

Aplicação da QCM para o estudo da reologia da água adjacente à superfície de um eletrodo de ouro em meio ácido

Eugenio R. R. do Nascimento*, Wyllerson E. Gomes, David M. Soares (orientador)

*rodrigues.rpg@gmail.com

Laboratório de Nanoestruturas e Interfaces, Instituto de Física, Universidade Estadual de Campinas – UNICAMP, 13083-970, Campinas, SP, Brasil.



Agência Financiadora : Serviço de Apoio ao Estudante – SAE , UNICAMP

Palavras chave : QCM – OURO – ÁGUA



Introdução: Interfaces envolvendo água estão presentes na maioria dos processos biológicos, de interesse ambiental e industrial. A interface modifica o comportamento dinâmico das moléculas de água relativamente às suas propriedades em solução. Superfícies hidrofóbicas em contato com água podem formar uma camada fina (nm) de água de baixa densidade, e ou vapor de água. Por outro lado superfícies hidrofílicas fazem ordenação de longo alcance nas camadas de água, expulsando inclusive outras moléculas da região de interface [1-6]. Neste trabalho investigou-se esta região de transição da água usando o eletrodo de ouro da microbalança eletroquímica de cristal de quartzo, QCM imersa em soluções de HCl e H₂SO₄. Utilizou-se o fato de que o estado de hidrofobicidade da superfície varia com o potencial eletroquímico aplicado. Observou-se variações da resistência de ressonância da QCM apenas para soluções diluídas de HCl e H₂SO₄. Tais variações podem estar correlacionadas a variações da estrutura da água vicinal.

Metodologia Experimental:

Medidas eletroquímicas de voltametria cíclica foram feitas em célula eletroquímica utilizando um potenciostato EG & G PAR 273A, sendo que os valores de potencial foram aferidos em relação ao eletrodo de referência de Ag/AgCl (3M KCl). O sensor da Microbalança de Cristal de Quartzo (QCM, em sua sigla em inglês) consiste de um cristal de quartzo cortado em corte AT, recoberto com ouro, cuja frequência de ressonância é de 5 MHz, aproximadamente. A área do eletrodo é de 0,28 cm² para medidas gravimétricas e de 1,32 cm² para medidas elétricas. A face do eletrodo se move com pequenos movimentos de cisalhamento (amplitudes de 1nm, aproximadamente) em ressonância com o cristal de quartzo piezoelétrico. As mudanças na frequência de ressonância na QCM imersa em solução é correlacionada com variações na massa depositada sobre o eletrodo, com sensibilidade $S = -5,3 \times 10^{-9} \text{g/Hz}$. Somente água Milli-Q (pH entre 5-6, resistividade de 18.2 MΩ-cm e temperatura 25°C) foi usada.

As medidas consistiram na obtenção simultaneamente da frequência de ressonância, da resistência de ressonância e da corrente aplicada ao eletrodo durante uma varredura de potencial entre os pontos de evolução de hidrogênio e formação de óxido de ouro sobre o eletrodo, em solução ácida de HCl e de H₂SO₄, em diferentes concentrações (no caso, 4x10⁻⁴ mol/L ou 0,5 mol/L).

Mediu-se também o ângulo de contato entre uma gota de água Milli-Q e a superfície do ouro recém depositado por Sputtering e essa mesma superfície de ouro após passar pela voltametria, para o estudo dos efeitos da voltametria cíclica em meio ácido, quanto a adsorção ou não dos íons no eletrodo.

1) Ângulo de contato:

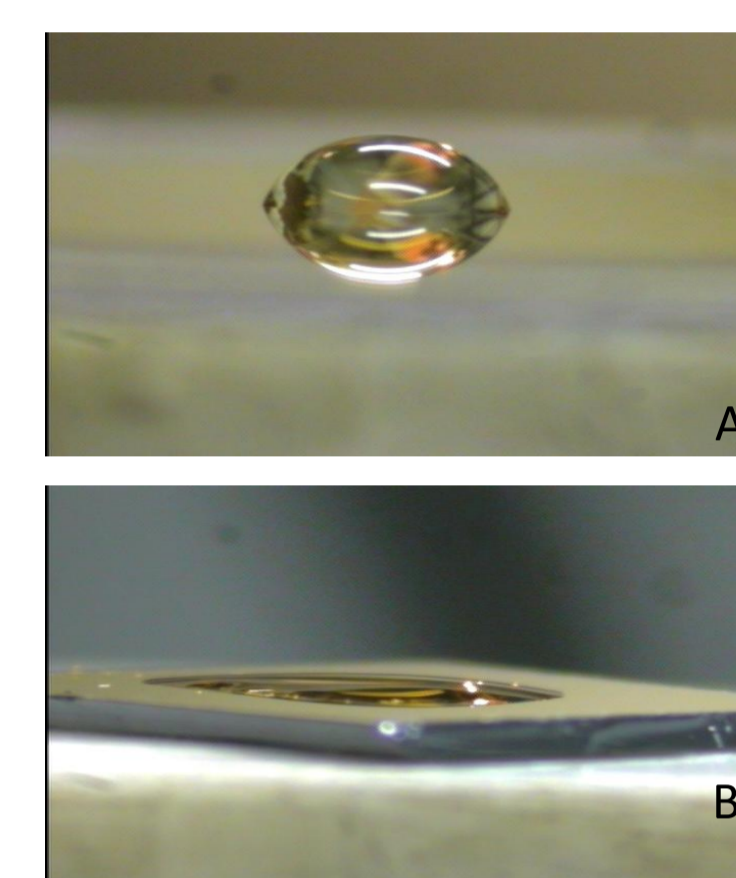


Figura 7 : A) Ouro recém Sputterado parcialmente hidrofóbico. Em B), ouro funcionalizado totalmente hidrofílico.

2) Aparato EQCM:



Figura 9: A EQCM imersa em solução ácida dentro da célula utilizada.

Resultados e discussão:

Na figura 01 pode-se ver 4 ciclos de curvas de corrente e frequência vs. potencial. A curva de corrente é bastante reprodutiva. Iniciando em 0V em sentido catódico (esquerda), observa-se um aumento da corrente catódica em -0,45V, ponto de evolução de hidrogênio, e uma diminuição de 3Hz na frequência. Deslocando-se agora no sentido anódico (direita) observa-se entre os potenciais de 0,2V até 0,6V um aumento na corrente acompanhado por uma diminuição de ~4Hz na frequência de ressonância medida. Após ~0,95V a frequência aumenta de ~1Hz e a corrente aumenta exponencialmente, caracterizando a evolução de oxigênio (Brett). Após 1,0V retorna-se na direção catódica, onde se observa aumento da corrente catódica e um aumento da frequência (entre 0,6V e 0,2V). Na fig. 2 observamos as curvas de variação de frequência e resistência de ressonância da EQCM vs. o potencial de varredura. Observa-se que existe um ponto de mínimo de R, coincidente com ponto máximo de frequência e que corresponde também ao (potencial de zero carga) PZC. As medidas são compatíveis com a adsorção específica de Cl⁻ e de OH⁻. A corrente anódica corresponderia a formação de Au-OH ligado por pontes de hidrogênio a até 2 águas. (18uC) (Gordon). A diminuição de frequência pode ser correlacionada a aumento de massa do eletrodo de 21,2ng, sendo ~1/3 de água e 2/3 de Cl⁻ adsorvido. No potencial anódico a superfície está hidrofílica causando a estruturação da água e aumento de R, e na fig. 2 no potencial catódico, a água esta polarizada sobre o eletrodo causando uma superfície hidrofílica e um correspondente aumento de massa e de R.

Repetiu-se o procedimento das medidas para o ácido sulfúrico a 4 mM. Os resultados das figuras 03 e 04 são semelhantes aos do HCl, no entanto, a variação total da frequência de ressonância para o intervalo de 0,2 V até 0,6 V é menor do que o HCl. A corrente correspondente também possui magnitude menor. Porém a curva de resistência de ressonância mostra-se quase constante (variação de 0,2 Ω). A variação de frequência corresponde à variação na massa depositada sobre o eletrodo de ouro da QCM. A não variação de R pode ser causada pela adsorção irreversível de SO₄²⁻ (Stockel, Schumacher, B. der Bunsengesellschaft Phys. Chem 93(1989) pg. 600). Observamos que o mesmo não ocorre com o íon HSO₄⁻. Para concentração elevadas de H₂SO₄, fig.5 percebe-se em 0,6V que variação de frequência foi de aproximadamente 8 Hz (42,4ng) no sentido anódico. Assumindo que o íon adsorvido é principalmente HSO₄⁻, temos 2,66x10¹⁴ íons. Varrendo o potencial no sentido anódico temos a formação de AuO e a expulsão de todos os íons adsorvidos (Angerstein-Kozłowska 1986, 1989). O correspondente aumento de frequência equivale à formação da superfície hidrofílica de óxido.

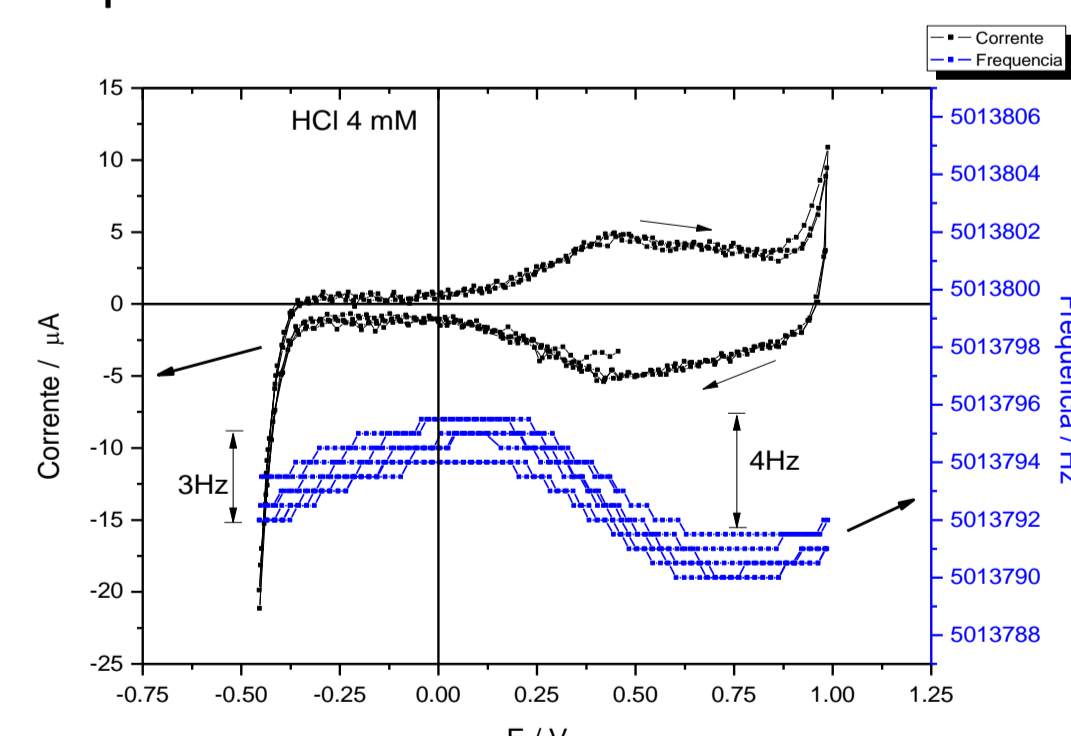


Figura 01: HCl 4 mM. Gráfico Frequência e corrente vs. potencial aplicado (vs Ag/AgCl).

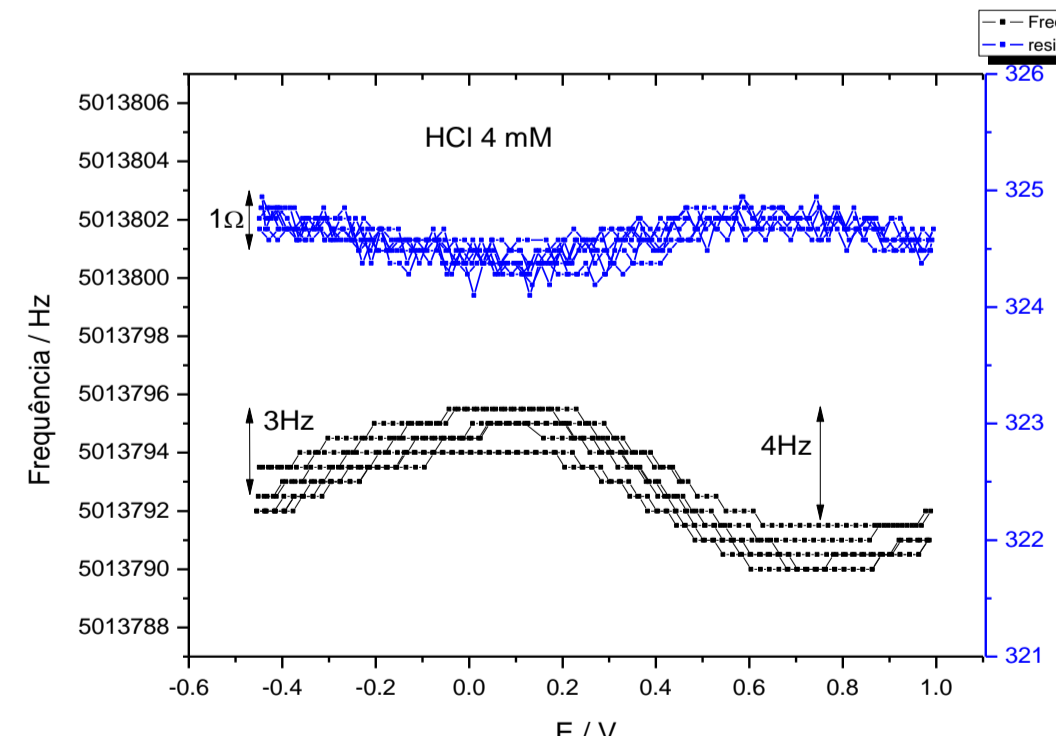


Figura 02: HCl 4 mM. Gráfico Frequência e Resistência vs. potencial aplicado (vs Ag/AgCl).

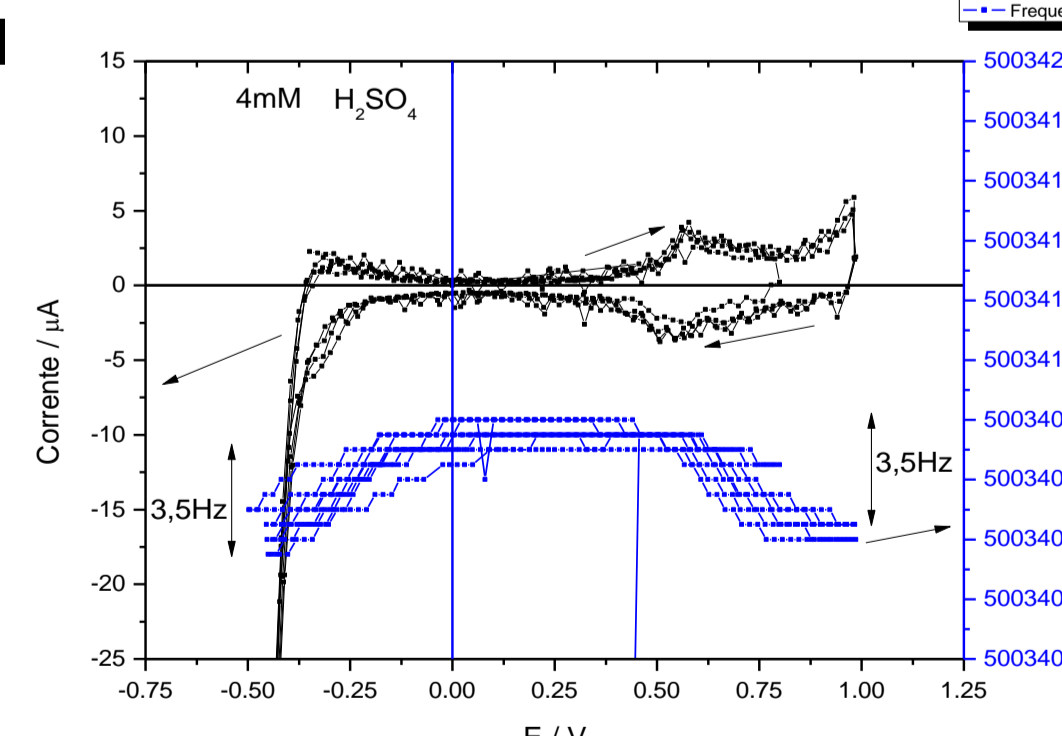


Figura 03: H₂SO₄ 4 mM. Gráfico Frequência e corrente vs. potencial aplicado (vs Ag/AgCl).

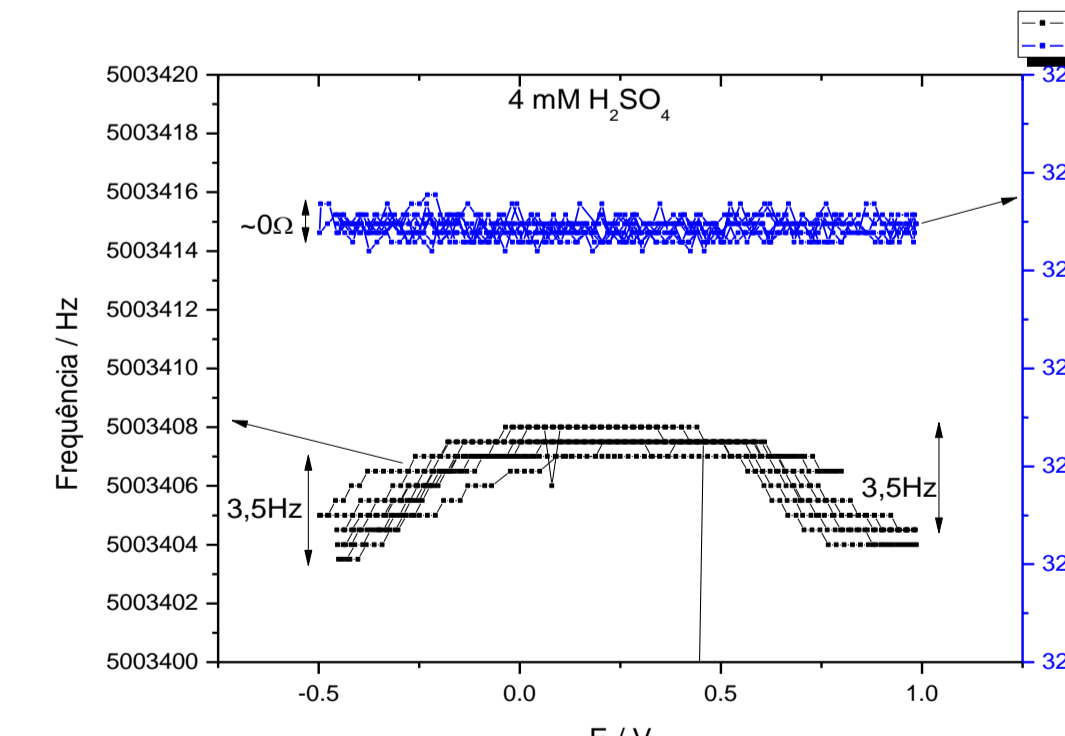


Figura 04: H₂SO₄ 4 mM. Gráfico Frequência e Resistência vs. potencial aplicado (vs Ag/AgCl).

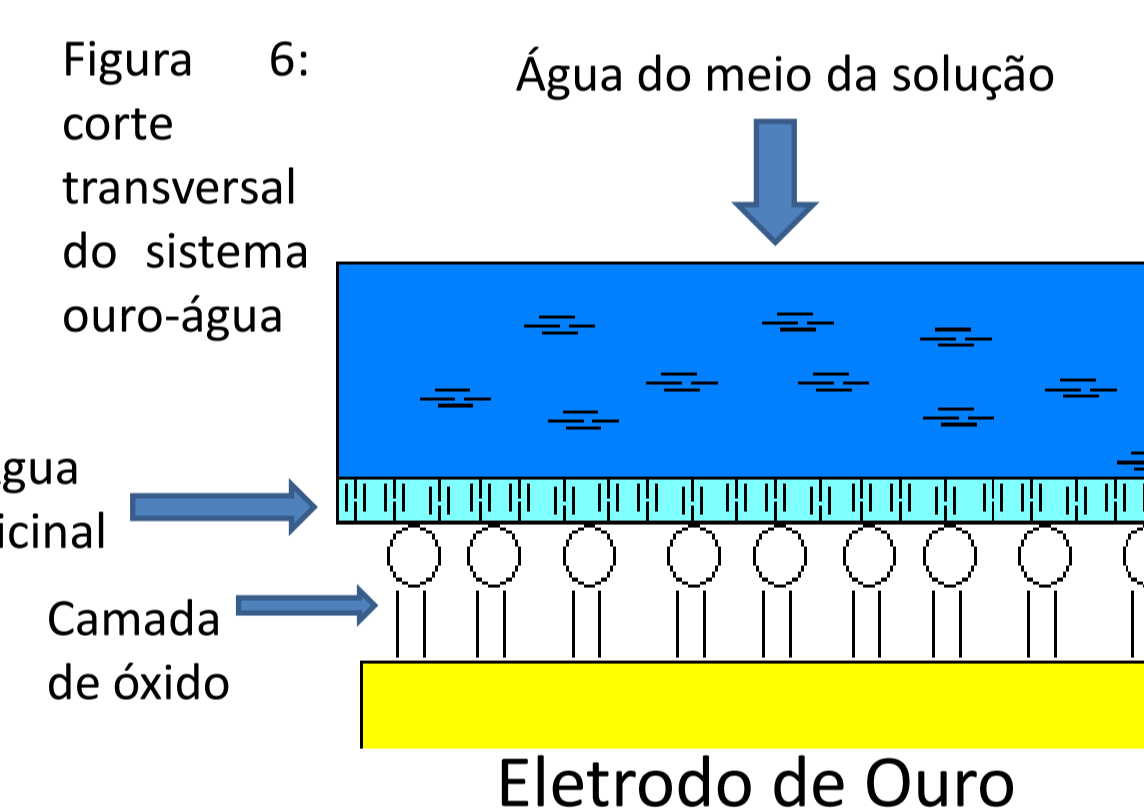


Figura 5: H₂SO₄ 0,5M. Gráfico Frequência e corrente vs. potencial aplicado (vs. Ag/AgCl)

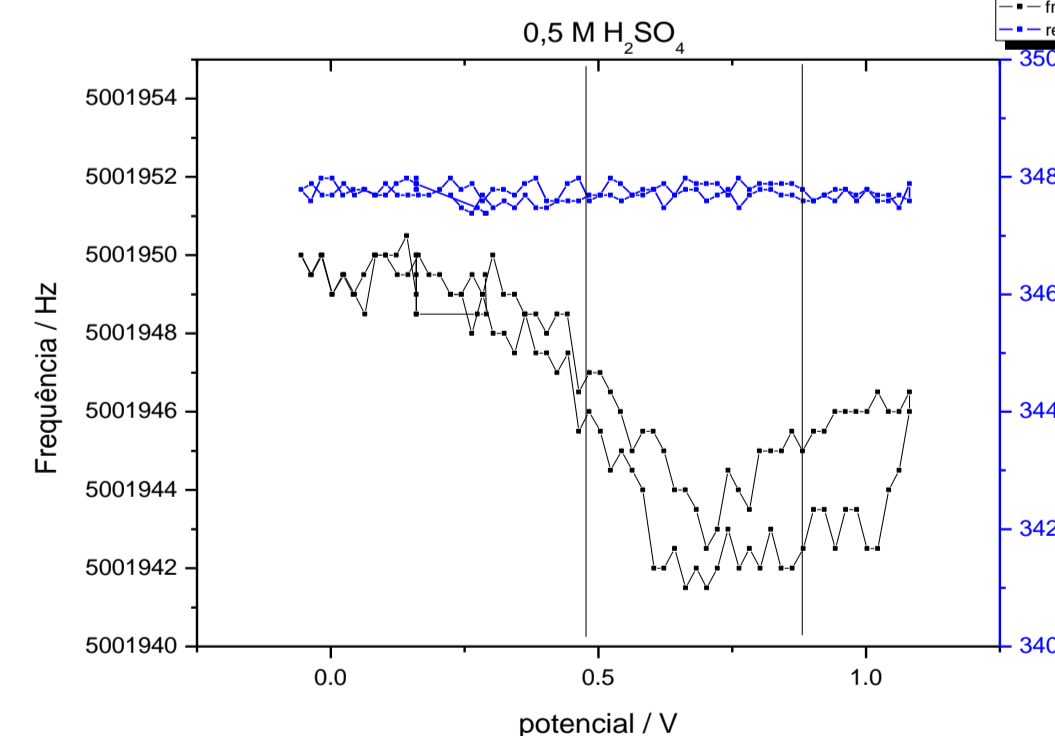
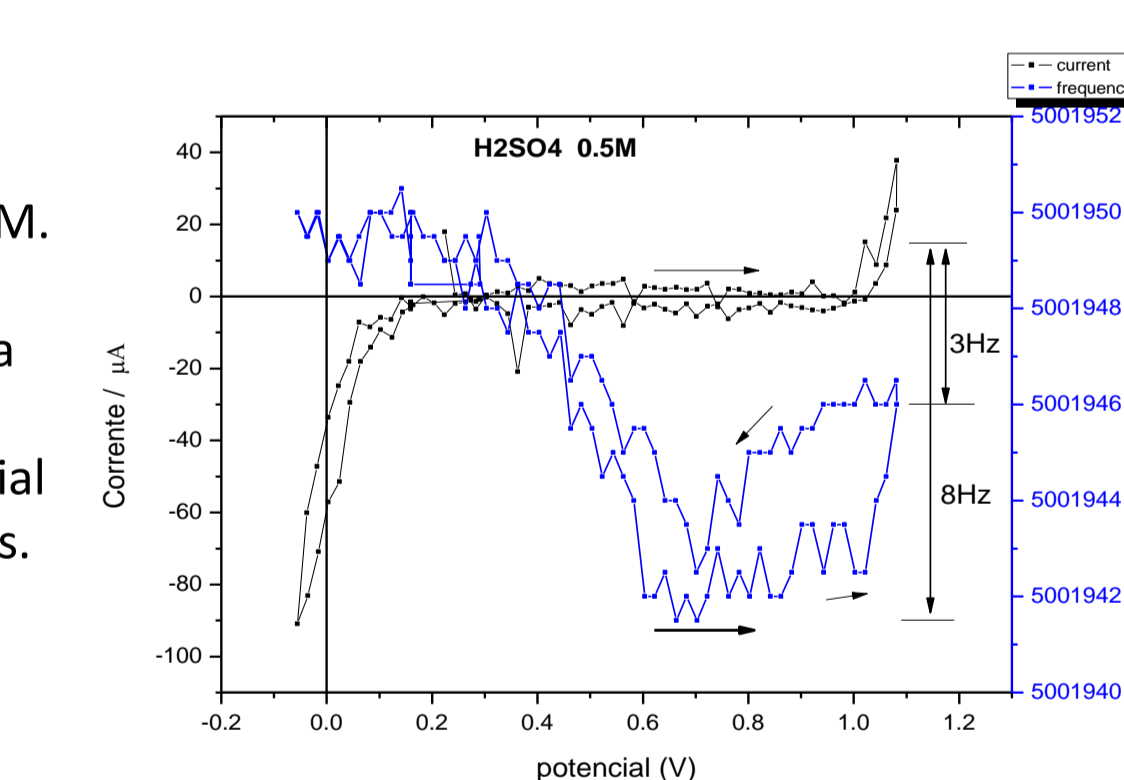


Figura 6: H₂SO₄ 0,5M. Gráfico Frequência e Resistência vs. potencial aplicado (vs. Ag/AgCl).

Conclusão:

A técnica de voltametria cíclica associada à QCM no estudo de soluções ácidas diluídas de HCl a 4mM e de H₂SO₄ também a 4mM possibilita inferir sobre o comportamento da água vicinal ao eletrodo de ouro da QCM. Para as duas soluções observa-se diminuição na frequência de ressonância para potenciais anódicos. Pode-se associar a variação de frequência a adsorção dos ânions, Cl⁻, HSO₄⁻ e SO₄²⁻, na região anódica. Apenas para soluções de HCl verifica-se variações significativas na resistência de ressonância, aproximadamente 1Ω. Essa diferença ainda necessita de estudos mais detalhados para ser explicada. A presença dos ânions oriundos do ácido sulfúrico diminuem a influência do estado de hidrofobicidade da superfície na estrutura da água vicinal, mesmo para soluções mais concentradas.

Bibliografia: 1 - Gordon, J. S. and Jhonson, D.C. Journal of Electroanalytical Chemistry, 365 (1994)267-274.
2 - C.M.A. Brett and A.M. Oliveira Brett Electrochemistry. Principles, methods and applications Textbook, Oxford University Press, Oxford, 456 pages, June 1993. 2nd printing 1994, 3rd printing 1996, 4th printing 1998.

Agradecimentos: Agradeço ao meu orientador, Prof. Dr. David M. Soares, pelos esclarecimentos acerca da importância desse trabalho e na elaboração e confecção do presente poster. A Wyllerson E. Gomes, meu co-orientador, agradeço a paciência e o tempo gasto nas discussões sobre o presente projeto. Também agradeço ao Serviço de Apoio ao Estudante – SAE UNICAMP – pela bolsa concedida. Ao Sr. Luis Bonugli, pela ajuda na obtenção das medidas.