TÉCNICAS *IN SITU* DE BAIXO CUSTO EM ELETROQUÍMICA: A MICROBALANÇA A CRISTAL DE QUARTZO

Hamilton Varela, Marcos Malta e Roberto M. Torresi*
Instituto de Química de São Carlos - Universidade de São Paulo - CP 780 - 13560-970 - São Carlos - SP

Recebido em 26/10/99; aceito em 23/3/00

LOW COST *IN SITU* TECHNIQUES IN ELECTROCHEMISTRY: THE QUARTZ CRYSTAL MICROBALANCE. Among *in situ* techniques, the electrochemical quartz crystal microbalance (EQCM) is a powerful tool for the study of electrochemical reactions that produce mass changes in the electrode/solution interface. This review present some systems in which the EQCM combined with classical electrochemical techniques, gives relevant information for understanding the charge transport process at a molecular level. The aim of this review is to do a brief description of experimental arrangements, with emphasis on some special cares that must be considered by the users. Secondly, some chosen electrochemical systems where the technique was successfully applied are discussed. Finally, a brief analysis of electroacoustic impedance experiments was done in order to show when the Sauerbrey equation can be used.

Keywords: EQCM; *in situ* technique in electrochemistry; electroacoustic impedance.

INTRODUÇÃO

A eletroquímica estuda fundamentalmente sistemas interfaciais e volumétricos (inserção). Nesses sistemas é de importância capital o conhecimento dos fluxos de carga e massa através da interface eletrodo/solução no entendimento molecular da relação entre estrutura e natureza físico-química das espécies que participam da reação e o fenômeno eletroquímico em si; ou seja, como estes parâmetros afetam a transferência de carga. Incluída no grupo das técnicas *in situ*, a microbalança eletroquímica a cristal de quartzo (MECQ) tem demonstrado ser uma ferramenta poderosa no estudo de reações eletroquímicas que produzem modificações na interface eletrodo/eletrólito em uma magnitude suficiente para ser detectada pela técnica e se destacado como uma técnica de baixo custo relativo quando comparada a outras utilizadas em eletroquímica. O objetivo deste artigo é descrever brevemente os procedimentos experimentais, com ênfase em alguns cuidados que o usuário deve ter quando da utilização da técnica, assim como mostrar alguns sistemas que utilizam a MECQ obtendo informações fundamentais ao entendimento do processo redox. Com esses exemplos pretende-se ilustrar, de forma crítica, a potencialidade da MECQ, e discutir os cuidados na interpretação dos resultados, além das limitações da técnica. A literatura sobre MECQ é extensa e já foram escritos vários capítulos de livros e artigos de revisão[1-5].

Nos primeiros trabalhos, a microbalança a cristal de quartzo (MCQ) foi utilizada *ex situ* para medir massas de metais eletrodepositados sobre eletrodos[6,7]. Posteriormente, os métodos experimentais requeridos para a utilização da MCQ como sensor de massa *in situ* para estudo de filmes finos sobre eletrodos foram desenvolvidos independentemente por vários grupos[8-12]. Uma vez que a MCQ começou a ser utilizada *in situ* em sistemas eletroquímicos, passou a ser denominada MECQ em lugar de MCQ. Nos últimos anos, a MECQ começou a ser utilizada de maneira mais sofisticada, empregando além das medidas de variação de freqüência, medidas de impedância eletroacústica do cristal de quartzo[13].

Somada a uma revisão bibliográfica, este artigo apresenta uma visão simplificada da física dos cristais piezoelétricos e sua utilização como sensores de massa. Os sistemas eletroquímicos abordados neste artigo são: deposição e dissolução de metais, adsorção, óxidos e hidróxidos de metais de transição, polímeros condutores eletrônicos e outros sistemas onde a MECQ tem sido pouco utilizada, mas os resultados obtidos têm sido reveladores. No último tópico, são discutidos alguns critérios para diagnóstico de avaliação para a validação da relação entre freqüência e massa.

PRINCÍPIOS BÁSICOS DOS CRISTAIS E ASPECTOS EXPERIMENTAIS DA MICROBALANÇA ELETROQUÍMICA A CRISTAL DE QUARTZO

Cristais

O princípio de operação da MECQ está relacionado com o efeito piezoelétrico. Este efeito se deve à propriedade de certos materiais gerarem um campo elétrico quando são submetidos a deformações ou pressões externas. Quando a polaridade da perturbação mecânica varia, varia também a polaridade do campo elétrico gerado. Este fenômeno é denominado efeito piezoelétrico direto e os cristais que exibem este efeito são chamados cristais piezoelétricos. Também é possível aplicar um campo elétrico sobre o material piezoelétrico provocando uma deformação, e estas variações mecânicas no cristal podem seguir as variações de direção da mesma maneira que a perturbação elétrica. Neste caso, observa-se a ocorrência do efeito piezoelétrico reverso. Quando a perturbação elétrica tem as características adequadas (amplitude e freqüência), as quais são determinadas pela geometria e propriedades do cristal, este oscilará mecanicamente em um modo ressonante[14]. Estas condições significam que um cristal piezoelétrico pode oscilar em seu modo de cisalhamento (propagação da onda perpendicularmente ao campo elétrico) devido ao efeito piezoelétrico reverso. A Figura 1 mostra um desenho esquemático representando o deslocamento cisalhante dos planos do cristal quando se aplica um campo elétrico perpendicular à superfície do mesmo. No caso da MECQ, o campo elétrico é aplicado sobre eletrodos de depósitos metálicos feitos sobre ambas as faces do disco. Na Figura 2 está ilustrada uma visão superior e lateral de um cristal de quartzo com depósitos de um metal (ouro, por exemplo) para aplicação do campo elétrico.

*Torresi@iqsc.sc.usp.br

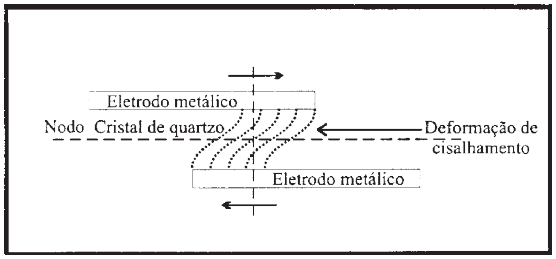


Figura 1. *Desenho esquemático de um cristal, mostrando o nodo da onda acústica passando pelo centro do disco e a deformação causada pelo cisalhamento. A representação não está em escala. (adaptado da Figura 1 da referência 3).*

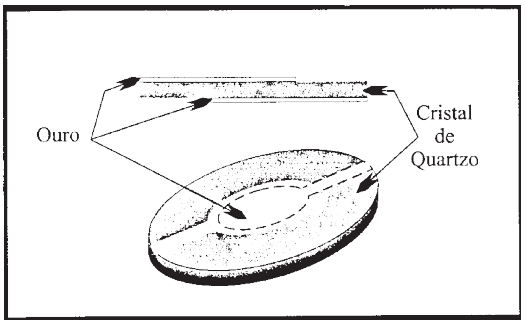


Figura 2. *Desenho esquemático da vista superior e lateral de um cristal de quartzo com depósitos metálicos em ambos os lados. A representação não está em escala.*

Com uma excitação de 1 V e utilizando freqüências entre 5 e 15 MHz, com um dos eletrodos conectado a terra, se cria uma onda de cisalhamento do cristal com um deslocamento físico paralelo ao plano da superfície e perpendicular ao campo elétrico aplicado. A freqüência da onda acústica está relacionada com a espessura do cristal, de acordo com[14]:

$$f_O = \frac{v}{2t_C} \qquad v = \left(\frac{\mu C}{\rho C}\right)^{\frac{1}{2}} \qquad (1)$$

onde v é a velocidade de propagação da onda acústica no quartzo (3340 m s^{-1} para um cristal de corte AT), t_c é a espessura do disco, μ_c é o modulo de cisalhamento (2,95 x 10^{11} g cm^{-1} s^{-2}) e ρ_c é a densidade do quartzo (2,65 g cm^{-2}).

Os distintos tipos de cristais são obtidos dependendo do ângulo de corte em relação ao eixo do monocristal. No caso de aplicações utilizando a MECQ os mais comuns são AT, BT e SC, definidos de acordo com o ângulo de corte em relação ao eixo z, como por exemplo 35° e – 45° para os cortes AT e BT, respectivamente. Os mais utilizados são os de corte AT devido ao coeficiente de dependência com a temperatura ser praticamente zero. No entanto, é importante ressaltar neste ponto que a dependência com a temperatura, no caso de uma MCQ em líquido, está relacionada fundamentalmente com as variações da viscosidade do mesmo. O corte SC apresenta uma particularidade importante porque elimina a influência de pressões externas sobre as variações de freqüências, mas não tem sido muito utilizado no caso da MECQ.

Os cristais podem ser obtidos comercialmente com diferentes tratamentos superficiais. Os mais comuns são os polidos mecanicamente e são opticamente rugosos. As superfícies com estas características incrementam a aderência do metal sobre o cristal, mas podem causar problemas na determinação das variações de freqüência quando o cristal é transferido do ar a um líquido. Superfícies com outras características são obtidas com polimento químico. Tal tratamento produz superfícies com polimentos de qualidade óptica conhecidos como polimentos de sobreton harmônico, e estes cristais têm uma boa estabilidade em freqüências altas que correspondem aos harmônicos ímpares. As freqüências fundamentais mais utilizadas estão entre 5 e 10 MHz porque os cristais têm espessuras razoáveis que facilitam o manuseio e o arranjo experimental. Como a sensibilidade de detecção depende da freqüência de ressonância, a sensibilidade é maior para freqüências maiores, o compromisso entre a facilidade de manuseio e a sensibilidade indica que, para a maioria dos casos, excelentes resultados são obtidos com cristais cuja freqüência característica está entre 5 e 10 MHz.

Arranjo experimental da MECQ

A MECQ consiste da utilização da MCQ com uma das faces do cristal em contato com uma solução eletrolítica, sendo também o eletrodo de trabalho. Neste eletrodo, uma reação redox é produzida pela aplicação de um sinal de potencial ou corrente. Neste caso, para induzir a oscilação mecânica, um campo elétrico é aplicado entre os dois depósitos metálicos sobre cristal. Em geral, um dos maiores problemas experimentais está relacionado à aderência destes depósitos metálicos sobre o cristal de quartzo, pois uma má aderência produz uma grande instabilidade na freqüência de ressonância medida. Normalmente utiliza-se cromo para incrementar a aderência, mas isso representa um problema sob o ponto de vista eletroquímico tendo em vista que o cromo pode se difundir através do metal de interesse. Outra possibilidade é utilizar um tratamento químico do cristal com um adesivo molecular como o (3 - mercaptopropil) trimetoxisilano antes do depósito metálico por evaporação[15]. Este processo produz filmes metálicos com excelente aderência e uma alta qualidade sob o ponto de vista eletroquímico.

A aplicação de um campo elétrico alternado produz a oscilação no centro do cristal (Figura 1), esta oscilação está confinada à região do cristal definida pela superfície do filme metálico depositado. Esta configuração permite situar o cristal em uma célula eletroquímica, por exemplo, montado entre anéis com alta resistência química e elasticidade (silicone ou viton). O diâmetro dos anéis utilizados deve ser maior que a superfície ativa (definida pelo diâmetro do filme metálico depositado) para evitar a produção de tensão mecânica na zona de oscilação do cristal. Este fenômeno define as características do desenho para adequar o cristal à célula eletroquímica. Na Figura 3 são mostrados dois tipos diferentes de células, uma de teflon e outra convencional de três compartimentos feita de vidro. Em ambos os casos, o circuito elétrico utilizado para produzir a oscilação mecânica e medir a freqüência de ressonância está situado o mais próximo possível do quartzo para evitar interferências que produzam variações da freqüência de oscilação.

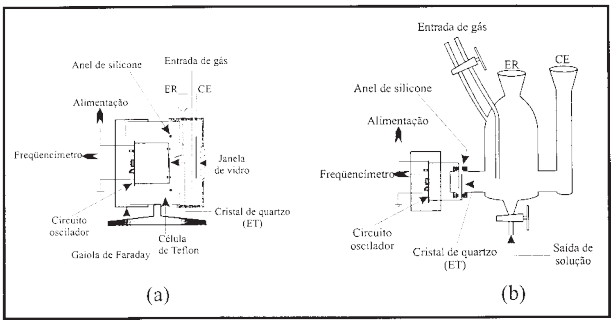


Figura 3. *Células eletroquímicas utilizadas no laboratório dos autores para a MECQ. (a) Célula de teflon e (b) célula de vidro de três compartimentos. Esta célula foi adaptada, a partir da célula utilizada no laboratório do Prof. Buttry na Universidade do Wyoming (EUA). A representação não está em escala.*

O circuito oscilador determina as características da MECQ e deve produzir oscilações do cristal em meios altamente viscosos. Existem vários tipos diferentes de circuitos utilizados, alguns dos quais utilizam um quartzo de referência externo à célula eletroquímica e medem a diferença entre a variação de freqüência de ressonância do quartzo de trabalho em relação ao de referência. Dependendo do circuito, deve-se utilizar um conversor de freqüência-voltagem ou, diretamente, um freqüencímetro. Os circuitos mais utilizados são, em geral, baseados no oscilador de Pierce-Miller[4], onde modificações são realizadas para aumentar a potência (para meios mais viscosos). Nestes circuitos, um dos eletrodos está conectado a terra, facilitando sua conexão com os aparatos para realizar a parte eletroquímica (por exemplo, um potenciostato). Esta configuração determina que o eletrodo de trabalho do potenciostato/galvanostato tem que estar conectado a terra real; o único problema neste ponto é que a maioria dos potenciostatos disponíveis comercialmente não tem estas características. Não obstante, atualmente existem alguns circuitos osciladores onde nenhum dos eletrodos está conectado a terra real, facilitando a utilização dos potenciostatos comerciais.

Na Figura 4, é mostrado um diagrama da configuração experimental normalmente utilizada para a MECQ. Observa-se que o eletrodo de trabalho, também utilizado para originar a oscilação do cristal, está conectado a terra. Este esquema corresponde ao aparato experimental utilizado no laboratório dos autores. A reação redox produzida pela aplicação da perturbação eletroquímica produzirá variações de massa que serão observadas como variações de freqüência da oscilação do cristal. Estas variações são medidas, nesse caso, utilizando um freqüencímetro comercial, com o qual, para um tempo de integração de 0,01 s, é possível medir variações de 0,01 Hz que superam a sensibilidade real da MECQ. O aumento do tempo de integração determina a qualidade da medida de freqüência, e deve ser definido em função do compromisso entre a velocidade da reação e a qualidade da medida desejada. Todo o sistema é conectado a um computador pessoal, permitindo a obtenção dos dados e o controle do experimento.

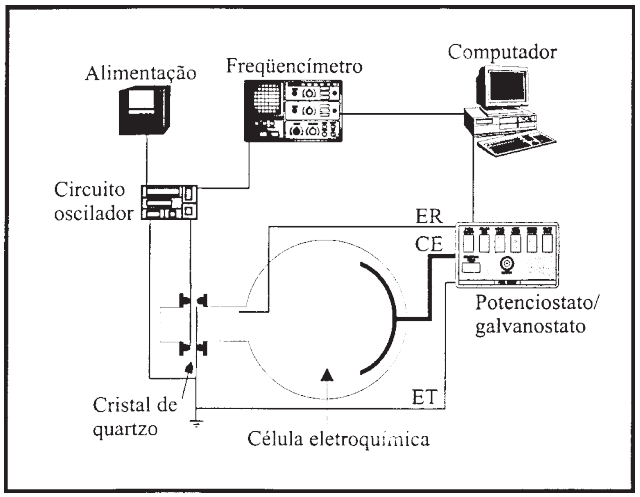


Figura 4. *Esquema do arranjo experimental da MECQ utilizada no laboratório dos autores.*

Como outras técnicas, a MECQ requer alguns cuidados quando da sua utilização, os principais aparecem listados a seguir,

(a) Excelente aderência do metal sobre o cristal para a obtenção de medidas reprodutíveis. Cuidadosa limpeza do quartzo com substâncias para desengordurar a superfície e depósitos do metal de alta pureza e alta condutividade elétrica;
(b) Boas conexões elétricas do cristal com o circuito oscilador (utilizar resina epóxi condutora de boa qualidade) e com o potenciostato. Distância fixa e pequena entre o quartzo e o circuito. Cabo curto (máximo de 40 cm) entre o circuito e o freqüencímetro;
(c) Utilizar os anéis de material adequado às propriedades químicas do eletrólito e de um diâmetro bem superior ao da superfície ativa;
(d) Somente um dos eletrodos (faces do cristal) deve estar em contato com a solução. No caso dos dois estarem em contato com a solução há uma perda da oscilação e somente alguns circuitos são capazes de manter a oscilação nessas condições;
(e) Presença de bolhas causa variações aleatórias de freqüência que podem induzir a interpretações errôneas;
(f) Para experimentos onde é necessário observar variações de freqüência de ressonância muito pequenas (< 5 Hz) é absolutamente necessário controlar a temperatura da célula eletroquímica para evitar variações nas propriedades físico-químicas do eletrólito que induziriam a variações na freqüência de ressonância.

De uma forma geral, as microbalanças comerciais disponíveis no mercado apresentam configurações similares às discutidas aqui. Particularmente o modelo EQCN – 700 da ELCHEMA (http://www.tradezone.com/tradesites/elchema.html) se destaca pela simplicidade do aparato experimental utilizado e resolução de, aproximadamente, 0,01 ng para um cristal de corte AT e 10 MHz. Outros sistemas com desempenhos próximos como o QCA917 da Seiko/EG&G (http://www.egginc.com), CHI400 da CHI Instruments (http://chinstruments.com/chi400html), SB01A da BIOTECH e MDC301 da Maxtek (http://www.maxtek.com), por exemplo, também se encontram disponíveis.

Relação entre variação de freqüência de ressonância e massa

As variações na freqüência que correspondem a uma adição ou subtração de massa podem ser descritas utilizando a equação de Sauerbrey[16]:

$$\Delta f = -\left(\frac{2f_O^2}{A\sqrt{\mu_C \rho_C}}\right)\Delta m = -K\Delta m \qquad (2)$$

onde Δf é a variação de freqüência de ressonância em Hz, A é a área geométrica piezoeletricamente ativa em cm^2 definida pela projeção dos filmes metálicos depositadas sobre o cristal e f_o é a freqüência fundamental do cristal. Para empregar esta equação para medidas de variação de massa, deve-se levar em consideração alguns fatores: os filmes devem estar rigidamente ligados ao metal e as variações de freqüência devem ser menores que 2% da freqüência de ressonância. Também há que se ter presente que variações na viscosidade do meio ou do filme, assim como variações na tensão mecânica sobre o cristal produzem variações na freqüência fundamental. *Somente quando todas estas condições são bem estabelecidas é que as variações de freqüências podem ser relacionadas às variações de massa* (através da equação de Sauerbrey). Uma discussão geral sobre a validação da equação de Sauerbrey em sistemas eletroquímicos é posteriormente.

A sensibilidade integral teórica da MECQ está, a princípio, definida pela relação dos parâmetros físicos do cristal de quartzo utilizado. Para o caso de um quartzo de corte AT, com uma freqüência de ressonância de 6 MHz, a sensibilidade integral teórica é de 81,5 Hz μg^{-1} cm^2. Para obter a equação de Sauerbrey, supõe-se que o cristal tem um diâmetro infinito. Outra observação importante é que a sensibilidade integral é um valor médio que só se deve utilizar quando as variações de massa estão homogeneamente distribuídas em toda a superfície ativa. Nos casos onde as variações de massa são dependentes

da posição sobre o eletrodo (como corrosão localizada, por exemplo) se deve ter em conta que a amplitude da oscilação mecânica depende da posição. Esta magnitude é máxima no centro e, teoricamente, zero nas bordas da área ativa. Em geral, a sensibilidade diferencial segue uma distribuição radial de forma gaussiana[17,18], que é máxima no centro e tem um valor finito nas bordas da área ativa, relacionado ao efeito de condutividade proporcionado pelo eletrólito. Devido a este efeito, pode se dizer que a sensibilidade integral da MECQ é um fator intrínseco a cada microbalança, dependendo fundamentalmente do tamanho do cristal relacionado com a área ativa utilizada. Na Tabela 1 são mostrados os valores obtidos de sensibilidade integral, utilizando o método de deposição de prata, para um cristal de corte AT de 6 MHz para três superfícies ativas diferentes. Só se obtém o valor teórico para a superfície maior, sendo que para as outras duas a sensibilidade obtida experimentalmente é inferior à teórica. Estes resultados mostram a importância da calibração da MECQ para comprovar se realmente se deve ou não utilizar o valor de sensibilidade teórica. Também realizando deposições pontuais se pode calibrar a MECQ em função radial e desta maneira utilizar os valores adequados de constante de proporcionalidade dependendo da posição na qual se produz a variação de massa[17,18]. Quando os depósitos realizados são maiores que os correspondentes ao limite de 2%, as propriedades mecânicas dos depósitos começam a ter um papel importante na relação da variação de freqüência com variações de massa. Quando os depósitos são grossos e para materiais sem perdas mecânicas, pode-se utilizar o tratamento denominado Z-match[19]. A utilização deste tratamento implica no conhecimento do módulo de cisalhamento e a densidade do filme.

A influência do eletrólito sobre a MECQ, considerando o amortecimento da oscilação mecânica, foi estudado por Kanazawa *et al.*[20] que obtiveram a seguinte relação entre as variações de freqüência, viscosidade(η_S) e densidade(ρ_S) da solução:

$$\Delta f = -\left(\frac{\eta_S \rho_S}{\pi \mu_C \rho_C} \right)^{\frac{1}{2}} f_O^{3/2} \qquad (3)$$

Um tratamento similar pode ser utilizado para variações nas propriedades viscoelásticas do filme. Quando ocorrem variações simultâneas de massa e das propriedades mecânicas nos filmes formados, os tratamentos a serem utilizados são mais complexos, resultando em um grande número de variáveis desconhecidas. Portanto, assume importância capital determinar se o sistema se comporta de maneira rígida ou não. Para isto, faz-se necessária a realização de medidas de impedância eletroacústica para determinar, via circuito equivalente[4], todos os parâmetros que definem a oscilação mecânica do cristal. Estas medidas de impedância também se fazem úteis para estudos mais detalhados de sistemas que não tem acoplamento rígido[21]. De uma forma geral, em sistemas eletroquímicos de filmes muito finos, torna-se viável a suposição de que as variações de freqüência podem ser atribuídas a variações de massa, como discutido posteriormente.

METAIS

Eletrodeposição de metais

As primeiras aplicações da MECQ incluíram investigações na área de eletrodeposição de metais sobre superfícies de eletrodos diversos. Bruckenstein e Shay[9] informaram a deposição de aproximadamente 10 monocamadas de prata sobre um eletrodo de Au sobre o quartzo de 10MHz. Estes autores, e outros trabalhos pioneiros nesta área, demonstraram a importância crucial da MECQ na determinação de eficiência coulômbica de eletrodeposição, parâmetro de suma importância na otimização de processos de deposição metálica. Por exemplo, a deposição de níquel sobre substratos metálicos diferentes como Ag, Au ou Pt, pode apresentar eficiências de deposição muito diferentes nas primeiras etapas de nucleação[11, 22].

Um sistema de interesse é a deposição/dissolução do bismuto[23]. A comparação da relação $\Delta m/Q$ teórica e experimental demonstrou a inclusão do eletrólito na estrutura do filme formado, sendo que esta adição de líquido era proporcional à espessura do filme depositado[24]. Entretanto, a incorporação de eletrólito não invalida a relação frequência-massa. Este fato está fundamentado em que a derivada da massa com relação ao tempo é a imagem especular do voltamograma, indicando claramente que o fluxo de elétrons (corrente) está relacionado com o fluxo de cátions bismuto ($d\Delta m/dt$).

Outro exemplo pode ser dado pela deposição galvanostática de platina sobre ouro a partir de uma solução de ácido cloroplatínico (2 mM em 0,5M de H_2SO_4). Na Figura 5a são mostrados os perfis da variação de potencial e massa para uma densidade de corrente de 750 $\mu A\ cm^{-2}$, na 5b a eficiência do depósito calculada pela comparação das relações $\Delta m/Q$ teórica e experimental, em função da densidade de corrente utilizada. Analisando a Figura 5b observa-se que, após uma densidade de corrente de 750 $\mu A\ cm^{-2}$, qualquer aumento adicional não se reflete em aumento da eficiência, em torno de 94%.

A alta sensibilidade da técnica de MECQ na determinação da massa *in situ* durante a eletrodeposição de metais determinou a exaustiva utilização da mesma no estudo de processos fundamentais como a deposição de metais à sub-potencial, UPD. Melroy *et al.*[10] estudaram a eletrodeposição UPD de Pb sobre Au e complementaram estes estudos com a caracterização do processo UPD sobre Au de outros metais como Bi, Cu e Cd[25]. Foram observadas mudanças de freqüência nos dois picos de voltamograma que correspondem à deposição de Pb a subpotencial. A variação total da massa e a carga elétrica envolvida foram próximas daquelas esperadas para a formação de uma monocamada de empacotamento fechado hexagonal. A eletrodeposição UPD do Pb sobre Ag, estudada por Hepel *et al.*[26, 27], indicou um comportamento diferente, incluindo a adsorção de espécies aniônicas sobre o eletrodo de Ag carregado positivamente. Por outro lado, a eletrodeposição UPD de Pb sobre Pt e a posterior oxidação de ácido fórmico sobre esta superfície modificada, foi estudada recentemente. A influência de adsorvatos orgânicos no processo UPD é detalhada neste trabalho[28].

Recentemente, uso da MECQ no tema da eletrodeposição UPD de metais tem sido amplamente difundido com o conseqüente aparecimento de publicações na literatura especializada.

Tabela 1. Variação da sensibilidade integral experimental com a área ativa para um quartzo de corte AT de 6 MHz e 16 mm de diâmetro. Dados obtidos da referência 17.

Diâmetro da área ativa / cm	Superfície da área piezoelétrica ativa / cm^2	Sensibilidade integral teórica / $Hz\ \mu g^{-1}\ cm^2$	Sensibilidade integral experimental / $Hz\ \mu g^{-1}\ cm^2$
0,9	0,64	81,5	82
0,5	0,20	81,5	52
0,3	0,07	81,5	28

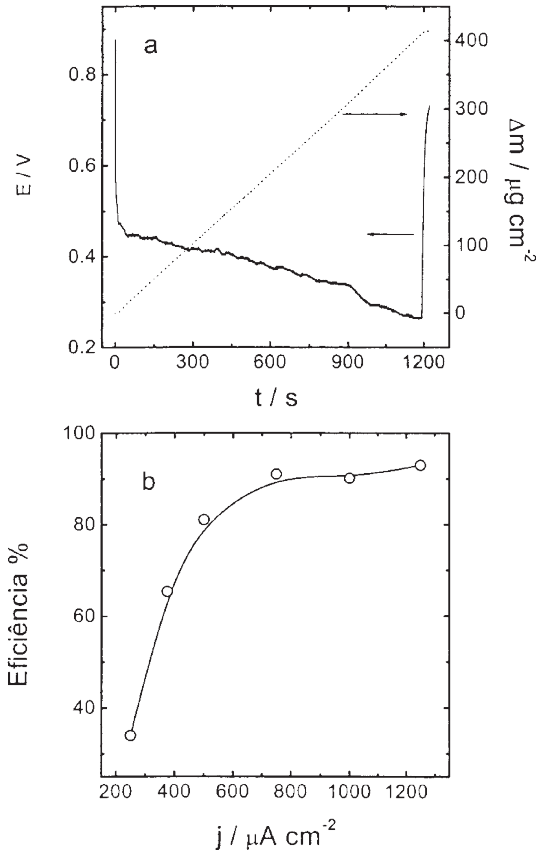


Figura 5. *Deposição galvanostática de platina a partir de uma solução de ácido cloroplatínico 2 mM + 0,5 M de ácido sulfúrico. (a) potencial (———) e variação de massa (·····) em função do tempo (j = 750 μA cm^{-2}). (b) eficiência de deposição em função da densidade de corrente utilizada para a deposição de platina.*

A eletrodeposição de Bi sobre Ag[29] e Pt[30], de Tl sobre Ag e Au (111)[31,32], de Ag sobre Au[33], de Cu e Li sobre Au (111)[34,35], de Zn sobre Pt[36], entre outros, são alguns dos exemplos da ampla bibliografia existente sobre o emprego de MECQ no estudo destes sistemas.

Dissolução de metais e corrosão

A dissolução eletroquímica de metais também pode ser examinada de maneira conveniente com o uso da técnica de MECQ. Estes estudos têm uma importância óbvia no uso de cristais piezelétricos como sensores de corrosão[37]. Recentemente Leygraf *et al.*[38] reportaram resultados de um sensor de condições climáticas em áreas rurais e urbanas onde há concentração de gases de corrosão atmosférica de cobre. Os autores realizaram experimentos em diversos níveis de contaminação ambiental, partículas provenientes de aerossóis e umidade relativa.

Um dos sistemas mais estudados com a MECQ é a dissolução de cobre em diferentes meios ácidos e em presença de cloreto. A microbalança foi sempre combinada com outras técnicas eletroquímicas, como o eletrodo de disco rotatório e célula de fluxo laminar[39-41], por exemplo. Recentemente a técnica se mostrou também útil no estudo de inibidores de corrosão de Cu, como ácidos benzo-hidroxamínicos substituídos[42].

A corrosão de ferro em diferentes meios é um tema que também tem sido objeto de interesse na comunidade científica, devido às suas óbvias implicações tecnológicas[43,44]. A técnica de MECQ, capaz de detectar pequenas mudanças de massa no intervalo de nanogramas, é uma ferramenta útil na determinação da velocidade de corrosão. Na Figura 6 é mostrado um voltamograma com a correspondente variação de freqüência em uma solução de Na_2SO_4 + 1 mM de NaCl[45]. Observa-se que, quando o processo de corrosão localizada é iniciado, a freqüência aumenta, correspondendo a uma diminuição de massa. O problema reside no fato de que a sensibilidade da microbalança depende da posição radial[17]. Portanto, nestes casos de corrosão localizada, não é correto utilizar a sensibilidade integral para transformar freqüência em massa. Neste ponto, deve-se ressaltar o trabalho de Oltra e Efimov[46] que trata da calibração da MECQ durante o processo de corrosão localizada produzida sobre uma filme de Ni-Cu por um pulso de laser de 0,1 mm de diâmetro.

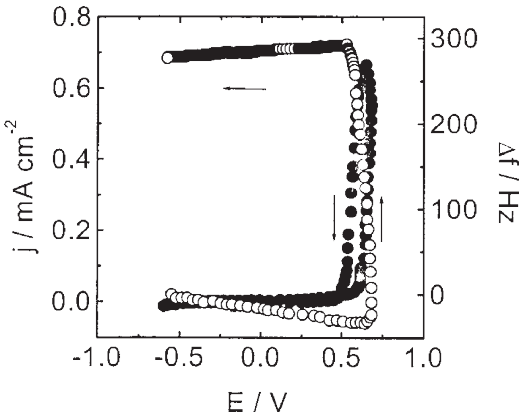


Figura 6. *Voltagrama cíclico (●) e perfil de variação de freqüência/ potencial (○) de níquel em Na_2SO_4 0.5 M + NaCl 1 mM. v = 10 mV/s.*

A MECQ também tem sido utilizada recentemente no estudo de pré-tratamentos tecnológicos de aços galvanizados, tais como cromagem, fosfatização ou limpeza alcalina[47]. Neste trabalho foi observado que a limpeza de zinco com solução alcalina ocorre em duas etapas: primeiro, a eliminação da camada de óxido de zinco por dissolução química e, segundo, a dissolução eletroquímica do zinco cuja velocidade é controlada pela difusão de íons zincato para o seio da solução. A fosfatização ocorre em três etapas: dissolução de Zn, precipitação de uma camada de fosfato e fixação de Ni, o que produz novamente a dissolução do metal base.

Diversos autores têm detalhado o estudo de outros sistemas, como por exemplo, a corrosão de níquel em $HClO_4$ e o efeito inibidor de vários agentes como acridina, cloreto de benzil quinolínio, brometo de dodecil quinolínio, iodeto de tributil benzil amônio e iodeto de potássio[48]. É possível obter, através da técnica de MECQ, um modelo qualitativo da passivação do Ni e os mecanismos de inibição dos diferentes agentes.

A MECQ tem sido também utilizada na caracterização do processo de dissolução e corrosão de filmes de óxidos metálicos como óxido de estanho dopado com índio (ITO). As medidas de microbalança foram combinadas com imagem de microscópio eletrônico de varredura e transmissão, o que permitiu a formalização de um mecanismo que considera a formação de radicais cloro e hidróxido, que desestabilizariam eletronicamente as ligações superficiais In-O[49].

ADSORÇÃO

Os eletrodos metálicos, especialmente de metais nobres, têm sido pouco estudados com a MECQ. Dois trabalhos pioneiros foram os de Schumacher *et al.*[50] e Bruckenstein e Shay[51] onde, através da MECQ, estudaram a oxi-redução de Au (Figura 7). Os primeiros autores mostraram que apenas 20% da variação de massa correspondia à formação de óxidos de ouro e o restante ao líquido incorporado nos poros do filme formado, pondo em

evidência que tal fenômeno está diretamente relacionado à rugosidade do eletrodo. Este trabalho mostrou claramente que a MECQ é também sensível a variações de rugosidade do eletrodo que se pode produzir em conseqüência da reação eletroquímica. O segundo trabalho propôs um mecanismo para a oxidação do ouro que consiste de três etapas: adsorção da hidroxila, formação do óxido e, finalmente, adsorção de água sobre o metal oxidado. O comportamento eletroquímico de eletrodos de platina/platinizada foi estudado por Hachkar *et al.*[52] através da MECQ. Foi observado que na região da adsorção de hidrogênio se produz uma re-estruturação da interface eletrodo/solução. O principal problema que se enfrenta nesses casos é que, como as variações de massa são muito pequenas, faz-se necessário considerar a reorganização da interface, além das variações superficiais que se traduzem em variações de rugosidade. Todos esses fenômenos dificultam a interpretação em função somente das reações eletroquímicas de interesse.

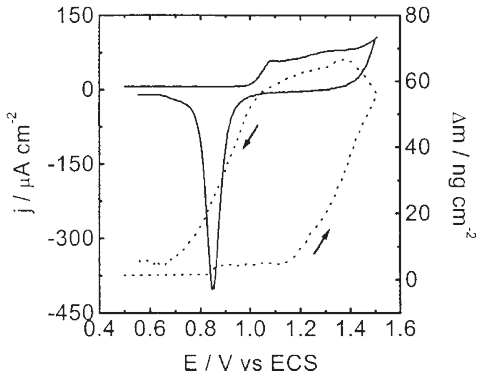


Figura 7. *Voltagrama cíclico (———) e perfil massa/potencial (·····) de um eletrodo de ouro em H_2SO_4 0.5 M. v = 50 mV/s.*

Numerosos trabalhos foram publicados utilizando a MECQ para estudar o intervalo de potencial correspondente à dupla camada elétrica em Pt e Au. Em dois desses trabalhos[53,54] os autores propõem um método simples de calcular a valência de eletroadsorção utilizando as representações de Δm vs. q para os diferentes haletos utilizados, fundamentalmente brometo e iodeto. A adsorção de iodeto foi estudada também utilizando a MECQ com eletrodo rotatório de disco-anel[55] e medidas de reflectância especular[56]. Os resultados mostram que se adsorve uma monocamada de iodeto e ocorre transferência de carga, mostrando que esta reação pode ocorrer simultaneamente com a adsorsão de hidrogênio. A reação de adsorção de haletos também foi estuda sobre Au (111) altamente ordenado[57,58]. Foi determinada a força de adsorção dos haletos (I->Br->Cl->F-) e também o grau máximo de recobrimento de cada um antes da oxidação (0,43 para o iodeto, 0,56 para o brometo e 0,53 para o cloreto). Nessa área também foram publicados trabalhos por Gileadi *et al.*[59,60], onde para explicar as mudanças de freqüência de ressonância na região da dupla camada foram propostas mudanças na viscosidade da solução na interface eletrodo/solução. A MECQ também foi utilizada para estudar processos de adsorção de moléculas orgânicas em diferentes sistemas eletroquímicos[61-65].

Vários trabalhos trataram da adsorção de moléculas orgânicas pequenas utilizando a MECQ. A adsorsão de monóxido de carbono sobre platina foi estudada em diferentes eletrólitos suporte[52,66]. Os autores interpretaram os resultados obtidos considerando que no intervalo de potencial da adsorção/desorção do hidrogênio também se produz a absorção de água e moléculas dos ânions quando se utiliza H_2SO_4 ou H_3PO_4, enquanto que no caso do $HClO_4$, somente se observa a adsorção de moléculas de água. A adsorção de CO é colocada em evidência devido a um aumento de massa com relação a soluções de CO. Este processo também coexiste com a participação de H_2O dependendo do potencial.

A eletro-oxidação de moléculas como ácido fórmico ou metal tem uma importância fundamental na área de eletrocatálise. A MECQ também foi utilizada para estudar este tipo de reação. Para a oxidação do metanol[67,68] os resultados obtidos estão relacionados fundamentalmente com a participação (adsorção/desorção) do solvente e do eletrólito durante a reação. Este reordenamento da dupla camada provoca mudanças na freqüência de ressonância que impossibilitam relacionar diretamente a massa com a reação eletroquímica propriamente dita. Vários trabalhos tratam da oxidação de ácido fórmico sobre diferentes substratos[69-71]. Em geral os resultados mostram a reorganização da interface conjuntamente com a reação de oxidação. Uma atenção especial deve ser dada ao trabalho de Inzelt *et al.*[72] que mostra um fenômeno oscilatório, em potencial e freqüência de ressonância, para a oxidação de ácido fórmico sobre platina platinizada parcialmente coberta com polianilina. As mudanças de massa periódicas foram atribuídas à inserção/expulsão de ânions que acompanham o processo redox da polianilina.

A adsorção de soro de albumina bovina foi estudada por Caprani e colaboradores utilizando medidas de capacidade diferencial e MECQ[73,74]. Os experimentos realizados consistiram em aplicar diferentes potenciais na região da dupla camada elétrica e injetar certa quantidade de albumina na solução eletrolítica. Na Figura 8 é mostrada a variação da massa em função do tempo. Ambas as curvas foram ajustadas utilizando a soma de duas exponenciais, mostrando que o processo irreversível de adsorção tem, pelo menos, duas etapas com distintos tempos de relaxação.

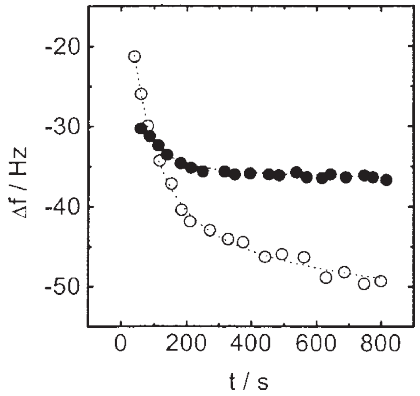


Figura 8. *Variação de massa em função do tempo depois de agregar de 0.5 g/L de albumina a uma solução tamponada de fosfato de sódio. (●) E = -0.54 V e (○) E =1.08 V. A linha tracejada mostra o ajuste dos dados experimentais pela somatória de duas exponeciais. (Figura adaptada das figuras 3 e 4 da referência 73).*

Os processos redox e de adsorção de diferentes macromoléculas têm sido estudados com a MECQ; adsorção/dessorção de alquiltióis[74-78] sobre Au ou viologênios incorporados sobre monocamadas automontadas[79]. A informação obtida com a MECQ indicou a adsorção dessas moléculas e a influência do solvente, verificando que a cinética é dependente da natureza do solvente. Uma menção especial deve ser feita para um novo tipo de macromoléculas onde a MECQ foi utilizada, os dendrímeros[80]. Os autores, dependendo do potencial aplicado, caracterizaram o sistema utilizando uma isoterma de adsorção como a de Lagmuir.

A MECQ foi utilizada no estudo da adsorção e da óxido-redução de várias moléculas de interesse biológico[81-86] entre as quais merecem atenção especial os estudos de imobilização de DNA[87,88] e em sensores para anticorpos[89].

ÓXIDOS E HIDRÓXIDOS DE METAIS DE TRANSIÇÃO

A MECQ tem sido amplamente utilizada também na caracterização dos mecanismos redox de óxidos de metais de transição depositados na forma de filmes finos. Um dos sistemas mais estudados com esta técnica é o eletrodo de hidróxido de níquel, amplamente utilizado em diversos dispositivos como baterias alcalinas ou espelhos eletrocrômicos[90-99]. O trabalho pioneiro de Córdoba-Torresi *et al.*[90], utilizando filmes eletrocrômicos preparados por diferentes métodos, mostra claramente a alta sensibilidade da técnica de MECQ como ferramenta para o estudo destes sistemas. O objetivo do trabalho era caracterizar a reação eletrocrômica, a qual era, aparentemente, mais complexa que a normalmente descrita na literatura de baterias:

$$Ni(OH)_2 + OH^- \rightarrow NiOOH + H_2O + e^- \quad (4)$$

Esta reação implicaria em uma perda de massa durante a oxidação devido à saída de um íon H^+. Os registros de massa obtidos simultaneamente com os experimentos eletroquímicos, mostram um aumento de massa durante o processo de oxidação com a correspondente diminuição durante a redução a Ni^{2+}. Desta maneira, pode-se concluir que a reação é mais complexa que a detalhada na reação (4), e que deveria ser considerada a incorporação simultânea de cátions, como observada para soluções mais concentradas de KOH[100]. Quando os experimentos foram repetidos em soluções eletrolíticas de LiOH, a variação de massa medida não foi tão importante como era de se esperar considerando a diferença de massas molares de Li^+ e K^+. Se a massa do cátion é agora calculada considerando a primeira camada de solvatação e a enorme diferença de número de hidratação entre esses dois cátions, o aumento de massa observado com a MECQ é explicado, permitindo esboçar a seguinte reação para a oxidação eletroquímica de $Ni(OH)_2$:

$$Ni(OH)_2 + yM(H_2O)^+_{x/y} + (2\text{-}z)OH^- \rightarrow M_yH_z(NiO_2)(H_2O)_x + (2\text{-}z)H_2O + (2\text{-}z\text{-}y)e^- \quad (5)$$

Desta maneira foi possível calcular, considerando os dados de carga, variação de massa e atribuindo diferentes valores ao índice ***x***, os valores de ***y*** e ***z***. Isto mostra claramente a potencialidade da técnica de MECQ para caracterizar o movimento de diferentes espécies iônicas e neutras (moléculas de solvente) nestes processos eletroquímicos. Posteriormente este trabalho foi continuado em nosso laboratório com o estudo de filmes de NiO_x não estequiométricos, preparados pela técnica de deposição por evaporação catódica reativa[92,93]. Foi constatada a enorme influência do método de preparação dos filmes eletrocrômicos sobre a resposta eletrogravimétrica em diferentes soluções eletrolíticas.

Weidner *et al.*[94,95] utilizaram a técnica de MECQ estudando principalmente o processo de deposição eletroquímica de $Ni(OH)_2$ à partir de soluções de $Ni(NO_3)_2$. Durante este processo o íon nitrato é reduzido de acordo com a seguinte reação.

$$NO_3^- + 6H_2O + 8e^- \rightarrow NH_3 + 9OH^- \quad (6)$$

Este aumento do pH superficial produz a precipitação do $Ni(OH)_2$ sobre a superfície do eletrodo, de acordo com:

$$Ni^{2+} + 2OH^- \rightarrow Ni(OH)_2\downarrow \quad (7)$$

Estes autores[94] determinaram uma correlação empírica que prediz as velocidades de deposição em soluções no intervalo de 0,1 a 3,0M de $Ni(NO_3)_2$ e densidades de corrente variando desde 0,5 a 5,0 $mAcm^{-2}$. A diminuição da velocidade de deposição quando a concentração do nitrato de níquel aumenta foi atribuída à formação de espécies intermediárias como $NiOH^+$ ou $Ni_4(OH)_4^{4+}$, que se difundem para o seio da solução antes que a deposição possa ocorrer. Os mesmos autores[95] investigaram a influência da temperatura e da presença de etanol no banho de deposição utilizando a técnica de microbalança. Os dados indicaram que, a temperaturas elevadas, são incrementados tanto a eficiência de deposição quanto a massa molar do material produzido. O primeiro efeito foi atribuído ao fato de que o aumento de temperatura diminui a concentração do complexo de níquel formado na superfície do eletrodo, reduzindo assim a velocidade de difusão destas espécies para o seio da solução. O aumento da massa molar do filme depositado foi atribuído a uma combinação da velocidade de deposição e ao incremento do volume de rede do material ativo.

Outros autores[96-99] estudaram os processos de óxido-redução do eletrodo de hidróxido de níquel utilizando a técnica de MECQ, dando especial atenção à transformação da fase α-$Ni(OH)_2 \rightarrow \beta$-$Ni(OH)_2$. Quando a fase α está presente, durante a oxidação eletroquímica, se observa um aumento de massa como foi mencionado anteriormente, o que implica a intercalação de íons alcalinos presentes na solução. Durante a transformação para a fase β, de estrutura mais fechada, os autores observaram uma diminuição de massa durante a oxidação acompanhada do correspondente aumento durante a redução. Esta diminuição de massa foi atribuída a deintercalação-intercalação de íons H^+ [96]. Cheek e O'Grady[98] observaram que a resposta dos filmes de β-$Ni(OH)_2$ também dependem do cátion alcalino presente na solução, o qual é incorporado neste caso, com uma pequena mas significante quantidade de água que seria expulsa, produzindo uma diminuição de massa para os cátions leves e um aumento para os cátions pesados (Rb^+ e Cs^+) (Tabela 2).

Tabela 2. Variações de freqüência durante a oxidação de β-$Ni(OH)_2$ depositado sobre um quartzo de 5 MHz de corte AT. Valores medidos para uma carga anódica de 8,0 mC. Dados obtidos da referência 98.

Eletrólito / 1,0 M	Δfrequência / Hz
LiOH	+25,4
NaOH	+18,0
KOH	+12,8
RbOH	-11,3
CsOH	-47,0

Outros sistemas eletrocrômicos, como a eletro-intercalação de prótons e Li^+ em WO_3, têm sido extensivamente estudados com a técnica de MECQ[101-103]. Torresi *et al.*[101] estudaram a deposição eletroquímica a partir de soluções de tungstênio metálico e peróxido de hidrogênio e a subseqüente intercalação/deintercalação protônica deste sistema. O filme de óxido, depositado por este método, é de cor azul intenso indicando a intercalação de prótons simultaneamente à formação do óxido, como também a incorporação de moléculas de água produzindo um composto de fórmula $H_xWO_3(H_2O)_y$. Durante os ciclos de coloração/descoloração em H_2SO_4, foi observado um aumento de massa durante a redução, correspondente a intercalação de prótons, e uma diminuição de massa durante o processo de clareamento. Entretanto, a MECQ demonstrou também a irreversibilidade do processo eletrocrômico devido à dissolução química do óxido. Como o processo de intercalação é acompanhado de mudanças bruscas na estrutura do óxido depositado sobre o quartzo, combinando estas medidas com experimentos de tensão mecânica, foi possível calcular o Δf correspondente ao processo viscoelástico do filme e avaliar sua influência na medida de variação de massa.

A intercalação de Li^+ em WO_3 preparado pela técnica de deposição por evaporação catódica reativa foi estudada por Gabrielli *et al.*[102,103] combinando medidas de impedância com

reflectância e MECQ. Desta maneira é possível obter três funções de transferência: a impedância eletroquímica (ΔE/ΔI), a função de transferência eletrogravimétrica (Δm/ΔE) e a função de transferência ótica (ΔA/ΔE). Um esquema do arranjo experimental é mostrado na Figura 9. A associação destas técnicas colocou em evidência o seguinte aspecto, que deve ser considerado seriamente na eleição e desenho de um sistema eletrocrômico: a velocidade de intercalação do Li^+ é controlada tanto pela difusão através da estrutura do óxido, como pela competição com o rápido processo de troca de ânions produzido pelas interações específicas entre a superfície do óxido e o solvente utilizado. Por outro lado, a velocidade de coloração é controlada por uma etapa lenta aparentemente associada à incorporação de estado sólido do cátion Li^+ nos centros oticamente ativos do WO_3.

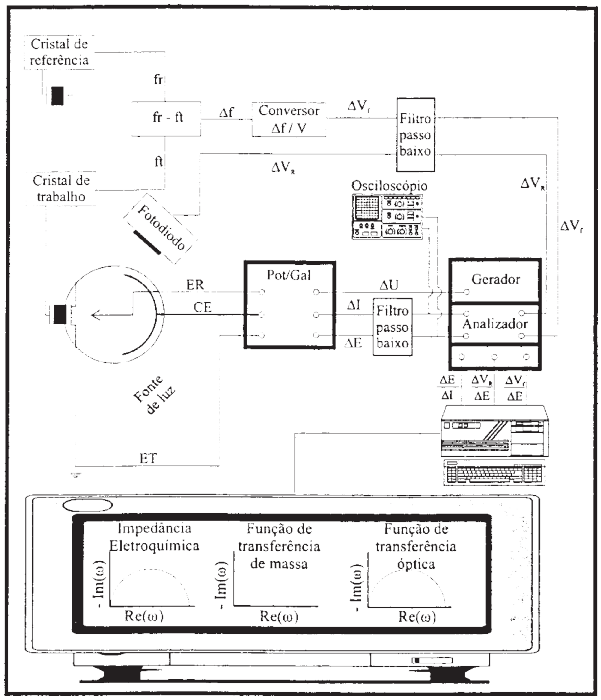


Figura 9. *Esquema do arranjo experimental para a utilização da MECQ com perturbações alternadas (funções de transferência).*

A técnica de MECQ tem sido também uma ferramenta extremamente útil no estudo de outros óxidos de metais de transição para aplicação em dispositivos eletrocrômicos como por exemplo, óxido de cobalto[104,105], TiO_2[106], Fe_2O_3[107] e V_2O_5[108], preparado pela técnica de sol-gel, além da caracterização de óxidos complexos com aplicação na indústria de baterias secundárias[109,110]. Estes últimos trabalhos estão centrados fundamentalmente no estudo do óxido de manganês e espinéis com lítio ou cobalto. Em todos os casos foi investigada a intercalação eletroquímica de lítio nestes materiais e a MECQ mostrou claramente a participação de moléculas de solvente neste processo. Neste ponto, não se pode deixar de mencionar, um trabalho bastante original desde o ponto de vista experimental onde os autores combinam a MECQ com o eletrodo de disco rotatório[111].

Uma aplicação nova e que demonstra a alta sensibilidade da técnica de MECQ foi reportada recentemente por Narine *et al.*[112], que através da medida de massa, conseguiram determinar a estequiometria absoluta de filmes ultra-finos de óxidos metálicos.

POLÍMEROS CONDUTORES ELETRÔNICOS

Vários grupos investigaram os processos de transporte de massa que se produzem concomitantemente à transferência de carga em polímeros condutores eletrônicos, utilizando a MECQ. Este transporte de massa é originado pela condição necessária de eletroneutralidade no seio do filme polimérico. Estas investigações estão motivadas principalmente pela necessidade de entender como se realiza a transferência de massa de íons e solvente através da interface filme/eletrólito, devido ao fato de que o fluxo de espécies através dessa interface determina a cinética de transferência de carga[113]. A troca de solvente pode ser associada com a camada de solvatação dos íons ou com a diferença de atividade do solvente, dentro e fora do filme[114].

Depois do trabalho pioneiro de Buttry *et al.*[115] nesta área, numerosas publicações trataram o tema da troca iônica em polímeros eletroativos[116-131]. Basicamente, a MECQ é utilizada para o caso da aproximação para filmes finos em estudo de cinética de eletropolimerização, assim como no estudo dos processos redox dos polímeros eletroformados. Mais recentemente medidas da MECQ utilizando a impedância eletroacústica do quartzo[132,133], mostraram-se úteis tanto para o estudo das variações de massa quanto para as variações nas propriedades mecânicas do filme, produzidas pelos processos redox e de troca de solvente.

Cinética de crescimento e composição de filmes de polímeros condutores eletrônicos

Na Figura 10 é mostrada a variação do potencial e da massa em função da carga para a polimerização galvanostática de pirrol utilizando o dodecil sulfato de sódio (DSS) como contraion. É possível observar que o potencial é constante e que a massa aumenta linearmente com a carga até a interrupção do experimento. Considerando o mecanismo proposto para a formação do filme oxidado de polipirrol[113,134-136]:

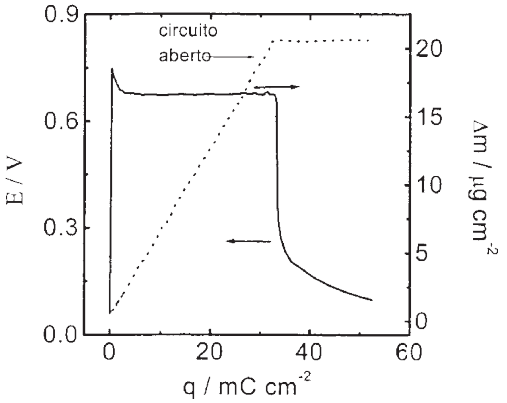


Figura 10. *Perfis de massa (·····) e potencial (——) em função da carga para a deposição galvanostática de polipirrol (j = 1 mA cm^{-2}).*

$$[Py_3(DS)]_n + 3Py + DS^- \rightarrow [Py_3(DS)]_{n+1} + 6H^+ + 7e^- \quad (8)$$

Esta reação global considera uma carga equivalente de 2,33 C por mol de pirrol, que indica a incorporação de 1 mol de contra-íon para cada 3 mols de pirrol. A expressão da carga de polimerização (q_p) de acordo com a equação (8) é:

$$q_p = \frac{7}{3}nF \quad (9)$$

onde n é o numero de mols de pirrol adicionados ao filme e F é a constante de Faraday. O balanço de massa global para a reação de polimerização é:

$$\Delta m = \sum_i n_i M_i = n_{py} M_{py} + n_{DS^-} M_{DS^-} - n_{H^+} M_{H^+} \quad (10)$$

onde n_i é o numero de mols das espécies incorporadas ou

expulsas e M_i é a massa molar de cada uma delas. Para o caso da reação (8), a equação (10) pode ser escrita da seguinte maneira:

$$\Delta m = n\left(3M_{Py} + M_{DS^-} - 6M_{H^+}\right) \quad (11)$$

O cociente entre as equações (11) e (9) determina a relação massa/carga para a equação global da eletropolimerização do pirrol em solução de DSS.

$$\left(\frac{\Delta m}{q_p}\right)_t = \frac{3\left(3M_{Py} + M_{DS^-} - 6M_{H^+}\right)}{7F} \quad (12)$$

Comparando este valor teórico (0,68 mgC^{-1}) com o valor experimental obtido (0,60 mgC^{-1}), se observa que os resultados da MECQ são similares àqueles informados na literatura[137] através de outras técnicas, como por exemplo análise elementar. Tal resultado demonstra a potencialidade da MECQ como uma ferramenta poderosa de caracterização *in situ*, fornecendo informações importantes a respeito da composição do filme estudado. A MECQ também permite o estudo da cinética autocatalítica de polímeros como no caso da polianilina[121]. A Figura 11 mostra a resposta típica da eletropolimerização da polianilina em soluções ácidas através de ciclos sucessivos de potencial. O pico de corrente, observado a aproximadamente 0,2 V, cresce continuamente com o número de ciclos à medida que o filme de polianilina é depositada sobre o substrato condutor. Este processo reversível corresponde à conversão das unidades amínicas em radicais cátions. Para manter a eletroneutralidade do sistema, ânions são intercalados e prótons são expulsos, causando um aumento de massa global no sistema durante a oxidação. Devido à reversibilidade deste processo, após um ciclo, a massa retoma seu valor inicial. Considerando que conjuntamente com esse processo ocorre a eletropolimerização, um aumento global progressivo de massa é observado[138].

No caso de filmes finos a MECQ se mostra uma técnica *in situ* bastante adequada para a investigação, tanto da composição como da cinética de crescimento global de filmes poliméricos, sendo que os resultados obtidos podem ser comparados com os alcançados com as técnicas usualmente utilizadas na investigação de tais sistemas.

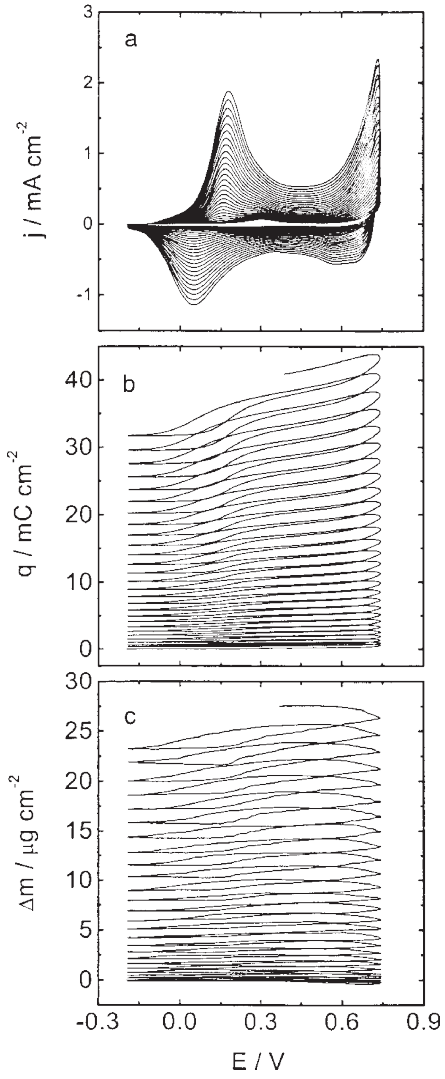


Figura 11. *(a) Voltagrama cíclico; (b) perfil carga/potencial; (c) perfil massa/potencial; obtidos durante a eletrodeposição de um filme de polianilina. Solução eletrolítica: Anilina 0.5 M + HCl 1 M. v = 50 mV/s.*

Processos redox em polímeros condutores eletrônicos

A metodologia adequada para estudar este tipo de processo deve considerar, em uma primeira etapa, a mudança da natureza química dos íons em solução para observar como estas espécies afetam a transferência de carga. Este fenômeno será observado tanto na forma do perfil corrente-potencial como na resposta da mudança de massa. Considerando que no processo de compensação de cargas participam cátions e ânions e que, como conseqüência da mudança no estado de oxidação do filme polimérico, é também produzido o movimento de moléculas do solvente, no limite da interface polímero/solução o balanço de massa global pode ser escrito como segue[139-141]

$$\Delta m_{(E)} = W_{C^+}\,\xi_{C^+(E)} + W_{A^-}\xi_{A^-(E)} + W_S\ \ \xi_{S(E)} \quad (13)$$

onde W é a massa molar de cátions (C^+), ânions (A^-) ou moléculas de solvente (S) e ξ é a quantidade de cátions, ânions ou moléculas de solvente. Considerando a condição de eletroneutralização, a carga envolvida no processo redox em função da quantidade de espécies iônicas pode ser escrita como,

$$q_{(E)} = -F\,\xi_{C^+(E)} + F\,\xi_{A^-(E)} \quad (14)$$

onde F é a constante de Faraday. A carga para cátions e ânions foi considerada 1 e –1, respectivamente. Combinando as equações (13) e (14), a contribuição de ânions, ξ_A-, pode ser calculada junto com a participação de solvente em função do potencial,

$$\xi_{A^-(E)} + \frac{W_S}{W_{CA}}\,\xi_{S(E)} = \frac{\Delta m_{(E)}}{W_{CA}} + \frac{W_{C^+}}{W_{CA}}\,\frac{q_{(E)}}{F} \quad (15)$$

da mesma forma, para cátions, ξ_{C^+} pode ser obtida,

$$\xi_{C^+(E)} + \frac{W_S}{W_{CA}}\,\xi_{S(E)} = \frac{\Delta m_{(E)}}{W_{CA}} - \frac{W_{A^-}}{W_{CA}}\,\frac{q_{(E)}}{F} \quad (16)$$

onde CA corresponde a cada sal utilizado.

Diferenciando as equações (15) e (16) obtém-se os fluxos de cátions e ânions com a contribuição do solvente, em função da densidade de corrente e do fluxo de massa.

$$\frac{d\left(\xi_{C^+(E)} + \frac{W_S}{W_{CA}}\xi_{S(E)}\right)}{dt} = \frac{1}{W_{CA}}\,\frac{d\left(\Delta m_{(E)}\right)}{dt} + \frac{W_{A^-}}{W_{CA}}\,\frac{j_{(E)}}{F} \quad (17)$$

e

$$\frac{d\left(\xi_{A^-(E)} + \frac{W_S}{W_{CA}}\xi_{S(E)}\right)}{dt} = \frac{1}{W_{CA}}\frac{d\left(\Delta m_{(E)}\right)}{dt} + \frac{W_{C^+}}{W_{CA}}\frac{j_{(E)}}{F} \qquad (18)$$

Fluxos negativos se referem à ejeção e positivos à incorporação de espécies no filme. A participação de solvente no processo é estimada fundamentalmente quando o sinal do fluxo é contrário ao esperado. Este tipo de tratamento pode ser considerado mais eficiente do que as estimativas convencionais utilizadas em trabalhos com MECQ, conduzindo muitas vezes a interpretações dúbias do processo.

Como exemplo da utilização das equações (17) e (18), Varela *et al.*[142] estudaram a influência do -$(CH_2)_3SO_3^-$ ligado à cadeia da polianilina, com respeito às modificações na participação de prótons no processo de compensação de cargas. Na Figura 12a são mostrados os perfis j/E e Δm/E, na 12b, os fluxos para as participações de prótons e ânions somados às parcelas referentes ao solvente como discutido. Utilizou-se solução 1 M de $HClO_4$, e, a partir dos fluxos mostrados na Figura 12b, pode-se observar que a participação de prótons é praticamente o dobro para a polianilina sulfonada, PAPSAH, em comparação com o polímero não substuído, nas mesmas condições.

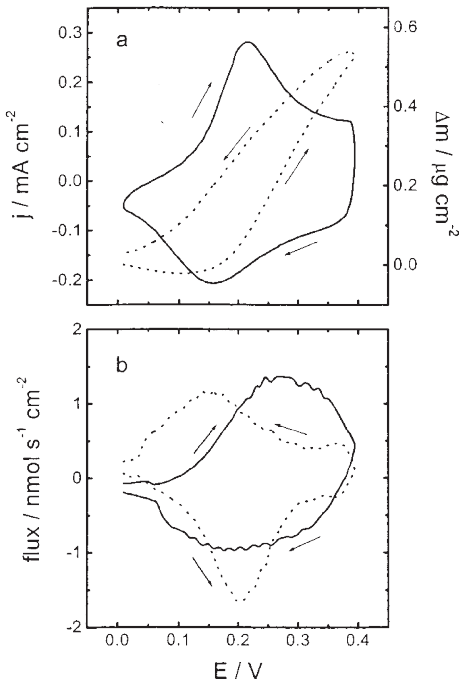


Figura 12. *(a) Perfis potenciodinâmicos j/E (———) e Δm/E (·····) e (b) fluxos de proton+solvente (———) e ânion+solvente (·····) para a PAPSAH em $HClO_4$ 1 M. v = 50 mV/s.*

Como mostrado, a partir das quantidades diferenciais pode-se determinar o fluxo de cada espécie. Se a contribuição do solvente pode ser separada, pode-se determinar os fluxos individuais de massa e a relação destes e o fluxo total de carga (corrente); ou seja, o número de transporte de cada um dos íons que participam no processo de eletroneutralização de cargas. Por exemplo, na Tabela 3 são mostrados as frações molares e os números de transporte obtidos para a oxidação do polipirrol a 0,25V. Analisando as frações molares, observa-se, que no caso de soluções de sulfato, a quantidade de cátions que contribuem ao processo de eletroneutralização é igual independentemente se o contra-íon é Na^+ ou Cs^+. Para o caso de soluções de Na^+, onde se comparam os ânions NO_3- e SO_4^{2-}, se observa que, apesar da contribuição do nitrato ser maior em quantidade, a contribuição na compensação de cargas é similar em ambos os casos.

Tabela 3. Frações molares (x) e números de transporte (t) para os cátions e ânions que participam no processo de eletroneutralização durante a oxidação do polipirrol a 0,25 V e 5 mVs^{-1}. Dados obtidos da referência 141.

Solução de SO_4^{2-}			
x_{Na^+}	x_{Cs^+}	t_{Na^+}	t_{Cs^+}
0,5	0,5	0,2	0,3
Solução de Na^+			
$x_{NO_3^-}$	$x_{SO_4^{2-}}$	$t_{NO_3^-}$	$t_{SO_4^{2-}}$
0,8	0,5	0,8	0,8

Outra maneira de utilizar a MECQ é aplicando pequenas perturbações de potencial ou corrente alternada, conjuntamente com medidas de impedância eletroquímica. O arranjo experimental já foi mostrado na Figura 5. Este tipo de experimento foi utilizado por Gabrielli *et al.*[143,144] e por Yang e Kwak[145,146] para estudar o transporte de massa e carga em polianilina, poli(1,5-diaminonaftaleno) e polipirrol. Com estas técnicas se obtém a função de transferência de massa e a impedância eletroquímica. A potencialidade deste arranjo experimental reside no fato de que permite separar a contribuição dos íons e o solvente. No caso da elaboração de um modelo para explicar os resultados de impedância, este modelo deverá também simular os resultados da função de transferência de massa, onde se tem a contribuição de todas as espécies que se movem como conseqüência da transferência de carga.

OUTROS SISTEMAS ELETROQUÍMICOS

Um sistema eletroquímico que merece especial atenção, e com a qual a MECQ também foi utilizada é a absorção de hidrogênio em Pd[147-150]. Como é de se esperar, há um decréscimo da freqüência de ressonância que corresponde a um aumento na massa, devido à absorção de hidrogênio. O problema reside em que as mudanças de freqüência observadas superam largamente as que são calculadas utilizando a lei de Faraday. Este comportamento que se distancia da relação de Sauerbrey para freqüência-massa, foi explicado levando em consideração o fator de tensão mecânica induzido sobre o quartzo, devido à brutal expansão da rede metálica do Pd. Isto foi confirmado quando os cristais de corte AT, foram substituídos por cristais de corte BT que têm uma variação de freqüência devida à tensão mecânica, de sinal contrário aos de corte AT[151-153]. Com este arranjo experimental foi possível o estudo deste sistema sem o efeito da tensão mecânica.

Por último, cabe mencionar as investigações de sistemas eletroquímicos que envolvem a formação de bolhas de gás na interface eletrodo/solução[154,155]. A utilização da MECQ nestes casos foi enfocada, fundamentalmente, para investigar que tipo de perturbação a formação de bolhas introduzia na variação de freqüência. A importância destes trabalhos se deveu fundamentalmente ao fato de uma bolha não representar uma mudança de massa real, e sim um deslocamento de líquido sobre a superfície do eletrodo.

VALIDAÇÃO DA RELAÇÃO MASSA – FREQÜÊNCIA

Como dito anteriormente, um dos aspectos mais importantes para a correta interpretação dos resultados obtidos com

MECQ é a verificação das suposições feitas para o comportamento do filme depositado, basicamente a de que o filme se comporta de maneira rígida e não apresenta mudanças viscoelásticas. Tal importância se deve basicamente ao fato da utilização da equação de Sauerbrey mostrada acima. É conhecido que as variações de freqüência de ressonância são provocadas por diversos fatores além da massa. Os mais importantes são variações de viscoelasticidade ou de tensão mecânica. Duas estratégias têm sido utilizadas no sentido de obter informações a respeito da relação entre freqüência e massa, ou utilização da equação de Sauerbrey. A primeira é a realização simples de variação da freqüência com a carga[156,157], onde um perfil linear é esperado em casos onde o filme se comporta rigidamente; a segunda considera as medidas de impedância eletroacústica do cristal em torno da freqüência fundamental de ressonância[132].

Para o primeiro caso, o perfil linear do gráfico de freqüência em função da carga é uma forma de inferir sobre o comportamento rígido do filme, pois a carga está relacionada à quantidade de material depositado e a resposta linear com a freqüência indica que essa pode ser associada linearmente com a massa, assumindo uma forma como mostrada na equação de Suerbrey. Como exemplo, pode-se mostrar a validação dos resultados de variação de massa obtidos para a eletropolimerização da polianilina (Figura 11) através da relação entre a carga e freqüência, como mostrado na Figura 13. A relação observada assegura a aproximação para o comportamento rígido do filme, já a carga pode ser relacionada a uma medida indireta da espessura do filme e, durante o depósito, a variação linear com a diminuição da freqüência indica que essa última pode ser relacionada com a massa depositada como na equação de Sauerbrey.

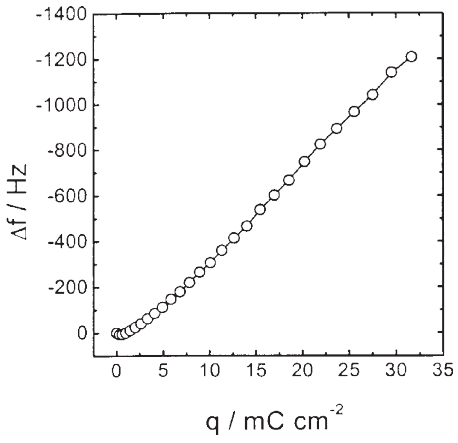


Figura 13. *Representação da mudança de freqüência em função da carga de polimerização para a deposição potenciodinâmica de polianilina. Dados calculados a partir da Figura 11.*

A análise dos resultados de impedância eletroacústica é geralmente feita através de um circuito equivalente ao sistema eletromecânico representando o comportamento do quartzo. Na Figura 14 é mostrado esse circuito. O primeiro ramo do circuito (C_0, L_1, C_1 e R_1) corresponde simplesmente ao cristal de quartzo não perturbado e é chamado circuito equivalente de Butterworth-Van Dyke, ou BVD. A capacitância estática C_0 surge devido aos eletrodos em contato com ambos os lados do quartzo isolante. Como o quartzo é um material piezoelétrico, um acoplamento eletromecânico deve ser adicionado como um ramo dinâmico (L_1, C_1, R_1) em paralelo com C_0. A capacitância estática domina a condutância em freqüências longe do valor de ressonância, enquanto o ramo dinâmico é dominante em valores próximos a este. O termo C_p é a capacitância parasítica que depende da geometria do arranjo experimental e do eletrodo utilizados na MECQ. Um ponto importante a ser ressaltado é a diferença conceitual entre as capacitâncias C_0 e C_p. Como C_0 surge do campo *através* do quartzo, que também excita a resposta mecânica da MECQ, deve entrar no ramo dinâmico do quartzo perturbado; por outro lado, a capacitância parasítica, C_p, surge em conseqüência de campos externos à MECQ, não influenciando os elementos dinâmicos. O circuito mostrado na Figura 14 é uma forma modificada do BVD que considera as alterações surgidas em conseqüência de uma massa adicionada (filme) e do meio líquido em contato[9,158]. As partes adicionadas ao circuito BVD para o quartzo não perturbado representam, como indicado, o acoplamento de massa à superfície (ou filme) e a presença do meio viscoso (líquido). L_f representa a massa do filme rígido, R_L a viscosidade resistiva do líquido e L_L o componente indutivo de massa do líquido. Os termos constituintes da última porção do circuito, R_f e L_f, representam as variações das propriedades viscoelásticas do filme, pode-se inferir que, se a viscosidade (η_f), a densidade (ρ_f) e a elasticidade (μ_f) permanecem constantes durante o processo, a contribuição do acoplamento viscoelástico deve ser desconsiderada.

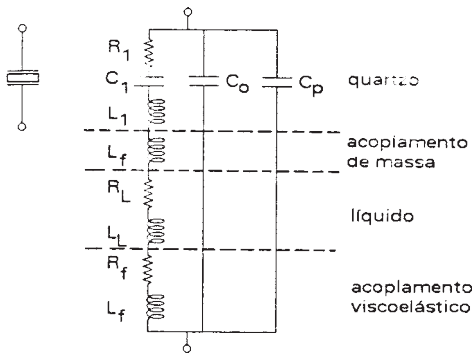


Figura 14. *Circuito BVD modificado.*

Medidas de impedância eletroacústica fornecem parâmetros como impedância (Z), ângulo de fase (θ), admitância (Y), condutância (G) e susceptância (B), entre outros. A admitância é geralmente utilizada para facilitar a obtenção de expressões para os circuitos equivalentes do modelo, sendo dividida nas componentes real (G) e imaginária (B) na seguinte forma,

$$Y = G + jB \tag{19}$$

A principal característica dos ressonadores de quartzo é a sua desprezível dissipação de energia durante a oscilação, perdendo apenas uma pequena quantidade, devido, por exemplo, à dissipação em forma de calor e perdas acústicas. Esta quantidade é geralmente caracterizada pelo fator de qualidade, Q, que representa a razão entre as energias armazenada e dissipada durante a oscilação. Este fator de qualidade pode ser obtido através das medidas de impedância eletroacústica, sendo dado pela expressão,

$$Q = 2\pi f_{G_{máx}} \frac{L_1}{R_1} \frac{f_{G_{máx}}}{(f_2 - f_1)} \tag{20}$$

onde os termos L_1 e R_1 são os elementos do circuito equivalente discutido anteriormente. Um fato a ser ressaltado na última equação é a relação entre as freqüências que pode ser utilizada para o cálculo de Q, sem a necessidade de se utilizar o circuito equivalente para a obtenção dos elementos L_1 e R_1. De fato, utilizando-se apenas a curva da condutância, G, obtém-se $f_{Gmáx}$ para o valor de freqüência onde a condutância é máxima e $f_2 - f_1$ é a largura da banda para $G_{máx}/2$, f_1 correspondendo ao valor máximo da parte imaginária da condutância e f_2 à

mínima. O significado físico do valor de $f_{Gmáx}$ está relacionado ao máximo da corrente através do quartzo nas condições de ângulo de fase zero, onde $f_{Gmáx}$ é suficientemente próxima da freqüência de ressonância de série f_s[4]. A Figura 15 representa os resultados da condutância e susceptância em função da freqüência e ilustra a obtenção dos termos citados anteriormente. Pode-se observar a relação entre as freqüências f_1 e f_2 e o máximo e mínimo da susceptância, respectivamente.

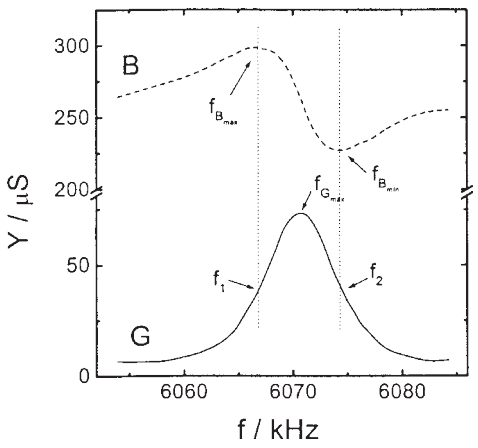


Figura 15. *Condutância (———) e susceptância (------) em função da freqüência para um cristal de quartzo em carbonato de propileno.*

Um importante resultado a ser discutido está relacionado à introdução do quartzo em um líquido. Um acréscimo em R_L resulta em uma diminuição do raio do círculo de admitância, assim como em um aumento da largura da banda ($f_2 - f_1$) e no deslocamento do valor de $f_{Gmáx}$ para freqüências mais baixas, discutidos anteriormente. Na Figura 16 este fato é ilustrado com os resultados de admitância para o quartzo na presença de carbonato de propileno e acetonitrila, onde o maior valor de R_L para o carbonato de propileno resulta em um círculo menor. Outro fato a ser notado nessa Figura é o deslocamento dos círculos em relação ao zero do eixo da condutância para o valor mostrado pela linha pontilhada. O valor da susceptância nesse ponto é igual à $(C_0+C_p)\omega$, onde ω é a freqüência angular, e as capacitâncias foram mostradas no circuito da Figura 14.

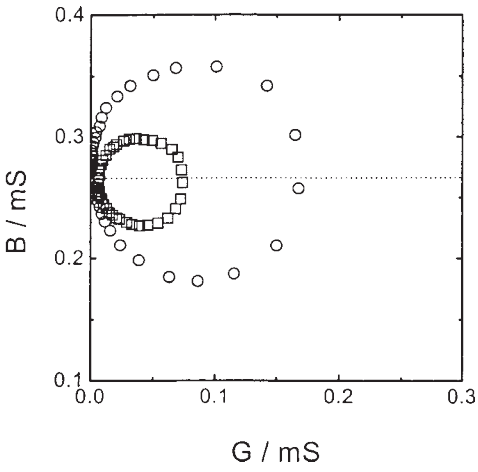


Figura 16. *Diagrama de admitância (tipo Nyquist) para um cristal de quartzo em (○) acetonitrila e (□) carbonato de propileno.*

Para cristais de quartzo no ar, Q pode exceder o valor de 100.000. As freqüências $f_{Gmáx}$, f_1 e f_2 podem ser determinadas com uma precisão de 1 parte em 10^8, esta precisão é uma das mais importantes características da MECQ. Em líquidos, o valor de Q está na faixa de 500 a 3.000, graças à dissipação imposta pela interface cristal/líquido. Ainda assim, a precisão das medidas de variação de freqüência é bastante elevada.

Na Figura 17a é mostrado o perfil da condutância, G, em função da freqüência para o quartzo no ar, e na Figura 17b em carbonato de propileno e acetonitrila. Dois pontos devem ser notados na análise dessa Figura. O primeiro é a diminuição nos valores de G, notado pela diferença nas escalas para o quartzo no ar e em solvente orgânico, onde o efeito do amortecimento do cristal devido à presença do meio viscoso é ilustrado; a segunda são as diminuições nos termos f_0 e $G_{máx}$ para os dois solventes, em comparação com o cristal no ar, e entre as duas soluções sendo proporcional ao termo $(\rho_L\eta_L)^{1/2}$ como mostrado na equação (3); de fato, o termo $(\rho_L\eta_L)^{1/2}$ vale 0,174 e 5,14x10^{-3} g cm^{-2} s$^{-1/2}$, para carbonato de propileno e acetonitrila, respectivamente[159]. Os valores obtidos de Q foram 34.315, 1840 e 734, para o quartzo no ar, em acetonitrila e em carbonato de propileno, respectivamente. Desvios em relação ao termo $(\rho_L\eta_L)^{1/2}$ foram recentemente discutidos por Soares *et al.*[160].

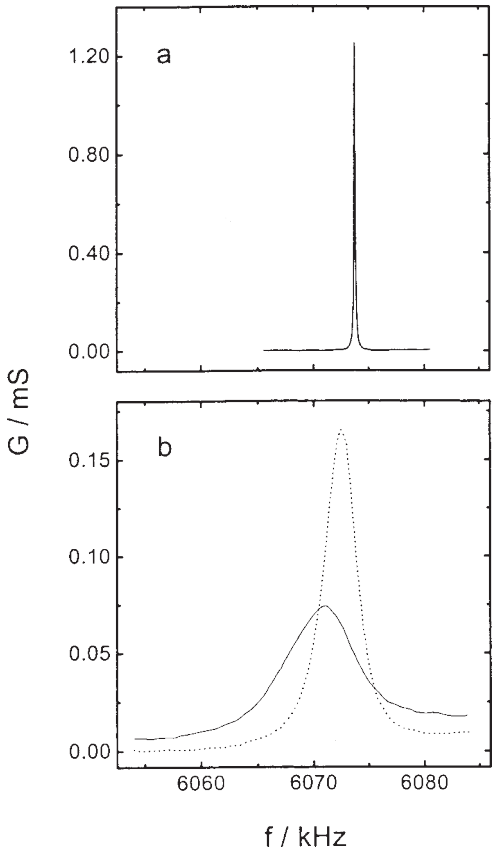


Figura 17. *Condutância em função da freqüência para um cristal de quartzo (a) no ar e (b) em acetonitrila (·····) e carbonato de propileno (———).*

Em lugar da utilização da condutância e susceptância em termos do ajuste dos dados para o circuito equivalente mostrado, os resultados das medidas de impedância eletroacústica podem ser interpretados através do monitoramento de f_0 e Q. Como exemplo, pode-se citar o processo redox da polianilina em meio orgânico estudado recentemente por Varela *et al.*[161]. Na Figura 18 são mostrados os perfis da condutância, G, em função da freqüência para filmes de polianilina nos estados reduzido e oxidado em soluções de $LiClO_4$ utilizando carbonato de propileno e acetonitrila como solvente.

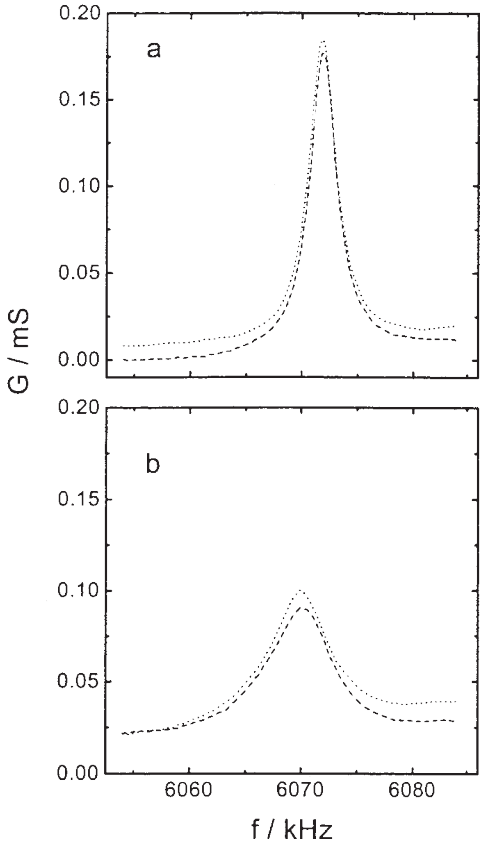


Figura 18. *Condutância em função da freqüência para um filme de polianilina depositado sobre o cristal de quartzo nos estados reduzido (------) e oxidado (·····) em solução de $LiClO_4$/ACN (a) e $LiClO_4$/PC (b).*

O alargamento da banda, $f_2 - f_1$, e conseqüente decréscimo no fator de qualidade já foi ilustrado anteriormente na discussão quando da inserção do quartzo em um meio viscoso. Como dito, a validação da relação freqüência/massa pode ser feita com base nas variações de Q e f_0 durante o processo redox, como pode ser visto na Figura anterior, não há variação considerável destes termos entre os estados reduzido e oxidado para a polianilina nesses dois eletrólitos, o que justifica a utilização da equação de Sauerbrey.

Recentemente, as mudanças das propriedades mecânicas dos filmes de polímeros condutores produzidos durante os processos de óxido-redução despertaram o interesse da comunidade científica, devido a algumas de suas aplicações potenciais como, por exemplo, cátodos de baterias secundárias e biosensores. Em ambos os casos, a mudança no volume produzida no polímero é indesejável porque a longo prazo levaria a deterioração irreversível do dispositivo. Nestes casos, a utilização mais simples da MECQ só fornece informação de maneira indireta, por não ser possível separar a contribuição da mudança de massa, tensão mecânica e mudanças na viscoelasticidade do filme sobre a medida das mudanças de freqüência de ressonância. O acoplamento de medidas de impedância eletroacústica permite obter resultados sobre as propriedades reológicas dos filmes poliméricos e também, em alguns casos, confirmar as interpretações relacionadas com a aproximação de Sauerbrey; ou seja, mudança de freqüência de ressonância diretamente associada a mudanças de massa. Esta é uma nova área de aplicação da MECQ, relacionada fundamentalmente com filmes quase-líquidos como, por exemplo, os hidrogéis[132,133,162].

Nos últimos anos tem havido um crescente interesse na comunidade científica pelo estudo de compósitos de polímeros condutores, de maneira tal a modificar a capacidade de intercâmbio iônico de acordo com as necessidades de aplicação. Por exemplo, no caso de baterias de lítio, é altamente indesejável a participação de ânions no processo de eletroneutralização. Assim, surgem os compósitos de polímeros autodopados[163] ou dopados com ânions grandes, do tipo poli(estireno sulfonato)(PSS-), poli(vinilo sulfonato)(PVS-), DMcT ou nafion[138,164-167]. Estes compósitos também demonstraram aumentar o intervalo de pH em que os polímeros são eletroativos; sendo esta última propriedade muito importante para sua potencial aplicação em biosensores. Em todos estes temas, os estudos utilizando a MECQ têm sido de grande importância por seus resultados reveladores. A literatura neste campo de estudo é substancialmente ampla[168-173].

COMENTÁRIOS

Como toda técnica, a MECQ apresenta vantagens e complicações. Talvez uma das principais vantagens seja a de ter um custo reduzido tratando-se de uma técnica *in situ* de alta sensibilidade. Além desta, pode-se enumerar uma relação linear entre a massa e a freqüência (no limite de filmes finos) o que a transforma em uma técnica de aplicação simples. A diferença fundamental entre a microbalança e outras técnicas de caracterização *in situ*, é que se mede diretamente uma variável fundamental com a massa. Certamente estas vantagens contribuíram ao fato da enorme difusão da técnica em um grande número de laboratórios em todo o mundo, em temas tão díspares como a adsorção e óxido redução de dendrímeros até a corrosão localizada.

Finalmente, pode-se dizer que, relacionada com as técnicas de baixo custo e de caracterização *in situ*, de sensibilidade na ordem de monocamadas, a MECQ é uma das mais simples que possibilita a obtenção de informações diretas sobre sistema de interesse.

AGRADECIMENTOS

H. Varela agradece à FAPESP (98/00423-7) e M. M. dos Santos agradece ao CNPq pelas bolsas concedidas. Os autores agradecem a FAPESP, CNPq e CAPES pelo apoio financiero, aos técnicos do Laboratório de Informática do IQSC/USP pela editoração de algumas das figuras e ao Prof. D. A. Buttry do Departamento de Química da Universidade de Wyoming (EUA) por disponibilizar seu laboratório para as medidas de impedância eletroacústica.

REFERÊNCIAS

1. Schumacher, R.; *Angew. Chemie* **1990**, *29*, 329.
2. Buttry, D. A.; in: *Electroanalytical Chemistry. A Series of Advances*, Bard, A. J. Ed. Marcel Dekker, New York, 1991, Vol. 17, pg. 1.
3. Buttry, D. A.; in: *Electrochemical Interfaces: Modern Techniques for In-Situ Interface Characterization*, Abruña, H. D. Ed. VCH Publishers, Inc., Weinheim, 1991, pg. 531.
4. Buttry, D. A.; Ward, M. D.; *Chem. Rev.* **1992**, *92*, 1355.
5. *Sensores, Tecnología y Aplicaciones*, Subsecretaria de Informática y Desarrollo, Secretaria de Ciencia y Tecnología, Presidencia de la Nación (Ed.). República Argentina, 1994.
6. Jones, J. L.; Meiure, J. P.; *Anal. Chem.* **1969**, *41*, 484.
7. Meiure, J. P.; Jones, J. L.; *Talanta* **1969**, *16*, 149.
8. Nomura, T.; Iijima, M.; *Anal. Chim. Acta* **1981**, *131*, 97.
9. Bruckenstein, S.; Shay, M.; *Electrochim. Acta* **1985**, *30*, 1295.
10. Melroy, O.; Kanazawa, K. K.; Gordon, J. G.; Buttry, D. A.; *Langmuir* **1986**, *2*, 697.
11. Benje, M.; Eiermann, M.; Pitterman, U.; Weil, K. G.; *Ber. Bunsen. Ges. Phys. Chem.* **1986**, *90*, 435.
12. Bourkane, S.; Gabrielli, C.; Keddam, M.; *Electrochim. Acta* **1989**, *34*, 1081.

13. Workshop on Interactions of Acoustic Waves with Thin Films and Interfaces. University of Liecester, Inglaterra, 8-10 de Setiembre de 1997. *Faraday Discussion* **1997**, *107*. (Revista dedicada ao simpósio)
14. *Applications of the Piezoelectric Quartz Crystal Microbalance. Methods and Phenomena*, Lu, C.; Czanderna, A. Eds. Elsevier, New York, 1984, Vol. 7.
15. Goss, C. A.; Charych, D. H.; Majda, M.; *Anal. Chem.* **1991**, *63*, 85.
16. Sauerbrey, G.; *Z. Phys.* **1959**, *155*, 206.
17. Gabrielli, C.; Keddam, M.; Torresi, R.; *J. Electrochem. Soc.* **1991**, *138*, 2657.
18. Kelly, J. J.; Anisur Rahman, K. M.; Durning, C. J.; West, A. C.; *J. Electrochem. Soc.* **1998**, *145*, 492.
19. Lu, C.; *J. Vac. Sci. Tech.* **1975**, *12*, 578.
20. Kanazawa, K. K.; Gordon, J. G.; *Anal. Chem.* **1985**, *57*, 1770.
21. Soares, D. M.; *Meas. Sci. Technol.* **1993**, *4*, 549.
22. Schumacher, R.; Müller, A.; Stöckel, W.; *J. Electroanal. Chem.* **1987**, *219*, 311.
23. Córdoba de Torresi, S. I.; Carlos, I. A.; *J. Electroanal. Chem.* **1996**, *414*, 11.
24. De Oliveira, S. C. *Dissertação de Mestrado*, Instituto de Química de São Carlos-USP, São Carlos, SP, 1999.
25. Deakin, M. R.; Melroy, O.; *J. Electroanal. Chem.* **1988**, *239*, 321.
26. Hepel, M.; Kanige, K.; Brukenstein, S.; *J. Electroanal. Chem.* **1989**, *266*, 409.
27. Hepel, M.; Bruckenstein, S.; *Electrochim. Acta* **1989**, *34*, 1499.
28. Zhang, M. J.; Wilde, C. P.; *J. Electroanal. Chem.* **1995**, *390*, 59.
29. Hepel, M.; Bruckenstein, S.; Kanige, K.; *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1993**, *89*, 251.
30. Wilde, C. P.; Zhang, M. J.; *Langmuir* **1994**, *10*, 1600.
31. Niece, B. K.; Gewirth, A. A.; *J. Phys. Chem. B* **1998**, *102*, 818.
32. Daujotis, V.; Gaidamauskas, E.; *J. Electroanal. Chem.* **1998**, *446*, 151.
33. Seo, M.; Aomi, M.; Yoshida, K.; *Electrochim. Acta* **1994**, *39*, 1039.
34. Uchida, H.; Hiei, M.; Watanabe, M.; *J. Electroanal. Chem.* **1998**, *452*, 97.
35. Mo, Y. B.; Gofer, Y.; Hwang, E. J.; Wang, Z. H.; Scherson, D. A.; *J. Electroanal. Chem.* **1996**, *409*, 87.
36. Aramata, A.; Terui, S.;Taguchi, S.; Kawaguchi, T.; Shimazu, K.; *Electrochim. Acta* **1996**, *41*, 761.
37. Hager, H. E.; Ruedisueli, R. D.; Buelher, M. E.; *Corrosion Nace* **1986**, *42*, 345.
38. Forslung, M.; Leygraf, C.; *Electrochem. Soc.* **1997**, *144*, 113.
39. Chandler, C.; Ju, J. B.; Atanasoski, R.; Smyrl, W. H.; *Corrosion* **1991**, *47*, 179.
40. Itagaki, M.; Tagaki, M.; Watanabe, K.; *Corros. Sci.* **1996**, *38*, 1109.
41. Itagaki, M.; Tagaki, M.; Watanabe, K.; *J. Electroanal. Chem.* **1997**, *440*, 139.
42. Shaban, A.; Kalman, E.; Telegdi, J.; *Electrochim. Acta* **1998**, *43*, 159.
43. Seo, M.; Yoshida, K.; Noda, K.; *Mat. Sci. Eng. A* **1995**, *198*, 197.
44. Shin, H. C.; Pyun, S. I.; Choi, Y. M.; *Metals and Materials-Korea* **1997**, *3*, 16.
45. Torresi, R. M.;Gabrielli, C.; Keddam, M.; (resultados inéditos).
46. Oltra, R.; Efimov, I. O.; *J. Electrochem. Soc.* **1994**, *141*, 1838.
47. Stellnberger, K. H.; Wolpers, M.; Fili, T.; Reinartz, C.; Paul, T.; Stratmann, M.; *Faraday Discussions* **1997**, *107*, 307.
48. Zucchi, R.; Fonsati, M.; Trabanelli, G.; *J. Appl. Electrochem.* **1998**, *28*, 441.
49. Folcher, G.; Cachet, H.; Froment, M.; Bruneaux, J.; *Thin Solid Films* **1997**, *301*, 242.
50. Schumacher, R.; Borges, G.; Kanazawa, K. K.; *Surf. Sci.* **1985**, *163,* L621.
51. Bruckenstein, S.; Shay, M.; *J. Electroanal. Chem.* **1985**, *188*, 131.
52. Hachkar, M.; Napporn, T.; Léger, J. M.; Beden, B.; Lamy, C.; *Electrochim. Acta*, **1996**, *41*, 2721.
53. Deakin, M. R.; Li, T. T.; Melroy, O. R.; *J. Electroanal. Chem.* **1988**, *243*, 343.
54. Stöckel, W.; Schumacher, R.; *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **1989**, *93*, 600.
55. Shu, Z. X.; Bruckenstein, S.; *J. Electroanal. Chem.* **1991**, *317*, 263.
56. Arai, K.; Kusu, F.; Ohe, K.; Takamura, K.; *Electrochim. Acta* **1997**, *42*, 2493.
57. Lei, H. W.; Uchida, H.; Watanabe, M.; *J. Electroanal. Chem.* **1996**, *413*, 131.
58. Lei, H. W.; Uchida, H.; Watanabe, M.; *Langmuir* **1997**, *13*, 3523.
59. Tsionsky, V.; Daikhin, L.; Gileadi, E.; *J. Electrochem. Soc.* **1996**, *143*, 2240.
60. Tsionsky, V.; Daikhin, L.; Zilberman, G.; Gileadi, E.; *Faraday Discussions* **1997**, *107*, 337.
61. Wilde, C. P.; Ding, T.; *J. Electroanal. Chem.* **1992**, *327*, 279.
62. Wilde, C. P.; Zhang, M. J.; *Langmuir* **1994**, *10*, 1600.
63. Kouznetsov, D.; Sugier, A.; Ropital, F.; Fiaud, C.; *Electrochim. Acta* **1995**, *40*, 1513.
64. Keita, B.; Nadjo, L.; Belanger, D.; Wilde, C. P.; Hilaire, M.; *J. Electroanal. Chem.* **1995**, *384*, 155.
65. Lyon, L. A.; Hupp, J. T.; *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 15718.
66. Visscher, W.; Gootzen, J. F. E.; Cox, A. P.; Van Veen, J. A. R.; *Electrochim. Acta*, **1998**, *43*, 533.
67. Wilde, C. P.; Zhang, M. J.; *Electrochim. Acta* **1994**, *39*, 347.
68. Shimazu, K.; Kaneda, K.; Kita, H.; *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1994**, *67*, 2069.
69. Zhang, M. J.; Wilde, C. P.; *J. Electroanal. Chem.* **1995**, *390*, 59.
70. Chen, S. L.; Wu, B. L.; Cha, C. S.; *J. Electroanal. Chem.* **1997**, *431*, 243.
71. Inzelt, G.; Kertesz, V.; *Electrochim. Acta* **1997**, *42*, 229.
72. Lacour, F.; Torresi, R.; Gabrielli, C.; Caprani, A.; *J. Electrochem. Soc.* **1992**, *139*, 1619.
73. Lacour, F.; Torresi, R.; Gabrielli, C.; Caprani, A.; *Coll. Surf. B: Biointerf.* **1993**, *1*, 251.
74. Schneider, T. W.; Buttry, D. A.; *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 12391.
75. Shimazu, K.; Yagi, I.; Sato, Y.; Uosaki, K.; *Lagmuir*, **1992**, *8*, 1385.
76. Sato, Y.; Mizutani, F.; Shimazu, K.; Ye, S.; Uosaki, K.; *J. Electroanal. Chem.* **1997**, *434*, 115.
77. Hatchett, D. W.; Stevenson, K. J.; Lacy, W. B.; Harris, J. M.; White, H. S.; *J. Amer. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 6596.
78. Shimazu, K.; Yagi, I.; Sato, Y.; Uosaki, K.; *J. Electroanal. Chem.* **1994**, *372*, 117.
79. Delong, H. C.; Buttry, D. A.; *Langmuir* **1992**, *8*, 2491.
80. Takada, K.; Diaz, D. J.; Abruña, H. D.; Cuadrado, I.; Casado, C.; Alonso, B.; Moran, M.; Losada, J.; *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 10763.
81. Gao, G. Q.; Wurm, D. B.; Kim, Y. T.; Kispert, L. D.; *J. Phys. Chem. B* **1997**, *101*, 2038.
82. Lvov, Y. M.; Lu, Z. Q.; Schenkman, J. B.; Zu, X. L.; Rusling, J. F.; *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 4073.
83. Tudos, A. J.; Vanderberg, P. J.; Johnson, D. C.; *Anal. Chem.* **1995**, *67*, 552.

84. Wang, Y.; Xu, B.; Zhu, G. Y.; Wang, E. K.; *Electroanal.* **1997**, *9*, 1422.
85. Wang, Y.; Zhu, G. Y.; Wang, E. K.; *Anal. Chim. Acta* **1997**, *338*, 97.
86. Hodak, J.; Etchenique, R.; Calvo, E. J.; Singhal, K.; Barlett, P. N.; *Langmuir* **1997**, *13*, 2708.
87. Caruso, F.; Furlong, D. N.; Niikura, K.; Okahata, Y.; *Coll. Surf. B-Biointerf.* **1998**, *10*, 199.
88. Zhang, H.; Wang, R. H.; Tang, H. W.; Nie, L. H.; Yao, S. Z.; *Talanta* **1998**, *46*, 171.
89. Bizet, K.; Gabrielli, C.; Perrot, H.; Therasse, J.; *Biosensors & Bioelec.* **1998**, *13*, 259.
90. Córdoba-Torresi, S. I.; Gabrielli, C.; Hugot-Le Goff, A.; Torresi, R.; *J. Elecrochem. Soc.* **1991**, *138*, 1548.
91. Bernard, P.; Gabrielli, C.; Keddam, M.; Takenouti, H.; Leonardi, J.; Blanchard, P.; *Electrochim. Acta* **1991**, *36*, 743.
92. Nemetz, A.; Temmink, A.; Bange, K.; Córdoba de Torresi, S.; Gabrielli, C.; Torresi, R.; Hugot-Le Goff, A.; *Sol. Energy Mat. Solar Cells* **1992**, *25*, 93.
93. Faria, I. C.; Torresi, R.; Gorenstein, A.; *Electrochim. Acta* **1993**, *38*, 2765.
94. Streinz, C. C.; Hartman, A.P.; Matupally, S.; Weidner, J. W.; *J. Electrochem. Soc.* **1995**, *142*, 1084.
95. Streinz, C. C.; Matupally, S.; Weidner, J. W.; *J. Electrochem. Soc.* **1995**, *142*, 4051.
96. Mo, Y.; Hwang, E.; Scherson, D. A.; *J. Electrochem. Soc.* **1996**, *143*, 37.
97. Kim, M. S.; Hwang, T. S.; Kim, K. B.; *J. Electrochem. Soc.* **1997**, *144*, 1537.
98. Cheek, G. T.; O'Grady, W. E.; *J. Electroanal. Chem.* **1997**, *421*, 173.
99. Kim, M. S.; Kim, K. B.; *J. Electrochem. Soc.* **1998**, *145*, 507.
100. Corrigan, D. A.; Knight, S. L.; *J. Electrochem. Soc.* **1989**, *136*, 613.
101. Córdoba de Torresi, S.I.; Gorenstein, A.; Torresi, R. M.; Vázquez, M. V.; *J. Electroanal. Chem.* **1991**, *318*, 131.
102. Gabrielli, C.; Keddam, M.; Takenouti, H.; Torresi, R.; Proc. of the First International Symposium on Ionic and Mixed Conducting Ceramics. Ramanarayan, T. A. y Tuller, H. L., Eds. *The Electrochem. Soc.* **1991**, *91-12*, 172.
103. Gabrielli, C.; Keddam, M.; Perrot, H.; Torresi, R.; *J. Electroanal. Chem.* **1994**, *378*, 85.
104. Gorenstein, A.; Polo da Fonseca, C. N.; Torresi, R.; *SPIE Proc.* **1991**, *1536*, 104.
105. Koinuna, M., Hirae, T.; Matsumoto, Y.; *J. Mat. Res.* **1998**, *13*, 837.
106. Lyon, L. A.; Hupp, J. T.; *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 15718.
107. Zotti, G.; Schiavon, G.; Zecchin, S.; Casellato, U.; *J. Electrochem. Soc.* **1998**, *145*, 385.
108. Park, H. K.; Smyrl, W. H.; Ward, M. D.; *J. Electrochem. Soc.* **1995**, *142*, 1068.
109. Yang, Y.; Shu, D.; Yu, H.; Xia, X.; Lin, Z. G.; *J. Power Sources* **1997**, *65*, 227.
110. Shu, D.; Yang, Y.; Xia, X.; Lin, Z. G.; *Chem. J. Chinese Univ.-Chinese* **1998**, *19*, 805.
111. Grzegorzewski, A.; Heusler, K. E.; *J. Electroanal. Chem.* **1987**, *228*, 455.
112. Narine, S. S.; Slavin, A. J.; *J. Vaccum Sci. Technol. A-Vac. Surf. Films* **1998**, *16*, 1857.
113. Peres, R. C. D.; De Paoli, M. A.; Torresi, R. M.; *Synth. Met.* **1992**, *48*, 259.
114. Bruckenstein, S.; Hillman, A. R.; *J. Phys. Chem.* **1988**, *92*, 4837.
115. Orata, D.; Buttry, D. A.; *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 3574.
116. Baker, C. K.; Qiu, Y. J.; Reynolds, J. R.; *J. Phys. Chem.* **1991**, *95*, 4446.
117. Naoi, K.; Lien, M.; Smyrl, W. H.; *J. Electrochem. Soc.* **1991**, *138*, 440.
118. Bose, C. S. C.; Basak, S.; Rajeshwar, K.; *J. Phys. Chem.* **1992**, *96*, 9899.
119. Barbero, C.; Miras, M. C.; Kotz, R.; Haas, O.; *Synth. Met.* **1993**, *55*, 1539.
120. Sabatini, E.; Ticianelli, E. A.; Redondo, A.; Rubinstein, I.; Rishpon, J.; Gottesfeld, S.; *Synth. Met.* **1993**, *55*, 1293.
121. Torresi, R. M.; Córdoba de Torresi, S. I.; Gabrielli, C.; Keddam, M.; Takenouti, H.; *Synth. Met.* **1993**, *61*, 291.
122. Topart, P. A.; Noel, M. A. M.; Liess, H. D.; *Thin Solid Films* **1994**, *239*, 196.
123. Zhao, H. J.; Mirmohseni, A.; Price, W. E.; Talaie, A.; Wallace, G. G.; *J. Inter. Mat. Systems. Struct.* **1994**, *5*, 605.
124. Inzelt, G.; *Electronal.* **1995**, *7*, 895.
125. Ostrom, G. S.; Buttry, D. A.; *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 15236.
126. Vorotyntsev, M. A.; Vieil, E.; Heinze, J.; *Electrochim. Acta* **1996**, *41*, 1913.
127. Barlett, P. N.; Wang, J. H.; *J. Chem. Soc-Faraday Trans.* **1996**, *92*, 4137.
128. Barbero, C.; Miras, M. C.; Haas, O.; Kotz, R.; *J. Electrochem. Soc.* **1997**, *144*, 4170.
129. Skompska, M.; Hillman, A. R.; *J. Electroanal. Chem.* **1997**, *433*, 127.
130. Córdoba de Torresi, S. I.; Bassetto, A. N.; Trasferetti, B. C.; *J. Sol. State Electrochem.* **1998**, *2*, 24.
131. Dinh, H. N.; Birss, V. I.; *J. Electroanal. Chem.* **1998**, *443*, 63.
132. Etchenique, R. A.; Calvo, E. J.; *Anal. Chem.* **1997**, *69*, 4833.
133. Bandey, H. L.; Hillman, A. R.; Brown, M. J.; Martin, S. J.; *Faraday Discussions* **1997**, *107*, 105.
134. Matencio, T.; De Paoli, M. A.; Peres, R. C. D.; Torresi, R. M.; Córdoba de Torresi, S. I.; *J. Braz. Chem. Soc.* **1994**, *5*, 191.
135. Matencio, T.; De Paoli, M. A.; Peres, R. C. D.; Torresi, R. M; Córdoba de Torresi, S. I.; *Synth. Met.* **1995**, *72*, 59.
136. Torresi, R. M.; Córdoba de Torresi, S. I.; Matencio, T.; De Paoli, M. A.; *Synth. Met.* **1995**, *72*, 283.
137. Asavapiriyanont, S.; Chandler, G. K; Gunawaderna, G. A.; Pletcher, D.; *J. Electroanal. Chem.* **1984**, *177*, 229.
138. Albuquerque Maranhão, S. L.; Torresi, R. M.; *Electrochim. Acta* **1998**, *44*, 1879.
139. Hillman, A. R.; Swann, M. J.;Bruckenstein, S.; *J. Phys. Chem.* **1991**, *95*, 3271.
140. Hillman, A. R.; Loveday, D. C.;Bruckenstein, S.; *J. Electroanal. Chem.* **1991**, *300*, 67.
141. Maia, G.; Torresi, R. M.; Ticianelli, E. A.; Nart, F. C.; *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 15910.
142. Varela, H.; Torresi, R. M.; Buttry, D. A.; *J. Braz. Chem. Soc.* **2000**, *11*, 32.
143. Córdoba-Torresi, S. I.; Gabrielli, C.; Keddam, M.; Takenouti, H.; Torresi, R.; *J. Electroanal. Chem.* **1990**, *290*, 269.
144. Gabrielli, C.; Keddam, M.; Perrot, H.; Pham, M. C.; Torresi, R.; *Electrochim. Acta* **1999**, *44*, 4217.
145. Yang, H.; Kwak, J.; *J. Phys. Chem. B.* **1997**, *101*, 774.
146. Yang, H.; Kwak, J.; *J. Phys. Chem. B.* **1997**, *101*, 4656.
147. Oyama, N.; Yamamoto, N.; Hatozaki, O.; Ohsaka, T.; *Jap. J. App. Phys.* **1990**, *29*, L818.
148. Ryden, J.; Hjörvarsson, B.; Ericsson, T.; Karlsson, E.; Krozer, A.; Kasemo, B.; *J. Less Comm. Met.* **1989**, *152*, 295.
149. Yamamoto, N.; Ohsaka, T.; Terashima, T.; Oyama, N.; *J. Electroanal. Chem.* **1990**, *296*, 463.
150. Gräsjo, L.; Seo, M.; *J. Electroanal. Chem.* **1990**, *296*, 233.
151. EerNisse, E. P.; *J. Appl. Phys.* **1972**, *43*, 1330.
152. EerNisse, E. P.; *J. Appl. Phys.* **1973**, *44*, 4482.
153. Cheek, G. T.; O'Grady, W. E.; *J. Electroanal. Chem.* **1990**, *277*, 341.
154. Carr, M. W.; Hillman, A. R.; Lubetkin, S. D.; Swann, M. J.; *J. Electroanal. Chem.* **1989**, *267*, 313.

155. Gabrielli, C.; Huet, F.; Keddam, M.; Torresi, R.; *J. Electroanal. Chem.* **1991**, *297*, 515.
156. Ye, D.; Bélanger, D.; *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 15848.
157. Basak, S.; Bose, C. S. C.; Rajeshwar, K.; *Anal. Chem.* **1992**, *62*, 1813.
158. Martin, S. J.; Granstaff, V. E.; Frye, G. C.; *Anal. Chem.* **1992**, *63*, 1355.
159. Raddick, J. A.; Bunger, W. B.; Sakano, T. K.; in: *Organic Solvents: physical properties and methods of purification*, v.2, 4ª ed. John Wiley and Sons, New York, 1986.
160. Soares, D. M.; Tenan, M. A.; Wasle, S.; *Electrochim. Acta* **1998**, *44*, 263.
161. Varela, H.; Torresi, R. M.; *J. Electrochem. Soc.* **2000**, *147*, 665.
162. Calvo, E. J.; Etchenique, R.; Barlett, P. N.; Singhai, K.; Santamaria, C.; *Faraday Discussions* **1997**, *107*, 141.
163. Barbero, C.; Miras, M. C.; Kotz, R.; Haas, O.; *J. Electroanal. Chem.* **1997**, *437*, 191.
164. Demoustierchampagne, S.; Reynolds, J. R.; Pomerantz, M.; *Chem. Mat.* **1995**, *7*, 277.
165. Shouji, E.; Okamoto, Y.; Ozaki, F.; Naoi, K.; *Polym Adv. Technol.* **1996**, *7*, 177.
166. Tatsuma, T.; Yokoyama, Y.; Buttry, D. A.; Oyama, N.; *J. Phys. Chem. B* **1997**, *101*, 7556.
167. Pruneanu, S.; Csahok, E.; Kertesz, V.; Inzelt, G.; *Electrochim. Acta* **1998**, *43*, 2305.
168. Reynolds, J. R.; Pyo, M. H.; Qiu, Y. J.; *J. Electrochem. Soc.* **1994**, *141*, 35.
169. Bidan, G.; Lopez, C.; Mendesviegas, F.; Vieil, E.; Gadelle, A.; *Biosensors & Bioelectronics* **1995**, *10*, 219.
170. Sadik, O. K.; *Enviromental Inmunochemical Meth.* **1996**, *646*, 37.
171. Hepel, M.; Dentrone, L.; *Electroanal.* **1996**, *8*, 996.
172. Zotti, G.; Zecchin, S.; Schiavon, G.; Berlin, A.; Pagani, G.; Canavesi, A.; *Chem. Mat.* **1997**, *9*, 2940.
173. Hepel, M.; *J. Electrochem. Soc.* **1998**, *145*, 124.