INSTITUTO DE QUÍMICA
Universidade de São Paulo
20452

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

INSTITUTO DE QUÍMICA

***EFEITO DE SURFATANTES NA
ELETRODEPOSIÇÃO DE GÁLIO
EM MEIOS DE
KOH 5,0 MOLL⁻¹ E NaOH 5,0 MOLL⁻¹***

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

KAREN SEGALA

ORIENTADORA: PROFA. DRA SILVIA MARIA LEITE AGOSTINHO

SÃO PAULO

2003

DEDALUS - Acervo - CQ

30100005508

Ficha Catalográfica

Elaborada pela Divisão de Biblioteca e
Documentação do Conjunto das Químicas da USP.

Segala, Karen

S454e Efeito de surfatantes na eletrodeposição de gálio em meios
de KOH 5,0 mol L⁻¹ e NaOH 5,0 mol L⁻¹ / Karen Segala. --
São Paulo, 2003.
92p.

Dissertação (mestrado) - Instituto de Química da Universidade
de São Paulo. Departamento de Química Fundamental.
Orientador: Agostinho, Silvia Maria Leite

1. Eletrólise : Físico-química 2. Gálio : Química inorgânica
3. Surfactante : Físico-química 4. Reação eletroquímica I. T.
II. Agostinho, Silvia Maria Leite, orientador.

541.372 CDD

“Efeito de surfatantes na eletrodeposição de gálio em meios de KOH 5,0 mol⁻¹ e NaOH 5 mol⁻¹”

KAREN SEGALA

Dissertação de Mestrado submetida ao Instituto de Química da
Universidade de São Paulo como parte dos requisitos necessários à obtenção do
grau de Mestre em Química – Área: Físico-Química.

Aprovada por:

Profa. Dra. SILVIA MARIA LEITE AGOSTINHO
IQ – USP
(Orientadora e Presidente)

Prof. Dr. LAURINDO DE SALLES LEAL FILHO
EP – USP

Profa. Dra. LUCIA HELENA MASCARO SALES
UFSCar

SÃO PAULO
28 DE ABRIL 2003.

**ESTE TRABALHO FOI REALIZADO SOB A ORIENTAÇÃO DA
PROFª DRª SILVIA MARIA LEITE AGOSTINHO**

Aos meus pais, Ruben e Helena
Com todo o meu amor...

AGRADECIMENTOS

Primeiramente gostaria de agradecer à Profª Silvia, pela sua orientação, carinho e paciência com seus alunos e por ter me dado esta oportunidade.

Silvia: profundo respeito e admiração pela pessoa que você é. Todos que convivem com você sabem do que estou falando. O importante não é só formar cientistas brilhantes....

Aos meus pais, por todo o apoio, incentivo e dedicação todos os dias da minha vida.

Ao Marcel pelo amor e amizade.

Aos meus amigos, pelo incentivo dado a mim.

Aos meus amigos do Laboratório de Eletroquímica II: Célia, Ruth, Lúcia, Maico, Ísis, Maurício, Mônica, Nivalda. E aos que não estão mais no laboratório, mas que continuam fazendo parte do nosso grupo: Lorenzo, Hernani, Paulo, José Maria, Oswaldo. Meus agradecimentos especiais à Célia pelos primeiros contatos com eletroquímica, nossos estudos, e por tanto ter me ajudado...., e à Ruth, pelo carinho e amizade.

À todos os funcionários do Instituto, em especial ao Paulinho, Nivaldo, pela confecção de inúmeros eletrodos e por estarem sempre prontos a ajudar.

Ao Prof. Laurindo, pela pronta disponibilização de seu laboratório para a realização das medidas de tensão superficial. À Ivani, e ao Wendel, pelo auxílio na medidas.

À Profª Iolanda Cuccovia, pela discussão do trabalho, sugestões e tentativas nos estudos de aderência.

Ao Isaac Jamil Sayeg nos ensaios de MEV, pela discussão do trabalho e idéias.

É muito difícil expressar em poucas linhas todos os sentimentos que envolvem tantos anos de trabalho e esforço.

À FAPESP pelo apoio financeiro concedido.

Só tenho a agradecer à Deus por ter me dado mais esta oportunidade.

ÍNDICE

Resumo	i
Abstract	iii
Introdução	1
Capítulo 1: Gálio – Descrição, Propriedades e aplicações	4
1.1) A descoberta	4
1.2) Ocorrência, obtenção e aplicação	4
Capítulo 2: Surfatantes: Descrição, estudos e aplicação em processos de eletrodeposição	8
2.1) Descrição	8
2.2) Estudos e aplicação em processos de eletrodeposição	9
Capítulo 3: Parte Experimental	17
3.1) Materiais utilizados	17
3.1.1) Eletrodos	17
3.1.2) Cella eletroquímica	19
3.1.3) Desaeração da solução	20
3.1.4) Temperatura	20
3.2) Equipamentos e aparelhagem	20
3.3) Preparação das soluções	21
3.4) Tratamento superficial dos eletrodos	22
Capítulo 4: Resultados e Discussão	23
<i>ENSAIOS ELETROQUÍMICOS</i>	
4.1) Determinação do potencial de circuito aberto (E_{ca}) em função do tempo	23
4.2) Estudos potenciodinâmicos e potenciostáticos das interfaces Cu/KOH 5,0 molL ⁻¹ na ausência e presença de Ga(III) e dos surfatantes LK, SDS, SDBS, DAC	25

4.2.1) Verificação da eletroatividade dos surfatantes em meio de KOH 5,0 molL ⁻¹	26
4.2.2) Efeito dos surfatantes sobre a reação H ₂ O/H ₂	30
4.3) Efeito dos surfatantes LK, SDS, SDBS, DAC sobre a reação Ga ³⁺ /Ga	38
4.3.1) Estudos potenciodinâmicos da interfase Cu/KOH 5,0 molL ⁻¹ na presença de íons galato e na ausência e presença de surfatantes	38
4.3.2) Estudos potencioestáticos da interfase Cu/KOH 5,0 molL ⁻¹ na presença de íons galato e na ausência e presença de surfatantes	42
4.4) Estudos potencioestáticos para a verificação dos rendimentos de eletrodeposição de gálio na ausência e presença dos surfatantes LK, SDS, SDBS, e DAC	47
4.4.1) Rendimentos obtidos na ausência de surfatantes	48
4.4.2) Rendimentos obtidos com Laurato de potássio (LK)	49
4.4.3) Rendimentos obtidos com Dodecil sulfato de sódio (SDS)	51
4.4.4) Rendimentos obtidos com Dodecil benzeno sulfonato de sódio (SDBS)	52
4.4.5) Rendimentos obtidos com Cloreto de dodecil amônio (DAC)	53
4.4.6) Comparação entre os diferentes surfatantes	54
4.5) Estudos potencioestáticos para a verificação do rendimento em eletrodeposição de gálio utilizando um maior tempo de deposição	56

<i>ENSAIOS NÃO ELETROQUÍMICOS</i>	61
4.6) Medidas de tensão superficial (γ)	61
4.6.1) Efeito de impurezas nas medidas de tensão superficial	66
4.7) Ensaios com Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e espectroscopia por dispersão de energia (EDS) para caracterização do substrato de cobre e do eletrodepósito de gálio sobre cobre metálico na ausência e presença de surfatante	67
Conclusões	85
Considerações finais e sugestões para trabalhos futuros	87
Referências Bibliográficas	89
Anexo: Curriculum Vitae	

RESUMO

A eletrodeposição de gálio sobre cobre em meios de KOH $5,0 \text{ molL}^{-1}$ e NaOH $5,0 \text{ molL}^{-1}$ contendo $5,0 \text{ mmolL}^{-1}$ de íons galato foi estudada na presença de surfatantes com cadeia de doze átomos de carbono. Foram estudados três surfatantes aniônicos – o dodecil sulfato de sódio (SDS), o dodecil benzeno sulfonato de sódio (SDBS) e o laurato de potássio (LK) – e um surfatante catiônico – o cloreto de dodecil amônio (DAC), em concentrações acima da c.m.c.

Os estudos foram feitos sobre eletrodo de disco rotativo de cobre a 1000 rpm, empregando soluções alcalinas desaeradas e à temperatura de 25°C .

Foram utilizadas como técnicas eletroquímicas a voltametria linear e a cronoamperometria. A análise da superfície, após a eletrodeposição, foi feita por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia por dispersão de energia (EDS).

Todos os anfífilicos estudados afetam a velocidade dos processos simultâneos de redução Ga(III)/Ga e $\text{H}_2\text{O/H}_2$. A ação inibidora ou catalítica, depende do potencial aplicado e da natureza do surfatante.

Os surfatantes aniônicos inibem a reação $\text{H}_2\text{O/H}_2$ a baixas sobretensões catódicas. Em tais condições se admite que haja um número menor de moléculas de água adsorvidas por estarem os sítios do metal parcialmente ocupados pelas moléculas do anfífilico. A elevadas sobretensões catódicas a reação $\text{H}_2\text{O/H}_2$ é catalisada por estes anfífilicos, admitindo-se, nestas condições, que eles favoreçam a liberação do gás hidrogênio da superfície. O DAC, surfatante catiônico, inibe a reação $\text{H}_2\text{O/H}_2$ em toda a faixa de sobretensões catódicas estudada. Atribui-se a sua adsorção a uma interação eletrostática anfífilico-eletrodo, gerando um efeito inibidor maior à medida que o potencial se torna mais negativo.

O SDBS inibe a eletrodeposição do gálio, mas confere ao depósito aspecto mais brilhante, a valores/de potencial em que catalisa a reação $\text{H}_2\text{O/H}_2$. Soluções recém preparadas de SDS na presença de dodecanol (produto da hidrólise do anfífilico nestes meios), eleva os rendimentos de eletrodeposição do gálio de 12%

para 18% a $-1,35\text{V}$ (vs Hg/HgO). Neste mesmo potencial o DAC eleva os rendimentos do processo de forma comparável, embora iniba o mesmo na região de potencial em que a reação $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$ é significativa. O LK inibe a eletrodeposição do gálio em todos os potenciais estudados, o que se atribui à formação de complexos com o íon Ga(III) .

Os ensaios por MEV e EDS confirmaram os rendimentos maiores de gálio na presença da mistura SDS-DOH. O depósito de gálio obtido a $-1,55\text{V}$ (vs Hg/HgO) se dá sobre toda a superfície do cobre. A análise química radial mostrou que tanto na ausência de surfatantes quanto na presença da mistura SDS+DOH, a distribuição do gálio na superfície do disco de cobre, ainda que mostre decréscimo na bordas do eletrodo, é praticamente constante na maior parte da superfície.

ABSTRACT

Gallium electrodeposition on copper in 5.0 molL^{-1} KOH and 5.0 molL^{-1} NaOH solutions containing 5.0 mmolL^{-1} gallate ions, has been studied in the presence of twelve carbon atoms surfactants. Three anionic surfactants have been studied – sodium dodecyl sulfate (SDS), sodium dodecyl benzenesulfonate (SDBS) and potassium laurate (LK), and one cationic surfactant – dodecyl ammonium chloride (DAC) at concentrations above the c.m.c.

The experiments have been made using rotating disk copper electrode (rotation frequency equal to 1000 rpm), using deaerated alkaline solutions at 25°C .

Electrochemical techniques as linear voltammetry and chronoamperometry were used. Surface analysis after electrodeposition was made using scanning electron microscopy (SEM) and energy dispersion spectroscopy (EDS).

All of the amphiphilics studied change the rate of the simultaneous cathodic Ga(III)/Ga and $\text{H}_2\text{O/H}_2$ processes. The inhibitive or catalytic reaction depends on both the applied potential and surfactant nature. Anionic surfactants inhibit the $\text{H}_2\text{O/H}_2$ reaction at lower overvoltages. It can be admitted under these conditions a lower number of adsorbed water molecules due to the simultaneous adsorption of amphiphilic molecules. At higher cathodic overvoltages the $\text{H}_2\text{O/H}_2$ reaction is catalysed by these surfactants. It can be admitted under these conditions that these molecules remove the hydrogen molecules from the electrode surface. DAC, a cationic surfactant, inhibits the reaction $\text{H}_2\text{O/H}_2$ on the entire range of cathodic overvoltages studied. Its adsorption can be attributed to the electrostatic interaction amphiphilic-electrode and in consequence, the inhibitive effect increases as the potential attains more negative values.

SDBS inhibits the gallium electrodeposition but the deposit is brighter with added SDBS. Recently prepared SDS solutions inhibits Ga(III)/Ga reaction. The presence of dodecanol (SDS hydrolysis product in these media) increases the gallium electrodeposition yield from 12% to 18% at $-1.35\text{V}/(\text{Hg/HgO})$. At this same potential DAC increases the yield of the process, similarly, but it inhibits the same reaction on the potential range where the $\text{H}_2\text{O/H}_2$ reaction is significative.

LK inhibits the gallium electrodeposition process on the entire range of potentials studied. This result can be attributed to laurate gallium complex formation.

SEM and EDS analyses have confirmed the best electrodeposition performance in the presence of SDS+DOH. The gallium deposits obtained at $-1,55\text{V}/(\text{Hg}/\text{HgO})$ spread on the entire copper surface. The radial chemical analysis has shown that either in the absence either in the presence of SDS+DOH mix gallium distribution is practically constant and uniform, except on the edge of the copper disk electrode.

INTRODUÇÃO

O gálio é hoje matéria-prima indispensável na indústria eletrônica, tendo seu principal uso na fabricação de semicondutores (quando ligado, por exemplo, ao arsênio (GaAs) e ao fósforo (GaP)) e em circuitos integrados [1]. O arseneto de gálio é isoeletrônico com o Ge, e é usado em diodos emissores de luz (LEDs = light emitting diodes) e lasers de diodos. Muitas pesquisas estão sendo realizadas sobre o uso de GaAs na confecção de chips de memória para computadores, já que eles operam numa frequência 5 a 10 vezes maiores do que os análogos feitos de silício.

Estudos sobre a eletrodeposição do gálio em meio alcalino foram iniciados no Laboratório de Eletroquímica II do IQUSP por Penteado e outros [2, 3], onde se mostrou que os íons galato inibem a reação $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$, enquanto o gálio metálico se mostra um substrato catalisador em comparação com o cobre. Aditivos complexantes (como o ácido etilenodiaminotetracético, EDTA) e surfatantes (como o dodecil sulfato de sódio, SDS) elevam o rendimento de eletrodeposição do gálio sobre cobre em meio de $\text{NaOH } 5,0 \text{ mol L}^{-1}$ de 3% para 18% (EDTA) e para 23% (SDS). Muito embora se conheça da literatura a importância de surfatantes em banhos de eletrodeposição [4, 5] nenhum trabalho foi encontrado sobre o efeito destes nos rendimentos e características de depósitos de gálio, além do trabalho de Penteado [2]. Estudos realizados por Leal Filho [6] mostraram que surfatantes aniônicos atuam como coletores eficientes no processo de flotação de gálio a partir do licor de Bayer.

Estes resultados aliados aos obtidos por Penteado, nortearam os objetivos deste trabalho, que são: estudar o efeito de diferentes surfatantes sobre os rendimentos em eletrodeposição de gálio a partir de soluções de galato em meio alcalino; caracterizar os depósitos obtidos, na ausência e presença de surfatantes, por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), e Análise por Dispersão de Energia (EDS).

Foram escolhidos três surfatantes aniônicos com a mesma cadeia carbônica: laurato de potássio (LK), dodecilsulfato de sódio (SDS), e dodecilbenzenosulfonato de sódio (SDBS) e um surfatante catiônico, o cloreto de dodecil amônio (DAC).

Neste trabalho, foram utilizadas técnicas eletroquímicas potenciostáticas e potenciodinâmicas, com eletrodo de disco rotativo (EDR) de cobre como substrato. Foram utilizadas como técnicas não-eletroquímicas, MEV, EDS, e medidas de tensão superficial (γ) para a determinação da concentração micelar crítica (cmc) em meio de KOH $5,0 \text{ mol L}^{-1}$ das soluções contendo surfatantes. A temperatura de trabalho dos ensaios apresentados, foi a ambiente (25 ± 3)° C.

O dodecil sulfato de sódio, SDS, vem sendo estudado neste laboratório em diferentes interfaces metal-solução eletrolítica. Além dos resultados observados por Penteado [2] sobre a sua ação na eletrodeposição do gálio, são exemplos os estudos sobre o efeito deste surfatante em processos de corrosão do aço inoxidável 304 e do ferro [7] e de dissolução anódica do cobre [8] em meios de ácido sulfúrico. Além da sua ação inibidora sobre estes processos, a sua presença na interface foi confirmada por espectroscopia Raman “in situ” [9] e por ressonância ciclôtrônica de íons por transformada de Fourier [10]. O SDS também foi estudado na flotação iônica do gálio por Rivera e Bessiere [11].

A escolha do laurato se deve ao fato deste surfatante (laurato de sódio) se mostrar eficiente na flotação de gálio [12] em meio alcalino.

O dodecil benzenosulfonato, SDBS, foi incluído por também apresentar cadeia com 12 carbonos e por estar sendo objeto de estudos neste laboratório em processos de eletrodeposição do níquel [13].

O surfatante catiônico cloreto de dodecil amônio (DAC) vem sendo objeto de estudos na eletrodeposição do níquel [13]. As experiências anteriores com surfatantes catiônicos antecipam ou sugerem que eles não venham a favorecer o processo de eletrodeposição do gálio: o DAC inibe tanto a reação Ni(II)/Ni quanto a redução $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$ sobre cobre em meio de NaCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, a $\text{pH} = 3$ [14]. A inclusão de surfatantes catiônicos, entretanto, se torna interessante por se tratar de um processo de eletrodeposição, onde a aplicação de um potencial externo e em consequência as interações de cargas (metal-íon adsorvido) são diferentes das observadas em processos de flotação (interações íon-íon). Além disso, o Ga(III) está preponderantemente na forma aniônica Ga(OH)_4^{-1} , em meio de NaOH, de onde se espera uma interação eletrostática bem diferente, quando se comparam surfatantes aniônicos e catiônicos. Uma investigação deste tipo, além de caracterizar e otimizar a

escolha tecnológica do surfatante, pode contribuir para o entendimento do processo de adsorção no substrato metálico.

OBJETIVOS

- Estudar o efeito de surfatantes nos rendimentos em eletrodeposição de gálio em meio de KOH 5,0 molL⁻¹;
- Caracterizar a qualidade e o aspecto do depósito de gálio por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e por análise por Dispersão de Energia (EDS).

CAPÍTULO 1

GÁLIO – DESCRIÇÃO, PROPRIEDADES E APLICAÇÕES

1.1) A DESCOBERTA

O gálio é um elemento químico do grupo III B (ou 13) da Tabela Periódica, da mesma família do alumínio, índio e tálio, com configuração eletrônica externa $ns^2 np^1$. O referido elemento, de número atômico 31 e de massa atômica 69,72 u.m.a., foi descoberto em 1875 por P.E.Lecocq de Boisbaudram, que lhe deu o nome de gálio para homenagear a sua terra natal – a França [2,4,5,15].

A história de sua descoberta é interessante: o gálio foi predito pelo químico russo D.I. Mendeleev 4 anos antes de sua descoberta, e descrito nesta ocasião com o nome de eca-aluminium. Mais tarde, P.E.Lecocq de Boisbaudram através dos seus estudos de linhas espectrais observou duas linhas intensas na região violeta de seu espectro que as descreveu como um novo elemento: o gálio [16].

A similaridade entre o atual e as propriedades preditas levou a um reconhecimento difundido do sistema periódico dos elementos descritos por Mendeleev.

1.2) OCORRÊNCIA, OBTENÇÃO E APLICAÇÃO

O gálio ocorre na natureza na forma de dois isótopos estáveis, o Ga 69 e o Ga 71 com 60,2% e 39,8% em massa, respectivamente. Possui um baixo ponto de fusão ($29,77^{\circ}\text{C}$) e um alto ponto de ebulição (acima de 2200°C) [15], salientando-se por ser a substância elementar que apresenta maior intervalo de temperatura na fase líquida. O seu estado de oxidação mais estável é +3, mas se encontraram compostos de Ga(I) e Ga(II) [15]. Reage tanto com ácidos inorgânicos como com bases formando íons estáveis como Ga(III) e íons galato $\text{Ga}(\text{OH})_4^{-1}$, respectivamente.

O gálio não é um metal raro, sua ocorrência, isto é, sua abundância na crosta terrestre é comparável à do chumbo e à do arsênio. Está sempre associado aos seus vizinhos mais próximos da Tabela Periódica, sendo as fontes mais importantes deste elemento, os seus minérios com zinco e alumínio.

No entanto sua ocorrência se dá de forma dispersa. Do ponto de vista científico, são minerais que se destacam, embora raros, sendo inexistente suas minas: a gallita (CuGaS_2), a carnevalita (Cu_3GaS_4) e a soohngenita [$\text{Ga}(\text{OH})_3$].

O gálio pode ser obtido a partir dos resíduos de processamento do zinco e da lama resultante da purificação do sulfato de zinco. Mas estes processos são utilizados em pequena escala [15].

A principal fonte industrial desse metal vem do processamento do alumínio, a partir da bauxita. Nas bauxitas de diferentes origens, o gálio chega a representar uma reserva aproveitável de $1,6 \cdot 10^6$ t. As maiores reservas conhecidas são as de Nova Guiné, Austrália, Brasil, Jamaica, China e Guiana [15].

A bauxita é tratada com hidróxido de sódio concentrado, a quente, sob pressão, para a dissolução do óxido de alumínio, formando o chamado licor de Bayer. Nesta etapa dissolvem-se também o óxido de silício e os compostos contendo gálio. O Al_2O_3 (alumina), após dissolução, forma o íon aluminato, $\text{Al}(\text{OH})_4^-$. Com a precipitação do alumínio, na forma de hidróxido, $\text{Al}(\text{OH})_3$, o licor de Bayer passa a ser denominado de soda fraca que, além das impurezas inorgânicas e orgânicas já existentes na bauxita, incluindo o gálio, contém surfatantes empregados na precipitação do $\text{Al}(\text{OH})_3$. A separação do gálio iônico desta soda fraca pode se dar por extração por solventes, por resina de troca iônica, por flotação, ainda na forma oxidada. A obtenção, a partir daí, do gálio metálico se dá por eletrólise.

O grande desafio tecnológico no desenvolvimento de componentes eletrônicos, é obter o gálio com elevado grau de pureza chegando a 99,99999% . Para obtê-lo como subproduto do alumínio por eletrólise, é preciso considerar dois aspectos importantes: a presença de impurezas orgânicas e inorgânicas no licor de Bayer e a produção simultânea, por eletrólise, de hidrogênio, todos responsáveis pela queda no rendimento do eletrodepósito em

gálio. Além disso, a presença de impurezas compromete a pureza do metal obtido.

O gálio pode ser obtido pela eletrólise do licor de Bayer sobre cátodo de mercúrio, e posteriormente é extraído do amálgama formado, por ação do hidróxido de sódio. Os problemas ambientais causados pelo mercúrio têm levado ao emprego de cátodos de outros materiais como cobre, chumbo, aço inoxidável, carbono vítreo [17]. Dorin e Frazer mostraram que entre os substratos citados, o cobre é o mais apropriado como cátodo na obtenção do gálio por eletrólise a partir do licor de Bayer [17]. Resultados recentes no Laboratório de Eletroquímica II do IQUSP mostraram que o cobre, como cátodo, proporciona maiores rendimentos para o gálio quando comparado ao aço inoxidável 316 L, conforme observado por Santos [18].

A cinética de eletrodeposição do gálio em meio alcalino vem sendo estudada por vários autores [19-22]. Bockris e Enyo mostraram, empregando eletrodos sólidos e líquidos, que o processo é controlado pela etapa de transferência de carga e pela difusão de ad-íons pela superfície do eletrodo. Sobre eletrodo de cobre destaca-se o trabalho de Paciej e outros [22]. Estes autores mostraram as vantagens de recuperar o gálio a partir de soluções alcalinas diluídas em galato, apresentando uma outra alternativa para melhorar a eficiência do processo empregando microeletrodos que favorecem o transporte de massa, aumentando, portanto, a taxa de recuperação do gálio. O efeito do diâmetro do eletrodo na eficiência da deposição do gálio foi estudado em diferentes potenciais e sob diferentes condições de transporte de massa. Foi observado que à medida que o raio do microeletrodo diminui, as correntes parciais devido aos processos de redução aumentam, sendo favorecida a reação de desprendimento de hidrogênio. Desta forma, não houve um aumento na eficiência do processo como era esperado com o emprego de microeletrodos.

Estudos mais recentes apontam para processos de deposição sequencial ou de codeposição. Gálio-Antimônio foram depositados sequencialmente por Paolucci e outros [23], a partir de soluções alcalinas para gálio e de banhos ácidos para o antimônio. Em seguida a liga foi formada a partir de um tratamento térmico. A codeposição GaAs foi estudada por Yang e outros [24] em meios alcalino e ácido. Os autores constataram que tanto o gálio quanto o

arsênio podem ser depositados em meios de pH baixo ou alto. A eletrodeposição em meio alcalino não apresentou bons resultados no sistema contendo As(III) e Ga(III), e os depósitos obtidos não mostraram boa aderência ao substrato, apresentando-se na forma de pó.

O efeito de impurezas orgânicas e inorgânicas foi estudado por Dorin e Frazer [17]. A presença de ferro e de vanádio, encontrada no licor de Bayer promove a reação de desprendimento de H_2 , inibindo completamente a produção do gálio acima de certas concentrações críticas. Os autores verificaram o efeito de ácidos orgânicos tais como succínico, fórmico, acético e oxálico, em concentrações típicas das encontradas no licor de Bayer australiano. As impurezas separadamente não exerciam efeito, mas quando combinadas apresentaram sinergismo cinético no sentido de inibir o processo de eletrodeposição do gálio.

O gálio em sua forma metálica tem aplicação comercial limitada. O seu principal uso está na fabricação de semicondutores empregados em produtos eletrônicos de tecnologia avançada quando ligado, por exemplo, a arsênio (GaAs) e ao fósforo (GaP) [25].

Compostos como GaAs, GaAsP, GaP, são usados em diodos de emissão de luz (LEDs). GaAs é também empregado na construção de circuitos integrados [1]. Estes podem processar informações com rapidez, operam em temperaturas mais elevadas e resistem mais a intensidade de radiação quando comparados aos circuitos à base de silício [25]. Os LEDs de gálio são empregados em calculadoras, relógios, painéis de automóveis e como fontes em sistemas de comunicação com fibras ópticas a curta distância. Compostos de GaAlAs são empregados na fabricação de “lasers” utilizados em discos e vídeos [25]. Os compostos InGaAs, InGaAsP e GaSb são empregados na fabricação de fotodetectores [23].

O gálio apresenta aplicação na medicina na detecção de linfomas, destacando-se o isótopo ^{67}Ga , utilizado na forma de citrato. O nitrato de gálio é usado no tratamento de osteoporose e do câncer de ossos [26]. No estado elementar é ainda utilizado como catalisador no processamento do petróleo e na fabricação de próteses em odontologia [15].

CAPÍTULO 2

SURFATANTES: DESCRIÇÃO, ESTUDOS E APLICAÇÃO **EM PROCESSOS DE ELETRODEPOSIÇÃO**

2.1) DESCRIÇÃO

Os surfatantes ou agentes tensoativos recebem este nome por seu comportamento característico em superfícies e interfases. Estas substâncias que se adsorvem na superfície atuam no sentido de diminuir a energia livre interfacial. Por causa desta habilidade, muitos surfatantes são utilizados como emulsificadores, detergentes, agentes dispersantes, agentes espumantes, agentes umectantes, agentes penetrantes entre outros [27].

Surfatantes podem ser classificados como sendo moléculas anfifílicas por serem compostas por uma parte hidrofóbica não-polar (em geral uma cadeia hidrocarbônica) e uma parte hidrofílica polar. A parte hidrofílica ou polar é chamada de cabeça e a parte hidrofóbica de cauda. A presença de grupos hidrofílicos tornam os surfatantes ligeiramente solúveis em meio aquoso, sendo esta a principal propriedade físico-química de soluções aquosas de surfatantes [28].

A habilidade do surfatante em acumular e orientar na interface não está restrito à interfaces macroscópicas. Surfatantes são também atraídos e orientados em interfaces microscópicas entre uma molécula orgânica e água. Esta habilidade é responsável pela solubilização do surfatante em solventes orgânicos em meio alcalino [29].

Os surfatantes são classificados tomando por base a carga apresentada pela cabeça do grupo polar, como aniônicos, catiônicos, não-iônicos, ou anfotéricos.

Os surfatantes a serem estudados neste trabalho, apresentam as seguintes estruturas químicas:

- Laurato de potássio (LK) : $C_{11}H_{23} COO^- K^+$
- Dodecil sulfato de sódio (SDS): $C_{12}H_{25} - O - SO_3^- Na^+$
- Dodecil benzeno sulfonato de sódio (SDBS): $C_{12}H_{25} - (C_6H_4) - SO_3^- Na^+$
- Cloreto de dodecil amônio (DAC): $C_{12}H_{25} - NH_3^+ Cl^-$

2.2) ESTUDOS E APLICAÇÃO EM PROCESSOS DE ELETRODEPOSIÇÃO

O levantamento bibliográfico apresentou vários estudos envolvendo eletrodeposição de zinco em presença de surfatantes, entretanto, não foi encontrado na literatura nenhum estudo sobre o efeito de surfatantes na eletrodeposição de gálio.

Tornou-se interessante pesquisar, portanto, a influência de alguns surfatantes na eletrodeposição do zinco em meio alcalino, a fim de se conhecer melhor, tanto seu comportamento eletroquímico na interface, em particular em meio alcalino, quanto seu efeito na morfologia dos depósitos obtidos.

Karasteva e Karaivanov [30] estudaram a influência de certos surfatantes na eletrodeposição do zinco, ao investigar a recristalização e estrutura dos depósitos deste metal. Nestes estudos foram utilizados os seguintes surfatantes: nonilfenolpolietilenoglicol (D1), ácido dinaptilmetano-4,4 dissulfônico, (D2), e polietilenoglicol (D3). A eletrodeposição do zinco foi conduzida em célula termostatzada a 40° C, usando cátodo de alumínio a uma densidade de corrente de 100 mA.cm⁻², na ausência e presença de surfatantes no eletrólito. Na presença de surfatante, a superfície do depósito mostrou-se uniforme, enquanto que, na ausência os depósitos apresentaram uma superfície áspera, com formação de dendritas. O tempo de eletrólise e o tratamento superficial dado ao cátodo foram os mesmos para todos os experimentos. A espessura do depósito obtido era de 0,25 mm a 0,30 mm. Utilizou-se a técnica de análise térmica diferencial (DTA) para a recristalização do depósito com a ajuda de um derivatógrafo do tipo OD-101, conforme as seguintes condições experimentais: peso da amostra, 0,5g; faixa de temperatura de 0 – 500° C; aumento da temperatura de 10 deg/min. Observou-se, através das curvas de DTA, que certas combinações de surfatantes no eletrólito apresentaram um efeito exotérmico. A altas densidades de corrente,

apenas a amostra na presença do surfatante (D2), não apresentou este efeito. Quando as amostras foram submetidas a um prévio tratamento térmico, o efeito exotérmico não foi observado. Mudanças na estrutura do depósito são associadas principalmente à influência dos aditivos (D1) e (D3). Estudos da estrutura do depósito de zinco foram realizados por difração de raios-X. A comparação dos difratogramas das amostras, obtidas na ausência e presença de aditivos, mostraram que os surfatantes influenciam na estrutura do depósito de zinco. O tamanho do grão foi determinado por análise de difração de raio-X contra uma amostra padrão. Os resultados mostraram que o tamanho dos cristais diminuem com o aumento da concentração do aditivo. Inclusões dos aditivos nos depósitos de zinco é a provável causa da mudança do tamanho dos grãos. Análises a partir da espuma da solução, após dissolução do depósito de Zn em ácido clorídrico, mostraram que a inclusão de aditivos no metal é da ordem de 10^{-3} a 10^{-2} % em massa. Inclusões de surfatantes nos depósitos de zinco leva a mudanças em suas propriedades físicas. Comparou-se a resistividade (ρ) das amostras de zinco obtidas na ausência e presença de surfatantes no eletrólito. Os resultados mostraram que, na ausência de surfatante, ρ é $6,9 \cdot 10^{-8} \Omega \cdot m$, enquanto que na presença da mistura de surfatante (D1) e (D3), ρ se torna igual a $9,2 \cdot 10^{-6} \Omega \cdot m$.

Smirnov, Tyutina, Popov [31] estudaram o efeito de surfatantes orgânicos na cinética de eletrodeposição de estanho e ligas estanho-chumbo a partir do eletrólito ácido metanossulfônico. Muitos dos banhos para se obter depósitos brilhantes de estanho contêm ácidos ($100 - 350 \text{ gL}^{-1}$), sais, e uma mistura de abrillantadores orgânicos. O uso de ácidos alcanossulfônicos, particularmente, o ácido metanossulfônico (MSA), parece ser consideravelmente promissor por apresentar baixa toxicidade e permitir obter eletrólitos estáveis com alta eficiência. A mistura abrillantadora usada em banhos para eletrodeposição de ligas de estanho, é uma combinação de vários surfatantes orgânicos e consiste, via de regra, de um surfatante aniônico, um ou mais aditivos abrillantadores e formaldeído, que reduz a incorporação de substâncias orgânicas nos depósitos. Foram utilizadas a técnica cronopotenciométrica e curvas de polarização potenciodinâmicas e potencioestáticas. As medidas eletroquímicas foram conduzidas com eletrodo estacionário de estanho

(durante a deposição de estanho), e a partir de uma liga POS-60 (durante a deposição de estanho-chumbo), bem como um eletrodo de disco rotativo. A velocidade de varredura utilizada foi de 5 mV.s^{-1} em medidas de polarização potenciodinâmica. Os valores do estado estacionário de corrente em medidas potenciostáticas foram alcançados em cinco minutos. Os íons metálicos foram introduzidos na solução na forma de metanossulfonatos. As curvas de polarização potenciodinâmica da deposição do estanho foram realizadas a partir de banhos com baixa concentração de íons estanho ($0,03 \text{ mol.L}^{-1}$) na presença de eletrólito suporte e na ausência e presença de aditivos orgânicos. Nestas condições, observou-se a corrente difusional limitante. A curva de polarização potenciodinâmica para o mesmo eletrólito com a adição do surfatante aniônico mostrou que este surfatante não contribui significativamente para a sobretensão durante a eletrodeposição do estanho sob um cátodo estacionário. A deposição do estanho a partir de um eletrólito metanossulfônico é controlada por transporte de massa. O coeficiente de difusão dos íons estanho neste eletrólito é de $6,3 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$, que coincide com o valor do coeficiente de difusão calculado de acordo com a equação Sand-Karaoglanov a partir de dados cronopotenciométricos. Utilizando um eletrodo de disco rotativo, verifica-se que a presença do surfatante aniônico inibe significativamente o processo catódico, alterando a etapa limitante do processo. A dependência linear entre a corrente limite e a raiz quadrada da velocidade de rotação do eletrodo de disco caracteriza a cinética controlada por transporte de massa, de acordo com a equação de Levich: $i_L = 0,62 nF\pi^2 D^{2/3} \nu^{1/6} \omega^{1/2} C_\infty$, onde $\omega = 2\pi f$ é a velocidade angular do disco e f a sua frequência de rotação. Na ausência de surfatante, os autores observaram que a curva j vs $f^{1/2}$ passa pela origem, seguindo o modelo de Levich. Na presença de surfatante, observa-se um coeficiente linear diferente de zero, sugerindo um modelo de cinética mista para o processo. A presença do surfatante aniônico e formaldeído não influenciam significativamente na forma da curva de polarização. No entanto, depósitos feitos a partir de banhos contendo o surfatante aniônico são mais compactos. Os valores de coeficientes de difusão determinados na parte inicial do cronopotenciograma, bem como o efeito da espessura da camada de difusão correspondem aos valores obtidos para o eletrólito puro e para o eletrólito na presença do surfatante dentro do desvio experimental. Tanto o

formaldeído quanto o surfatante não contribuem para a polarização do processo catódico em eletrodo estacionário e não alteram a etapa limitante do processo. A introdução dos aditivos abrillantadores ao banho resultaram em significativa inibição do processo catódico e no aparecimento de uma estável oscilação de potencial no modo galvanostático, atribuída à convecção na interfase causada pela reação de desprendimento de hidrogênio.

Titova, Kazakov, Yavich, Petrova, Mazin [32] pesquisaram a influência de surfatantes exercida na cinética de deposição catódica do zinco a partir de íons zincato. Os estudos foram conduzidos com um eletrólito de zincato contendo 5 gL⁻¹ de zinco (na forma de ZnO) e 70 gL⁻¹ de NaOH, ambos na ausência e presença de surfatante. Atualmente não há um consenso sobre o mecanismo de complexação dos íons zinco em eletrólitos alcalinos. Talvez isto pode ser causado pela natureza dos equilíbrios químicos do complexo em solução de zincato. Gerischer [33] sustenta a idéia de que a redução do zinco ocorre a partir do complexo de zincato $[Zn(OH)_4]^{2-}$ via mecanismo com dois estágios. Ao mesmo tempo, Bockris [34] propõe um processo que envolve um mecanismo com quatro estágios. Durante este processo, de acordo com Bockris, a velocidade de redução dos íons zinco é geralmente rápida, para uma formação de um depósito com estrutura perfeita, levando assim à formação de uma camada porosa. Para produzir depósitos com alta qualidade, é necessário reduzir a velocidade de redução dos íons zinco. Isto pode ser feito introduzindo vários surfatantes no eletrólito. O artigo mostra que os dados experimentais foram extrapolados em termos do modelo de eletrocristalização que foi proposto por Scharifker [35]. De acordo com esta teoria, dois casos limitantes de nucleação são possíveis, a saber, a nucleação instantânea e a nucleação progressiva. Este artigo mostra que a introdução de aditivos em eletrólitos alcalinos de zinco não afeta a natureza do processo de eletrocristalização do zinco. Ao mesmo tempo, um contínuo filme de surfatante, que se forma na superfície do eletrodo na região de potenciais negativos, inibe a redução dos íons metálicos. Isto resulta na produção de cristais finos e de um revestimento brilhante.

Zhu, Zhou, Gao [36] investigaram o efeito de surfatantes perfluorados no comportamento eletroquímico do zinco por técnicas de polarização potencioestática e voltametria cíclica. Surfatantes perfluorados têm a vantagem

de apresentar excelente estabilidade química podendo sobreviver às severas condições de ácidos fortes, bases ou oxidantes. Também são inibidores eficientes para o crescimento de dendritas de zinco. Nos experimentos de polarização potencioestática, uma chapa plana de zinco (99,99%, com área de 1 x 1 cm) foi usada como eletrodo de trabalho; como contra eletrodo foi usada uma chapa de platina. Um eletrodo de Hg/HgO com um capilar de Luggin foi usado como eletrodo de referência em todos os experimentos. Todos os potenciais foram medidos com referência a este eletrodo. Dois tipos de eletrólitos foram empregados: uma solução 30% de KOH e uma solução 30% de KOH com 40 gL⁻¹ de ZnO. Muitos estudos confirmam o aumento da sobretensão de hidrogênio na presença de certos surfatantes. Este artigo mostra que com a adição de surfatantes a velocidade da reação de desprendimento de H₂ em eletrodo de zinco é diminuída. Em outras palavras, os surfatantes podem ser usados como substituintes para Hg com o objetivo de diminuir a corrosão dos eletrodos em baterias de zinco. O aumento da sobretensão do H₂ pode ser explicado pela adsorção de moléculas de surfatantes no eletrodo de zinco. As curvas de polarização mostraram que em termos de aumento na sobretensão do H₂ (η_{H_2}) em eletrodo de zinco, o surfatante não-iônico (FC-170C) apresenta melhores resultados, seguido pelo catiônico (FC-135 e CTAB). O valor do potencial de carga zero (pzc) do eletrodo de zinco é cerca de -0,9 V vs SCE. Conseqüentemente, durante a polarização catódica, existem cargas negativas na superfície do eletrodo. No entanto, um surfatante aniônico ainda induz e aumenta a sobretensão do H₂ no eletrodo de zinco. Aparentemente, a adsorção das moléculas deste surfatante não é causada pela atração eletrostática entre o grupo polar das moléculas de surfatante e a superfície do eletrodo de zinco. O surfatante pode ser adsorvido na superfície do eletrodo de Zn através do grupo não-polar com o grupo polar orientado para a solução. Quando a polarização catódica é menor do que -1,80V, o tipo não-iônico começa a se dessorver na superfície do Zn (o aniônico dessorve antes do tipo não-iônico, entretanto, o tipo catiônico mantém uma adsorção regular). Os surfatantes catiônicos podem ser adsorvidos por atração eletrostática entre o grupo polar do surfatante e da superfície do eletrodo de Zn, daí a razão da reação de H₂O/H₂ ocorrer mais vagarosamente na presença do surfatante, quando o potencial do eletrodo de Zn é mais

negativo do que $-1,80\text{V}$. Os estudos por voltametria cíclica mostraram que a adição de qualquer tipo de surfatante altera o comportamento voltamétrico do eletrodo de Zn, especialmente na região catódica do voltamograma, correspondente à deposição de Zn. Exceto para o aniônico, o potencial catódico de pico na deposição de Zn é mudado para valores mais negativos. O potencial de deposição de Zn na ausência de outros aditivos é deslocado para valores mais negativos na presença de surfatantes. O não-iônico e o catiônico mostraram as maiores mudanças. A alteração no potencial de corrente catódica máxima indica que a deposição de Zn é inibida em certos momentos na presença de surfatantes. A razão é que os surfatantes adsorvem na superfície do eletrodo de Zn dando uma camada que apresenta um efeito inibidor no processo de redução dos íons Zn^{2+} . No entanto, este fato pode minimizar o crescimento dendrítico. As polarizações anódicas mostraram que a adição de surfatantes tem pouco efeito no processo anódico.

Baugh [37] descreve a corrente limite de redução do oxigênio em 7 molL^{-1} de KOH como igual a $4\text{ }\mu\text{A.cm}^{-2}$. Isto indica que a redução do O_2 é uma reação muito lenta nesta concentração de KOH, devido à baixa solubilidade do O_2 . A curva corrente vs tempo pode auxiliar na interpretação de processos catódicos e da estrutura da superfície durante a eletrodeposição a potenciais controlados. A corrente que atravessa o eletrodo aumentará com o aumento da área superficial exposta. Qualquer aumento de corrente indica aumento na área superficial do eletrodo. Observa-se que as curvas potencioestáticas mostram que na ausência de surfatantes a corrente é aumentada em função do tempo. Este comportamento indica um aumento na área superficial trazida por uma não uniformidade do depósito (dendrítica). Por outro lado, a deposição do zinco em soluções contendo surfatante apresenta uma corrente inicial que permanece praticamente inalterada indicando uma morfologia compacta. Pelas observações morfológicas dos depósitos, pode-se claramente ver que na ausência de surfatantes o Zn foi depositado como uma larga quantidade de cristais dendríticos e os depósitos são irregulares. Em todos os casos apresentados na presença de surfatantes os depósitos são uniformes e compactos, especialmente para os surfatantes catiônico (CTAB) e não-iônico.

Titova, Javich, Petrova, Kazakov, Biallozor [38] estudaram a influência de dois tipos de surfatantes: aminas macromoleculares (MAN) e sal de

tetraalquilamônio (TAS) na deposição catódica do zinco. As medidas eletroquímicas foram conduzidas por voltametria cíclica, cronoamperometria e cronopotenciometria. O artigo descreve que camadas de Zn eletrolíticas com boa qualidade podem ser obtidas usando eletrólitos cianídricos. Entretanto, devido à sua alta toxicidade, é de especial interesse fazer um estudo tentando substituí-lo por soluções menos tóxicas. Apesar do fato de íons Zn ocorrerem na forma de complexos, finos grãos e camadas brilhantes são obtidas apenas se surfatantes apropriados forem introduzidos na solução. A maioria dos surfatantes empregados em banhos de eletrodeposição pertencem a dois tipos de classes. O primeiro são aminas macromoleculares (MAN) obtidas através da reação de aminas heterocíclicas, por exemplo, etanolamina. A presença destes compostos produzem camadas de zinco brilhantes. O segundo tipo de surfatante são compostos baseados nos produtos de polimerização do sal de tetraalquilamônio (TAS). Este tipo de surfatante é caracterizado pela tendência de adsorver na superfície do catodo em que ele exibe ação inibidora no processo de eletrodeposição de Zn, levando à formação de depósitos com boa qualidade. Os experimentos mostraram que zincato na ausência de surfatantes, forma um pico catódico na região de redução dos íons Zn(II) . A altura do pico aumenta com o aumento da velocidade de varredura. As curvas mostraram que a dependência do pico de corrente j_p em função da raiz quadrada da velocidade de varredura (v) é de natureza linear. Os resultados indicam a presença de limitações difusionais na reação de redução dos íons Zn^{2+} . A introdução de aditivos orgânicos (MAN e TAS) no eletrólito faz com que a forma das curvas corrente vs potencial mude. Ao invés de um pico que é típico para eletrólitos na ausência de surfatantes, dois picos aparecem no eletrólito com surfatante. Os gráficos mostram que o segundo pico, j_{p2} , está localizado na região de potencial mais negativa (-1,8V). Com o aumento da velocidade de varredura, a corrente de ambos os picos aumenta. Assim como em soluções sem aditivos, em eletrólitos com MAN e TAS, a dependência da altura de ambos os picos com $v^{0,5}$ é linear. Isto também aponta a natureza difusional do controle do processo. As curvas mostraram que a redução dos íons Zn na região do segundo pico na presença do aditivo TAS é caracterizado por um controle misto. Supõe-se que o recobrimento da superfície do eletrodo de Zn está incompleto por moléculas adsorvidas. Parece provável que na faixa

de potencial de redução, surfatantes são adsorvidos apenas na região ativa do eletrodo enquanto íons Zn são reduzidos nas regiões livres da superfície do eletrodo. A diminuição da corrente atesta, neste caso, a diminuição real da superfície do eletrodo. As formas das curvas potencioestáticas catódicas mostram que o processo de redução é mais retardado por eletrólitos com TAS do que com MAN. Surfatantes podem afetar a cinética de estágios individuais do processo de deposição do Zn que resultam nas propriedades físicas e químicas do depósito. Este artigo torna claro que na presença de aditivos o processo de eletrodeposição do zinco é inibido. O processo de deposição é controlado por difusão na presença de MAN na solução, mas na presença de TAS aparece a limitação cinética. Estes resultados sugerem que no caso do eletrólito com MAN, a redução ocorre a partir de complexos de Zn com aditivo imediatamente, mas em eletrólito com TAS, é bem provável que haja criação de uma camada compacta por adsorção do aditivo na superfície catódica.

CAPÍTULO 3

PARTE EXPERIMENTAL

3.1) MATERIAIS UTILIZADOS

3.1.1) Eletrodos

Para os sistemas estudados, foram utilizados 3 tipos de eletrodos:

1. Eletrodo de trabalho:

- Disco rotativo de cobre eletrolítico (EDR fixo) com área de $0,32 \text{ cm}^2$

Figura 1: Imagem do eletrodo de disco rotativo de cobre eletrolítico (EDR-fixa).

Vista frontal

Figura 2: Eletrodo de disco rotativo de cobre (eletrodo fixo). Vista lateral

- Disco rotativo de cobre eletrolítico (EDR desmontável) com área de $1,23 \text{ cm}^2$, utilizado nos ensaios de eletrodeposição de gálio para posterior análise de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e análise por dispersão de energia (EDS).

Figura 3: Eletrodo de trabalho (eletrodo desmontável)

2. Eletrodo auxiliar: Fio espiral de platina com grande área.
 3. Eletrodo de referência: $\text{Hg/HgO/NaOH } 5 \text{ molL}^{-1}$, com um capilar, para que ocorra o contato eletrodo-solução de modo a minimizar a queda ôhmica. O potencial do eletrodo de referência empregado nas medidas eletroquímicas em relação ao eletrodo de calomelano saturado em KCl encontra-se na faixa de $(170 \pm 10) \text{ mV}$, potencial medido experimentalmente antes de se iniciarem os ensaios. Este valor aproxima-se do esperado calculado teoricamente para este eletrodo.
- Todos os potenciais foram medidos em relação a este eletrodo de referência.

Figura 4: Eletrodo de referência

3.1.2) Cela eletroquímica

A cela eletroquímica usada foi um bquer de plástico de 400 mL com tampa de lucite contendo 5 orifícios, sendo 3 para a inserção dos eletrodos (trabalho, auxiliar e referência) e 2 para entrada e saída de gás inerte. A figura 5 apresenta o esquema da cela eletroquímica utilizada nos ensaios.

Figura 5: Cela eletroquímica

3.1.3) Desaeração da solução

Todos os ensaios foram realizados com soluções desaeradas. Para isso, foi utilizado o gás inerte nitrogênio (N_2) com 99% de pureza. Este gás foi previamente tratado, antes de inserido na solução, por borbulhamento em solução de meta-vanadato de amônio, a fim de se eliminarem os resíduos de O_2 presentes.

As soluções foram desaeradas por, no mínimo 30 minutos, antes do início das medidas eletroquímicas, e durante os ensaios o gás foi inserido sobre a solução para que permanecesse uma atmosfera livre de oxigênio, e portanto, garantindo uma solução desaerada.

3.1.4) Temperatura

Todos os ensaios foram realizados à temperatura ambiente (25 ± 3) °C.

3.2) **EQUIPAMENTOS E APARELHAGEM**

Os ensaios eletroquímicos foram realizados no aparelho Potenciostato/Galvanostato PAR 273A acoplado a um microcomputador Pentium 133 MHz e a um Osciloscópio Goldstar 9020 P. Para promover a rotação dos eletrodos, foi utilizado um agitador mecânico Janke and Kunzel RW 20 DZM.

A figura 6 mostra todos os aparelhos acoplados.

Figura 6: Equipamentos utilizados para realizar as medidas eletroquímicas

Os ensaios não eletroquímicos de caracterização dos depósitos foram realizados por microscopia eletrônica de varredura (MEV), da marca Philips, modelo XL-30.

As medidas de tensão superficial foram realizadas em um tensiômetro digital modelo K12, da marca KRÜSS. Foi utilizada a técnica do anel de Du Nouy.

A figura 7 mostra o tensiômetro utilizado nas medidas de tensão superficial.

Outros equipamentos tais como, balança analítica com precisão de 0,0001g e voltímetros digitais de 4,5 dígitos, também foram utilizados.

Figura 7: Tensiômetro modelo K12 da marca KRÜSS

3.3) PREPARAÇÃO DAS SOLUÇÕES

Os reagentes utilizados foram: hidróxido de potássio (KOH), hidróxido de sódio (NaOH), óxido de gálio (Ga_2O_3), laurato de potássio (LK), dodecil sulfato de sódio (SDS), dodecil benzeno sulfonato de sódio (SDBS), e cloreto de dodecil amônio (DAC).

Todas as soluções foram preparadas diretamente com reagentes de pureza analítica, com exceção do dodecil sulfato de sódio [SDS] e do laurato de potássio [LK]) que foram recristalizados. Foi empregada água bidestilada no preparo das soluções.

As soluções contendo Ga(III) foram preparadas em uma concentração de $5,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ em meio de KOH ou NaOH, ambas em uma concentração de $5,0 \text{ mol L}^{-1}$. Estas concentrações foram mantidas em todos os ensaios eletroquímicos e não eletroquímicos. Os surfatantes apresentaram-se em uma

concentração de $1,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ em todos os ensaios, com exceção do SDS, que, por apresentar turvação, se encontrava na sua concentração máxima, isto é, numa solução saturada.

A dissolução do óxido de gálio neste meio é dificultada pela cinética da reação. Para que se consiga uma solução límpida, em pouco tempo de preparo, é necessário que o óxido de gálio seja solubilizado juntamente com o hidróxido de sódio (ou de potássio) com uma quantidade mínima de água bidestilada até que se atinja a solubilidade do hidróxido. Sendo esta uma reação exotérmica, o aumento da temperatura da solução favorece a dissolução do óxido de gálio neste meio. O sistema foi mantido sob aquecimento durante aproximadamente 2 horas para que ocorresse a dissolução total do óxido. Após a completa dissolução, quando a solução atingiu a temperatura ambiente, esta foi transferida para um balão volumétrico para que a diluição fosse completada corretamente.

Os surfatantes foram previamente dissolvidos em uma quantidade mínima de água bidestilada e após a completa dissolução, foram adicionados ao meio em estudo. Somente o SDS apresentou turvação ao adicioná-lo no sistema em estudo, tanto na ausência quanto na presença de galato em solução, até mesmo quando o contra-íon foi o sódio (Na). No entanto, em meio de KOH, o SDS apresentou maior turvação.

Os demais surfatantes apresentaram uma solução límpida quando adicionados à solução de estudo, tanto na ausência quanto na presença de Ga(III) em solução.

3.4) TRATAMENTO SUPERFICIAL DOS ELETRODOS

Em todos os ensaios eletroquímicos e não eletroquímicos o tratamento superficial dado ao eletrodo de disco rotativo (EDR) de cobre eletrolítico foi polimento com o auxílio de uma politriz, com lixas de carbeto de silício (SiC) de granulometria igual a 600 mesh.

Para a espiral de platina, utilizada como eletrodo auxiliar, foi feita somente a decapagem com HNO_3 1:1 por imersão durante aproximadamente 1 minuto à temperatura ambiente.

Todos os eletrodos, após o polimento, foram lavados com água bidestilada, enxaguados com etanol e secados com jato de ar quente.

CAPÍTULO 4

RESULTADOS E DISCUSSÃO

ENSAIOS ELETROQUÍMICOS

4.1) DETERMINAÇÃO DO POTENCIAL DE CIRCUITO ABERTO (E_{ca}) EM FUNÇÃO DO TEMPO

A determinação do potencial de circuito aberto (E_{ca}) foi feita com o objetivo de se encontrar o potencial de corrosão (E_{corr}), isto é, o potencial de circuito aberto “quase estacionário” para as interfases na ausência e presença de Ga(III) e na ausência e presença dos surfatantes LK, SDS, SDBS e DAC.

A figura 8 mostra os resultados obtidos na presença de surfatantes e na ausência de galato em solução.

Figura 8: Potencial de circuito aberto para as interfases Cu/KOH 5,0 molL⁻¹ na ausência de galato em solução e na presença de surfatantes

A figura 9 apresenta os resultados obtidos na presença de Ga(III) e surfatantes.

Figura 9: Potencial de circuito aberto para as interfaces Cu/KOH 5,0 molL⁻¹ na presença de Ga(III) em solução e na presença de SDS, SDBS, e DAC

Foram realizados vários ensaios de potencial de circuito aberto para a interface Cu/KOH 5,0 molL⁻¹, e o valor médio encontrado foi de $(0,447 \pm 0,005)$ V / (Hg/HgO).

Observa-se através das figuras 8 e 9 que os resultados obtidos tanto na presença quanto na ausência de gálio e dos surfatantes estudados aproximam-se do valor encontrado para a interface Cu/KOH 5,0 molL⁻¹, diferindo, no máximo de 10 mV. Estes resultados sugerem que nem o galato, nem os surfatantes estudados afetam significativamente a estrutura da interface Cu/KOH 5,0 molL⁻¹ no potencial de circuito aberto. Estas medidas foram importantes para determinar o potencial inicial, estacionário, para o levantamento das curvas de polarização.

4.2) ESTUDOS POTENCIODINÂMICOS E POTENCIOSTÁTICOS DAS INTERFASES Cu/KOH 5,0 molL⁻¹ NA AUSÊNCIA E PRESENÇA DE Ga(III) E DOS SURFATANTES LK, SDS, SDBS, E DAC

Os primeiros estudos com o gálio foram realizados a uma concentração de 1,0 mmolL⁻¹ na ausência de surfatantes conforme observado em estudos anteriores [2]. No entanto, os estudos potencioestáticos mostraram que, nesta concentração não se observa deposição significativa do metal. Embora notado através das curvas de polarização que o gálio se reduz, não é possível quantificá-lo. Por isso decidiu-se aumentar a concentração de íons galato em solução de 1,0 mmolL⁻¹ para 5,0 mmolL⁻¹, sendo esta a concentração de Ga(III) utilizada em todos os ensaios eletroquímicos.

Foram realizadas polarizações lineares, partindo-se do potencial de circuito aberto estacionário até -1,80V (vs Hg/HgO).

A figura 10 mostra as curvas de polarização catódica da interfase Cu/KOH 5,0 molL⁻¹ na ausência (curva I) e presença (curva II) de Ga(III) 5,0 mmolL⁻¹ em solução. Observa-se nitidamente o efeito inibidor dos íons galato sobre a reação H₂O/H₂, além da redução simultânea dos íons Ga(III) na mesma região de potencial, representada pela região AB da curva (II). Se no trecho AB apenas a redução do galato ocorresse, dever-se-ia observar o patamar de corrente limite, correspondente ao controle difusivo-convectivo do processo. A presença simultânea da reação H₂O/H₂, não controlada por transporte de massa, faz com que haja apenas um aumento lento da corrente nesta região de potencial. O trecho BC corresponde à região em que a reação H₂O/H₂ ocorre com alta velocidade.

Estes resultados confirmam os obtidos anteriormente por Penteado [2] empregando NaOH 5,0 molL⁻¹ como eletrólito suporte.

Figura 10: Polarização linear catódica para o sistema Cu/KOH 5,0 molL⁻¹ na ausência e presença de Ga(III) 5,0 mmolL⁻¹ na solução, com EDR de cobre a 1000 rpm à velocidade de varredura de 2 mV.s⁻¹

4.2.1) Verificação da eletroatividade dos surfatantes em meio de KOH 5,0 molL⁻¹

A partir do conhecimento eletroquímico do sistema Cu/KOH 5,0 molL⁻¹ na presença e ausência de Ga(III) em solução, deu-se início aos estudos com os surfatantes LK, SDS, SDBS e DAC, verificando-se primeiramente o comportamento eletroativo destes no meio estudado.

Na figura 11 encontram-se as curvas de polarização dos sistemas Cu/KOH 5,0 molL⁻¹ na ausência e presença de LK em solução, incluindo a ampliação da mesma figura para potenciais compreendidos entre o potencial de circuito aberto e -1,45V (vs Hg/HgO). Observa-se que a curva de polarização na presença de LK em solução apresenta valores de densidade de corrente catódica menores comparados aos observados na ausência deste surfatante a

um mesmo potencial. Estes resultados permitem concluir que o LK está atuando sobre a reação $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$ no sentido de inibir a mesma. A figura 11 também mostra que o LK não é eletroativo em meio de KOH $5,0 \text{ mol L}^{-1}$ em toda a faixa de potencial estudada, mesmo em potenciais menos negativos.

Figura 11: Polarização linear catódica para o sistema Cu/KOH $5,0 \text{ mol L}^{-1}$ na ausência e presença de LK, com EDR de cobre a 1000 rpm à velocidade de varredura de 2 mV.s^{-1}

Na ampliação da figura 11, observa-se um pico de redução a aproximadamente $-0,45\text{V}$ (vs Hg/HgO) para o sistema na ausência de surfatante, o que representa a redução dos óxidos de cobre formados ao ar presentes na superfície do eletrodo. Nota-se ainda que, em potenciais menos negativos, a partir do potencial de corrosão, o sistema na presença de LK, apresenta valores de densidades de correntes catódicas menores comparados ao sistema na ausência de LK, mostrando a presença do surfatante na superfície do eletrodo, formando um filme. A potenciais mais negativos, pode-se dizer que o LK atua inibindo a reação $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$.

A figura 12 apresenta as curvas de polarização dos sistemas Cu/KOH 5,0 molL⁻¹ na ausência e presença de SDS em solução, incluindo a ampliação da mesma figura para potenciais compreendidos entre o potencial de circuito aberto e -1,45V (vs Hg/HgO).

Figura 12: Polarização linear catódica para o sistema Cu/KOH 5,0 molL⁻¹ na ausência e presença de SDS, com EDR de cobre a 1000 rpm à velocidade de varredura de 2 mV.s⁻¹

A figura 12 mostra o efeito catalítico do SDS sobre a reação H₂O/H₂. Embora as correntes sejam maiores na presença de SDS, esta elevação dos valores de j só é observada na faixa de potencial em que ocorre a reação H₂O/H₂, o que permite concluir que o SDS não é eletroativo neste meio em toda a faixa de potencial estudada. Estudos anteriores realizados por Villamil empregando eletrodo de platina, mostraram a estabilidade eletroquímica do referido surfatante em meios ácido, neutro e alcalino, dentro do intervalo de potencial correspondente à estabilidade da água [7].

A figura 13 apresenta as curvas de polarização na ausência e presença de SDBS, incluindo a ampliação da mesma figura para potenciais compreendidos entre o potencial de circuito aberto e $-1,45\text{V}$ (vs Hg/HgO).

Figura 13: Polarização linear catódica para o sistema $\text{Cu/KOH } 5,0 \text{ molL}^{-1}$ na ausência e presença de SDBS, com EDR de cobre a 1000 rpm à velocidade de varredura de 2 mV.s^{-1}

Observa-se que o SDBS atua sobre a reação $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$, catalisando-a e se mostra não eletroativo neste meio em toda a faixa de potencial investigada. Estudos anteriores realizados por Silva [39] em meios de cloreto a valores de pH iguais a 5,8 e 3,0 colaboram com estas conclusões, por ter demonstrado a estabilidade eletroquímica do SDBS no intervalo de potencial correspondente à estabilidade do solvente sobre platina.

A figura 14 apresenta as curvas de polarização na ausência e presença do surfatante catiônico DAC, incluindo a ampliação da mesma figura para potenciais compreendidos entre o potencial de circuito aberto e $-1,45\text{V}$ (vs Hg/HgO).

Observa-se que o DAC catalisa a reação $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$ a potenciais mais negativos do que $-1,50\text{V}$ (vs Hg/HgO). Analogamente ao que foi dito para o SDS e SDBS, conclui-se que o DAC não é eletroativo na região de potencial investigada.

Figura 14: Polarização linear catódica para o sistema $\text{Cu}/\text{KOH } 5,0 \text{ molL}^{-1}$ na ausência e presença de DAC, com EDR de cobre a 1000 rpm à velocidade de varredura de 2 mV.s^{-1}

4.2.2) Efeito dos surfatantes sobre a reação $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$

O LK foi o único surfatante, dentre os estudados, que apresentou efeito inibidor sobre a reação de desprendimento de hidrogênio, o que foi também comprovado pelo estudo potencioestático de cargas catódicas em diferentes potenciais, como será visto neste capítulo.

Todos os sistemas contendo surfatantes, com exceção do LK, apresentam densidades de corrente maiores que o sistema sem surfatante, que é

intensificado a partir de $-1,45\text{V}$, sugerindo um efeito catalítico sobre a reação $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$. Isto pode ser comprovado através da comparação dos valores de densidades de corrente catódica para os sistemas na ausência e presença de surfatantes, escolhido o potencial $-1,55\text{V}$ (vs Hg/HgO).

A tabela 1 mostra os valores de densidade de corrente para as interfaces na ausência e presença de SDS, SDBS e DAC em solução, em $-1,55\text{V}$ (vs Hg/HgO).

Tabela 1: Comparação dos valores de densidades de corrente catódica para as interfaces na ausência e presença de SDS, SDBS e DAC em $-1,55\text{V}$ (vs Hg/HgO)

<i>Interface</i>	<i>j (mA.cm⁻²) (E = -1,55V)</i>
Ausência de surfatante	51,8
Presença de SDS	58,4
Presença de SDBS	61,2
Presença de DAC	55,8

Observam-se valores de densidades de corrente maiores na presença de SDBS quando comparados ao sistema na ausência de surfatante e também na presença dos demais surfatantes.

Ensaio potencioestático foram realizados a fim de se compararem as cargas catódicas em diferentes interfaces, na presença e ausência de surfatantes em solução. As polarizações catódicas foram feitas em um intervalo de tempo de 300s. Para os demais aspectos, foram mantidas as mesmas condições experimentais. Também foram realizados, no mínimo três ensaios para cada potencial em cada meio estudado e calculado o valor médio.

♦ Efeito do Laurato de Potássio (LK)

A tabela 2 apresenta os valores de cargas catódicas obtidas para as interfaces Cu/KOH 5,0 molL⁻¹ na ausência e presença de LK.

Tabela 2: Comparação de cargas catódicas na ausência e presença de LK em solução a diferentes potenciais de redução

Potencial Catódico Aplicado	CARGAS CATÓDICAS (C.cm ⁻²)	
	Ausência de surfatante	Presença de LK
-1,35V	0,66 ± 0,22	0,46 ± 0,02
-1,45V	5,34 ± 0,45	2,53 ± 0,37
-1,55V	7,27 ± 0,45	5,52 ± 0,88
-1,65V	11,47 ± 1,99	9,80 ± 1,47
-1,75V	28,9 ± 1,45	28,35 ± 2,83

Conforme observado na tabela 2, para as interfaces Cu/KOH 5,0 molL⁻¹ e Cu/KOH 5,0 molL⁻¹/LK 1,0.10⁻⁴ molL⁻¹, as cargas catódicas no meio contendo laurato tendem a ser menores comparadas ao meio sem laurato. Embora levando em conta o desvio experimental, observa-se um efeito inibidor significativo do LK sobre a reação de desprendimento de hidrogênio em baixas sobretensões, confirmando as curvas de polarização potenciodinâmicas.

♦ Efeito do Dodecil Sulfato de Sódio (SDS)

Estudos anteriores no Laboratório de Eletroquímica II do IQUSP mostraram que o SDS sofre hidrólise em meio aquoso [40], favorecida pela elevação do pH, de acordo com a seguinte reação:

A presença de dodecanol (DOH) em soluções de SDS, após um maior intervalo de tempo de preparo, poderia ser a responsável por mudanças bruscas no comportamento eletroquímico do surfatante na interface metal-solução, comparadas às soluções de SDS recém-preparadas [41].

Essa hipótese se baseia nos estudos de tensão superficial feitos por Villamil [7] em soluções de NaOH 5,0 molL⁻¹ contendo 1,0.10⁻⁴ molL⁻¹ de SDS e

$1,0 \cdot 10^{-4} \text{ molL}^{-1}$ de SDS + 5 % de DOH (5 % molar em relação a [SDS] + [DOH] [2].

Estes estudos mostraram que a tensão superficial do sistema NaOH + SDS depende do tempo até um intervalo de tempo de 24 horas após o preparo da solução, permanecendo o valor de (γ) a partir daí praticamente constante [2].

Sendo assim, foi adotado o critério do intervalo de tempo de 24 horas como mínimo para o atendimento do equilíbrio de hidrólise. Para efeito de comparação, também foram realizadas medidas de rendimento em eletrodeposição com a solução de SDS preparada no momento do ensaio, e medidas realizadas depois de 24 horas, o que chamamos de SDS + DOH.

A tabela 3 apresenta os resultados obtidos a partir de solução contendo SDS recém-preparada e os resultados obtidos com SDS a partir de uma solução preparada com no mínimo 24 horas (SDS + Dodecanol) na ausência de Ga(III) em solução.

Tabela 3: Comparação de cargas catódicas na ausência e presença de SDS recém-preparado e de SDS + DOH a diferentes potenciais de redução

Potencial Catódico Aplicado	CARGAS CATÓDICAS (C.cm^{-2})		
	<i>Ausência de surfatante</i>	<i>Presença de SDS</i>	<i>Presença de SDS + DOH</i>
-1,35V	$0,66 \pm 0,22$	$0,78 \pm 0,13$	$0,77 \pm 0,07$
-1,45V	$5,34 \pm 0,45$	$3,46 \pm 0,03$	$2,96 \pm 0,26$
-1,55V	$7,27 \pm 0,45$	$9,49 \pm 0,62$	$5,66 \pm 0,38$
-1,65V	$11,47 \pm 1,99$	$18,11 \pm 1,80$	$6,40 \pm 0,14$
-1,75V	$28,9 \pm 1,45$	$26,09 \pm 1,76$	$20,95 \pm 0,45$

Conforme observado na tabela 3, para os sistemas na ausência de surfatante, Cu/KOH $5,0 \text{ molL}^{-1}$ puro, e na presença de SDS $1,0 \cdot 10^{-4} \text{ molL}^{-1}$, a solução recém-preparada apresenta valores de cargas catódicas maiores comparados ao meio na ausência de surfatante, para -1,55V e -1,65V, sugerindo um efeito catalítico sobre a reação $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$.

Os resultados para -1,35V e -1,75V não permitem concluir sobre qualquer efeito do SDS: os resultados, na ausência e presença do surfatante são

comparáveis, dentro da precisão experimental. Os valores a $-1,45\text{V}$ fogem ao resultado geral obtido nos outros potenciais.

O mesmo não é observado para a solução de SDS na presença de dodecanol, onde os valores de cargas catódicas apresentam-se menores em toda a faixa de potencial estudado, sugerindo o efeito inibidor do surfatante na presença de dodecanol sobre a reação de desprendimento de hidrogênio.

♦ Efeito do Dodecil Benzeno Sulfonato de Sódio (SDBS)

A tabela 4, apresenta os resultados obtidos para o surfatante SDBS.

Tabela 4: Comparação de cargas catódicas na ausência e presença de SDBS a diferentes potenciais de redução

Potencial Catódico Aplicado	CARGAS CATÓDICAS (C.cm^{-2})	
	<i>Ausência de surfatante</i>	<i>Presença de SDBS</i>
-1,35V	$0,66 \pm 0,22$	$0,49 \pm 0,06$
-1,45V	$5,34 \pm 0,45$	$2,53 \pm 0,32$
-1,55V	$7,27 \pm 0,45$	$7,20 \pm 0,14$
-1,65V	$11,47 \pm 1,99$	$21,23 \pm 0,99$
-1,75V	$28,9 \pm 1,45$	$34,78 \pm 1,24$

Pela observação feita através da tabela 4, das cargas catódicas, nota-se que o SDBS catalisa a reação $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$, na faixa de potencial acima de $-1,55\text{V}$, com cargas catódicas bem maiores na sua presença. Isto está de acordo com as curvas de polarização observadas na figura 13 e com os resultados observados na presença de soluções recém-preparadas de SDS. Por outro lado, a baixas sobretensões, o SDBS atua como inibidor da reação $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$.

♦ **Efeito do Cloreto de Dodecil Amônio (DAC)**

A tabela 5, apresenta os resultados obtidos com o surfatante catiônico DAC.

Tabela 5: Comparação de cargas catódicas na ausência e presença de DAC a diferentes potenciais de redução

Potencial Catódico Aplicado	CARGAS CATÓDICAS (C.cm⁻²)	
	<i>Ausência de surfatante</i>	<i>Presença de DAC</i>
-1,35V	0,66 ± 0,22	0,31 ± 0,05
-1,45V	5,34 ± 0,45	1,56 ± 0,06
-1,55V	7,27 ± 0,45	3,80 ± 0,58
-1,65V	11,47 ± 1,99	4,73 ± 0,74
-1,75V	28,9 ± 1,45	9,90 ± 1,84

Através dos resultados apresentados na tabela 5, observa-se que as cargas catódicas na presença de DAC, são menores comparadas com as observadas para o sistema Cu/KOH 5,0 molL⁻¹. Estes resultados sugerem que o surfatante catiônico atua como inibidor da reação H₂O/H₂. Apesar de os estudos potenciodinâmicos mostrarem que as curvas de polarização na presença de DAC catalisam a reação H₂O/H₂, pode-se dizer que os estudos potencioestáticos são mais confiáveis e reproduzíveis visto ser uma técnica onde se aplica um potencial catódico constante por um determinado intervalo de tempo. Já as varreduras catódicas dependem muito mais das condições da superfície do eletrodo que, nem sempre é uma superfície homogênea, por apresentar diferentes camadas de óxidos formados ao ar. Por outro lado, a diferença no comportamento eletroquímico das interfaces na presença de DAC quando se empregam diferentes técnicas (potenciodinâmica ou potencioestática) pode sugerir uma baixa velocidade de adsorção deste surfatante quando comparado aos outros estudados.

A figura 15 apresenta os valores de densidade de carga para a interface Cu/KOH 5,0 molL⁻¹, a vários potenciais na região de desprendimento de hidrogênio, na ausência e presença dos surfatantes estudados para efeito de comparação.

Figura 15: Cargas catódicas obtidas para a interfase Cu/KOH 5,0 molL⁻¹ na ausência e presença de diferentes surfatantes

Observa-se na figura 15 que, o SDS + DOH, o LK, e o DAC inibem a reação $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$, sendo que dentre os três, o DAC apresentou melhor efeito inibidor. Observa-se que o efeito inibidor do DAC sobre a reação $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$ cresce quanto mais negativo é o potencial sugerindo um efeito eletrostático por ser um surfatante catiônico. Estes resultados estão em concordância com os obtidos por Zhu e outros [36] sobre o efeito eletrostático de surfatantes catiônicos na eletrodeposição do zinco, citado com maior detalhe no capítulo 2. Observa-se ainda que as curvas do SDS recém preparado e do SDBS apresentaram-se acima da curva na ausência de surfatante a partir de $-1,55\text{V}$ (vs Hg/HgO), mostrando seu efeito catalítico sobre a reação $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$, conforme observado através das curvas de polarização. Também se observa que o laurato é melhor inibidor a sobretensões mais baixas.

Os resultados obtidos sugerem que os surfatantes aniônicos atuam diferentemente sobre a reação $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$ a baixas e altas sobretensões. Uma interpretação que pode ser dada: a baixas sobretensões os surfatantes atuam por adsorção, ocupando moléculas do solvente (ou seja, sítios de adsorção da água) e, em consequência, diminuindo a velocidade da reação $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$. À medida que os potenciais se tornam mais negativos a adsorção destes

surfatantes é desfavorecida pela carga do eletrodo, ao mesmo tempo que a reação $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$ se torna muito rápida e depende menos dos sítios de adsorção. Nestas condições o tensoativo passa a atuar favorecendo a saída do gás, produto da reação, e em consequência aumentando a velocidade da mesma.

Estudos recentes feitos por Santos [18] no mesmo meio usando platina como substrato mostram que o íon acrilato exerce o mesmo efeito sobre a reação $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$ que os observados com surfatantes aniônicos: inibe a baixas sobretensões e catalisa a sobretensões mais elevadas.

4.3) EFEITO DOS SURFATANTES LK, SDS, SDBS, E DAC SOBRE A REAÇÃO Ga^{3+}/Ga

Além de se conhecer o efeito dos surfatantes sobre a reação $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$ é necessário saber como estes tensoativos atuam na presença de galato em solução, já que a reação $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$ ocorre concomitantemente à reação Ga^{3+}/Ga .

4.3.1) Estudos potenciodinâmicos da interfase $\text{Cu}/\text{KOH } 5,0 \text{ molL}^{-1}$ na presença de íons galato e na ausência e presença de surfatantes

Foram realizadas curvas de polarização linear catódica para os sistemas na presença de galato em solução. As medidas foram realizadas com os mesmos parâmetros experimentais utilizados para os sistemas na ausência de galato.

A figura 16 apresenta as curvas de polarização obtidas para os sistemas na presença de galato e na ausência e presença de SDS em solução.

BIBLIOTECA
INSTITUTO DE QUÍMICA
Universidade de São Paulo

Figura 16: Polarização linear catódica para o sistema Cu/KOH 5,0 molL⁻¹ na presença de Ga(III) e na presença de SDS, com EDR de cobre a 1000 rpm à velocidade de varredura de 2 mV.s⁻¹

Observa-se que na presença de galato em solução, o SDS inibe os processos catódicos.

O pico de redução (1), na figura 16, representa a redução dos óxidos de cobre presentes na superfície do eletrodo que foram formados durante o atendimento do potencial de circuito aberto e o patamar de redução (2), aproximadamente à -1,45V, representa a redução dos íons Ga(III) presentes na solução. A região (3), além do patamar, corresponde à redução simultânea Ga(III)/Ga e H₂O/H₂.

A figura 17 apresenta as curvas de polarização obtidas para os sistemas na presença de galato e na ausência e presença de SDBS em solução.

Figura 17: Polarização linear catódica para o sistema Cu/KOH 5,0 molL⁻¹ na presença de Ga(III) e na presença de SDBS, com EDR de cobre a 1000 rpm à velocidade de varredura de 2 mV.s⁻¹

Observa-se que o SDBS, assim como no caso do SDS, na presença de Ga³⁺ em solução, atua no sentido de inibir os processos catódicos.

A figura 18 apresenta as curvas de polarização obtidas para os sistemas na presença de galato e na ausência e presença de DAC em solução.

Figura 18: Polarização linear catódica para o sistema Cu/KOH 5,0 molL⁻¹ na presença de Ga(III) e na presença de DAC, com EDR de cobre a 1000 rpm à velocidade de varredura de 2 mV.s⁻¹

Observa-se na figura 18, que os processos catódicos estão sendo inibidos na presença de DAC. Pode-se dizer também que o surfatante catiônico DAC, na presença de Ga³⁺, atua inibindo a reação H₂O/H₂.

Foi apresentado em estudos anteriores [2] e também nesta dissertação que a presença de íons galato em solução atua sobre a reação H₂O/H₂, inibindo-a. No entanto, ao se compararem as curvas de polarização na ausência e presença de galato em solução na presença de surfatantes, observa-se que os surfatantes atuam como catalisadores da reação H₂O/H₂ na ausência de Ga(III), enquanto que as figuras 16, 17 e 18 mostram que esta mesma reação está sendo inibida, na presença de Ga(III). Pode-se dizer então, que há uma maior inibição sobre a reação H₂O/H₂ para o sistema Ga(III)-surfatante.

Torna-se difícil, a partir destes primeiros resultados, dizer qual dos processos catódicos é mais inibido pela presença dos surfatantes, se a redução do galato ou da água.

Estudos potencioestáticos e determinação de rendimento de deposição de gálio poderão contribuir para uma melhor interpretação.

4.3.2) Estudos potencioestáticos da interfase Cu/KOH 5,0 molL⁻¹ na presença de íons galato e na ausência e presença de surfatantes

Ensaio potencioestáticos foram realizados a fim de se comparar as cargas catódicas em interfases, na presença e ausência de galato e de surfatantes em solução. As polarizações catódicas foram feitas em um intervalo de tempo de 300s. Para os demais aspectos, foram mantidas as mesmas condições experimentais. Foram realizados, no mínimo três ensaios para cada potencial em cada meio estudado e calculado o valor médio.

♦ Efeito do Laurato de Potássio (LK)

A tabela 6 apresenta os valores de cargas catódicas obtidas para as interfases Cu/KOH 5,0 molL⁻¹ na ausência e presença de LK e na presença de íons galato.

Tabela 6: Comparação de cargas catódicas na ausência e presença de LK em presença de íons galato a diferentes potenciais de redução

Potencial Catódico Aplicado	CARGAS CATÓDICAS (C.cm⁻²)	
	Ausência de surfatante	Presença de LK
-1,35V	1,58 ± 0,15	1,38 ± 0,13
-1,45V	2,51 ± 0,22	1,56 ± 0,23
-1,55V	3,87 ± 0,30	3,01 ± 1,12
-1,65V	7,48 ± 0,74	3,49 ± 0,09
-1,75V	9,39 ± 0,61	4,36 ± 1,51

Os estudos potencioestáticos na ausência de galato em solução mostraram que o laurato afeta a reação H₂O/H₂, inibindo-a. Na presença de Ga(III), o

laurato também altera os valores das cargas catódicas, diminuindo-as em toda faixa de potencial estudada. Neste caso, pode-se sugerir a ação complexante do LK sobre gálio, impedindo sua redução ou dificultando o processo de eletrodeposição do metal.

♦ Efeito do Dodecil Sulfato de Sódio (SDS)

A tabela 7 apresenta os resultados obtidos a partir de solução contendo SDS recém-preparada e os resultados obtidos com SDS a partir de uma solução preparada com no mínimo 24 horas (SDS + Dodecanol).

Tabela 7: Comparação de cargas catódicas na ausência e presença SDS recém-preparado e SDS + DOH em presença de íons galato a diferentes potenciais de redução

Potencial Catódico Aplicado	CARGAS CATÓDICAS (C.cm⁻²)		
	<i>Ausência de surfatante</i>	<i>Presença de SDS</i>	<i>Presença de SDS + DOH</i>
-1,35V	0,68 ± 0,01	0,70 ± 0,005	1,32 ± 0,04
-1,45V	1,32 ± 0,12	1,44 ± 0,15	1,88 ± 0,18
-1,55V	1,42 ± 0,28	4,00 ± 0,28	2,92 ± 0,38
-1,65V	1,78 ± 0,18	5,11 ± 0,36	4,45 ± 0,55

Foi visto anteriormente que a mistura SDS + DOH inibe a reação H₂O/H₂. Por outro lado na presença de Ga(III), o SDS altera os valores das cargas catódicas, aumentando-as em toda faixa de potencial estudada, tanto para as soluções recém-preparadas quanto para as soluções contendo o surfatante e dodecanol. Estes resultados, aliados ao fato de que a reação H₂O/H₂ é inibida pelos íons galato, permitem antecipar que seja a mistura SDS + DOH catalisadora da reação Ga(III)/Ga.

♦ **Efeito do Dodecil Benzeno Sulfonato de Sódio (SDBS)**

A tabela 8, apresenta os resultados obtidos de cargas catódicas para as interfaces Cu/KOH 5,0 molL⁻¹ na ausência e presença de SDBS e na presença de íons galato.

Tabela 8: Comparação de cargas catódicas na ausência e presença SDBS em presença de íons galato a diferentes potenciais de redução

Potencial Catódico Aplicado	CARGAS CATÓDICAS (C.cm⁻²)	
	Ausência de surfatante	Presença de SDBS
-1,35V	0,68 ± 0,01	0,63 ± 0,03
-1,45V	1,32 ± 0,12	0,98 ± 0,10
-1,55V	1,42 ± 0,28	1,29 ± 0,07
-1,65V	1,78 ± 0,18	1,70 ± 0,03
-1,75V	6,62 ± 0,47	4,90 ± 0,89

Observa-se através da tabela 8 que, as cargas catódicas na presença de Ga³⁺, e na ausência e presença do SDBS variam muito pouco, permanecendo em valores que se encontram dentro do erro experimental.

♦ **Efeito do Cloreto de Dodecil Amônio (DAC)**

A tabela 9, apresenta os valores obtidos de cargas catódicas para as interfaces Cu/KOH 5,0 molL⁻¹ na ausência e presença de DAC e na presença de íons galato.

Tabela 9: Comparação de cargas catódicas na ausência e presença DAC em presença de íons galato a diferentes potenciais de redução

Potencial Catódico Aplicado	CARGAS CATÓDICAS (C.cm⁻²)	
	<i>Ausência de surfatante</i>	<i>Presença de DAC</i>
-1,35V	0,68 ± 0,01	0,36 ± 0,01
-1,45V	1,32 ± 0,12	0,64 ± 0,03
-1,55V	1,42 ± 0,28	1,10 ± 0,15
-1,65V	1,78 ± 0,18	1,64 ± 0,06
-1,75V	6,62 ± 0,47	1,83 ± 0,18

Através dos resultados apresentados na tabela 9, observa-se que as cargas catódicas na presença de DAC mostraram-se menores comparadas com as cargas catódicas na ausência de surfatante. Estes resultados sugerem o efeito inibidor do DAC sobre as reações Ga(III)/Ga e H₂O/H₂.

♦ Efeito dos surfatantes sobre as reações H₂O/H₂ e Ga³⁺/Ga

O efeito dos surfatantes sobre a reação H₂O/H₂ foi apresentado e discutido primeiramente na ausência de íons galato em solução de KOH 5,0 molL⁻¹. A escolha, neste caso, se deve ao fato, já discutido, de os íons Ga(III) serem inibidores da reação H₂O/H₂ e de o gálio metálico ser melhor catalisador do que o cobre para a mesma reação.

A figura 19 apresenta os valores de cargas catódicas em função do potencial na presença de Ga(III) para todos os surfatantes estudados.

Figura 19: Comparação das cargas catódicas obtidas para todos os surfatantes na presença de íons galato

Observa-se nitidamente o efeito inibidor dos íons galato sobre a reação $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$ evidenciado pelos valores de cargas catódicas bem menores na presença de Ga(III) , apesar da reação simultânea destes íons na mesma região de potencial. Este efeito já foi observado anteriormente por Penteado [2] em meio de $\text{NaOH } 5,0 \text{ molL}^{-1}$ sendo também válido e comprovado, neste trabalho, em meio de $\text{KOH } 5,0 \text{ molL}^{-1}$.

Observa-se, ainda, que o DAC foi, de todos os surfatantes, o maior inibidor para os processos de eletrodo. A mistura $\text{SDS} + \text{DOH}$ exerceu efeito inibidor maior quando comparada à solução com SDS recém-preparada, principalmente a potenciais mais negativos. O SDBS e o LK , de maneira semelhante, atuaram mais significativamente, como inibidores, a potenciais mais negativos.

No próximo item será analisado o efeito dos surfatantes sobre a reação $\text{Ga(III)}/\text{Ga}$, através dos cálculos de rendimentos de eletrodeposição.

4.4) ESTUDOS POTENCIOSTÁTICOS PARA A VERIFICAÇÃO DOS RENDIMENTOS DE ELETRODEPOSIÇÃO DE GÁLIO NA AUSÊNCIA E PRESENÇA DOS SURFATANTES LK, SDS, SDBS, E DAC

Os primeiros estudos para a verificação dos rendimentos tiveram o objetivo de se conhecer o melhor valor de potencial de redução do gálio em meio de KOH $5,0 \text{ molL}^{-1}$ na ausência de surfatantes, visto que nesta região ocorre concomitantemente a reação de desprendimento de hidrogênio.

Os cálculos dos rendimentos de eletrodeposição foram obtidos a partir da relação entre a carga anódica de dissolução de gálio (Q_{an}) e a carga catódica de deposição (Q_{cat}).

Nos cálculos de rendimento, levou-se em consideração a carga anódica correspondente à oxidação do cobre na ausência de galato em solução. Este sistema (Cu/KOH $5,0 \text{ molL}^{-1}$), foi chamado de *Branco*, e os ensaios foram realizados nas mesmas condições experimentais dos ensaios contendo Ga(III). Com isso se obteve somente a carga anódica referente à dissolução do gálio, mostrando, de uma maneira mais precisa, os rendimentos reais obtidos em depósitos de gálio. Este procedimento foi adotado para todos os cálculos nos estudos de rendimento, inclusive na presença de surfatante, em que o *branco*, neste caso, refere-se à interfase Cu/KOH $5,0 \text{ molL}^{-1}$ + surfatante estudado na ausência de galato em solução.

As cargas catódicas foram obtidas através das polarizações potencioestáticas em um intervalo de tempo de 300s. Os potenciais de redução variaram de $-1,35\text{V}$ a $-1,75\text{V}$ (vs Hg/HgO). As cargas anódicas foram obtidas a partir de polarizações a $-0,40\text{V}$ (vs Hg/HgO) por 1800s. Este intervalo de tempo foi escolhido levando em conta ser este o necessário para se atingir a corrente residual, também observada para a oxidação do cobre no meio sem Ga(III), o *branco*. A carga devida à oxidação do cobre foi determinada no mesmo intervalo de tempo.

As medidas foram realizadas com eletrodo de disco rotativo (EDR) de cobre a 1000 rpm, polido com lixa de SiC de granulometria 600. As soluções foram desaeradas com N_2 e os experimentos conduzidos à temperatura ambiente. A cada ensaio, o eletrodo de cobre era retirado da solução para um novo polimento, enquanto esta era desaerada com N_2 .

Para todos os ensaios, foram realizadas, no mínimo, três medidas em igualdade de condições experimentais, e calculados os valores médios, com os respectivos erros médios.

4.4.1) Rendimentos obtidos na ausência de surfatantes

O valor da carga anódica adotado para o sistema chamado de *Branco*, foi de $(0,62 \pm 0,03) \text{ C.cm}^{-2}$.

A tabela 10 mostra os valores de rendimentos obtidos para cada potencial de redução estudado.

Tabela 10: Rendimentos obtidos em eletrodeposição de gálio em meio de KOH $5,0 \text{ molL}^{-1}$ a diferentes potenciais catódicos para um intervalo de tempo de 300s de deposição

Potencial Catódico Aplicado	Rendimento (%) $\eta = Q_{an}/Q_{cat}$
-1,35 V	$12,0 \pm 3,4$
-1,45 V	$2,5 \pm 1,2$
-1,55 V	$3,5 \pm 1,8$
-1,65 V	$7,5 \pm 1,3$
-1,75 V	$7,0 \pm 0,6$

Através dos valores apresentados na tabela 10, pode-se observar que o melhor rendimento obtido foi a $-1,35\text{V}$. No entanto, pelas observações feitas a olho nu, não se nota, neste potencial, o depósito de gálio no intervalo de eletrodeposição de 300s. A partir de $-1,55\text{V}$ é que se consegue observar a presença do gálio metálico recobrimdo toda a superfície do cobre com aspecto cinza metálico brilhante. Verifica-se ainda que em $-1,45\text{V}$ há uma queda no rendimento, mas que a partir de $-1,55\text{V}$ os valores voltam a crescer.

Como interpretar este mínimo de rendimento? Os resultados sugerem que há dois fatores atuando em sentido contrário à medida que o potencial se torna mais negativo: a reação de desprendimento de hidrogênio, mais importante a potenciais mais negativos, e a aderência do depósito, que deve aumentar com

a diminuição do potencial. Os valores de densidade de corrente, em cada potencial mostraram que em todos os valores de potencial, ocorre o desprendimento de hidrogênio em paralelo. O processo de redução do Ga(III), por estar em baixa concentração, ocorre na região de densidade de corrente limite, portanto com velocidade praticamente constante, controlada pelo transporte difusivo-convectivo do íon galato. O desprendimento de hidrogênio, por outro lado, resulta da reação $2 \text{H}_2\text{O} + 2 \text{e}^- \Rightarrow \text{H}_2 + 2 \text{OH}^-$ e, sendo a água o solvente, em concentração dez mil vezes maior ($55,5 \text{ molL}^{-1}$) este processo é controlado pela reação de transferência de carga e depende do potencial: a sua velocidade cresce com o aumento da sobretensão, isto é, quanto mais negativo é o valor do potencial.

Em potenciais $-1,65\text{V}$ e $-1,75\text{V}$, os depósitos de gálio apresentaram-se escuros, e menos brilhantes comparados aos depósitos feitos a $-1,55\text{V}$, sugerindo a formação de gálio finamente dividido.

Portanto foi considerado a $-1,55\text{V}$ o melhor potencial de redução do gálio, se levar em conta o aspecto do depósito. A observação foi feita a olho nu, durante os ensaios eletroquímicos.

4.4.2) Rendimentos obtidos com Laurato de Potássio (LK)

Os experimentos, na presença dos surfatantes estudados, foram conduzidos em igualdade de condições experimentais aos realizados para o sistema na ausência de surfatante.

O valor da carga anódica adotado para o sistema na presença de LK e na ausência de galato em solução, o *Branco*, foi de $(1,02 \pm 0,03) \text{ C.cm}^{-2}$.

A tabela 11 mostra os valores de rendimentos obtidos para cada potencial de redução estudado.

Tabela 11: Rendimentos obtidos em eletrodeposição de gálio em meio de KOH 5,0 molL⁻¹ na presença de LK 1,0.10⁻⁴ molL⁻¹ a diferentes potenciais de redução para um intervalo de tempo de 300s de deposição

Potencial Catódico Aplicado	Rendimento (%) $\eta = Q_{an}/Q_{cat}$
-1,35 V	9,4 ± 2,8
-1,45 V	0,0
-1,55 V	0,0
-1,65 V	3,7 ± 1,3
-1,75 V	3,4 ± 0,9

Através dos valores apresentados na tabela 11, pode-se observar que o melhor rendimento obtido foi a -1,35V. No entanto não se nota neste potencial, a olho nu, o depósito uniforme de gálio. Somente a partir de -1,55V é que se consegue perceber a presença do gálio metálico que recobre toda a superfície do eletrodo de cobre com aspecto cinza metálico. Verifica-se, portanto, que com o aumento do potencial em sentido catódico, os rendimentos não aumentam, ou seja, são praticamente do mesmo valor, dentro do erro experimental. Isto ocorre porque a potenciais mais negativos a reação de desprendimento de hidrogênio é favorecida e a deposição de gálio é, então, prejudicada, em termos de rendimento de corrente.

Os estudos com laurato de potássio realizados em uma concentração acima da cmc, igual a 1,0.10⁻⁴ molL⁻¹, apresentaram rendimentos em eletrodeposição de gálio menores do que na ausência de surfatante. Por esta razão surgiu a curiosidade de se saber se os rendimentos aumentam em uma concentração abaixo da cmc em meio de KOH 5,0 molL⁻¹. Por isso, foram realizados estudos de rendimento com LK a uma concentração de 1,0.10⁻⁶ molL⁻¹, na faixa de potencial em que foram obtidos os melhores rendimentos em uma concentração acima da cmc de LK.

Mesmo em concentração abaixo da cmc de LK, os rendimentos em eletrodeposição de gálio não foram elevados, permanecendo em torno de 4%, tanto a -1,55V quanto a -1,65V (Hg/HgO).

4.4.3) Rendimentos obtidos com Dodecil Sulfato de Sódio (SDS)

Os estudos com SDS foram feitos para uma uma solução saturada de SDS (inferior a $1,0 \cdot 10^{-4} \text{ molL}^{-1}$).

O valor médio obtido para a carga anódica (*branco*) da solução recém preparada de SDS, foi de $(0,90 \pm 0,08) \text{ C.cm}^{-2}$ e da solução de SDS + DOH foi de $(0,61 \pm 0,03) \text{ C.cm}^{-2}$. Estes resultados sugerem que o SDS favorece a oxidação do cobre.

A tabela 12 mostra os valores de rendimentos obtidos na presença de SDS recém-preparado e com SDS + DOH a diferentes potenciais.

Tabela 12: Rendimentos obtidos em eletrodeposição de gálio em meio de KOH $5,0 \text{ molL}^{-1}$ na presença de SDS $1,0 \cdot 10^{-4} \text{ molL}^{-1}$, a partir de solução recém-preparada e de SDS + DOH, a diferentes potenciais catódicos para um intervalo de tempo de 300s de deposição

Potencial Catódico Aplicado	Rendimento (%) $\eta = Q_{an}/Q_{cat}$	
	SDS (recém-preparado)	SDS + DOH
-1,35 V	0,0	$18,9 \pm 2,0$
-1,45 V	0,0	$6,9 \pm 2,8$
-1,55 V	$3,3 \pm 1,1$	$2,7 \pm 1,5$
-1,65 V	$3,1 \pm 0,4$	$4,5 \pm 1,1$
-1,75 V	0,0	$5,2 \pm 0,5$

Observa-se que, os rendimentos em eletrodeposição de gálio em ambas as soluções na presença de SDS, são muito distintos. Estes resultados comprovam os estudos anteriores realizados com SDS em meio alcalino [7] mostrando o efeito da hidrólise do SDS nos rendimentos de eletrodeposição de gálio. Os valores de rendimentos obtidos também estão de acordo com os obtidos anteriormente [2]. Porém vale lembrar que estes estudos atuais de rendimento em eletrodeposição de gálio consideram a carga anódica de oxidação do cobre na ausência de galato em solução, obtendo assim, com uma maior precisão, os rendimentos em eletrodeposição de gálio. Esta correção não foi feita em estudos anteriores onde os tempos de deposição de gálio foram maiores (30 minutos), mas neste trabalho se fizeram necessários.

4.4.4) Rendimentos obtidos com Dodecil Benzeno Sulfonato de Sódio (SDBS)

A tabela 13 apresenta os resultados de rendimento obtidos na presença de SDBS em solução.

O valor da carga anódica adotado para o sistema na presença de SDBS e na ausência de galato em solução, o *Branco*, foi de $(0,38 \pm 0,05) \text{ C.cm}^{-2}$.

Tabela 13: Rendimentos obtidos em eletrodeposição de gálio em meio de KOH $5,0 \text{ molL}^{-1}$ na presença de SDBS $1,0 \cdot 10^{-4} \text{ molL}^{-1}$

Potencial Catódico Aplicado	Rendimento (%) $\eta = Q_{an}/Q_{cat}$
-1,35 V	0,0
-1,45 V	0,0
-1,55 V	0,0
-1,65 V	0,0
-1,75 V	$6,0 \pm 0,4$

Através dos rendimentos obtidos verifica-se que o SDBS não apresenta bons resultados em rendimento de eletrodeposição de gálio. No entanto, as observações a olho nu realizadas durante os experimentos mostraram que com o SDBS houve melhor aparência de depósito de gálio. Observa-se que a partir de $-1,55\text{V}$ o eletrodo de cobre fica totalmente recoberto com gálio com aparência brilhante. No entanto, a carga anódica de dissolução do gálio foi inferior à do branco, feito na presença de SDBS. Este mesmo aspecto é ainda observado em potenciais mais negativos, a $-1,75\text{V}$, onde a reação de desprendimento de hidrogênio é ainda mais intensa prejudicando o aspecto do depósito de gálio. Verifica-se que o SDBS, apesar de não elevar os rendimentos em eletrodeposição de gálio, mostrou ser o surfatante que apresentou melhor efeito abrillantador, se comparado aos outros surfatantes estudados, e considerando as observações realizadas a olho nu.

4.4.5) Rendimentos obtidos com Cloreto de Dodecil Amônio (DAC)

Os estudos com o surfatante catiônico, DAC, foram realizados de maneira análoga aos ensaios realizados com os demais surfatantes aniônicos.

A carga anódica obtida na presença de DAC foi de $(0,84 \pm 0,05) \text{ C.cm}^{-2}$.

Os rendimentos obtidos em eletrodeposição de gálio na presença de DAC são apresentados na tabela 14.

Tabela 14: Rendimentos obtidos em eletrodeposição de gálio em meio de KOH $5,0 \text{ molL}^{-1}$ na presença de DAC $1,0 \cdot 10^{-4} \text{ molL}^{-1}$

Potencial Catódico Aplicado	Rendimento (%) $\eta = Q_{an}/Q_{cat}$
-1,35 V	$19,5 \pm 3,3$
-1,45 V	$6,4 \pm 1,8$
-1,55 V	$2,4 \pm 0,05$
-1,65 V	$1,2 \pm 0,06$
-1,75 V	$1,6 \pm 0,2$

Os resultados apresentados na tabela 14, mostram que os rendimentos em eletrodeposição de gálio são menores (vide tabela 10), com exceção do que se observa a $-1,35 \text{ V}$, quando o DAC eleva o rendimento de 12% para 19%.

Este fato pode estar associado às diferentes interações eletrostáticas do surfatante catiônico com o metal e com o íon galato, que está preponderantemente na forma aniônica $\text{Ga}(\text{OH})_4^-$, em meio de KOH. A potenciais menos negativos, estas interações se acentuam com o íon galato favorecendo a eletrodeposição, enquanto a potenciais mais negativos a interação do cátion é mais forte com o metal.

É importante lembrar que o DAC a potenciais mais negativos inibe a reação $\text{Ga(III)}/\text{Ga}$ enquanto catalisa a reação $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$, em meio sem galato, sugerindo a sua forte adsorção.

4.4.6) Comparação entre os diferentes surfatantes

A figura 20 apresenta os rendimentos obtidos para a interfase Cu/KOH 5,0 molL⁻¹/Ga³⁺ 5,0 mmolL⁻¹ na ausência e presença dos surfatantes LK, SDS, SDBS e DAC.

Figura 20: Rendimentos obtidos em eletrodeposição de gálio em toda a faixa de potencial estudada na ausência e presença dos surfatantes LK, SDS, SDBS, e DAC

Observa-se que, de todos os surfatantes estudados, os que apresentaram melhores rendimentos em eletrodeposição de gálio foram o SDS + DOH, e o DAC, ambos a um potencial de redução de -1,35V. O rendimento maior, neste potencial, mesmo na ausência de surfatante, pode ser atribuído à baixa velocidade da reação H₂O/H₂.

Em toda a faixa de potencial estudada, a mistura SDS + DOH apresentou rendimentos maiores ou iguais comparados aos resultados obtidos com os demais surfatantes. Apesar do DAC apresentar baixos rendimentos, observa-se que em toda a faixa de potencial estudado, este surfatante apresentou valores de rendimento diferente de zero.

Observa-se que para todos os surfatantes na faixa de potencial de $-1,55\text{V}$ a $-1,75\text{V}$, os rendimentos encontram-se entre 1% e 6%. É a partir de $-1,55\text{V}$ que se consegue observar o depósito de gálio em toda superfície do eletrodo de cobre em todas as interfases, no intervalo de tempo de 300s de deposição, conforme observações visuais feitas durante os experimentos.

Estes resultados sugerem que em potenciais mais negativos, o gálio apresenta melhor aderência ao substrato, e que, em potenciais menos negativos, o gálio se reduz, mas não consegue obter boa aderência ao substrato, daí os baixos valores de rendimento (relativamente!) mesmo a potenciais em que a reação $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$ não é significativa.

4.5) ESTUDOS POTENCIOSTÁTICOS PARA A VERIFICAÇÃO DO RENDIMENTO EM ELETRODEPOSIÇÃO DE GÁLIO UTILIZANDO UM MAIOR TEMPO DE DEPOSIÇÃO

Foram realizados estudos potencioestáticos para a verificação dos rendimentos em eletrodeposição de gálio utilizando apenas intervalos de tempo de redução de 300s. Uma das alternativas propostas para tentar elevar os valores de rendimentos encontrados em eletrodeposição de gálio foi aumentar o tempo de deposição. Partiu-se então para tempos de deposição de 1800s.

Os experimentos foram conduzidos em igualdade de condições experimentais realizados para intervalos de tempo de 300s.

Os cálculos dos rendimentos de eletrodeposição foram obtidos à partir da relação entre a carga anódica de dissolução de gálio (Q_{an}) e a carga catódica de deposição (Q_{cat}), como anteriormente.

Nos cálculos de rendimento, levou-se em consideração a carga anódica respectiva à oxidação do cobre na ausência de galato em solução. Este sistema ($Cu/KOH\ 5,0\ mol\ L^{-1}$), foi chamado de *branco*, e os ensaios foram realizados nas mesmas condições experimentais dos ensaios contendo Ga(III). As cargas anódicas foram obtidas por polarizações a $-0,40V$ (vs Hg/HgO) por 2700s. Este intervalo de tempo foi escolhido levando em conta ser este o necessário para se atingir a corrente residual, também observada para a oxidação do cobre no meio sem Ga(III), o *Branco*. O valor encontrado para o sistema chamado de *branco* foi de $(0,662 \pm 0,006)\ C.cm^{-2}$.

As cargas catódicas foram obtidas através das polarizações potencioestáticas em um intervalo de tempo de 1800s. Os potenciais de redução variaram de $-1,35V$ a $-1,75V$ (vs Hg/HgO).

As condições experimentais foram as mesmas descritas anteriormente (vide parte experimental).

A tabela 15 apresenta os valores de rendimentos obtidos para a faixa de potencial estudada.

Tabela 15: Rendimentos obtidos em eletrodeposição de gálio em meio de KOH 5,0 molL⁻¹ a diferentes potenciais para um intervalo de tempo de redução de 1800s

Potencial Catódico Aplicado	Rendimento (%) $\eta = Q_{an}/Q_{cat}$
-1,35 V	9,9 ± 0,6
-1,45 V	4,1 ± 0,8
-1,55 V	4,2 ± 0,6
-1,65 V	4,6 ± 0,5
-1,75 V	5,2 ± 0,2

Através dos valores apresentados na tabela 15, pode-se observar que o melhor rendimento obtido permanece em -1,35V.

Mesmo com o aumento do tempo de deposição de 300s para 1800s não se observa a olho nu, o depósito de gálio no potencial -1,35V. O depósito de gálio começa a recobrir toda a superfície do cobre, a partir de -1,55V, conforme observações visuais feitas durante os ensaios eletroquímicos.

A figura 21 apresenta os valores de rendimentos obtidos em eletrodeposição de gálio em intervalos de tempo de deposição de 300s e 1800s.

Figura 21: Rendimentos obtidos em eletrodeposição de gálio em intervalos de tempo de deposição de 300s e 1800s

Comparando os dois intervalos de tempo de redução utilizados, 300s e 1800s, apresentados na figura 21, pode-se dizer que os rendimentos em gálio com tempos maiores não apresentaram valores muito diferentes dos valores observados em tempos de deposição menores.

Observa-se ainda que o maior rendimento em gálio obtido é em $-1,35V$ com um tempo de deposição menor, dentro do desvio experimental. Sabe-se que neste potencial, a velocidade da reação de desprendimento de hidrogênio é menor comparada à observada a potenciais mais negativos.

Em potenciais mais negativos como em $-1,65V$ e $-1,75V$, onde a reação H_2O/H_2 é favorecida, o rendimento é maior em tempos menores de deposição. Neste caso, pode-se dizer também que o gálio metálico na superfície do eletrodo, por catalisar a reação de H_2O/H_2 , abaixa os rendimentos em gálio a tempos de deposição maiores.

Em $-1,45V$ e $-1,55V$, os rendimentos são menores em 300s de deposição, permanecendo dentro do desvio experimental, causado pela menor aderência do gálio à superfície, que, neste caso, é mais pobre em gálio metálico.

Escolheu-se um dos surfatantes estudados para verificar os rendimentos em eletrodeposição de gálio em intervalos de tempo de redução maior. O surfatante escolhido foi o laurato de potássio (LK).

Estes estudos foram realizados levando em consideração os mesmos parâmetros experimentais dos estudos na ausência de LK. A concentração do surfatante LK, também foi a mesma utilizada em estudos anteriores, $1,0 \cdot 10^{-4} \text{ molL}^{-1}$.

A tabela 16 mostra os rendimentos obtidos em eletrodeposição de gálio na presença de LK em toda a faixa de potencial estudada para um intervalo de tempo de redução de 1800s.

Tabela 16: Rendimentos obtidos em eletrodeposição de gálio em meio de KOH $5,0 \text{ molL}^{-1}$ na presença de LK $1,0 \cdot 10^{-4} \text{ molL}^{-1}$ a diferentes potenciais para um intervalo de tempo de redução de 1800s

Potencial Catódico Aplicado	Rendimento (%) $\eta = Q_{an}/Q_{cat}$
-1,35 V	$3,9 \pm 1,3$
-1,45 V	$1,0 \pm 0,5$
-1,55 V	$1,7 \pm 0,2$
-1,65 V	$3,4 \pm 0,9$
-1,75 V	$2,6 \pm 0,9$

Observa-se através dos dados apresentados nas tabelas 15 e 16, que os rendimentos em eletrodeposição de gálio na presença de LK são bem menores para toda a faixa de potencial estudada.

Estes resultados podem ser melhor observados na figura 22. Nota-se novamente que em um menor intervalo de tempo de deposição, o rendimento em eletrodeposição de gálio é maior em $-1,35\text{V}$. À medida que a sobretensão catódica aumenta, os rendimentos caem e depois voltam a crescer em ambos intervalos de tempo estudados.

Observa-se ainda que o surfatante não exerceu muito efeito sobre os rendimentos em eletrodeposição do gálio, comparando-se as figuras 21 e 22, em tempos de redução de 300s e 1800s.

Estes resultados sugerem que o íon laurato atua como agente complexante que reage com o gálio (na forma de galato) presente na solução fazendo com

que o complexo formado interfira na deposição de gálio. É provável que a complexação do Ga(III) pelo íon laurato diminua o coeficiente de difusão médio (por ser um ânion bem maior do que a hidroxila), diminuindo o valor de densidade de corrente limite. Lembrar que nesta região de potencial o processo Ga(III)/Ga é controlado pelo transporte difusivo-convectivo.

Figura 22: Rendimentos obtidos em eletrodeposição de gálio na presença de LK em solução para intervalos de tempo de deposição de 300s e 1800s

ENSAIOS NÃO ELETROQUÍMICOS

4.6) MEDIDAS DE TENSÃO SUPERFICIAL (γ)

Uma das maiores características e propriedades das moléculas anfifílicas é sua capacidade de se agregar em soluções. Este processo de agregação depende da espécie anfifílica e das condições em que ela é dissolvida, tais como a natureza da solução, temperatura e concentração do surfatante. A mudança repentina em muitas propriedades físico-químicas é vista em solução aquosa de surfatantes com cadeia hidrofóbica longa quando a concentração específica é excedida, orientando-se para a formação de agregados coloidais. Esta limitada faixa de concentração com que estas mudanças ocorrem é chamada de concentração micelar crítica (c.m.c) e os agregados formados acima da (c.m.c) são conhecidos como micelas [27].

A determinação da c.m.c pode ser feita através de diferentes medidas de propriedades físicas tais como tensão superficial, condutância elétrica, viscosidade, ressonância magnética nuclear, espalhamento de luz [7].

A tensão superficial de substâncias puras podem variar quando se adiciona uma segunda substância (soluto) em quantidades crescentes [28].

Dados experimentais permitiram distinguir dois tipos de comportamento. Observa-se que há substâncias que diminuem e outras que aumentam a tensão superficial. Entre as substâncias que diminuem a tensão superficial encontram-se os álcoois e os ácidos graxos, os quais contêm um grupo hidrofílico, polar, $-OH$, e $-COOH$, respectivamente, e um grupo hidrofóbico não polar, que é constituído pela cadeia carbônica. A cadeia hidrocarbônica repele a água, e tende, por isso, a abandonar a solução. Ou, em outras palavras, pequeno é o trabalho necessário para levar estas moléculas à superfície. Em virtude disso, as moléculas se acumulam na superfície, diminuindo as forças de coesão entre as moléculas de água com o conseqüente abaixamento da tensão superficial [28].

No caso de solutos contendo sais iônicos, geralmente, ocorre aumento de (γ) relativamente à tensão superficial da água pura. Isso ocorre porque, devido à forte interação íon-dipolo, existe a tendência de as moléculas

superficiais ingressarem no interior da solução. Ou seja, o trabalho para levar uma molécula do interior da solução à superfície é maior, uma vez que se devem vencer as forças íon-dipolo, além das forças de Van der Waals. Nessas soluções, a região interfacial é mais pobre em soluto do que no interior da solução [28].

Neste trabalho os valores de c.m.c foram determinados experimentalmente através de medidas de abaixamento de tensão superficial, utilizando o método do anel onde se mede a força necessária para destacar um anel de platina-irídio da superfície do líquido.

Este equipamento é apresentado no Capítulo 3 - Equipamentos e Aparelhagem, figura 7.

Iniciaram-se as medidas com a solução do eletrólito sem tensoativo (KOH 5,0 molL⁻¹ puro) e em seguida as soluções contendo os surfatantes partindo das menos concentradas às mais concentradas. As medidas foram realizadas em intervalos de tempo, após o preparo, de 0, 24 e 96 horas com o objetivo de se determinar a estabilidade química do surfatante na solução para todos os surfatantes estudados.

Foram realizadas no mínimo três medidas em igualdade de condições experimentais, sendo que o equipamento utilizado calcula a média aritmética de dez leituras para cada medida, automaticamente.

A figura 23 apresenta os valores obtidos de tensão superficial para soluções do surfatante laurato de potássio (LK).

Figura 23: Determinação da concentração micelar crítica do LK em meio de KOH 5,0 molL⁻¹

A observação da figura 23 nos permite encontrar o valor da c.m.c do LK em meio de KOH 5,0 molL⁻¹ que é de $2,0 \cdot 10^{-5}$ molL⁻¹ independente do tempo. Nota-se também que o surfatante apresentou valores de tensão superficial que decresceram com o aumento do intervalo de tempo após o preparo da solução, sugerindo uma modificação, embora pequena, da composição da solução do LK em meio de KOH 5,0 molL⁻¹.

A figura 24 apresenta os valores obtidos de tensão superficial para soluções do surfatante dodecilbenzeno sulfonato de sódio (SDBS).

A figura 25 apresenta os valores obtidos de tensão superficial para soluções do surfatante catiônico cloreto de dodecil amônio (DAC)

Figura 24: Determinação da concentração micelar crítica do SDBS em meio de KOH 5,0 molL⁻¹

Figura 25: Determinação da concentração micelar crítica do DAC em meio de KOH 5,0 molL⁻¹

Através da figura 24, no caso do SDBS, pode-se dizer que os valores de tensão superficial são praticamente os mesmos, após a c.m.c, independente do tempo de preparo da solução. O valor encontrado para a c.m.c foi de $1,0 \cdot 10^{-5} \text{ molL}^{-1}$.

Este mesmo efeito pode ser observado na figura 25 para o DAC. Há pouca variação de (γ) acima da c.m.c, com o tempo de preparo da solução, não alterando o valor encontrado para a c.m.c mesmo após um repouso de 96 horas. O valor de c.m.c encontrado foi de $2,0 \cdot 10^{-5} \text{ molL}^{-1}$.

A figura 26 apresenta os valores obtidos de tensão superficial para soluções do surfatante dodecil sulfato de sódio (SDS).

Figura 26: Determinação da concentração micelar crítica do SDS em meio de KOH $5,0 \text{ molL}^{-1}$

No caso do SDS, nota-se uma diferença nos valores de tensão superficial comparado com os demais surfatantes. Observa-se, pela figura 26, que os valores de (γ) para a solução de SDS recém-preparada são menores comparados com os valores apresentados para um intervalo de tempo maior, 24 e 96 horas. Esta mudança nos valores de (γ) mostra claramente o efeito da hidrólise do SDS em meio alcalino para um intervalo de tempo de 24 horas, e

que, depois deste período, apresenta pouca alteração nos valores de (γ). Estes resultados sugerem que após um intervalo de tempo de 24 horas, a concentração do SDS na solução é menor comparada à concentração de SDS na solução recém-preparada [40] e se torna constante. O valor encontrado para a c.m.c foi de $1,0 \cdot 10^{-5} \text{ molL}^{-1}$ (valor mínimo de (γ)).

Pode-se dizer que mesmo na solução recém-preparada de SDS, já há uma quantidade de dodecanol na solução, observada através dos valores de tensão superficial, onde após um mínimo no gráfico, os valores de (γ) voltam a crescer, sugerindo uma rápida reação de hidrólise do SDS, ainda que fora da condição de equilíbrio.

Com estas medidas de tensão superficial (γ) foi possível determinar a c.m.c de todos os surfatantes estudados em meio de KOH $5,0 \text{ molL}^{-1}$ e verificar que os estudos eletroquímicos utilizando a concentração dos surfatantes em $1,0 \cdot 10^{-4} \text{ molL}^{-1}$, correspondem a uma concentração acima da c.m.c.

4.6.1) Efeito de impurezas nas medidas de tensão superficial

As curvas de tensão superficial do SDS em soluções aquosas apresentam anomalias e são atribuídas à presença de impurezas ou produto da hidrólise do SDS, o dodecanol [7].

Uma pequena quantidade de material orgânico pode ter uma influência significativa sobre a c.m.c e sobre propriedades de soluções micelares, causando um mínimo no gráfico de tensão superficial em função da concentração do surfatante nas proximidades da c.m.c. O efeito clássico deste comportamento ocorre em soluções aquosas de SDS nas quais o dodecanol, produto da sua hidrólise, causa um mínimo na tensão superficial devido ao efeito de competição de adsorção dessa impureza, posteriormente solubilizada pelas micelas depois de atingir a c.m.c [7]. Este efeito foi observado na figura 26, para todos os intervalos de tempo em que foram medidas as tensões superficiais das soluções contendo SDS.

4.7) ENSAIOS COM MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV) E ESPECTROSCOPIA POR DISPERSÃO DE ENERGIA (EDS) PARA CARACTERIZAÇÃO DO SUBSTRATO DE COBRE E DO ELETRODEPÓSITO DE GÁLIO SOBRE COBRE METÁLICO NA AUSÊNCIA E PRESENÇA DE SURFATANTE

A potencialidade do uso da Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) está em se investigar a morfologia das superfícies, principalmente no estudo das propriedades físicas do revestimento metálico, alterações superficiais tais como corrosão superficial, desgaste mecânico, forma e tamanho de grãos, entre outros [42].

A técnica de Microscopia Eletrônica de Varredura é geralmente utilizada para observações de amostras espessas, ou seja, basicamente não transparente a elétrons. A razão principal de sua utilização está associada à alta resolução que pode ser atingida, e à grande profundidade de foco, resultando em imagens com aparência tridimensional [42,43].

A imagem observada por MEV resulta da variação de contraste que ocorre quando o feixe de elétrons incidentes sobre a amostra se move de ponto a ponto em sua superfície. As informações topográficas são obtidas utilizando-se elétrons de baixa energia, na ordem de 50 eV – emissão de elétrons, isto é, através do contraste efetuado devido à emissão de elétrons secundários oriundos das camadas internas da superfície que permite a caracterização topográfica de superfícies contendo relevo, o que seria praticamente inviável com métodos ópticos comuns [42,43].

Um outro fenômeno relacionado à interação do feixe com a matéria são os elétrons retro-espalhados que correspondem à uma fração significativa dos elétrons que incidem perpendicularmente à uma superfície plana espessa, e que escapam pela mesma superfície de incidência [44].

É relativamente simples identificar os elementos presentes na amostra por microanálise de raios X; entretanto, para se obter uma análise quantitativa destes elementos, devem-se utilizar padrões com concentrações conhecidas dos elementos a serem analisados.

As análises quantitativas realizadas por dispersão de energia (EDS) com MEV, devem ser precedidas de correções devido à interação do feixe com a

matéria. Por razões conceituais e de cálculos separam-se os efeitos em três, que vão gerar os fatores de correção correspondentes: devido ao número atômico, devido à absorção, e devido à fluorescência secundária [44]. As imagens geradas com MEV por análise por dispersão de energia são realizadas por elétrons retro-espalhados e os elementos analisados apenas qualitativamente.

Os experimentos eletroquímicos para preparação das amostras a serem analisadas por MEV foram conduzidos adotando-se o mesmo critério dos ensaios realizados anteriormente. A escolha do potencial catódico de -1,55 V vs. (Hg/HgO) se deve ao fato de ter sido este o potencial a partir do qual se observou depósito de gálio, com melhor aderência, no substrato de cobre mesmo a intervalos de tempo menores e a olho nu.

Os ensaios foram realizados com EDR desmontável de cobre a 1.000 rpm, com área igual à $1,23 \text{ cm}^2$, a temperatura ambiente e com soluções desaeradas com N_2 . O tratamento superficial dado ao eletrodo de cobre foi o mesmo utilizado para os ensaios de rendimento, somente lixa 600. Após o polimento, o eletrodo foi lavado com água bidestilada, álcool e secado com jato de ar quente. O tempo de eletrólise foi de 4 horas. Este tempo foi calculado teoricamente para se chegar a um valor de espessura de depósito de aproximadamente $4,0 \cdot 10^{-6} \text{ m}$, pois o valor do limite de detecção do aparelho (incidência do feixe de elétrons com a amostra), é de $1,0 \cdot 10^{-6} \text{ m}$.

As medidas com MEV foram realizadas no Laboratório de Caracterização Tecnológica da EPUSP, no Departamento de Engenharia de Minas (LCT-EPUSP). As amostras ficaram expostas ao ar por um período de aproximadamente 20 minutos até o início das medidas.

Foram analisados por MEV o substrato de cobre e o eletrodepósito de gálio na ausência e presença de SDS + DOH. Este foi o surfatante escolhido para os ensaios de caracterização do depósito por apresentar melhores resultados nos estudos de rendimento. O eletrólito escolhido foi $\text{NaOH } 5,0 \text{ molL}^{-1}$, pelo fato do SDS ser melhor solubilizado em meio de NaOH do que em meio de KOH .

As figuras 27 A, B e C apresentam os ensaios com MEV que caracterizam o substrato de cobre eletrolítico, por elétrons secundários.

Figura 27: Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura para o substrato de cobre eletrolítico 99,99%

A análise qualitativa por EDS mostrou a presença de contaminantes no substrato de cobre. Os pontos brancos analisados apresentaram contaminação por Pb, Sn, Sb e ainda nas partículas escuras há presença de Al. Observa-se pela análise do espectro de EDS que estes contaminantes aparecem na forma de traços, pela baixa intensidade de pico. No entanto, achou-se necessário realizar uma análise química do cobre utilizado como substrato nos ensaios de eletrodeposição de gálio a fim de quantificar as impurezas encontradas pela análise por EDS para verificar se estas impurezas exercem alguma influência nos estudos de eletrodeposição.

A análise química determinou os elementos apresentados na tabela 17.

Tabela 17: Análise química quantitativa do substrato de cobre empregado em ensaios de eletrodeposição de gálio.

Elementos analisados	Resultados (mg/kg)
Alumínio	108
Antimônio	52
Chumbo	190
Cromo	< 0,14
Estanho	90
Ferro	193
Níquel	46
Manganês	0,23
Zinco	140

Observa-se que o cobre analisado é de 99,989 % de pureza e que estas impurezas detectadas não interferem nos estudos de eletrodeposição. No entanto, esta análise foi importante para caracterizar de forma mais precisa, o substrato de cobre que está sendo utilizado nestes estudos de eletrodeposição.

Estudos recentes realizados por Santos [18] mostraram que as impurezas presentes no cobre afetam significativamente a reação H_2O/H_2 , no que se refere ao elemento presente na superfície bem como a sua porcentagem em massa.

A seguir foram realizados ensaios com MEV a partir de eletrodepósitos de gálio na ausência de surfatante.

As Figuras 28 D a I apresentam as imagens obtidas por MEV para o eletrodepósito de gálio na ausência de surfatantes.

Figura 28 D a I: Micrografias obtidas por MEV para o depósito de gálio na ausência de SDS + DOH

As imagens obtidas por MEV na ausência de SDS + DOH apresentaram-se marcadas pela interação do feixe com a amostra, conforme observado nas figuras 28 D a G.

Comparando a figura 27 B com a figura 28 F, que são as imagens do cobre polido e do depósito de gálio sob as mesmas condições de análises por MEV, respectivamente, nota-se que o depósito de gálio que recobre a superfície é bem fino, por apresentar as ranhuras do polimento do substrato durante o tratamento superficial. No entanto, observam-se núcleos dispersos de gálio depositado, representados pelos pontos brancos da figura 28 F.

Com uma ampliação maior, apresentado nas figuras 27 C e 28 G, para o substrato de cobre e depósito de gálio, respectivamente, observa-se nitidamente a presença de sítios onde existe um maior depósito de gálio, na região de maior energia. Esta observação sugere que há espessamento dos grãos antes de uma cobertura total da superfície.

Analisou-se por dispersão de energia (EDS) regiões distintas do depósito de gálio. As regiões analisadas estão representadas na figura 28 I, pelos pontos 1, 2 e 3.

As figuras 29, 30 e 31 apresentam as análises por EDS realizadas nos pontos 1, 2 e 3, respectivamente, representadas na figura 28 I.

Figura 29: Análise por EDS referente a imagem obtida por MEV do ponto 1 da figura 28 I.

Figura 30: Análise por EDS referente a imagem obtida por MEV do ponto 2 da figura 28 I.

Figura 31: Análise por EDS referente a imagem obtida por MEV do ponto 3 da figura 28 I.

As Figuras 29 a 31 apresentam os espectros de EDS a partir dos pontos 1,2,3 da figura 28I. Observa-se a presença de cobre e gálio e também a presença de traços de ferro e alumínio, mostrando a evidência de depósitos de gálio nos pontos brancos. Estes pontos mais claros demonstram a presença de uma fase menos condutora (o óxido de gálio superficial).

Observa-se que nas figuras 29 e 30, respectivamente nos pontos 1 e 2 analisados, o gálio aparece em maior escala se comparado ao ponto 3 da

figura 31, onde predomina o cobre, que é o substrato. Observa-se ainda a presença de contaminantes na forma de traços de Fe e de Al.

As Figuras 32 J a P apresentam as imagens obtidas por MEV para o eletrodepósito de gálio na presença de SDS + DOH, a diferentes ampliações.

Figura 32 J a P: Micrografias obtidas por MEV para o depósito de gálio na presença de SDS + DOH

Analisando o depósito de gálio na presença de SDS + DOH, conforme observado na figura 32 de J a P, percebe-se claramente a ação do surfatante no processo de eletrodeposição. Em um primeiro momento, observa-se que a superfície de cobre está bem mais recoberta com gálio comparado com as imagens obtidas na ausência de SDS, figuras 28 de D a I, confirmando os maiores rendimentos na presença de SDS + DOH.

Estas observações podem ser nitidamente vistas já em baixas ampliações, conforme é apresentado nas figuras 28 D e 32 J, na ausência e presença de SDS + DOH, respectivamente. Observa-se que na figura 28 D, apesar de apresentar pontos brancos característicos do depósito de gálio, observa-se também as ranhuras provocadas pelo polimento durante o tratamento superficial. Já na figura 32 J, o depósito de gálio, por ser mais espesso, recobre com maior eficiência o substrato, não sendo possível notar as imperfeições provocadas pelo polimento dado ao substrato de cobre.

Esta observação se torna mais evidente a ampliações maiores, conforme observado na figura 28 G na ausência de SDS comparado a figura 32 N, na presença de SDS. Nota-se que na presença de SDS + DOH, os grãos de gálio são maiores e mais espessos comparados às imagens obtidas com depósitos de gálio na ausência de SDS + DOH.

Analisou-se por energia dispersiva (EDS) regiões distintas do depósito de gálio na presença de SDS + DOH. As regiões analisadas estão representadas na figura 32 P, pelos pontos 1, 2 e 3.

As figuras 33, 34 e 35 apresentam as análises de EDS realizadas nos pontos 1, 2 e 3, respectivamente, representadas na figura 32 P.

Figura 33: Análise por EDS referente a imagem obtida por MEV do ponto 1 da figura 32 P

Figura 34: Análise por EDS referente a imagem obtida por MEV do ponto 2 da figura 32 P

Figura 35: Análise por EDS referente a imagem obtida por MEV do ponto 3 da figura 32 P

Pela análise dos espectros de EDS dos pontos 1, 2 e 3 das figuras 33 a 35, observa-se a presença de cobre e gálio, e de ferro na ordem de traços.

Observa-se que na figura 33, referente a análise por EDS no ponto 1 da figura 32 P, o pico do gálio aparece em escala muito maior comparado ao pico do cobre. Isto nos mostra a evidência da camada mais espessa de gálio nas regiões de núcleos brancos apresentados nas imagens de MEV.

A figura 34 representa o ponto 2 analisado por EDS, que na imagem de MEV apresentada na figura 32 P, é uma das regiões escuras da foto. Apesar de esta região não apresentar a mesma intensidade de pico verificada para o gálio nas outras regiões mais claras, observa-se que há a presença significativa de gálio embora o cobre do substrato se destaque indicando um depósito pouco espesso de gálio.

Pode-se dizer que na presença de SDS + DOH o depósito se torna mais espesso. Este resultado pode ser mostrado comparando-se as figuras 29 e 30 com a figura 34. Observa-se que mesmo em regiões mais pobres em depósito de gálio na presença de SDS + DOH, onde se espera uma intensidade baixa de pico do gálio em relação a intensidade do pico do cobre, que é o substrato, há um depósito considerável e comparável à região de maior deposição de gálio na ausência de surfatante.

Para verificar melhor o efeito do recobrimento da superfície por depósitos de gálio sobre cobre, na ausência e presença de SDS + DOH, foram

analisados por dispersão de energia (EDS), as porcentagens de gálio e de cobre, em regiões distintas do EDR de cobre. Esta análise foi feita partindo-se da periferia do eletrodo de disco de cobre até o centro do disco, no sentido radial.

A figura 36 apresenta o esboço do EDR de cobre e o sentido da análise feita por EDS nos depósitos de gálio.

Figura 36: Esboço do desenho do eletrodo de disco rotativo de cobre apresentando o sentido da análise feita por EDS dos depósitos de gálio na ausência e presença de SDS + DOH

Na primeira análise feita com o depósito de gálio na ausência de SDS + DOH, foram adquiridos 30 pontos, tomados de 0,2 em 0,2 mm de distância, da periferia ao centro do disco.

A figura 37 apresenta os valores encontrados para a porcentagem de gálio em várias regiões da superfície do eletrodo de cobre.

Figura 37: Distribuição radial do gálio na superfície do eletrodo de disco rotativo de cobre, de depósitos feitos a partir de solução na ausência de SDS + DOH

Observa-se que a distribuição o gálio na superfície do cobre é praticamente homogênea, permanecendo em porcentagens de gálio que variam pouco da periferia até o centro do disco. O valor médio e o desvio padrão encontrado foi de $(36 \pm 1)\%$, compreendendo valores que variaram entre 33,50, o mínimo, e 37,81, o máximo.

Considerando uma porcentagem de gálio de 36% pode-se dizer que cerca de 84% da superfície contém este teor de gálio, num raio compreendido entre 0,0 mm e 5,5 mm. Em outras palavras, apenas na superfície a 0,25 mm da borda é que o teor de gálio está abaixo deste limite. Pode-se dizer, com precisão de 4% que a superfície é 84% igualmente acessível à deposição do gálio.

A utilização de um eletrodo de disco rotativo auxilia na promoção da homogeneidade na distribuição do gálio em toda a superfície do disco.

Em análises dos depósitos de gálio na presença de SDS em solução, achou-se desnecessário realizar medidas de 0,2 em 0,2 mm umas das outras, pois a distribuição do gálio variou pouco ao longo da superfície analisada. E

também se pensou em otimizar o horário de utilização do equipamento a fim de se adquirirem medidas que fossem realmente necessárias. Por isso, as análises da distribuição do depósito de gálio na presença de SDS foi realizada sob as mesmas condições das medidas realizadas na ausência de SDS, só que em intervalos de 0,6 em 0,6 mm de distância, da periferia ao centro do disco, adquirindo, assim 10 pontos.

A figura 38 apresenta os valores encontrados para a porcentagem de gálio em várias regiões da superfície do eletrodo de cobre, partindo da periferia até o centro do disco, a partir de soluções na presença de SDS + DOH.

Figura 38: Distribuição radial do gálio na superfície do eletrodo de disco rotativo de cobre, de depósitos feitos a partir de solução na presença de SDS + DOH

Observa-se que a distribuição o gálio na superfície do cobre é quase homogênea, se os dois primeiros pontos forem desconsiderados, que representam os pontos mais próximos da borda do eletrodo. Para os demais pontos as porcentagens de gálio variaram pouco da periferia até o centro do disco. O valor médio e o desvio padrão encontrado com todos os pontos foi de (60 ± 4) , compreendendo valores que variaram de 52,51, o mínimo, e 64,07, o máximo.

Considerando uma porcentagem de gálio de $(61 \pm 3) \%$, pode-se dizer que cerca de 57% da superfície contém este teor de gálio, num raio compreendido entre 0,0 mm e 4,25 mm. Na presença de SDS + DOH há um mínimo de 1,25 mm (vide figura 38) a contar da borda do disco em que o teor de gálio está abaixo destes limites.

Comparando-se os dados apresentados na figura 37, na ausência de SDS + DOH com os dados apresentados na figura 38, na presença de SDS + DOH, observa-se que a presença de surfatante não interferiu na distribuição do gálio sobre a superfície do cobre.

As figuras 39 e 40 apresentam os gráficos da porcentagem dos valores médios dos elementos analisados por EDS, sobre toda a superfície do disco, a partir de solução na ausência e presença de SDS + DOH.

Figura 39: Porcentagem média dos elementos analisados por EDS, sobre toda a superfície do disco, a partir de depósitos de gálio na ausência de SDS + DOH em solução

Figura 40: Porcentagem média dos elementos analisados por EDS, sobre toda a superfície do disco, a partir de depósitos de gálio na presença de SDS + DOH em solução

Observa-se através das figuras 39 e 40, que na ausência de SDS + DOH, a porcentagem de cobre é maior do que a porcentagem de gálio, mas na presença de SDS + DOH, esta situação é invertida: a porcentagem de gálio na superfície é maior do que a porcentagem do substrato de cobre. Na ausência de SDS + DOH em solução, a superfície analisada apresenta, aparentemente, em média 36% de gálio e 60% de cobre. Já na presença de SDS + DOH em solução, a porcentagem do gálio depositado na superfície analisada é de, aparentemente, 60% em média, e do cobre, de 32%.

Estes resultados combinados com as análises feitas nas regiões 1, 2 e 3 (figuras 28 I e 32 P) mostram que, embora o gálio esteja recobrindo toda a superfície, há formação de um depósito pouco espesso que permite detectar, devido à penetração do feixe de elétrons, o cobre do substrato, que ainda representa 60% e 32% da análise volumétrica, respectivamente, na ausência e presença de SDS + DOH. Daí a razão do emprego da palavra “*aparentemente*” acima.

Somente ensaios médios a partir de espessuras maiores de depósito permitirão reduzir o cobre a níveis mais baixos. A eletrodeposição foi feita em um tempo que, teoricamente, empregando a lei de Faraday, fornecesse uma espessura média de depósito superior a 1 μm , valor da penetração do feixe de elétrons na amostra. No entanto, a espessura do depósito não é constante, conforme constatado pelos ensaios por MEV apresentados anteriormente (figuras 32 a 34).

Na presença de SDS + DOH em solução, o depósito de gálio se torna mais espesso, dando um maior recobrimento à superfície do substrato de cobre.

Estes resultados também estão em concordância com os estudos de rendimento do gálio na presença de SDS + DOH, que elevou os rendimentos a potenciais menos negativos, provavelmente por promover uma melhor aderência do gálio ao substrato.

CONCLUSÕES

Os resultados obtidos neste trabalho permitem tirar as seguintes conclusões:

- Os surfatantes estudados afetam a velocidade dos dois processos de redução: $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$ e $\text{Ga(III)}/\text{Ga}$, em algumas condições catalisando e em outras inibindo;
- Os rendimentos em eletrodeposição do gálio são maiores na presença da mistura SDS + dodecanol. Observa-se ainda que em potencial igual a $-1,35\text{V}/(\text{Hg}/\text{HgO})$, onde a reação $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$ não é significativa, a mistura SDS + DOH eleva os rendimentos de eletrodeposição do gálio de 12% para 18%, quando o tempo de eletrodeposição é de 5 minutos, quando comparado a sua ausência;
- Os surfatantes aniônicos estudados, SDBS, SDS e LK, inibem a reação $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$ a baixas sobretensões e catalisam (SDBS e SDS) ou inibem menos (LK) a mesma reação a elevadas sobretensões.
- Em todos os potenciais estudados o SDBS inibe a eletrodeposição do gálio, no entanto as características do depósito são melhoradas em termos de brilho a potenciais iguais ou mais negativos do que $-1,55\text{V}/(\text{Hg}/\text{HgO})$;
- O DAC inibe tanto a reação $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$ quanto a reação $\text{Ga(III)}/\text{Ga}$ na região de potencial em que a primeira ocorre. No entanto, eleva os rendimentos de eletrodeposição de gálio de 12% para 19%, em $-1,35\text{V}/(\text{Hg}/\text{HgO})$; O seu efeito pode ser atribuído a uma interação eletrostática com o eletrodo.
- Em intervalo de tempo maior de deposição (1800s), os rendimentos em eletrodeposição de gálio não apresentam valores muito diferentes dos encontrados em tempos de deposição menor (300s);

- O íon laurato influencia a reação Ga(III)/Ga , prejudicando a redução do íon galato o que pode sugerir à formação de complexos com Ga(III) , o que se torna evidente nos cálculos de rendimentos mesmo em intervalos de tempo de deposição maior (1800s);
- Os íons galato apresentam efeito inibidor sobre a reação $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$ e por outro lado, o gálio metálico mostrou-se catalisador para esta mesma reação, em meio de $\text{KOH } 5,0 \text{ molL}^{-1}$;
- Através das análises realizadas por MEV, na ausência de surfatante, foi possível detectar a presença de gálio depositado, além do substrato de cobre, indicando a presença de núcleos espessos de gálio distribuídos uniformemente sobre o substrato, além de depósitos menos espessos igualmente distribuídos, sugerindo um recobrimento total da superfície;
- As análises realizadas por MEV na presença de $\text{SDS} + \text{DOH}$ apresentaram um depósito de gálio mais espesso, recobrando toda a superfície do substrato de cobre, o que confirma a elevação nos rendimentos de gálio na presença da mistura $\text{SDS} + \text{DOH}$ através dos estudos eletroquímicos;
- A análise química radial da composição do depósito mostrou que 84% da superfície contém a mesma porcentagem de gálio, dentro de uma incerteza de 4%, na ausência de surfatante. A presença de SDS e dodecanol restringe a área de composição constante para 57%, dentro de uma incerteza de 5%. Em ambos os casos há uma distribuição menor de gálio na periferia do disco, a 0,5 mm e a 1,25 mm da borda, respectivamente na ausência e presença do surfatante.

CONSIDERAÇÕES FINAIS E SUGESTÕES PARA

TRABALHOS FUTUROS

Os resultados obtidos e apresentados nesta Dissertação de Mestrado não permitem uma completa interpretação sobre o efeito dos surfatantes estudados nas reações de desprendimento de hidrogênio e de eletrodeposição do gálio em meio de KOH 5,0 molL⁻¹. Tal interpretação deve ser precedida de um estudo cuidadoso da dupla camada elétrica presente nas interfases cobre-hidróxido e cobre-hidróxido + surfatante. Neste estudo se recomendam técnicas eletroquímicas diferentes das empregadas neste trabalho, tais como a cronoamperometria a intervalos de tempo da ordem de microssegundos, a impedância eletroquímica e a microbalança de cristal de quartzo.

Estudos, neste sentido, estão sendo iniciados por Santos [18], e servirão para um melhor entendimento das modificações que ocorrem na dupla camada elétrica, na região de potencial de interesse, quando na ausência e presença de substâncias orgânicas adsorvidas.

Os estudos eletroquímicos devem ser completados através de técnicas de espectroscopia, em particular, “in situ”, para verificar se a adsorção destes surfatantes se dá pela cabeça polar e/ou pela parte hidrofóbica. Villamil [8], por exemplo, mostrou por espectroscopia “Raman”, que em meio de H₂SO₄ 0,5 molL⁻¹, o SDS se adsorve sobre cobre através da cadeia carbônica e da parte polar. Silva [13], através da mesma técnica, verificou que o DAC se adsorve sobre cobre em meio de cloreto, pH = 3, através da cadeia carbônica.

Ensaio por MEV e por EDS, feitos neste trabalho apenas com SDS, podem servir para caracterizar os depósitos na presença dos outros surfatantes estudados e em outros valores de potencial, incluindo, neste caso, o SDS.

Os rendimentos baixos em gálio, mesmo a potenciais menos negativos, devem ser melhor explorados, no sentido de se verificar a causa da má aderência do gálio ao substrato de cobre. Qual será o efeito, por exemplo, de diferentes tratamentos superficiais dado a este substrato?

Por quê os rendimentos na eletrodeposição do gálio, mesmo na ausência de surfatante decrescem e voltam a crescer à medida que o potencial se torna

mais negativo? Como explicar a nível microscópico? Espécies diferentemente complexadas de Ga(III), por OH^- em meio alcalino teriam diferentes reatividades eletroquímicas?

Qual o efeito causado pelo dodecanol nas soluções contendo SDS em relação a dupla camada elétrica?

Além dos processos de adsorção, como são as interações em solução surfatante-galato?

Estudos termodinâmicos, tanto em solução como na interface, muito servirão para o entendimento destes processos.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. CARVALHO M. S. – “Aplicação de Espumas de Poliuretano na Recuperação de Gálio de Rejeitos Industriais”. Rio de Janeiro, 1993. (Tese de doutoramento – Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro).
2. PENTEADO M. F. C. - “Estudos Eletroquímicos do Gálio em Meio Alcalino”. São Paulo, 1997. (Dissertação de Mestrado – Instituto de Química da Universidade de São Paulo).
3. M. F. Penteado; A. W. Nóbrega; S. M. L. Agostinho; “Efeito dos íons galato e do gálio metálico na reação de desprendimento de hidrogênio em meio alcalino”. Livro de Resumos da 18ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, EQ-015, Caxambu, MG, 1995.
4. BARD A. J. – “Encyclopedia of Electrochemistry of the Elements”. Marcel Dekker, New York, 1973.
5. O. V. Vershkovskaya, V. S. Krasnova, V. S. Saltykova and A. E. Pervukhina, “International Geology Review”, published by American Geological Institute in Cooperation with the Geochemical Society, volume 12, number 1, January, 1970.
6. LEAL FILHO, L.S.; SANSÃO, A.M.; AVRITSCHER, W. Flotação Iônica de Gálio: Caracterização da Espuma. Anais do XVII Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Metalurgia Extrativa, vol. II, Águas de São Pedro, Agosto de 1998. ABM, São Paulo, 1998, p. 353-368.
7. VILLAMIL R. F. V. – “Efeito do Dodecilsulfato de Sódio em Diferentes Interfaces Eletroquímicas Metal-Solução Eletrolítica”. São Paulo, 1996. (Dissertação de Mestrado – Instituto de Química da Universidade de São Paulo).
8. VILLAMIL, R. F. V., “Estudo Espectroeletroquímico do Dodecilsulfato de Sódio na Ausência e Presença do Benzotriazol nas Interfaces Cu/H₂SO₄ e Cu/HCl”, Tese de doutorado, IQUSP, 2000.
9. R. F. V. Villamil, P. Corio, J. C. Rubim and S. M. L. Agostinho, “Effect of Sodium Dodecylsulphate on The Copper Corrosion in Sulfuric Acid Media in The Absence and Presence of Benzotriazole”. J. Electroanal. Chem., 472, 112-119, 1999.
10. BERLOUIS, L.E.A.; MAMMAM, D.A.; AZPURU, I.G.; “The electrochemical behaviour of copper in alkaline solutions containing fluoride, studied by in situ ellipsometry”, Surface Science, 408, p. 173-181, 1998.

11. RIVERA, R. E.; BESSIERE, J.; "Flotación Iónica de Galio con Laurilsulfato de Sodio". Rev. Soc. Quím. Méx., vol. 38, nº 1, 1994.
12. LEAL FILHO, L. S., "Recuperação de Gálio do Licor de Bayer por Flotação de Íons", Relatório de pesquisa apresentado ao CNPQ.
13. SILVA, M. M. P., "Efeito de surfatantes aniônicos e catiônicos no comportamento eletroquímico de interfaces metal/soluções aquosas de cloreto de sódio", Tese de doutorado, IQUSP, São Paulo, 2002.
14. SILVA, M. M. P., "Estudos de Interfaces Metal-Solução Eletrolítica, na presença de cloreto de dodecilamônio (DAC)" , XV Simpósio Iberoamericano de Eletroquímica/2000 México.
15. KROSCWITZ J. I.; HOWE-GRANT M. – "Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology". John Wiley, New York, 1991, 12, 299.
16. SEKA I. A.; CHAUS, I. S.; MITYUREVA T. T., "The Chemistry of Gallium", 302 p., 1966.
17. DORIN R.; FRAZER E. J. – J. Appl. Electrochem., 1988, 18, 134.
18. SANTOS, C.A L., Tese de doutorado - em andamento, IQUSP.
19. BOCKRIS J. O. M.; ENYO M. – J. Electrochem.Soc., 1962, 109 (1), 48.
20. SELEKHOVA N. P.; LYUBIMOVA N.A – Elektrokhimia, 1970, 6 (8), 1199.
21. MOORHEAD E. D.; DAVIS P.H. – Anal.Chem., 1975, 47 (4), 622.
22. PACIEJ R.C. ET AL. – J. Electrochem.Soc., 1985, 132 (6), 1307.
23. PAOLUCCI F.; MENGOLI G.; MUSIANI M. M. – J. Appl. Electrochem., 1990, 20, 868.
24. YANG M.; LANDAU U.; ANGUS J.C. – J. Electrochem. Soc., 1992, 139 (12), 3480.
25. KRAMER D. A., "Gallium and Gallium Arsenide: Supply, Technology, and Uses", Information Circular/United States Department of the Interior, Bureau of Mines; 9208, 1988.
26. DAHL J.R.E., TIBURY R.S., - International Journal of Applied Radiation and Isotopes, 1972, 23, 431.
27. MOROI Y.; "Micelles. Theoretical And Applied Aspects"; Plenum Publishing Corporation, 1992.
28. RABOCZKAI, T.; Físico-Química de Superfícies; Instituto de Química da Universidade de São Paulo, São Paulo, Brasil, 1979.

29. YALKOWSKY, S.H.; "Solubility and solubilization in aqueous media".
30. KARASTEVA, M. S.; KARAIVANOV, S. I.; "Influence of certain surfactants on electrodeposition of zinc"; *Journal of Applied Chemistry of the URSS*, vol. 62, nº 5, part 1, May, 1989.
31. SMIRNOV, M. I.; TYUTINA, K.M.; POPOV, A. N.; "Effect of organic surfactants on the kinetics of electrodeposition of tin and tin-lead alloy from methanesulfonic electrolyte", *Russian Journal Electrochemistry*, vol. 31, nº 5, 1995, p. 498-500.
32. TITOVA, V.N.; KAZAKOV, V.A.; YAVICH, A.A.; PETROVA, N.V.; MAZIN, V.A.; "Electroreduction of zinc ions from zincate electrolytes in the presence of surfactants". *Russian Journal of Electrochemistry*, vol. 32, nº 5, 1996, pp. 518-522.
33. GERISCHER, H., *Z. Phys. Chem.*, 1953, vol. 202, p. 302.
34. BOCKRIS, J.O'M.; NAGY, Z., and DAMJANOVIC, A., *J. Electrochem. Soc.*, 1972, vol. 119, p. 285.
35. SCHARIFKER, B.; HILLS, G.; *Electrochim. Acta*, 1983, vol. 28, p. 879.
36. ZHU, J.L.; ZHOU, Y.H.; GAO, C.Q.; *J. Power Sources*, 72 (1998), p. 231-235.
37. BAUGH, L.M.; TYE, F.L.; WHITE, N.C.; *Power Sources 9, Proc. 13th Int. Power Sources Symp.*, Academic Press, London, 1983, p. 303.
38. TITOVA, V.N.; JAVICH, A.A.; PETROVA, N.V.; KAZAKOV, V.A.; BIALLOZOR, S.; "Studies on electrodeposition of zinc from alkaline electrolyte with surfactants". *Bulletin of Electrochemistry* 16 (9) September 2000, pp. 425-429.
39. SILVA, M. M. P.; "Estudo comparativo do comportamento eletroquímico do níquel e do cobre, em ausência e presença de surfatantes aniônicos", São Paulo, 1997. (Dissertação de Mestrado – Instituto de Química da Universidade de São Paulo).
40. LAMAS, M.F.P.; VILLAMIL, R.F.V.; LIMA, N.B.; AGOSTINHO, S.M.L.; "Eletródeposição do gálio em meio alcalino: efeito do dodecil sulfato de sódio", 12^o Sibae, Venezuela, 1996.
41. MILES, G.D., SHEDLOVSKY M., SHIBATA Y., "Minimo in surface tension-concentration curves of solutions of sodium alcohol sulfates"; *J. Phys. Chem.* 48, 57-62, 1944.

42. LYMAN, C.E. Scanning Electron Microscopy, X-ray Microanalysis, and Analytical Electron Microscopy. A Laboratory Workbook. New York, Plenum Press, 1990. 407p.
43. KESTENBACH, H.J. Microscopia Eletrônica: Transmissão e Varredura. São Paulo, Associação Brasileira de Metalurgia e Materiais, 1994, 104p.
44. FARINA, M. "Fundamentos de Microscopia Analítica para Biólogos". Técnicas Básicas em Microscopia Eletrônica Aplicadas às Ciências