 . Se fizermos simplesmente uma aproximação para que a comparação seja facilitada, assumindo as razões entre os valores de massa depositada durante a mesma região de potencial e a carga consumida até -0,17V (TABELA 3.4), se observou que o processo de deposição em pH mais alto foi mais eficiente. Isso provavelmente ocorreu devido a uma maior influência das reações paralelas, para potenciais mais negativos, em meio de H_2SO_4 1,0M.

Na varredura anódica, entre 0,5V e 0,75V, as diferenças observadas entre as voltametrias cíclicas da FIGURA 3.7(B), refletiram também em suas curvas de massa. O processo de dissolução tornou-se cineticamente mais lento nesta região de potencial para os depósitos formados em solução menos ácida. Isso pode ser um indício da formação de uma liga Pt+Ag na superfície tornando os átomos de Ag mais estáveis à dissolução.

Foi observado também que, para a solução mais ácida, a massa dissolvida foi sempre maior do que havia sido depositada (FIGURA 3.7(A), curva vermelha). O que pode ter provocado este efeito é uma pré-dissolução do óxido de platina, favorecida pela acidez do meio, durante o tempo de permanência (30s) em E_i antes do início de cada varredura. Esta massa pré-dissolvida inicialmente, e não contabilizada, estaria então sendo re-depositada na varredura anódica acarretando um desvio da curva de massa para valores negativos.

3.2.2.3 - Valores de M/z

A correlação linear entre Δm e ΔQ , dada pela Equação 1.5, é largamente empregada na identificação quantitativa de espécies depositadas ou dissolvidas na superfície de eletrodos^{73, 76, 105, 109, 116}. Na FIGURA 3.8 é mostrado a variação de massa em função de $\Delta Q/F$ (extraídos da FIGURA 3.2 e FIGURA 3.7) para os filmes de Ag eletrodepositados em soluções contendo $1,0 \times 10^{-3} \text{M AgNO}_3 + 0,99 \text{M KNO}_3 + 1,0 \times 10^{-2} \text{M H}_2\text{SO}_4$ e $1,0 \times 10^{-3} \text{M AgNO}_3 + 1,0 \text{M H}_2\text{SO}_4$. Para cada região linear das curvas foi calculado o seu coeficiente angular, determinando assim, os valores de M/z de cada sessão.

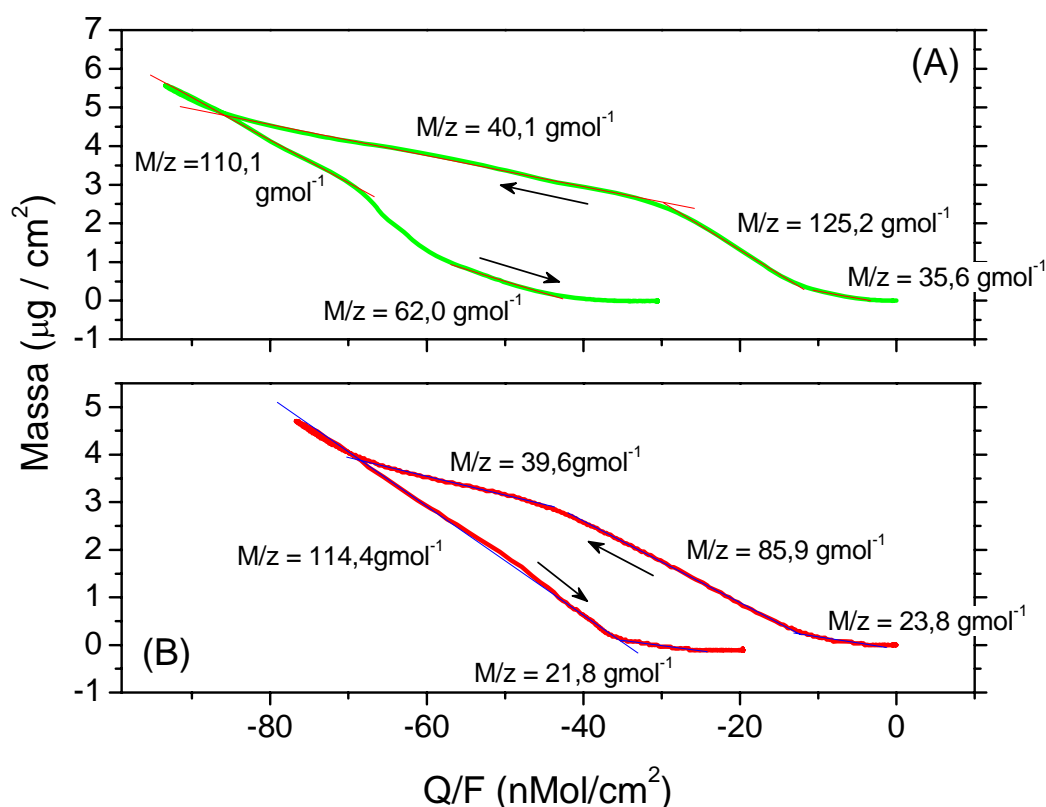


FIGURA 3.8: Variações de massa absoluta em função de $\Delta Q/F$ para filmes de Ag eletrodepositados em (A) $1,0 \times 10^{-3} \text{M AgNO}_3 + 0,99 \text{M KNO}_3 + 1,0 \times 10^{-2} \text{M H}_2\text{SO}_4$ e (B) $1,0 \times 10^{-3} \text{M AgNO}_3 + 1,0 \text{M H}_2\text{SO}_4$. Força iônica constante, $A_{\text{Pt}} = 0,33 \text{cm}^2$, $E_i = 1,0 \text{V}$; $v = 5 \text{mVs}^{-1}$ e $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$.

O valor de M/z teórico para uma reação de deposição e dissolução de prata (Reação 1.2, considerado $z = 1$) é de 108 g/mol. Através dos valores de M/z calculados e mostrados na FIGURA 3.8, foi confirmado que o mecanismo de reação da Ag sobre Pt policristalino é complexo em ambos os meios estudados nesta tese. Isso porque, está envolvendo diferentes processos eletroquímicos que ocorrem paralelamente à reação de prata (consumindo elétrons sem influenciar na massa), a possível adsorção e/ou incorporação de íons na estrutura do metal depositado, ou ainda, a formação de óxido ou hidróxido. Estes processos citados são alguns dos principais fatores que podem alterar de maneira significativa os valores de M/z em estudos de eletrodeposição.

Para as várias sessões lineares existentes em todas as curvas de Δm versus ΔQ analisadas foi observado também que os valores de M/z experimentais podem sofrer desvios consideráveis dependendo do valor do coeficiente de correlação (r) da reta. Isso parece lógico, mais desvios de até 19% para M/z em uma mesma região linear foram constatados ao variar sutilmente r de 0,999 para 0,99. A validade deste método para calcular os valores de M/z não está sendo questionado. Faz-se aqui apenas uma ressalva com relação a desvios entre M/z teóricos e experimentais que muitas vezes podem, de uma maneira errônea, estar sendo atribuídos a fenômenos de interface. Até onde sabemos, não há relatos na literatura demonstrando ou mesmo questionando a influência de r sobre os valores de M/z calculados a partir da Equação 1.5. Diante deste fato, os desvios observados nesta tese serão sempre abordados e discutidos.

Na FIGURA 3.9, correlacionou-se os valores de M/z mostrados na FIGURA 3.8 com os respectivos processos faradâicos visualizados pelas voltametrias cíclicas. Partindo de $E_i = 1,0V$, os primeiros valores de M/z em ambas as varreduras catódicas foram de 36 $gmol^{-1}$ (FIGURA 3.9 (A)) e 24 $gmol^{-1}$ (FIGURA 3.9 (B)). O valor de M/z teórico para esta faixa de potencial

(pico C_1) é de 31 gmol^{-1} , pois como discutido no item 1.6.1, está ocorrendo a redução de PtO juntamente com o processo de UPD da Ag onde há remoção do oxigênio da superfície (Reação 1.4) e a deposição de prata em seu lugar (Reação 1.5) dando um valor de Δm teórico = 92 gmol^{-1} e o consumo de 3 elétrons. A dificuldade na obtenção de um valor representativo para estes processos iniciais é facilmente visualizada na FIGURA 3.8 onde, em ambas as curvas, é observado que não há um comportamento linear entre Δm e ΔQ . Isso provavelmente está ligado a um desequilíbrio entre os processos de dissolução do PtO e a redução de Ag^+ na superfície do eletrodo. Pela análise quantitativa mostrada na TABELA 3.4, os valores de massa e de carga para a região de potencial compreendida pelo pico C_1 , os valores de massa foram praticamente os mesmos ($0,24 \text{ }\mu\text{g/cm}^2$ e $0,26 \text{ }\mu\text{g/cm}^2$) mais a carga consumida em meio mais ácido foi relativamente maior. Esta diferença entre as cargas pode estar relacionada à elevada concentração espécies H^+ na interface aumentando assim as chances de um consumo de carga provocado agora pela adsorção destes íons na superfície dos depósitos de Ag, diminuindo assim os valores de M/z . Para o segundo pico catódico (pico C_2) nas duas curvas da FIGURA 3.9 os valores de M/z foram de 125 gmol^{-1} e 86 gmol^{-1} .

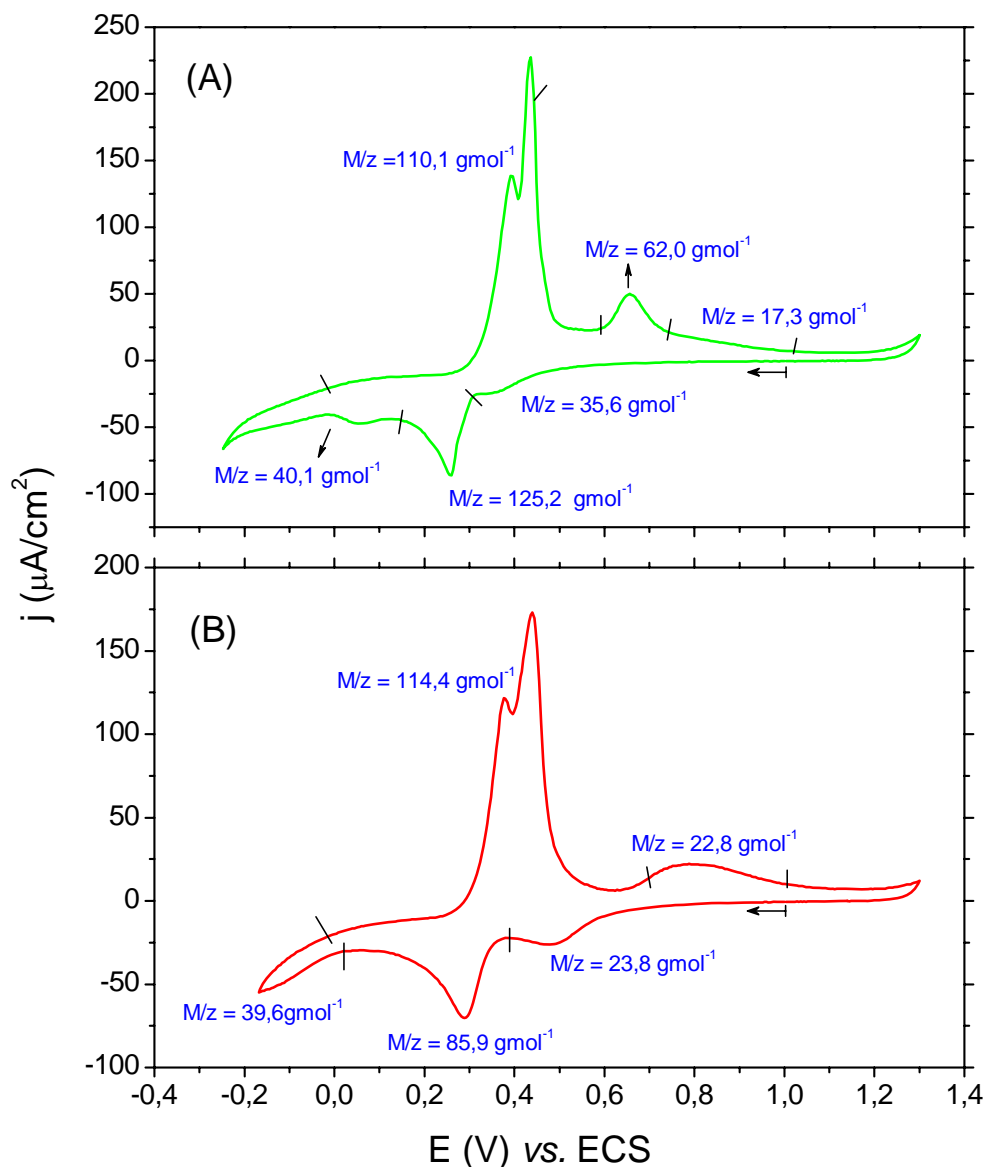
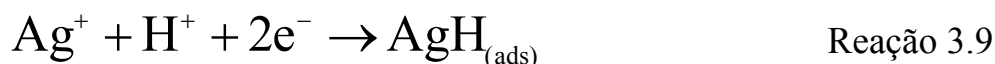


FIGURA 3.9: Valores de M/z correlacionados com os processos eletroquímicos evidenciados por voltametria cíclica em (A) $1,0 \times 10^{-3} \text{M AgNO}_3 + 0,99 \text{M KNO}_3 + 1,0 \times 10^{-2} \text{M H}_2\text{SO}_4$ e (B) $1,0 \times 10^{-3} \text{M AgNO}_3 + 1,0 \text{M H}_2\text{SO}_4$. Força iônica constante, $v = 5 \text{mVs}^{-1}$, $A_{\text{Pt}} = 0,33 \text{cm}^2$, $E_i = 1,0 \text{V}$, e $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$.

O valor de 86 gmol^{-1} , inferior ao esperado teoricamente para a redução da Ag ($\sim 108 \text{ gmol}^{-1}$), certamente está ligado a um maior efeito da reação de desprendimento de hidrogênio (deslocada para potenciais mais positivos com o aumento da concentração de H^+ no meio). A RDH eleva o valor da carga e não contribui para o aumento de massa do filme depositado,

diminuindo assim os valores de M/z . O que chamou mais atenção foi o valor de 125 gmol^{-1} , mais elevado que o valor teórico esperado. Isso implicaria num ganho de massa sem o respectivo consumo de carga necessário para esta deposição ocorrer. JEFFREY *et al*²⁷ investigaram a eletrodeposição de Ag sobre Pt policristalina em meio de HClO_4 , e justificaram a redução no valor de M/z (90 ± 7) para esta mesma região pelo efeito da variação de rugosidade do filme formado. Como destacado pelos mesmos autores, o efeito exato da rugosidade de superfície sobre as variações de frequência do cristal de quartzo, em diferentes eletrólitos, ainda está em debate. O efeito da rugosidade pode com certeza influenciar nos valores de Δf e, conseqüentemente, afetar os valores de Δm . No entanto, para região de potencial (pico C_2) tem início o processo de OPD da Ag onde os depósitos foram agora formados sobre a(s) primeira(s) monocamada(s) de Ag depositada(s) em UPD. Este crescimento pode não estar ocorrendo camada-por-camada. Logo, as irregularidades criadas por *clusters* e camadas incompletas de Ag na superfície provocariam uma diminuição e não um aumento nos valores de Δf como relatado por JEFFREY *et al*²⁷. Esta redução de Δf implica num aumento de massa aparente dando como resposta valores de M/z mais elevados que 108 gmol^{-1} .

Em potenciais mais negativos que 0,1V há uma maior influência da RDH sobre os valores de M/z (conforme mostrado na FIGURA 3.9 (A)-(B)) e conseqüentemente na eficiência da eletrodeposição de prata sobre Pt. Para as duas soluções contendo concentrações diferentes de H_2SO_4 , os valores de $M/z = 40 \text{ gmol}^{-1}$ nesta região de potencial, comprovam este efeito. O pico C_3 na FIGURA 3.9 (A), pode estar relacionado com a formação de uma fase rica em hidrogênio atômico adsorvido (AgH_{ads}) ou a formação de hidreto de prata (AgH)¹¹⁷⁻¹¹⁹ antes da RDH, levando a uma alteração insignificante na massa e o consumo de 2 elétrons, conforme indicado pela Reação 3.9:



Com a redução do pH, o deslocamento da RDH para potenciais mais positivos causaria a sobreposição deste pico C₃ com o anterior C₂, dificultando sua visualização na curva da FIGURA 3.9 (B). Novamente uma análise quantitativa foi feita, agora na região de RDH, para verificar a eficiência na eletrodeposição de Ag. Na TABELA 3.5 são mostrados os valores de Δm e ΔQ experimentais (Δm_{exp}, ΔQ_{exp}), calculados em ambas as direções (varreduras catódicas e anódicas) para potenciais entre aproximadamente 0,0V ≥ E_{inv}, e os respectivos valores da eficiência de deposição da prata considerando a carga teórica (ΔQ_{teo}). Assim, 74% da carga que passou foi despendida com a RDH e o restante, 36%, usado especificamente para a eletrodeposição de prata.

TABELA 3.5: Eficiência na deposição de Ag na RDH

[H ₂ SO ₄] mol/L	Δm _{exp} (μg/cm ²)	ΔQ _{teo} (mC/cm ²)*	ΔQ _{exp} (mC/cm ²)	Eficiência de deposição**
0,01	1,50	1,34	3,74	35,8 %
1,00	0,95	0,85	2,30	36,9 %

* Carga teórica necessária para depositar Δm_{exp}

** Razão entre (ΔQ_{teo}/ ΔQ_{exp})x100%

No processo de dissolução anódica os primeiros valores de M/z foram de 110 gmol⁻¹ e 114 gmol⁻¹, valores muito próximos ao da Ag, confirmando assim sua deposição na varredura catódica. Seguindo na direção de potenciais mais positivos houve, somente no voltamograma em pH mais alto (FIGURA 3.9 (A)), o surgimento de um pico de corrente entre os potenciais 0,58V e 0,73V (pico A_y) cujo valor de M/z foi de 62 gmol⁻¹. Para tentar compreender melhor quais os processos responsáveis por este M/z, foram analisadas voltametrias cíclicas em meio de 1,0x10⁻³M AgNO₃ + 0,99M KNO₃ +

$1,0 \times 10^{-2} \text{M H}_2\text{SO}_4$ com diferentes E_{inv} , mostradas na FIGURA 3.10. O pico A_y teve início na voltametria cíclica realizada até 0,1V (FIGURA 3.10 (A)) tendo como antecessor o pico A_x , definido pelo M/z como dissolução de prata pura. Na FIGURA 3.10 (B), os valores de M/z de 109 gmol^{-1} para os picos C_2 e A_3+A_2 sugerem um processo eletrolítico simples envolvendo a transferência de um mol de elétrons para cada 109g de prata depositada ou dissolvida nesta região de potencial.

Na FIGURA 3.10 (C) foram sobrepostas as curvas de voltametria cíclica e respectiva variação de massa da Ag onde, na varredura anódica, após o $E_{\text{Ag}/\text{Ag}^+}$ houve uma queda abrupta de massa até $\sim 0,46\text{V}$ provocado pela dissolução de Ag_{bulk} , em seguida, como discutido na FIGURA 3.7, o processo de dissolução da Ag aparentemente se tornou mais lento. Algumas hipóteses foram propostas para explicar o comportamento da curva de massa na varredura anódica, como: (i) a dissolução entre $E_{\text{Ag}/\text{Ag}^+}$ e $0,46\text{V}$ pode ter provocado um aumento instantânea de íons Ag^+ na interface eletrodo/solução alterando as interações eletrodo/eletrólito. Consequentemente, este efeito pode estar fazendo com que o cristal aumente sua frequência de oscilação mais lentamente causando assim uma redução de massa aparente sem a respectiva redução da carga; (ii) a variação de massa mais lenta pode também estar relacionada a uma contínua variação da rugosidade do filme, provocada pelo elevado número de imperfeições geradas no processo de dissolução na superfície, podendo este efeito ser tratado como um artefato experimental; e (iii) a formação da liga Ag+Pt. Esta redução de massa aparente juntamente com os possíveis processos de formação e dissolução de pequenas quantidades de óxidos (Ag_2O , AgO) ou hidróxido de prata na superfície podem estar contribuindo para o valor de M/z de 65 gmol^{-1} na região do pico A_y .

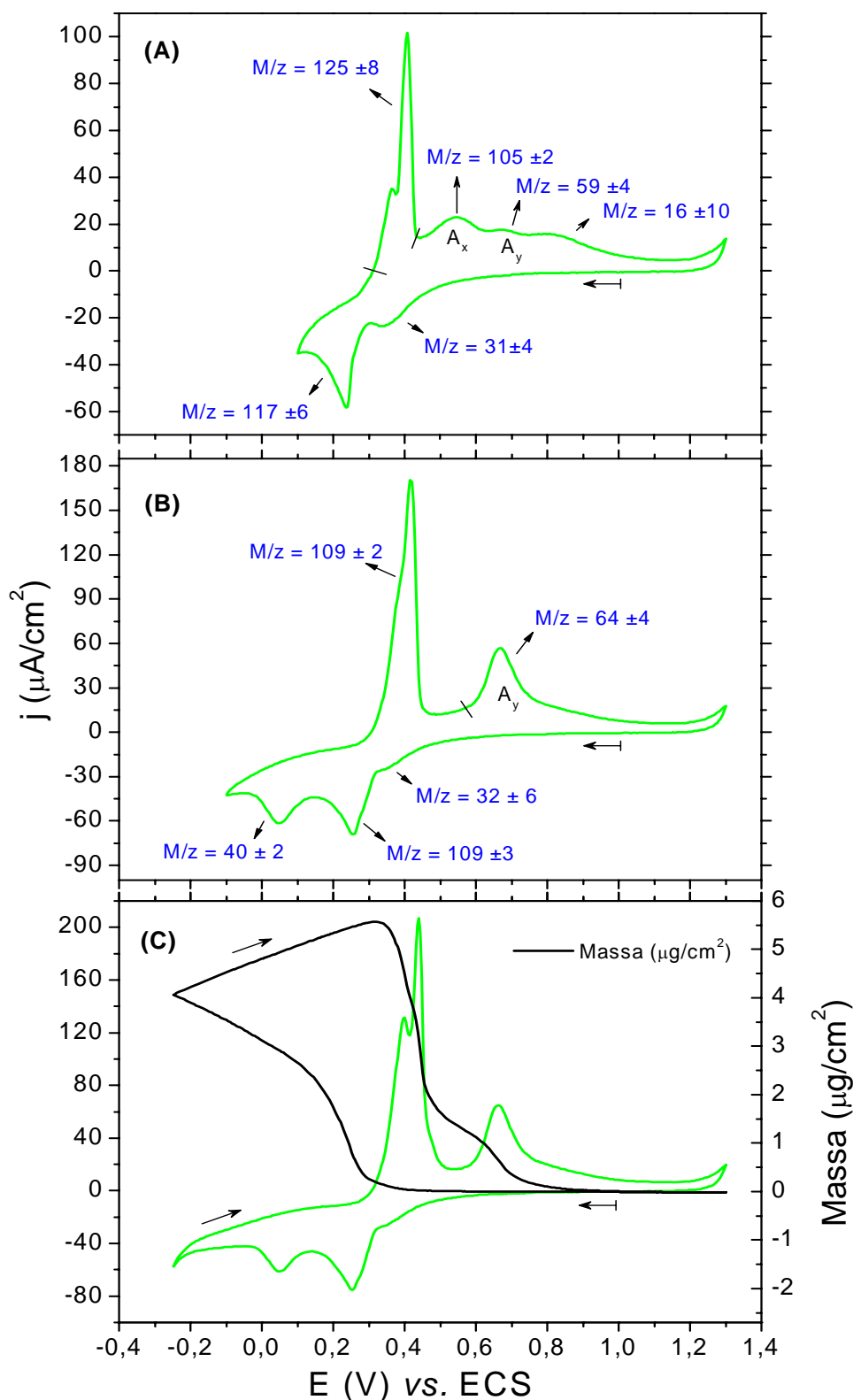


FIGURA 3.10: Voltametrias cíclicas a 5mVs^{-1} para filmes de Ag eletrodepositados em $1,0 \times 10^{-3}\text{M AgNO}_3 + 0,99\text{M KNO}_3 + 1,0 \times 10^{-2}\text{M H}_2\text{SO}_4$ com E_{inv} iguais a (A) $0,1\text{V}$, (B) $-0,1\text{V}$ e (C) $-0,25\text{V}$; Curva de massa (—) em (C). $A_{\text{Pt}} = 0,38\text{cm}^2$, $E_i = 1,0\text{V}$, e $T = 25^\circ\text{C}$.

3.2.3 – Efeitos da Velocidade de Varredura e Eletrólito Sobre as Massas Depositadas

A velocidade com que se varia a polarização do eletrodo de trabalho assim como a faixa de potencial percorrida em experimentos de eletrodeposição potenciodinâmicos pode provocar, além de alterações nos valores de corrente, variações na morfologia e reduções nas quantidades de materiais depositados sobre a superfície do eletrodo. Na FIGURA 3.11 são mostrados os efeitos da velocidade de varredura e do eletrólito sobre os valores de massa de Ag eletrodepositadas por voltametrias cíclicas. Foi observado que, em ambos os meios e para diferentes velocidades, sempre houve pequenas quantidades de massa sendo depositadas em potenciais mais positivos do que o potencial reversível, comprovando mais uma vez o processo de UPD de Ag. As massas destes experimentos tiveram um súbito aumento no início da OPD da Ag atingindo, logo após, um fluxo menor e constante até atingir novamente o E_{Ag/Ag^+} na varredura inversa onde a corrente catódica volta a ser zero. Isso indicou um processo controlado por difusão dos íons Ag^+ à superfície do eletrodo.

Quanto maior a velocidade de polarização menores quantidades de massa foram depositadas. Isso pode estar relacionado à redução do tempo necessário para que o transporte de massa ocorra de forma mais efetiva. Por exemplo, para os mesmos voltamogramas realizados a 2 e 20 mVs^{-1} nas duas soluções, ocorreu uma redução de até 83,46% (FIGURA 3.11 (A)) no valor de massa total depositada com o aumento da velocidade. Em baixas velocidades (5 mVs^{-1}), além de quantidades maiores de massa, há também o favorecimento de filmes mais homogêneos e uniformes por toda a superfície.

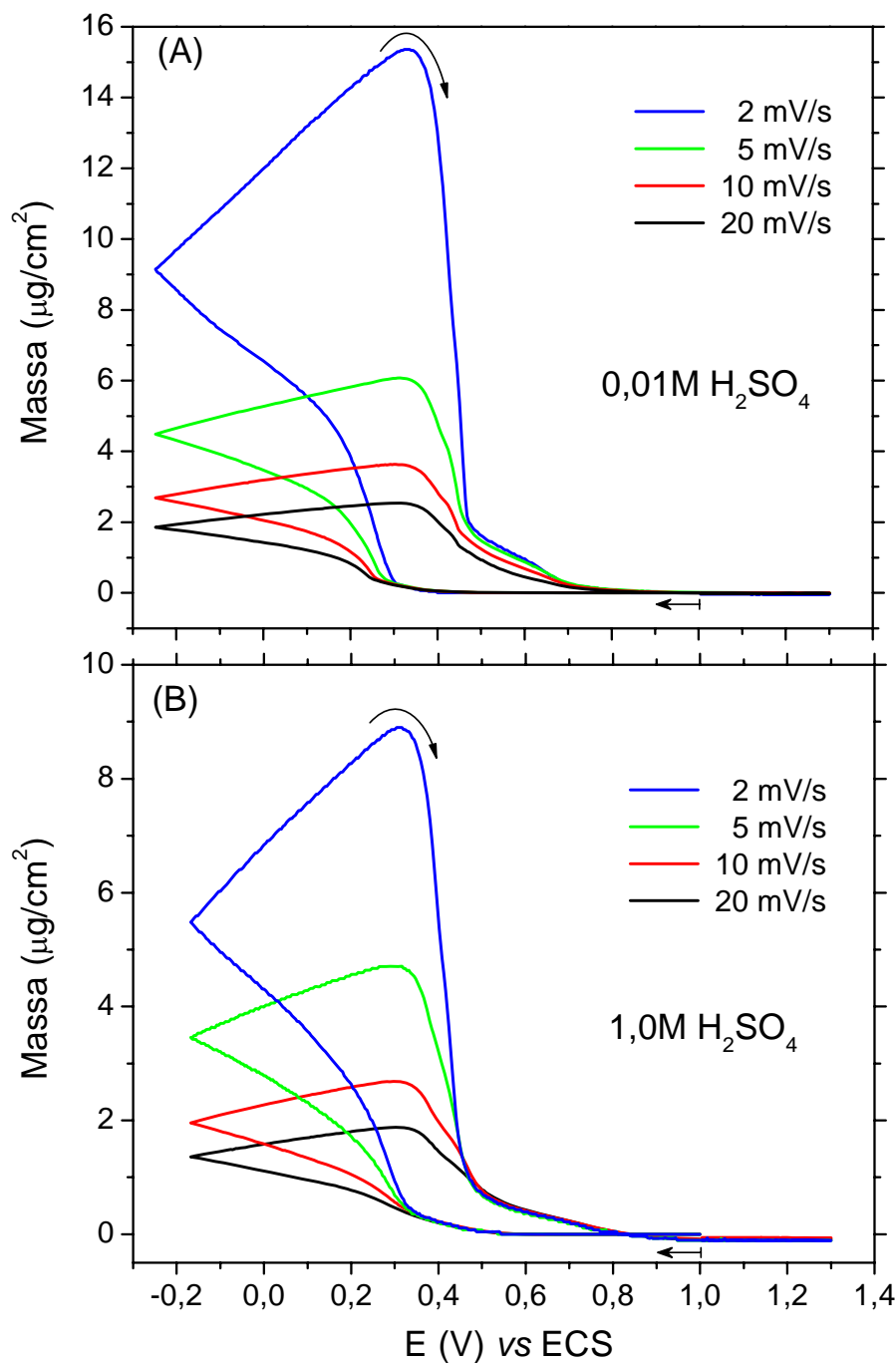


FIGURA 3.11: Valores de massa obtidos por MECQ para filmes de Ag eletrodepositados sobre Pt policristalina por voltametria cíclica nas velocidades de 2, 5, 10 e 20mVs^{-1} . Soluções: (A) $1,0 \times 10^{-3}\text{M AgNO}_3 + 0,99\text{M KNO}_3 + 1,0 \times 10^{-2}\text{M H}_2\text{SO}_4$ e (B) $1,0 \times 10^{-3}\text{M AgNO}_3 + 1,0\text{M H}_2\text{SO}_4$. Força iônica constante, $A_{\text{Pt}} = 0,33\text{cm}^2$, $E_{\text{Ag}/\text{Ag}^+}$, $E_i = 1,0\text{V}$; e $T = 25\text{ }^\circ\text{C}$.

Outro fato observado foi que os processos de eletrodeposição aparentemente continuaram sendo mais eficientes em meio de 0,01M H₂SO₄ + 0,99M KNO₃, uma vez que, os valores de massa total depositados foram sempre maiores nesta solução do que em pH mais ácido.

A velocidade de varredura em experimentos potenciodinâmicos pode também interferir nos valores de Δf dos cristais de quartzo, isso principalmente devido a variações nas estruturas e morfologias dos eletrodepósitos formados. Neste trabalho, para as velocidades de 2 a 20mV/s estudadas, não foram observadas variações significativas nos valores de M/z.

4 – CONCLUSÕES

As cargas de deposição e dissolução da prata confirmaram que o processo de eletrodeposição de íons Ag^+ em meio ácido sobre substratos de Pt policristalina teve sua eficiência reduzida à medida que E_{inv} tornou-se mais negativo. Esta eficiência também foi afetada negativamente com o aumento da velocidade de varredura e redução do pH (soluções contendo 1,0M de H_2SO_4). As explicações para este comportamento foram os efeitos de reações que ocorreram paralelamente as da prata como, por exemplo, as reações de adsorção e dessorção de hidrogênio, RDH (favorecidas pelo pH do meio), reação de redução de oxigênio molecular dissolvido na solução e também possíveis variações na morfologia dos filmes formados.

Pelas análises microgravimétricas realizadas por MECQ para o eletrodo de Pt imerso nas soluções livres de íons prata (eletrólitos), as curvas de massa mostraram que tanto para as diferentes concentrações de H_2SO_4 , velocidades de varredura e a presença de espécies KNO_3 no meio reacional, não modificaram os processos de adsorção e dessorção que estão ocorrendo na superfície do eletrodo. Para as mesmas análises feitas, adicionando agora prata aos meios reacionais, foram confirmados que o mecanismo de reação da Ag sobre Pt policristalino é complexo, envolvendo diferentes processos eletroquímicos que ocorrem paralelamente à reação de prata consumindo muitas vezes elétrons sem influenciar no valor de massa depositado. Através dos valores de massa, adquiridos por voltametrias a 5mV/s em ambas as soluções analisadas, foram evidenciadas deposições de uma monocamada de Ag nas regiões de potencial compreendidas pelo pico C_1 . Os valores das massas de prata depositadas até 0,31V mostraram que em soluções mais ácidas houve uma maior quantidade de massa sendo depositada. Este resultado pode estar indicando uma maior eficiência no processo de eletrodeposição de prata em regime de UPD em

pH mais baixo. Este comportamento se inverteu após a deposição de $1,55\mu\text{g}/\text{cm}^2$, onde os valores de massa depositados se tornaram maiores para o meio menos ácido. Este efeito provavelmente está ligado a um maior efeito das RDH em potenciais mais negativos.

Quanto maiores as velocidades de polarização menores foram as quantidades de massa depositadas, com reduções de até 83% para os mesmos voltamogramas realizados a 2 e 20 mVs^{-1} . Isso indicou uma diminuição do tempo necessário para que o transporte de massa ocorresse de forma mais efetiva onde, para baixas velocidades (5 mVs^{-1}), além de quantidades maiores de massa, provavelmente também houve o favorecimento de recobrimentos mais homogêneos e uniformes por toda a superfície. A redução na quantidade de massa total depositada em solução mais ácida também pode estar diretamente relacionada ao maior efeito da RDH, favorecida pelo aumento da concentração de espécies H^+ na interface.

Através dos valores de M/z constatou-se que, na região de UPD da prata em ambas as soluções, a hipótese de que esteja ocorrendo a redução de óxido de platina com simultânea deposição de prata, foi a mais aceita. Embora, na solução mais ácida, o valor de M/z tenha sido bem inferior ao teórico (24 gmol^{-1}). Isso certamente ocorreu devido aos baixos valores dos coeficientes de correlação das curvas de Δm versus ΔQ para esta faixa de potencial. Pelos valores de carga, a adsorção de íons H^+ sobre os depósitos de Ag na solução mais ácida, pode também estar colaborando para valores de M/z inferiores ao teórico de 31 gmol^{-1} . Para as regiões de potencial logo após $E_{\text{Ag}/\text{Ag}^+}$, os valores de M/z foram de 125 gmol^{-1} e 86 gmol^{-1} . O valor mais alto que 108 gmol^{-1} , para a solução contendo $0,01\text{M H}_2\text{SO}_4$, indicou a formação de depósitos de Ag provavelmente mais rugosos nesta faixa de potencial. O M/z de 86 gmol^{-1} sugeriu um maior efeito da RDH na solução mais ácida. Estes processos que

causaram desvios nos valores de M/z foram também confirmados pelas cargas de redução e a eficiência de reação nos dois meios.

Na varredura anódica, os picos A_3 e A_2 foram referenciados, através dos valores de M/z, à dissolução de Ag_{bulk} confirmando assim sua deposição na varredura catódica. Na solução de maior pH, o comportamento da curva de massa em potenciais mais positivos que 0,46V, indicou uma cinética de dissolução mais lenta, levantando hipóteses como: i) variações nas interações eletrodo/eletrólito provocadas pela saturação instantânea de íons Ag^+ na interface fazendo com que o cristal aumentasse sua frequência de oscilação mais lentamente causando assim uma redução de massa aparente sem a respectiva redução da carga; ii) um suposto efeito de rugosidade de superfície (artefato experimental); iii) e processos concomitantes como: a dissolução das primeiras monocamadas de prata, formação e dissolução de estruturas variadas de óxidos de prata, e/ou ainda, a dissolução de liga Pt +Ag.

Esta redução de massa aparente juntamente com os possíveis processos de formação e dissolução de pequenas quantidades de óxidos (Ag_2O , AgO) ou hidróxido de prata na superfície podem estar contribuindo para o valor de M/z de 65 gmol^{-1} na região do pico A_y .

5 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. BUDEVSKI, E.; STAIKOV, G. & LORENZ, W.J., *Electrochemical Phase Formation and Growth - An Introduction to the Initial Stages of Metal Deposition*, New York: VCH Publishers, 1996, 1 - 410.
2. ALLONGUE, P. & MAROUN, F. "Metal electrodeposition on single crystal metal surfaces mechanisms, structure and applications". *Current Opinion in Solid State & Materials Science*. **10**(3-4): 173-181, 2006.
3. DAMIAN, A.; MAROUN, F. & ALLONGUE, P. "Selective Growth and Dissolution of Ni on a PdAu Bimetallic Surface by In Situ STM: Determining the Relative Adsorbate-Substrate Interaction Energy". *Physical Review Letters*. **102**(19), 2009.
4. BARD, A.J. & FAULKNER, L.R., *Electrochemical Methods - Fundamentals and Applications*. 2 ed, New York: John Wiley & Sons, Inc., 2001,
5. BOCKRIS, J.O.M.; REDDY, A.K. & GAMBOA-ALDECO, M., *Modern Electrochemistry - Fundamentals of Electrodeposition*. 2 ed. Vol. 2A, New York: Kluwer Academic Publishers, 2002, 1 - 1534.
6. BOCKRIS, J.O.M. & REDDY, A.K.N., *Modern Electrochemistry - Ionics*. 2 ed. Vol. 1, New York: Kluwer Academic Publishers, 1 - 769.
7. TICIANELLI, E.A. & GONZALEZ, E.R., *Eletroquímica*. 2 ed, São Paulo: Edusp, 2005, 1 - 217.
8. CAGNON, L.; GUNDEL, A.; DEVOLDER, T.; MORRONE, A.; CHAPPERT, C.; SCHMIDT, J.E. & ALLONGUE, P. "Anion effect in Co/Au(111) electrodeposition: structure and magnetic behavior". *Applied Surface Science*. **164**: 22-28, 2000.
9. BHATT, A.I. & BOND, A.M. "Electrodeposition of silver from the 'distillable' ionic liquid, DIMCARB in the absence and presence of chemically induced nanoparticle formation". *Journal of Electroanalytical Chemistry*. **619**: 1-10, 2008.
10. BOTTGGER, B.; SCHINDEWOLF, U.; AVILA, J.L. & RODRIGUEZAMARO, R. "Catalytic electrodeposition of silver on glassy carbon electrodes modified with films of cobalt phthalocyanine". *Journal of Electroanalytical Chemistry*. **432**(1-2): 139-144, 1997.
11. BREVNOV, D.A. "Electrodeposition of porous silver films on blanket and patterned aluminum-copper films". *Journal of the Electrochemical Society*. **153**(4): C249-C253, 2006.
12. CHEN, R.Z.; XU, D.S.; GUO, G.L. & GUI, L.L. "Electrodeposition of silver telluride thin films from non-aqueous baths". *Electrochimica Acta*. **49**(14): 2243-2248, 2004.
13. DE OLIVEIRA, G.M.; SILVA, M.R. & CARLOS, I.A. "Voltammetric and chronoamperometric studies of silver electrodeposition from a bath containing HEDTA". *Journal of Materials Science*. **42**: 10164-10172, 2007.
14. ESPLANDIU, M.J.; SCHNEEWEISS, M.A. & KOLB, D.M. "An in situ scanning tunneling microscopy study of Ag electrodeposition on Au(111)". *Physical Chemistry Chemical Physics*. **1**(20): 4847-4854, 1999.
15. FOSTER, D.G.; SHAPIR, Y. & JORNE, J. "Scaling of roughness in silver electrodeposition". *Journal of the Electrochemical Society*. **150**(6): C375-C380, 2003.
16. GOMEZ, E.; GARCIA-TORRES, J. & VALLES, E. "Study and preparation of silver electrodeposits at negative potentials". *Journal of Electroanalytical Chemistry*. **594**(2): 89-95, 2006.

17. GOMEZ, E.; GARCIA-TORRES, J. & VALLES, E. "Electrodeposition of silver as a precursor matrix of magnetoresistive materials". *Materials Letters*. **61**(8-9): 1671-1674, 2007.
18. ARAI, S. & KANEKO, N. "Electrodeposition of Sn-Ag-Cu alloys". *Denki Kagaku*. **65**(12): 1102-1106, 1997.
19. BOZZINI, B.; DE GAUDENZI, G.P. & MELE, C. "A SERS investigation of the electrodeposition of Ag-Au alloys from free-cyanide solutions". *Journal of Electroanalytical Chemistry*. **563**(1): 133-143, 2004.
20. DEMKIN, A.M. "Determination of gold, silver, and copper in gold-base alloys by potentiostatic coulometry". *Journal of Analytical Chemistry*. **59**(6): 577-583, 2004.
21. DOBROVOLSKA, T.; BECK, G.; KRASDEV, I. & ZIELONKA, A. "Phase composition of electrodeposited silver-indium alloys". *Journal of Solid State Electrochemistry*. **12**(11): 1461-1467, 2008.
22. DOBROVOLSKA, T.; JOVIC, V.D.; JOVIE, B.M. & KRASDEV, I. "Phase identification in electrodeposited Ag-In alloys by ALSV technique". *Journal of Electroanalytical Chemistry*. **611**(1-2): 232-240, 2007.
23. DAUJOTIS, V.; JASAITIS, D. & RAUDONIS, R. "The mechanism of electroreduction of silver cyanide complexes in aqueous electrolytes .1. Time-resolved EQCM study". *Electrochimica Acta*. **42**(9): 1337-1344, 1997.
24. CHEN, S.L.; WU, B.L. & CHA, C.S. "Application of time-resolved EQCM to the study of the mechanism of silver(I) oxide formation on a polycrystalline silver electrode in alkaline solution". *Journal of Electroanalytical Chemistry*. **416**(1-2): 53-59, 1996.
25. GILEADI, E. & TSIONSKY, V. "Studies of electroplating using an EQCM - I. Copper and silver on gold". *Journal of the Electrochemical Society*. **147**(2): 567-574, 2000.
26. CORREIA, A.; DOS SANTOS, M.C.; MACHADO, S.A.S. & AVACA, L.A. "Microgravimetric studies of silver electrocrystallization on polycrystalline gold surfaces". *Journal of Electroanalytical Chemistry*. **547**(1): 53-59, 2003.
27. JEFFREY, C.A.; STORR, W.M. & HARRINGTON, D.A. "Electrochemical quartz-crystal microbalance study of silver and copper electrodeposition on bare and iodine-covered platinum electrodes". *Journal of Electroanalytical Chemistry*. **569**(1): 61-70, 2004.
28. SALVAREZZA, R.C.; MOLL, D.V.V.; GIORDANO, M.C. & ARVIA, A.J. "Underpotential Deposition of Silver on Polycrystalline Platinum-Electrodes - Controlling Phenomena Derived from Potentiostatic Transients". *Journal of Electroanalytical Chemistry*. **213**(2): 301-312, 1986.
29. ELOMAR, F.; DURAND, R. & FAURE, R. "Underpotential Deposition of Ag on Pt(111), Pt(100) and Pt(110) Electrodes". *Journal of Electroanalytical Chemistry*. **160**(1-2): 385-392, 1984.
30. STICKNEY, J.L.; ROSASCO, S.D.; SCHARDT, B.C. & HUBBARD, A.T. "Electrodeposition of Silver onto Pt(100) Surfaces Containing Iodine Ad-Lattices - Studies by Low-Energy Electron-Diffraction, Auger-Spectroscopy, and Thermal-Desorption". *Journal of Physical Chemistry*. **88**(2): 251-258, 1984.
31. ALONZO, D.C. & SCHARIFKER, B.R. "On the Underpotential Overpotential Transition in the Deposition of Silver on Platinum". *Journal of Electroanalytical Chemistry*. **274**(1-2): 167-178, 1989.
32. BITTNER, A.M. "The growth of the second underpotentially deposited silver layer on Pt(100)". *Journal of Electroanalytical Chemistry*. **431**(1): 51-56, 1997.

33. WHELAN, C.M.; SMYTH, M.R.; BARNES, C.J.; ATTARD, G.A. & YANG, X.F. "Surface structural transitions induced by repetitive underpotential deposition of Ag on Au(111)". *Journal of Electroanalytical Chemistry*. **474**(2): 138-146, 1999.
34. BORISSOV, D.; TSEKOV, R. & FREYLAND, W. "Pulsed electrodeposition of two-dimensional Ag nanostructures on Au(111)". *Journal of Physical Chemistry B*. **110**(32): 15905-15911, 2006.
35. BORISSOV, D.; ARAVINDA, C.L. & FREYLAND, W. "Comparative Investigation of Underpotential Deposition of Ag from Aqueous and Ionic Electrolytes: An Electrochemical and In Situ STM Study". *Journal of Physical Chemistry B*. **109**(23): 11606-11615, 2005.
36. BOCKRIS, J.O.M. & RAZUMNEY, G.A., *Fundamentals Aspects of Electrocrystalization*, New York: Plenum Press, 1967, 155.
37. AMMANN, E.; ODEN, P.I. & SIEGENTHALER, H., *Local Probing of Electrochemical Processes at Non-ideal Electrodes*, in: *Electrochemical Nanotechnology*, LORENZ, W.J. and PLIETH, W., Editors, New York: Wiley-VCH, 1998, Part 1,
38. VAZQUEZ, L.; BARTOLOME, A.; BARO, A.M.; ALONSO, C.; SALVAREZZA, R. & ARVIA, A.J. "Scanning Tunneling Microscopy in Combination with Scanning Electron-Microscopy to Study Electrochemically Processed Surfaces". *Journal of the Electrochemical Society*. **135**(8): C393-C393, 1988.
39. MARTINS, M.E.; SALVAREZZA, R.C.; VARA, J.M. & ARVIA, A.J. "Surface Rearrangements at the Early Stages of Silver Overlayer Electrodeposition on Columnar Structured Platinum-Electrodes". *Journal of the Electrochemical Society*. **138**(9): 2509-2513, 1991.
40. MARTINS, M.E.; SALVAREZZA, R.C. & ARVIA, A.J. "A Study on the Voltammetric Behavior of Silver on Electrodispersed Platinum-Electrodes in Acid-Solution". *Electrochimica Acta*. **36**(10): 1617-1622, 1991.
41. OCON, P.; HERRASTI, P.; PALACIO, C.; VELA, M.E.; SALVAREZZA, R.C.; VAZQUEZ, L. & ARVIA, A.J. "The Role of Slow Surface-Atom Reordering Processes in the Underpotential Deposition of Metals - Silver Underpotential Deposition on Platinum in Acid-Solutions". *Journal of Electroanalytical Chemistry*. **357**(1-2): 339-355, 1993.
42. GARCIA, S.G.; SALINAS, D.; MAYER, C.; VILCHE, J.R.; PAULING, H.J.; VINZELBERG, S.; STAIKOV, G. & LORENZ, W.J. "Silver Electrodeposition on Au(100) - Structural Aspects and Mechanism". *Surface Science*. **316**(1-2): 143-156, 1994.
43. MARTINS, M.E.; NIETO, F.J.R.; SALVAREZZA, R.C.; ANDREASEN, G. & ARVIA, A.J. "Voltammetric anodic stripping of silver from platinum electrodes consisting of an array of nm-sized voids". *Journal of Electroanalytical Chemistry*. **477**(1): 14-24, 1999.
44. ARVIA, A.J.; CANULLO, J.C.; CUSTIDIANO, E.; PERDRIEL, C.L. & TRIACA, W.E. "Electrochemical Faceting of Metal-Electrodes". *Electrochimica Acta*. **31**(11): 1359-1368, 1986.
45. CANULLO, J.C.; TRIACA, W.E. & ARVIA, A.J. "Electrochemical Faceting of Single-Crystal Platinum-Electrodes". *Journal of Electroanalytical Chemistry*. **200**(1-2): 397-400, 1986.
46. CUSTIDIANO, E.; KESSLER, T.; TRIACA, W.E. & ARVIA, A.J. "Electrochemical Faceting of Polycrystalline Platinum in Hf Solutions". *Electrochimica Acta*. **31**(12): 1671-1673, 1986.

47. VAZQUEZ, L.; GOMEZ-RODRIGUEZ, J.M.; GOMEZ-HERRERO, J.; BARO, A.M.; GARCIA, N.; CANULLO, J.C. & ARVIA, A.J. "Scanning Tunneling Microscopy of Platinum-Electrode Surfaces with Different Preferred Crystallographic Orientations". *Surface Science*. **181**(1-2): 98-106, 1987.
48. EGLI, W.A.; VISINTIN, A.; TRIACA, W.E. & ARVIA, A.J. "The Development of Faceting and Roughening at Platinum Polyfaceted Single-Crystal Electrodes in a Chloroplatinic Acid-Solution". *Applied Surface Science*. **68**(4): 583-593, 1993.
49. GIMZEWSKI, J.K. & HUMBERT, A. "Scanning Tunneling Microscopy of Surface Microstructure on Rough Surfaces". *Ibm Journal of Research and Development*. **30**(5): 472-477, 1986.
50. COSTA, B.P.; CANULLO, J.; MOLL, D.V.; SALVAREZZA, R.C.; GIORDANO, M.C. & ARVIA, A.J. "Underpotential Deposition of Silver on Polyfaceted and Electrochemically Faceted Pt (100) Electrodes - Application of the Combined Adsorption-Desorption-Nucleation and Growth-Mechanism". *Journal of Electroanalytical Chemistry*. **244**(1-2): 261-272, 1988.
51. MASCARO, L.H.; SANTOS, M.C.; MACHADO, S.A.S. & AVACA, L.A. "Underpotential deposition of silver on polycrystalline platinum studied by cyclic voltammetry and rotating ring-disc techniques". *Journal of the Chemical Society-Faraday Transactions*. **93**(22): 3999-4003, 1997.
52. VASKEVICH, A.; ROSENBLUM, M. & GILEADI, E. "Underpotential Overpotential Transition of Silver Overlayer on Platinum .1. Formation of a Pt+Ag Surface Alloy". *Journal of Electroanalytical Chemistry*. **383**(1-2): 167-174, 1995.
53. VASKEVICH, A.; ROSENBLUM, M. & GILEADI, E. "Underpotential-overpotential transition in a silver overlayer on platinum .2. Reversible 2D-3D rearrangement". *Journal of Electroanalytical Chemistry*. **412**(1-2): 117-123, 1996.
54. KOLB, D.M.; PRZASNYS.M & GERISCHE.H "Underpotential Deposition of Metals and Work Function Differences". *Journal of Electroanalytical Chemistry*. **54**(1): 25-38, 1974.
55. LABAYEN, M.; HERRERO, E.; FELIU, J.M. & HARRINGTON, D.A. "Underpotential electrodeposition of Ag on iodine-covered Pt single-crystal electrodes". *Journal of Electroanalytical Chemistry*. **488**(1): 32-41, 2000.
56. CREUS, A.H.; CARRO, P.; GONZALEZ, S.; SALVAREZZA, R.C. & ARVIA, A.J. "Electrochemical Kinetics and Growth Modes of Silver Deposits on Polyfaceted Platinum Spherical Electrodes". *Electrochimica Acta*. **37**(12): 2215-2227, 1992.
57. ABERDAM, D.; SALEM, C.; DURAND, R. & FAURE, R. "Electrochemical Surface Alloying of Silver on Pt(100) - Leed and Auger Study". *Surface Science*. **239**(1-2): 71-84, 1990.
58. WARD, M., D. , *Principles and Applications of the Electrochemical Quartz Crystal Microbalance*, in: Physical Electrochemistry: Principles, Methods, and Applications, RUBINSTEIN, I., Editor, New York: Marcel Dekker, Inc., 1995, 293-338.
59. GABRIELLI, C.; KEDDAM, M. & TORRESI, R. "Calibration of the Electrochemical Quartz Crystal Microbalance". *Journal of the Electrochemical Society*. **138**(9): 2657-2660, 1991.
60. O'SULLIVAN, C.K. & GUILBAULT, G.G. "Commercial quartz crystal microbalances – theory and applications". *Biosensors & Bioelectronics*. **14**: 663–670, 1999.
61. BUTTRY, D.A. & WARD, M.D. "Measurement of Interfacial Processes at Electrode Surfaces with the Electrochemical Quartz Crystal Microbalance". *Chemical Reviews*. **92**(6): 1355-1379, 1992.

62. VARELA, H.; MALTA, M. & TORRESI, R.M. "Técnicas *In Situ* de Baixo Custo em Eletroquímica: A Microbalança a Cristal de Quartzo". *Química Nova*. **23**(5): 664-679, 2000.
63. BRUCKENSTEIN, S. & SHAY, M. "Experimental Aspects of Use of the Quartz Crystal Microbalance in Solution". *Electrochimica Acta*. **30**(10): 1295-1300, 1985.
64. EICKES, C.; ROSENMUND, J.; WASLE, S.; DOBLHOFER, K.; WANG, K. & WEIL, K.G. "The electrochemical quartz crystal microbalance (EQCM) in the studies of complex electrochemical reactions". *Electrochimica Acta*. **45**(22-23): 3623-3628, 2000.
65. HEPPEL, M.; KANIGE, K. & BRUCKENSTEIN, S. "Insitu Underpotential Deposition Study of Lead on Silver Using the Electrochemical Quartz Crystal Microbalance - Direct Evidence for Lead(Ii) Adsorption before Spontaneous Charge-Transfer". *Journal of Electroanalytical Chemistry*. **266**(2): 409-421, 1989.
66. KOH, W.; KUTNER, W.; JONES, M.T. & KADISH, K.M. "An Improved Holder for the Electrochemical Quartz Crystal Microbalance and Its Cyclic Voltammetry Characteristics". *Electroanalysis*. **5**(3): 209-214, 1993.
67. LIN, Z.X.; YIP, C.M.; JOSEPH, I.S. & WARD, M.D. "Operation of an Ultrasensitive 30-Mhz Quartz-Crystal Microbalance in Liquids". *Analytical Chemistry*. **65**(11): 1546-1551, 1993.
68. RATIEUVILLE, Y.; VIERS, P.; ALEXANDRE, J. & DURAND, G. "A new electrochemical cell adapted to quartz crystal microbalance measurements". *Electrochemistry Communications*. **2**(12): 839-844, 2000.
69. WU, B.L.; LEI, H.W. & CHA, C.S. "Time-Resolved Electrochemical Quartz-Crystal Microbalance". *Journal of Electroanalytical Chemistry*. **374**(1-2): 97-99, 1994.
70. KOCHMAN, A.; KRUPKA, A.; GRISSBACH, J.; KUTNER, W.; GNIEWINSKA, B. & NAFALSKI, L. "Design and performance of a new thin-layer radial-flow holder for a quartz crystal resonator of an electrochemical quartz crystal microbalance". *Electroanalysis*. **18**(22): 2168-2173, 2006.
71. DUGGIRALA, P. & SHEVCHENKO, S., *Monitoring method for deposition of organic deposit from liquid or slurry in papermaking process e.g. tissue repulping process involves measuring rate of deposition of organic deposits from liquid or slurry on to quartz crystal microbalance*, Duggirala P; Shevchenko S; Nalco Co.
72. GIRIJA, T.C. & SANGARANARAYANAN, M.V. "Estimation of electrochemical quartz crystal microbalance frequencies from cyclic voltammetric data: underpotential deposition of metals as an illustration". *Journal of Solid State Electrochemistry*. **9**(9): 621-626, 2005.
73. SANTOS, M.C.; MIWA, D.W. & MACHADO, S.A.S. "Study of anion adsorption on polycrystalline Pt by electrochemical quartz crystal microbalance". *Electrochemistry Communications*. **2**(10): 692-696, 2000.
74. HEPPEL, M. & BRUCKENSTEIN, S. "Tracking Anion Expulsion during Underpotential Deposition of Lead at Silver Using the Quartz Microbalance". *Electrochimica Acta*. **34**(11): 1499-1504, 1989.
75. TANG, Y.K. & FURTAK, T.E. "Study of Underpotential Deposition of Metals Using the Quartz Crystal Microbalance". *Electrochimica Acta*. **36**(11-12): 1869-1872, 1991.
76. OLIVEIRA, R.T.S.; SANTOS, M.C.; BULHOES, L.O.S. & PEREIRA, E.C. "Rh electrodeposition on Pt in acidic medium: a study using cyclic voltammetry and an electrochemical quartz crystal microbalance". *Journal of Electroanalytical Chemistry*. **569**(2): 233-240, 2004.

77. BURGESS, J.D. & HAWKRIDGE, F.M. "Octadecyl mercaptan sub-monolayers on silver electrodeposited on gold quartz crystal microbalance electrodes". *Langmuir*. **13**(14): 3781-3786, 1997.
78. CHADZYNSKI, G.W. "The application of microbalance technique in study of the high-temperature superconductors". *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. **71**(1): 113-124, 2003.
79. PEZZATINI, G.; LOGLIO, F.; INNOCENTI, M. & FORESTI, M.L. "Selenium(IV) electrochemistry on silver: A combined electrochemical quartz-crystal microbalance and cyclic voltammetric investigation". *Collection of Czechoslovak Chemical Communications*. **68**(9): 1579-1595, 2003.
80. WILDE, C.P. & DING, T. "An Electrochemical Quartz Crystal Microbalance Study of the Adsorption of 4,4'-Bipyridyl at Gold Electrodes". *Journal of Electroanalytical Chemistry*. **327**(1-2): 279-290, 1992.
81. UOSAKI, K.; YE, S.; ODA, Y.; HABA, T. & HAMADA, K. "Adsorption of hexachloroplatinate complex on Au(111) electrode. An in situ scanning tunneling microscopy and electrochemical quartz microbalance study". *Langmuir*. **13**(3): 594-596, 1997.
82. UCHIDA, H.; MIURA, M. & WATANABE, M. "Electrochemical Quartz-Crystal Microbalance Study of Silver Ad-Atoms on Highly Ordered Au(111) Electrodes in Sulfuric-Acid". *Journal of Electroanalytical Chemistry*. **386**(1-2): 261-265, 1995.
83. SHIMAZU, K. & KITA, H. "In situ Measurements of Water-Adsorption on a Platinum-Electrode by an Electrochemical Quartz Crystal Microbalance". *Journal of Electroanalytical Chemistry*. **341**(1-2): 361-367, 1992.
84. GLOAGUEN, F.; LEGER, J.M. & LAMY, C. "An electrochemical quartz crystal microbalance study of the hydrogen underpotential deposition at a Pt electrode". *Journal of Electroanalytical Chemistry*. **467**(1-2): 186-192, 1999.
85. BRUCKENSTEIN, S.; BRZEZINSKA, K.; KRTEL, P. & HILLMAN, A.R. "EQCM studies of ion and neutral species transfers in conducting polymers". *Abstracts of Papers of the American Chemical Society*. **212**: 5-ANYL, 1996.
86. PAIK, W.; YEO, I.H.; SUH, H.; KIM, Y. & SONG, E. "Ion transport in conducting polymers doped with electroactive anions examined by EQCM". *Electrochimica Acta*. **45**(22-23): 3833-3840, 2000.
87. ZOTTI, G.; ZECCHIN, S.; SCHIAVON, G. & BERLIN, A. "Low-defect neutral, cationic, and anionic conducting polymers from electrochemical polymerization of N-substituted bipyrrroles. Synthesis, characterization, and EQCM analysis". *Chemistry of Materials*. **14**(8): 3607-3614, 2002.
88. EHAHOUN, H.; GABRIELLI, C.; KEDDAM, M.; PERROT, H.; CETRE, Y. & DIGUET, L. "Electrochemical quartz crystal microbalance corrosion sensor for solid metals and metal alloys - Application to the dissolution of 304 stainless steel". *Journal of the Electrochemical Society*. **148**(9): B333-B336, 2001.
89. KELLY, J.J.; KERN, P. & LANDOLT, D. "Electrochemical quartz crystal microbalance study of additive effects in pulsed deposition of Cu-Co alloys". *Journal of the Electrochemical Society*. **147**(10): 3725-3729, 2000.
90. LEISTNER, K.; KRAUSE, A.; FAHLER, S.; SCHLORB, H. & SCHULTZ, L. "Electrode processes during Fe-Pt electrodeposition studied by electrochemical quartz crystal microbalance". *Electrochimica Acta*. **52**(1): 170-176, 2006.
91. LUKASZEWSKI, M. & CZERWINSKI, A. "Dissolution of noble metals and their alloys studied by electrochemical quartz crystal microbalance". *Journal of Electroanalytical Chemistry*. **589**(1): 38-45, 2006.

92. LUKASZEWSKI, M. & CZERWINSKI, A. "Electrochemical quartz crystal microbalance study on hydrogen absorption and desorption into/from palladium and palladium-noble metal alloys". *Journal of Electroanalytical Chemistry*. **589**(1): 87-95, 2006.
93. BAEK, Y. & FRANKEL, G.S. "Electrochemical quartz crystal microbalance study of corrosion of phases in AA2024". *Journal of the Electrochemical Society*. **150**(1): B1-B9, 2003.
94. GABRIELLI, C.; JOIRET, S.; KEDDAM, M.; PERROT, H.; PORTAIL, N.; ROUSSEAU, P. & VIVIER, V. "Development of a coupled SECM-EQCM technique for the study of pitting corrosion on iron". *Journal of the Electrochemical Society*. **153**(3): B68-B74, 2006.
95. GABRIELLI, C.; JOIRET, S.; KEDDAM, M.; PERROT, H.; PORTAIL, N.; ROUSSEAU, P. & VIVIER, V. "A SECM assisted EQCM study of iron pitting". *Electrochimica Acta*. **52**(27): 7706-7714, 2007.
96. TSIONSKY, V.; DAIKHIN, L.; URBACH, M. & GILEADI, E., *Looking At The Metal/Solution Interface With The Electrochemical Quartz-Crystal Microbalance: Theory and Experiment*, in: *Electroanalytical Chemistry - A Series Of Advances*, BARD, A.J. and RUBINSTEIN, I., Editors, New York: Marcel Dekker, Inc., 2004, Chap. 1, 2 - 94.
97. DONNARY, J.D.H., ed. *Crystal Data Determinative Tables*. Vol. 846. 1963, ACA Monograph 5. American Crystal Association. 832.
98. HUBBARD, A.T.; STICKNEY, J.L.; ROSASCO, S.D.; SORIAGA, M.P. & SONG, D. "Electrodeposition on a Well-Defined Surface - Silver on Pt(111)(Square-Root-7xsquare-Root-7)R19.1-Degrees-I". *Journal of Electroanalytical Chemistry*. **150**(1-2): 165-180, 1983.
99. STICKNEY, J.L.; ROSASCO, S.D.; SONG, D.; SORIAGA, M.P. & HUBBARD, A.T. "Super-Lattices Formed by Electrodeposition of Silver on Iodine-Pretreated Pt(111) - Studies by Leed, Auger-Spectroscopy and Electrochemistry". *Surface Science*. **130**(2): 326-347, 1983.
100. LABAYEN, M.; HARRINGTON, D.A.; SAIDY, M. & MITCHELL, K.A.R. "Tensor LEED analysis for the electrodeposited Pt(111)-(3x3)-Ag,I surface structure". *Surface Science*. **490**(3): 256-264, 2001.
101. BRUCKENSTEIN, S. & SWATHIRAJAN, S. "Potential Dependence of Lead and Silver Underpotential Coverages in Acetonitrile Using a Piezoelectric Crystal-Oscillator Method". *Electrochimica Acta*. **30**(7): 851-855, 1985.
102. SANTOS, M.C.; MIWA, D.W.; MACHADO, S.A.S. & AVACA, L.A. "Voltammetric and microgravimetric studies of the anions influence in the underpotential deposition of cadmium on polycrystalline gold electrodes". *Quimica Nova*. **24**(4): 465-472, 2001.
103. VATANKHAH, G.; LESSARD, J.; JERKIEWICZ, G.; ZOLFAGHARI, A. & CONWAY, B.E. "Dependence of the reliability of electrochemical quartz-crystal nanobalance mass responses on the calibration constant, C-f: analysis of three procedures for its determination". *Electrochimica Acta*. **48**(11): 1613-1622, 2003.
104. CONWAY, B.E. "Electrochemical oxide film formation at noble metals as a surface-chemical process". *Surface Science*. **49**(4): 331-452, 1995.
105. SANTOS, M.C. & BULHOES, L.O.S. "The underpotential deposition of Sn on Pt in acid media. Cyclic voltammetric and electrochemical quartz crystal microbalance studies". *Electrochimica Acta*. **48**(18): 2607-2614, 2003.
106. BOCKRIS, J.O. & KHAN, S.U.M., *Surface Electrochemistry: A Molecular Level Approach*. New York: Plenum Press, 1993, 223.

107. KISSINGER, P.T. & HEINEMAN, W.R. "Cyclic Voltammetry". *Journal Chemical Education*. **60**(9), 1983.
108. SKOOG, D.A.; HOLLER, F.J. & NIEMAN, T.A., *Princípios de Análise Instrumental*. 5^a ed, Porto Alegre: Bookman, 2002, 566.
109. SANTOS, M.C.; MIWA, D.W.; MACHADO, S.A.S. & AVACA, L.A. "Estudos da Deposição em Subtensão de Cádmio Sobre Ouro Policristalino na Presença de Diferentes Ânions Co-adsorvidos". *Química Nova*. **24**(4): 465-472, 2001.
110. MARTINS, M.E.; SALVAREZZA, R.C. & ARVIA, A.J. "A comparative study of the early stages of mercury, cadmium, lead, silver and copper electrodeposition on columnar and smooth platinum electrodes". *Electrochimica Acta*. **41**(15): 2441-2449, 1996.
111. ZILBERMAN, G.; TSIONSKY, V. & GILEADI, E. "Solvent structure at the metal/solution interface and the response of the EQCM". *Electrochimica Acta*. **45**(21): 3473-3482, 2000.
112. JERKIEWICZ, G.; VATANKHAH, G.; LESSARD, J.; SORIAGA, M.P. & PARK, Y.S. "Surface-oxide growth at platinum electrodes in aqueous H₂SO₄ Reexamination of its mechanism through combined cyclic-voltammetry, electrochemical quartz-crystal nanobalance, and Auger electron spectroscopy measurements". *Electrochimica Acta*. **49**(9-10): 1451-1459, 2004.
113. MIWA, D.W.; SANTOS, M.C. & MACHADO, S.A.S. "A microgravimetric study of simultaneous adsorption of anions and copper on polycrystalline pt surfaces". *Journal of the Brazilian Chemical Society*. **17**(7): 1339-1346, 2006.
114. ANGERSTEIN-KOZLOWSKA, H.; CONWAY, B.E.; BARNETT, B. & MOZOTA, J. "The role of ion adsorption in surface oxide formation and reduction at noble metals: General features of the surface process". *Journal of Electroanalytical Chemistry*. **100**(1-2): 417-446, 1979.
115. SOLOMUN, T. & KAUTEK, W. "Electrodeposition of bismuth and silver phases in nanometer-sized zero-dimensional STM-formed cavities on gold(111)". *Electrochimica Acta*. **47**: 679-687, 2001.
116. SANTOS, M.C.; TEREZO, A.J.; FERNANDES, V.C.; PEREIRA, E.C. & BULHÕES, L.O.S. "An EQCM investigation of charging RuO₂ thin films prepared by the polymeric precursor method". *Journal Solid State Electrochemistry*. **9**: 91-95, 2005.
117. MOHANTY, A.K. & PARPIA, F.A. "Fully relativistic calculations for the ground state of the AgH molecule". *Physical Review A*. **54**(4): 2863-2867, 1996.
118. RAJAMANICKAM, N.; FERNANDEZ-GOMEZ, M. & GONZALEZ, J.J.L. "Dissociation energies of AgH and KH". *Asian Journal of Spectroscopy*. **4**(1): 45-47, 2000.
119. SARKAR, A. & JANATA, E. "Formation of the silver hydride ion AgH⁺ upon the reduction of silver ions by H center dot in aqueous solution. A pulse radiolysis study". *Zeitschrift Fur Physikalische Chemie-International Journal of Research in Physical Chemistry & Chemical Physics*. **221**(3): 403-413, 2007.

Livros Grátis

(<http://www.livrosgratis.com.br>)

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

[Baixar livros de Literatura](#)
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)
[Baixar livros de Matemática](#)
[Baixar livros de Medicina](#)
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)
[Baixar livros de Meteorologia](#)
[Baixar Monografias e TCC](#)
[Baixar livros Multidisciplinar](#)
[Baixar livros de Música](#)
[Baixar livros de Psicologia](#)
[Baixar livros de Química](#)
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)
[Baixar livros de Serviço Social](#)
[Baixar livros de Sociologia](#)
[Baixar livros de Teologia](#)
[Baixar livros de Trabalho](#)
[Baixar livros de Turismo](#)