

Estudo Microgravimétrico da Eletrodeposição de Filmes de Prata

Roberto de Matos (PQ), Ernesto C. Pereira (PQ) *

Universidade Federal de São Carlos - Departamento de Química – Caixa Postal 676, CEP 13.560-970 – São Carlos, SP, Brasil.

*decp@ufscar.br

Palavras Chave: Microbalança Eletroquímica de Cristal de Quartzo, MECQ, Eletrodeposição de Prata.

Introdução

De uma forma geral, modificações morfológicas, microestruturais e de composição química de metais e ligas podem modificar ou até mesmo levar a novos materiais com propriedades diferenciadas. Neste trabalho a técnica de Microbalança Eletroquímica de Cristal de Quartzo (MECQ) foi empregada simultaneamente com medidas eletroquímicas para estudar o mecanismo de eletrodeposição de prata. Com o auxílio destas informações foi possível determinar quais as reações de eletrodeposição bem como os mecanismos de dissolução que estão envolvidos nos processos eletroquímicos.

Resultados e Discussão

Na Tabela 1, correlacionou-se os valores de M/z (razão aparente de massa molar por número de elétrons envolvidos na reação) com os respectivos e diferentes intervalos de potenciais observados durante a voltametria cíclica em soluções com concentrações diferentes de H_2SO_4 .

Tabela 1. Valores de M/z em diferentes intervalos de potenciais observados durante a voltametria cíclica em diferentes pHs.

	H_2SO_4 0,01 molL ⁻¹		H_2SO_4 1,0 molL ⁻¹	
	E (V)*	M/z (gmol ⁻¹)	E (V)*	M/z (gmol ⁻¹)
Varredura catódica	1,0 a 0,3	36	1,0 a 0,4	24
	0,3 a 0,1	125	0,4 a 0,0	86
	0,1 a -0,25	40	0,0 a -0,2	40
Varredura anódica	0,3 a 0,5	110	0,3 a 0,5	114
	0,5 a 0,75	62	0,5 a 1,0	23

*Eletrodo de Referência: ECS

Como mostrado na tabela 1, no intervalo de potenciais de 1,0V a 0,4V (varredura catódica) os valores de M/z iguais a 36 e 24 gmol⁻¹ correspondem ao processo de redução do óxido de platina (PtO) formado na superfície do eletrodo, juntamente com a deposição das primeiras monocamadas de prata formadas em regime de subtenção (UPD)¹. Para as regiões de potencial entre 0,3V a 0,1V e 0,4V a 0,0V, os valores de M/z foram de 125 gmol⁻¹ e 86 gmol⁻¹, respectivamente. Nestas regiões o valor teórico esperado seria 108 gmol⁻¹, referente à Ag metálica. Desta forma, o valor maior indica uma variação de área durante a deposição, levando a formação de depósitos de Ag

rugosos. Por outro lado, M/z de 86 gmol⁻¹ sugere um maior efeito da reação de desprendimento de hidrogênio (RDH) na solução mais ácida, como esperado. Em potenciais mais negativos que 0,1V na varredura catódica há uma maior influência da RDH sobre os valores de M/z e, conseqüentemente, na eficiência da eletrodeposição. Durante a varredura anódica, os processos entre 0,3V a 0,5V foram referenciados, pelos valores de M/z (110 e 114 gmol⁻¹), à dissolução da fase Ag_{bulk} (rica em hidrogênio)². Observou-se também, nesta faixa de potencial, a existência de 2 picos de dissolução nas curvas voltamétricas o que é um indicativo de uma fase rica em hidrogênio. Logo após, o valor de 62 gmol⁻¹, em pH mais elevado, foi referente a um possível efeito de variação na rugosidade de superfície e outros processos como, por exemplo, a dissolução das primeiras monocamadas de prata, a formação e dissolução de óxidos de prata ou hidróxido de prata na superfície, ou ainda, a dissolução da liga Pt+Ag. Já para o M/z de 23 gmol⁻¹, de acordo com a literatura¹, foi associado ao processo de dissolução das primeiras monocamadas de Ag depositadas, juntamente com a oxidação dos átomos de platina que vão sendo automaticamente disponibilizados para a formação do PtO nesta faixa de potencial.

Conclusões

A deposição da Ag em UPD ocorreu no início do processo de deposição. Em uma segunda etapa 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 nas curvas voltamétricas com a mesma massa molar (110 e 114 gmol⁻¹) o que é um indicativo de uma fase rica em hidrogênio. Para a solução de H_2SO_4 0,01M o valor de M/z de 62 gmol⁻¹, observado na varredura anódica, pode estar relacionado à variação da rugosidade de superfície e a formação de óxido ou liga de prata que se dissolve nesta região de potenciais.

Agradecimentos

CAPES, CNPq e FAPESP

¹ 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.

² 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.