UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE QUÍMICA

***“Comportamento eletroquímico das interfases cobre-
 H_2SO_4 na ausência e presença de triazóis, surfactantes
e misturas composto triazólico-surfactante”***

Douglas Kais da Silva
Dissertação de Mestrado

Professora Dra. Silvia Maria Leite Agostinho
Orientadora

São Paulo – SP

2006

*Este trabalho foi realizado sob a orientação da
Profa. Dra. Sílvia Maria Leite Agostinho*

*Dedico este trabalho a pessoas muito importantes:
À meus pais Rony e Estefânia,
À Andréa.*

"O pessimista queixa-se do vento,
o otimista espera que ele mude
e o realista ajusta as velas."

(William George Ward)

Agradecimentos

À Professora Silvia Agostinho... Sabedoria nas palavras, precisão e segurança nos ensinamentos, competência profissional, a ética nas atitudes, a paciência com seus alunos (principalmente os “turistas”) são o que mais marcam nesta pessoa que admiro muito. Pela acolhida em seu laboratório e pelos ensinamentos que ultrapassam a fronteira da Ciência. Meu muito obrigado é pouco, mas é verdadeiro, professora!

Ao professor Paulo Rogério Pinto Rodrigues (*fala Tio!*), tudo começou na iniciação científica... Pela orientação ao longo desses anos, pelos conhecimentos, pela oportunidade única em seu laboratório, desde o começo, (eu também estava lá... lembra... naquela salinha apertada, lixando “plaquinha” e fazendo perda de massa... quem viu e quem vê o que é o laboratório de Eletroquímica da UNICENTRO hoje, hein?)... enfim.... Pelo valor como professor, pela grande amizade, este trabalho é fruto do seu trabalho! *Valeu Tio!*

À Gisele, amiga e companheira durante todos esses anos, muitos e-mails, muitos telefonemas, alguns galhos quebrados e algumas florestas derrubadas! A sua competência e prestatividade não deve surpreender os que te rodeiam. Valeu mesmo! Sucesso! (também ao marido e ao Fê...(lipinho))

Aos meus Pais... Esse trabalho é para vocês! Ninguém mais acompanhou tão de perto tudo o que passei ao longo de todos esses anos. Noites e noites de “*vai dormir filho!*”, idas e vindas para a rodoviária. Pra mim essa vitória, é vitória de vocês, a quem amo muito e tenho muito orgulho de chamar de “Pai” e “Mãe”.

À minha Déia, luz decisiva no último túnel dessa jornada, a paciência, a compreensão, o carinho, o amor, o incentivo, o cuidado, *o mimo*, a segurança, a força e o positivismo que me animaram em todos os sentidos! A minha próxima “Tese” é um trabalho em cooperação com você, um projeto único que supera em “valor” todos os outros possíveis, amo muito você.

Ao Miguel, ao Carlos, por literalmente “segurarem as pontas” na UNICENTRO, pela amizade e pelo coleguismo.

Aos amigos do Laboratório de Caracterização de Interfaces Eletroquímicas do IQUSP: Mônica, Ruth, Gisele, Ju, Carlitos, Jocieler, Lúcia, Inada, Célia, Ísis, Nivalda... Com alguns destes, convivi muito pouco tempo, mas sem dúvida ficou o respeito, o agradecimento por tudo e os votos de sucesso!

À chefia do Departamento de Química da UNICENTRO, ao longo desses anos... Novamente o professor Paulo Rogério Pinto Rodrigues e a professora Sueli Pércio Quináia.

Aos funcionários da SPG: Milton, Emiliano, Marcelo e Cibebe pela paciência e pela competência profissional.

A todos que por algum motivo deveriam ser citados aqui e não foram!

Ao CNPq, pelo auxílio concedido na bolsa de mestrado.

À UNICENTRO, pelo afastamento parcial concedido.

Douglas Kais da Silva

Índice

Resumo	i
Abstract	ii
Capítulo 1 Revisão Bibliográfica	5
1.1. Fundamentos sobre o cobre	6
1.2. Compostos Triazólicos	7
1.2.1. Benzotriazol	7
1.2.2. Tolitriazol	12
1.3. Surfactantes	13
1.3.1. Aspectos Gerais	13
1.3.2. Dodecil sulfato de sódio	17
1.3.3. Cloreto de dodecil amônio	23
Capítulo 2 Materiais e métodos	26
2.1. Condições de trabalho	27
2.2. Eletrodos empregados	27
2.3. Tratamento superficial prévio	28
2.4. Cella de trabalho	29
2.5. Soluções empregadas	30
2.6. Equipamentos empregados	31
2.7. Técnicas Empregadas – Aspectos Gerais	33
2.7.1. Potencial de Circuito Aberto	33
2.7.2. Polarizações potencioestáticas anódicas e catódicas	34
2.7.3. Polarizações potenciodinâmicas anódicas e catódicas	35
2.7.4. Medidas Cronoamperométricas	35
2.7.5. Espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS)	36
Capítulo 3 Estudos do cobre com o eletrodo parado	37
3.1. Medidas de potencial de circuito aberto	38
3.2. Ensaio Potencioestático: Curvas de Polarização	44
3.2.1. Polarização anódica	44
3.2.2. Polarização catódica	50
3.3. Medidas Cronoamperométricas	55
3.4. Análise superficial por microscopia óptica antes e após a imersão	62
3.5. Tensão superficial	65
Capítulo 4 Estudos para o cobre com eletrodo de disco rotativo (EDR)	68
4.1. Medidas de Potencial de circuito aberto com EDR a 1000rpm	69
4.2. Medidas de polarização potenciodinâmicas anódicas com EDR a 1000rpm	75
4.3. Cronoamperometrias com EDR a 1000 rpm	79
4.4. Impedância eletroquímica com EDR a 1000 rpm	85

<i>Capítulo 5 Comparação entre as medidas realizadas com eletrodo de cobre parado e com EDR.....</i>	<i>95</i>
<i>5.1. Potencial de circuito aberto em função do tempo</i>	<i>96</i>
<i>5.2. Curvas de polarização</i>	<i>99</i>
<i>5.3. Curvas cronoamperométricas</i>	<i>103</i>
<i>Capítulo 6 Conclusões e sugestões para trabalhos futuros.....</i>	<i>109</i>
<i>6.1. Conclusões</i>	<i>110</i>
<i>6.2. Sugestões para trabalhos futuros.....</i>	<i>112</i>
<i>Capítulo 7 Referências Bibliográficas</i>	<i>114</i>
<i>ANEXOS – Curriculum Vitae</i>	<i>122</i>

Glossário

BTAH	Benzotriazol
C	Capacitância
C_{DCE}	Capacitância da dupla camada elétrica
cmc	Concentração micelar crítica
DAC	Cloreto de dodecil-amônio
DCE	Dupla camada elétrica
E	Potencial
Eca	Potencial de circuito aberto
Ecorr	Potencial de corrosão – Admitido como sendo o valor de Eca em condição “quase estacionária”
EDR	Eletrodo de disco rotativo
Ei	Potencial de elevação de densidade de corrente
EIE	Espectroscopia de impedância eletroquímica
ESM	Eletrodo de sulfato mercurioso
E_{t_0}	Potencial de imersão, potencial de circuito aberto, quando $t = 0$
f_{EDR}	Frequência de rotação do EDR, neste trabalho igual a 1000 rpm
j	Densidade de corrente
j_{pass}	Densidade de corrente de passivação
R_p	Resistência de polarização
SDS	Dodecil sulfato de sódio
t	Tempo
TTAH	Tolitriazol
Z_i	Componente imaginário de impedância
Z_r	Componente real de impedância
ΔE_{pass}	Faixa de potencial em que se tem o metal na condição de passivação
θ	Eficiência inibidora

Resumo

Foi estudado o comportamento eletroquímico de interfaces Cu/H₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹ na ausência e presença de compostos triazólicos - benzotriazol (BTAH) e tolitriazol (TTAH) e de surfactantes – dodecilsulfato de sódio (SDS aniônico) e cloreto de dodecilamônio (DAC catiônico) a 25°C, empregando eletrodo parado e de disco rotativo (EDR). Foram empregadas como técnicas medidas de potencial de circuito aberto, polarização potencioestática e potenciodinâmica, cronoamperometria, espectroscopia de impedância eletroquímica e microscopia óptica. As características inibidoras do filme formado dependem da natureza dos aditivos e das condições hidrodinâmicas. As interfaces contendo BTAH, TTAH, BTAH + TTAH, BTAH + SDS e TTAH + SDS apresentaram uma faixa ampla de potencial em que o cobre se mostrou passivado, chegando a 200 mV para a mistura BTAH + SDS empregando EDR. Densidades de corrente de passivação tão baixas quanto 2 μA cm⁻² foram observadas com EDR na presença de BTAH + TTAH. As misturas composto triazólico – surfactante mostraram filmes menos resistentes. Os surfactantes isolados não produzem faixa passiva e antecipam o potencial de oxidação do cobre com eletrodo parado. As misturas triazol – DAC só produzem faixa passiva com EDR. Todos os aditivos se mostraram inibidores para a reação H⁺/H₂, destacando-se, com eletrodo parado, BTAH, TTAH e BTAH + TTAH.

Abstract

The electrochemical behavior of 0.5 mol.L⁻¹ Cu/H₂SO₄ interphases has been studied in the presence and in the absence of triazolic compounds-benzotriazole (BTAH) and tolitriazole (TTAH) and of surfactants – sodium dodecylsulphate (anionic, SDS) and dodecylammonium chloride (cationic, DAC) at 25°C, using non-stirred electrode and rotating disc electrode (RDE). Open circuit potential, potentiostatic and potentiodynamic polarization, chronoamperometry, electrochemical impedance spectroscopy, and optical microscopy were used as techniques. The inhibitive features of the formed film depend on both the nature of the additives and on the hydrodynamic conditions. The interphases containing BTAH, TTAH, BTAH + TTAH, BTAH + SDS e TTAH + SDS presented a wide potential range where the copper is passivated, reaching to 200 mV for BTAH + SDS mixture using RDE. Low passivating current densities (2 μA cm⁻²) were observed with RDE in the presence of BTAH + TTAH. Triazolic compound–surfactant mixtures have originated less resistant films. Isolated surfactants do not originate passive ranges and anticipate the oxidation potential of copper under non stationary conditions. The mixtures triazole–DAC only produce passive range at stationary conditions. All the additives have shown to be inhibitors for the H⁺/H₂ reaction, specially BTAH, TTAH e BTAH + TTAH using non stirred conditions.

Introdução

Compostos triazólicos vêm sendo estudados como inibidores de corrosão para diversos materiais metálicos há vários anos⁽¹⁻⁸⁾. Pesquisas realizadas no Laboratório de Caracterização de Interfaces Eletroquímicas (LACIE) do IQUSP foram feitas empregando o benzotriazol (BTAH) como inibidor de corrosão para diferentes materiais metálicos, tais como cobre⁽⁹⁻¹²⁾, latão⁽¹³⁻¹⁴⁾, ligas cupro-níquel⁽¹⁵⁻¹⁶⁾, ferro⁽¹⁷⁾, aço carbono⁽¹⁷⁾ e aço inoxidável 304^(17-20,55,61,62), em diferentes meios aquosos e misturas água-etanol^(32,63). Foi verificada uma eficiência inibidora significativa para a grande maioria destes materiais. Esta ação inibidora depende da concentração do inibidor, da natureza do substrato, da natureza do eletrólito, da natureza do solvente (água ou misturas água-etanol), da temperatura, das condições hidrodinâmicas⁽²⁴⁾, do potencial do eletrodo e do tratamento superficial dado ao substrato. Também foi verificado para vários materiais metálicos, que a presença do surfactante dodecil sulfato de sódio (SDS), associado ao BTAH, eleva a eficiência inibidora, indicando uma interação na interface metal/solução.

Trabalhos de interesse tecnológico têm sido realizados pelo grupo com o tolitriazol (TTAH), que apesar da semelhança estrutural com o BTAH, possui baixo custo. Estudos anteriores do grupo, sobre a ação inibidora do TTAH e BTAH em meios de H₂SO₄ para ferro, aço carbono e aço inoxidável 304 apontaram que ambos atuam como inibidores de corrosão para o ferro e ligas ferrosas. Evidências da atuação inibidora do BTAH e do TTAH na reação de desprendimento de hidrogênio para os sistemas acima mencionados também foram relatadas.

Estudos com o surfactante aniônico cloreto de dodecil amônio (DAC) sobre diferentes substratos metálicos mostraram a influência deste surfactante na cinética de processos de eletrodeposição e de redução da água⁽²⁸⁻³¹⁾.

É de conhecimento literário, o emprego de “pacotes inibidores”, sobretudo em patentes industriais, para os referidos materiais. Nestes pacotes é comum encontrar aminas, compostos heterocíclicos e surfactantes.

Os estudos da interação BTAH-SDS para ferro e ligas ferrosas são ainda qualitativos e só foram feitos com aço inoxidável 304.

Este trabalho, sob o ponto de vista acadêmico, tem como finalidade dar continuidade aos estudos anteriores, visando aspectos termodinâmicos e cinéticos, para um melhor entendimento das interfases, bem como caracterização tecnológica destas misturas inibidoras.

Este trabalho tem como objetivo geral:

- Estudar o comportamento eletroquímico das interfases cobre/ H_2SO_4 $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ na ausência e presença de: benzotriazol (BTAH), tolitriazol (TTAH), dodecil sulfato de sódio (SDS, surfactante aniônico), cloreto de dodecil amônio (DAC, surfactante catiônico) e misturas composto triazólico-surfactante a 25°C ;

E os objetivos específicos são:

- Determinar as condições experimentais sob as quais ocorre o sinergismo composto triazólico-surfactante, estabelecendo uma comparação entre os diferentes pares de substâncias;
- Verificar se a adição de surfactante amplia a faixa de potencial de atuação do inibidor, tanto no sentido anódico, de interesse na oxidação do cobre, quanto no sentido catódico da polarização do eletrodo, e da reação H^+/H_2 , de interesse em processos de eletrodeposição sobre o cobre.
- Verificar o efeito do transporte de massa sobre a ação destes pares de substâncias nos processos de interfase.

Este trabalho foi desenvolvido com o uso de técnicas eletroquímicas estacionárias e não estacionárias tais como: medidas de potencial de circuito aberto, curvas de polarização potencioestática e potenciodinâmica, cronoamperometria e espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) e de técnica não eletroquímica, a microscopia óptica.

Capítulo 1

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

1.1. Fundamentos sobre o cobre

O cobre⁽⁴³⁾ é o vigésimo quinto elemento mais abundante na crosta terrestre, sendo muito utilizado nas indústrias elétrica e eletrônica devido à sua elevada condutividade e também em tubulações de água e trocadores de calor, bem como em bombas d'água, telas e válvulas de sistemas hidráulicos, devido à sua inércia química. São conhecidas mais de mil ligas de cobre diferentes⁽⁴⁰⁾, dentre elas, o bronze (Cu/Zn com 20% a 50% de Zn), a “Prata Alemã” (55% a 65% de Cu, 10% a 18% de Ni, 17% a 27% de Zn), o “Bronze de Fósforo”, (Cobre com 1,25% a 10% de Sn e 0,35% de P), o Latão (Cu/Zn), ligas Cupro-níquel e outras. O cobre e a prata são os únicos elementos do grupo 11 capazes de formar íons hidratados simples estáveis em solução aquosa (Cu^{+2} , Ag^{+}). Os íons de cobre monovalentes se desproporcionam em água, por isso só podem existir na forma de compostos insolúveis ou complexos⁽⁴³⁾.

O cobre em meio de ácido sulfúrico⁽⁴³⁾ se oxida a Cu^{+2} de modo que o íon Cu^{+} é o intermediário no processo de oxidação:

Na oxidação do cobre⁽⁴⁴⁻⁴⁷⁾ a Cu^{+2} , o íon Cu^{+} além de difundir para a solução em pequena quantidade, também é formado via reação de desproporcionamento entre íons Cu^{+2} e o cobre metálico, segundo a equação 3, representando cerca de 1% dos íons de cobre em solução:

Uma descrição sobre a cinética e o mecanismo de oxidação do cobre em meio de ácido sulfúrico será feita durante a discussão dos resultados.

1.2. Compostos triazólicos

1.2.1. Benzotriazol

O BTAH (figura 1) se apresenta na forma de um sólido de coloração branca a amarela de acordo com seu grau de pureza, sem odor característico. Apresenta ponto de fusão igual a 99°C e ebulição a 350°C (a 1 atm), pressão de vapor $< 1.10^{-4}$ atm (a 1 atm) e com elevada solubilidade em água (0,1% em massa a 23°C) e estabilidade térmica (160°C).

Alguns dados sobre a toxidez do Benzotriazol foram obtidos pelo Comitê Holandes Perito em Padrões Ocupacionais⁽⁷⁹⁾, que concluiu: o benzotriazol é ligeiramente irritante aos olhos e em raros casos, ligeiramente irritante à pele. Estudos realizados com camundongos apontam que a dose letal ministrada via oral é de 500 – 965 mg/Kg (LC₅₀), e por inalação: 2153mg/m³. Segundo estes dados o Comitê classificou o BTAH como “Prejudicial” após inalação ou exposição oral. Estudos pilotos em que se incluiu o BTAH em concentração de até 30000 ppm na dieta de camundongos não foram conclusivos para apontar este composto como carcinogênico. O Laboratório Lawrence Berkeley, a partir de artigos publicados por uma série de autores envolvidos no Projeto de Banco de Dados de Substâncias Carcinogênicas⁽⁸⁰⁾, classifica o BTAH, quanto a carcinogenicidade como “não positiva”. Outros estudos⁽⁸¹⁾ sugerem um efeito carcinogênico do BTAH, porém não apontam evidências conclusivas.

Figura 1 – Estrutura do benzotriazol

Nota-se pela figura 1 a presença do anel triazólico na estrutura do benzotriazol, responsável pela formação de ligações químicas na interfase metal-solução eletrolítica, devido à sua capacidade de formar complexos, de modo especial com metais de transição. Para o BTAH, a presença em solução aquosa dos equilíbrios entre a forma molecular e as formas BTA^- e $BTAH_2^+$, podem também ser responsáveis por processos de adsorção física de caráter meramente eletrostático, aliado a modificações na dupla camada elétrica.

O BTAH e similares são inibidores conhecidos há mais de 40 anos e bastante utilizados para prevenir a dissolução do cobre e ligas de cobre em diversos meios.

Os estudos realizados com cobre mostraram que o filme inibidor formado corresponde ao complexo benzotriazolato cuproso, polimérico, mesmo em meio de ácido sulfúrico, onde o produto da corrosão é o íon $Cu(II)$. A etapa lenta $Cu(I) \rightarrow Cu(II)$ no processo $Cu/Cu(II)$ é responsável por favorecer a formação do referido complexo. Estudos com latão mostraram que o complexo com o $Cu(I)$ continua sendo o responsável pela ação inibidora e, em

consequência, a ação do BTAH decresce com o aumento do teor de zinco na liga.

Costa, Agostinho, Rubin e Nobe^(13,14,48) em seus trabalhos, estudaram o processo de dezincificação de ligas Cu-Zn tendo como meios: HCl 1 mol.L⁻¹ e H₂SO₄ 0,5 mol.L⁻¹, empregando-se eletrodo de anel-disco rotativo. Concluíram que o BTAH não altera a velocidade de dissolução anódica da liga Cu-Zn em meio de HCl. No entanto, em meio de H₂SO₄, o BTAH inibe o referido processo de dezincificação, não interferindo no mecanismo de dissolução. Os autores também observaram, por espectroscopia Raman, que somente o complexo benzotriazolato cuproso – [Cu(I)BTAH]_n – está presente na superfície das ligas em vários potenciais da curva de polarização.

Maciel e Agostinho^(15, 16) estudaram a liga cobre-níquel 90:10 em meio de ácido sulfúrico 0,5mol.L⁻¹ utilizando íons Fe(III) como oxidante. Os autores também verificaram por espectroscopia Raman “in situ” a presença do complexo benzotriazolato cuproso na superfície metálica.

Ravichandran, Nanjundam e Rajendran⁽⁶⁵⁾ observaram eficiência inibidora de 55% a 77% para o BTAH em concentrações que variaram de 0,42.10⁻³ mol.L⁻¹ a 1,68.10⁻³ mol.L⁻¹. O meio empregado foi a solução aquosa de NaCl a 3%, tendo a liga Cu-Zn como substrato metálico. Estes autores também verificaram que os compostos derivados do BTAH, o 1-hidroxi metil benzotriazol e o N, N-dibenzotriazol-1-ol metilamina são mais protetores que o BTAH para a liga Cu-Zn, com eficiência máxima de 92%.

Estudos realizados por Villamil, Agostinho, Corio, Rubin, Sousa e Rodrigues⁽²¹⁻²³⁾ empregando cobre em meio de H₂SO₄ 0,5 mol.L⁻¹, indicaram uma ampliação da faixa de potencial em que o BTAH atua como inibidor para o cobre quando se tem este composto triazólico misturado com SDS. Villamil verificou ainda que na presença de convecção forçada o efeito do SDS é contrário ao obtido para o sistema parado, diminuindo a eficiência inibidora.

Em estudos iniciados por Rodrigues^(17,56) e Cunha⁽²⁵⁾ para ferro e ligas ferrosas, foi verificado que a ação do BTAH ocorre através da formação de complexos com o ferro. Espectros Raman “*In Situ*”, obtidos a partir do aço inoxidável austenítico 304 em meio de H_2SO_4 2 mol.L⁻¹ e mistura H_2SO_4 2 mol.L⁻¹ + BTAH 0,1 mol.L⁻¹ mostraram que o BTAH atua como inibidor, na forma de complexos com Fe(II)⁽²⁵⁾.

Em trabalho realizado por Cunha⁽²⁵⁾, onde se empregou ferro em H_2SO_4 0,5 mol.L⁻¹, também foi verificado que o BTAH complexa na superfície metálica com os íons Fe(II), confirmando os resultados de Rodrigues. Cunha também relatou que o BTAH e o TTAH são inibidores de corrosão para o Ferro ARMCO, aço carbono 1008 e aço inoxidável 304.

Rodrigues⁽¹⁷⁾ ainda relatou, através de medidas de impedância eletroquímica, que o filme previamente formado ao se imergir um eletrodo de aço inoxidável austenítico 304 em meio de uma mistura de H_2SO_4 2 mol.L⁻¹ + BTAH 1.10^{-3} mol.L⁻¹, resistiu pelo intervalo de tempo de 28 dias de experimento, em meio de H_2SO_4 2 mol.L⁻¹ na ausência de BTAH

Os resultados obtidos por Rodrigues a partir de curvas de polarização potenciodinâmica anódica e catódica para o aço inoxidável austenítico 304 na ausência e presença de BTAH 1.10^{-3} mol.L⁻¹ em meio de H_2SO_4 0,5 mol.L⁻¹, mostraram que a presença de BTAH promove uma diminuição da densidade de corrente, quando em comparação com o meio na ausência de BTAH, por toda a região ativa, além do deslocamento do potencial crítico. Isto indica a atuação do BTAH como inibidor anódico para o aço 304. Na região de tranpassivação não foram observadas modificações significativas, comparando-se os meios na ausência e presença de BTAH. O BTAH, atua diminuindo a densidade de corrente em toda a faixa de polarização catódica, quando em comparação com o meio contendo somente H_2SO_4 0,5 mol.L⁻¹,

indicando a atuação deste composto também como inibidor da reação catódica H^+/H_2 .

De Micheli^(57,75) estudou o efeito inibidor para corrosão por pites do aço inoxidável 304, comparando o inibidor inorgânico perclorato, com BTAH, e SDS, ambos em concentração $5.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$. O meio empregado foi solução aquosa de NaCl $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$. Os resultados obtidos por este autor apontaram uma eficiência inibidora para corrosão por pites comparável entre BTAH e o ânion perclorato. O SDS conferiu uma proteção maior ao aço que os dois outros inibidores. Com SDS, os potenciais de elevação de corrente foram significativamente maiores que com os demais compostos, contudo, a flutuação dos resultados foi muito grande. A concentração de SDS empregada, estava acima da concentração micelar crítica para o meio estudado. Estudos realizados com este mesmo eletrólito em concentrações de SDS menores e na proximidade da concentração micelar crítica (cmc), apresentaram boa reprodutibilidade. O autor sugeriu que em concentrações acima da cmc houvesse uma competição entre o processo de adsorção aniônica e a formação dos agregados micelares, o que levaria, à então, já relatada, flutuação de dados.

Através de estudos gravimétricos realizados para o aço inoxidável 304 em meio de H_2SO_4 $4,5 \text{ mol.L}^{-1}$, na ausência e presença de BTAH e TTAH nas concentrações: $1.10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ e $1.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, Cunha obteve eficiências inibidoras comparáveis entre os compostos BTAH e TTAH, para cada concentração estudada. Cerca de 50% para a concentração $1.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ e 80% para a concentração $1.10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$. Resultados de microscopia eletrônica de varredura mostraram que o BTAH e o TTAH não atuaram como inibidores nos pontos de inclusões presentes na matriz de aço inoxidável 304, permitindo a dissolução destas inclusões.

1.2.2. Tolitriazol

Apesar de possuir estrutura semelhante à do BTAH, diferindo apenas pela presença de um grupo metila junto ao anel aromático, figura 2, o TTAH possui um ponto de fusão mais baixo (81°C) e uma solubilidade em água cerca de 10 vezes menor que a do BTAH (0,01% em massa a 20°C). A substituição do BTAH pelo TTAH se deve principalmente ao baixo custo do último.

Muito embora não encontradas na literatura, acredita-se que as formas de equilíbrio para o TTAH, sejam semelhantes às formas características do BTAH, devido às suas semelhanças estruturais. As formas de equilíbrio são propostas na figura 2.

Figura 2 – Estrutura do tolitriazol

Estudos realizados por Cunha, Santos e Agostinho^(25, 26) sobre a ação inibidora do TTAH e BTAH em meios de H_2SO_4 para ferro, aço carbono e aço inoxidável 304 apontaram que a cinética de adsorção dos inibidores é rápida

quando comparada aos demais processos e que ambos atuam, de modo geral como inibidores de corrosão para o ferro e ligas ferrosas. A ação inibidora do BTAH e do TTAH sobre a reação de desprendimento de hidrogênio para os sistemas acima mencionados também foi observada. Para o aço carbono 1008, na ausência e presença de BTAH e TTAH, nas concentrações 1.10^{-3} mol.L⁻¹ e 1.10^{-2} mol.L⁻¹, verificou-se que o TTAH é pouco mais eficiente que o BTAH na mais baixa concentração estudada. Cunha atribuiu este comportamento a um fator estérico, considerando a presença do grupamento metila na estrutura do TTAH

Nobe e Elkadar^(72, 73, 74) empregando técnicas estacionárias, estudaram a dissolução do ferro em meio de H₂SO₄ 0,5 mol.L⁻¹ na presença de benzotriazol, tolitriazol e outros triazóis. Seus resultados apontaram que BTAH e TTAH diminuem a velocidade do processo catódico, porém sem alterar o mecanismo da reação, sugerindo a atuação destes compostos por bloqueio de área. Os autores ainda verificaram que para baixas concentrações, o TTAH é mais eficiente que o BTAH, contudo, a elevadas concentrações (da ordem de 20 mmol.L⁻¹) o BTAH mostra-se mais eficiente.

1.3. Surfactantes

1.3.1. Aspectos Gerais

Os surfactantes são moléculas que devido a suas características estruturais, possuem regiões hidrofílicas e hidrofóbicas, geralmente caracterizados por longas cadeias carbônicas. Estes compostos vêm sendo muito estudados, pois podem atuar como inibidores de corrosão para materiais metálicos, principalmente em presença de compostos orgânicos heterocíclicos.

Os surfactantes podem ser classificados como anfóteros, catiônicos, aniônicos e não iônicos, de acordo com a carga presente na extremidade de sua estrutura orgânica. N-alquil-betaínas, cloreto de dodecil amônio (DAC) e dodecil sulfato de sódio (SDS) são alguns exemplos de surfactantes (respectivamente: anfótero, catiônico e aniônico).

Esta característica evidencia interessantes efeitos inibidores, de caráter eletrostático, observados por técnicas eletroquímicas de polarização.

Os surfactantes apresentam a capacidade de formação de aglomerados de moléculas, denominados micelas, conforme se vê na figura 3. Modificações nas propriedades físicas das soluções contendo surfactantes podem ser observadas, como uma função da concentração do mesmo. Servem de exemplo destas propriedades a condutividade elétrica da solução e a tensão superficial na interface solução-ar.

Figura 3 – Moléculas de surfactante na constituição de micelas

O efeito da adição de surfactante sobre o valor da tensão superficial da solução(γ) é ilustrado na figura 4. Observa-se que quanto maior a concentração do surfactante, menor o valor de γ . A concentração micelar crítica (cmc) do surfactante corresponde à concentração mínima necessária para se estabelecer um equilíbrio entre as micelas e os monômeros. A partir desta concentração a tensão superficial da solução se mantém constante conforme se vê na figura 4.

Figura 4 – Tensão superficial de soluções aquosas de NaCl 0,1 mol.L⁻¹ com variação na concentração de SDS, para soluções recém-preparadas⁽²⁷⁾.

Trabanelli, Frignani, Monticelli e Brunoro⁽³³⁾ verificaram que inibidores de cadeia aromática, apontam uma mudança da eficiência inibidora à medida que a densidade eletrônica do grupo funcional é deslocada pela inserção de grupamentos metila. Para sistemas: Fe / H₂SO₄ 2 mol.L⁻¹, utilizando como inibidores o n-butil, sec-butil e terc-butil, os autores verificaram que o efeito inibidor aumenta na seguinte ordem: composto terciário > composto secundário > composto primário. Observando a eficiência inibidora para os compostos n-

butil mercaptana e n-decil mercaptana, verificou-se ainda que a mesma aumenta com o aumento da cadeia orgânica.

Chebabe, Chikh, Hajjaji, Srhiri e Zucchi⁽³⁴⁾ em estudos realizados com os surfactantes n-decil, n-undecil, e n-dodecil-1,2,4-triazol para meios de HCl 1 mol.L⁻¹, a exemplo de Trabanelli, Frignani, Monticelli e Brunoro⁽³³⁾ também observaram que o composto com maior cadeia carbônica mostra-se melhor inibidor que o composto com menor cadeia no mesmo meio. Foi observado também que esta eficiência é máxima para cada composto, quando este se encontra em concentração próxima à sua respectiva cmc.

A cmc é um parâmetro importante quando se utilizam surfactantes como inibidores de corrosão. Quando a concentração de surfactantes adsorvidos na superfície metálica é alta o bastante, estruturas organizadas, hemi-micelas bi, ou multicamadas, são formadas, diminuindo a velocidade de corrosão devido provavelmente ao bloqueio da superfície metálica⁽⁶⁸⁻⁷⁰⁾. Alguns modelos de adsorção para n-alquilbetaínas em ferro em meio de HCl são propostos na figura 5.

Outros estudos realizados⁽³⁵⁻³⁹⁾ permitem atribuir uma complexa atuação dos surfactantes, diretamente relacionada aos fatores como concentração micelar crítica, pH do meio em estudo, natureza do substrato metálico utilizado e presença de inclusões na liga metálica.

Figura 5 – Modelos de adsorção de n-alkilbetaínas em ferro (meio de HCl)

Mais aspectos conceituais sobre estes surfactantes podem ser encontrados nos trabalhos de Villamil⁽⁶⁰⁾ e Silva⁽²⁷⁾, do nosso grupo de pesquisa.

Alguns estudos na literatura já mencionam surfactantes como inibidores de corrosão para o cobre^(30, 60) níquel e ligas ferrosas^(31, 57). Entretanto, estudos mais específicos sobre estas substâncias são escassos devido ao fato da ação inibidora ser pouco significativa.

1.3.2. Dodecil sulfato de sódio

O dodecil sulfato de sódio (representado como SDS ou NaDS), também conhecido como lauril sulfato de sódio (SLS) é amplamente utilizado em produtos para uso doméstico como shampoos, espumas de barbear, cremes

dentais, entre outros, principalmente devido à sua capacidade de formar espuma e aumentar a viscosidade. Nota-se na figura 6 que a molécula é constituída por uma “cauda” com 12 átomos de carbono ligados a um grupamento sulfato, o que lhe confere as características anfifílicas desejadas a qualquer detergente.

Figura 6 – Aspecto da molécula de dodecil sulfato de sódio

Este surfactante é preparado pela sulfonação de um lauril-álcool seguida de neutralização com carbonato de sódio. Sua concentração micelar crítica em água pura é $8,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ e o número de agregação para esta concentração é aproximadamente 50. O SDS é classificado como surfactante aniônico, devido à carga negativa, produto do grupamento sulfato ligado à sua estrutura carbônica.

Zhao e Mu⁽⁵⁰⁾ mostraram que o SDS, juntamente com outros surfactantes aniônicos aumentam significativamente a resistência à corrosão do alumínio em meio de ácido clorídrico. Os autores atribuíram esta ação inibidora à adsorção superficial dos surfactantes no substrato metálico, que segue o modelo de Langmuir.

Guo, Liu e Wei⁽⁶⁶⁾ em seus estudos verificaram que a ação inibidora do SDS para o níquel, cresce até a sua cmc, quando passa a ser praticamente constante. Guo, Liu e Wei realizaram seus estudos em meios aquosos e de HCl e constataram também que na presença de etanol e butanol, o SDS tem sua eficiência ampliada.

Estudos empregando SDS e Zn^{+2} como inibidores para o aço carbono foram realizados por Rajendran, Reenkala, Anthony e Ramaraj⁽⁷⁶⁾. Estes autores verificaram um efeito sinérgico inibidor com eficiência inibidora de 93% para o aço carbono em meio de 60ppm de Cl^- , quando se empregou SDS em presença de íons Zn^{+2} . A eficiência inibidora para o meio contendo somente SDS e o meio contendo somente íons Zn^{+2} foi de 10% e 45%, respectivamente. Neste trabalho, espectrometrias de fluorescência e por FTIR confirmaram a formação de um filme composto pelo complexo Fe^{+2} -SDS e $\text{Zn}(\text{OH})_2$ na superfície metálica.

Ma, Chen, Yin, Zhao e Liu⁽⁵¹⁾ constataram por espectroscopia de impedância eletroquímica que o SDS, assim como outros surfactantes estudados, inibem a corrosão do cobre em meio de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ segundo um efeito de interação eletrostática. Verificou-se que o efeito inibidor do SDS decresce com o aumento do tempo de imersão do substrato metálico. Os autores sugerem que, com o aumento da quantidade de íons $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_4^-$ eletrostaticamente adsorvidos, a interação entre as “caudas” das moléculas ocorre segundo forças de Van der Waals e as cadeias hidrocarbônicas de íons adsorvidos deixam a superfície e agregam-se formando hemimicelas, conforme se observa nas figuras 7a e 7b. A área superficial recoberta pelo surfactante decresce e conseqüentemente sua eficiência inibidora.

Figura 7 – Ilustração da adsorção de íons $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_4^-$ na interface Cobre/ H_2SO_4 . a) Adsorção de íons isolados após curto período de imersão. b) Formação de Hemimicelas em alguns sítios superficiais após um longo tempo de imersão⁽⁵¹⁾.

A estabilidade do SDS foi verificada por Villamil⁽⁶⁰⁾ em seu trabalho, constatando que as características tensoativas deste surfactante permanecem estáveis em meio ácido no intervalo de tempo investigado de sete dias. No entanto, em meio alcalino, Villamil verificou, para soluções de NaOH 5 mol.L⁻¹ contendo SDS a 1,10⁻³mol.L⁻¹ + 5% (molar em relação ao SDS) de dodecanol que a tensão superficial do sistema é dependente do tempo. Os valores de tensão superficial permanecem constantes somente após um período de 24 horas.

Penteado⁽⁵⁸⁾ verificou que a adição de SDS não muda a faixa de potencial de eletrodeposição do Ga, contudo a sua presença aumentou em até 10 vezes o rendimento do processo. Penteado também relata a hidrólise considerável do SDS em meio de pH elevado, sugerindo que a melhora das características do depósito podem ser atribuídas à ação conjunta

SDS/Dodecanol. Estes estudos mostraram que o SDS, sobre eletrodo de cobre, se adsorve diferentemente quando se consideram soluções alcalinas contendo SDS recentemente preparadas e soluções após várias horas de preparo. Esta diferença de comportamento poderia ser atribuída à hidrólise significativa do SDS em meio alcalino, produzindo dodecanol.

Lalitha, Ramesh e Rajeswari⁽⁶⁷⁾ estudaram por gravimetria e técnicas eletroquímicas o cobre (Cu 97%; Zn 3%) em meio de solução de biftalato de potássio + HCl na ausência e presença de SDS, cloreto de cetil trimetil amônio (CTAB), e os triazóis: 3-amino-1,2,4 triazol (ATA), 3-amino-5-mercapto-1,2,4 triazol (AMT), 3-amino-5-tiometil-1,2,4 triazol (AMTT). Estes autores em estudos com concentrações distintas, verificaram uma eficiência inibidora máxima de até 65% para o SDS isolado, e 78% para o AMTT também isolado, enquanto foi observado um efeito sinérgico inibidor de 98% para a mistura SDS+AMTT. Lalitha, Ramesh e Rajeswari verificaram ainda que todos os compostos estudados atuaram como inibidores mistos. Estudos por FT-IR sugeriram a presença da mistura SDS+AMTT adsorvida por quimisorção na superfície metálica.

Silva⁽²⁷⁾ estudando os surfactantes aniônicos: dodecilsulfato de sódio (SDS) e dodecilbenzenossulfonato de sódio (SDBS), para a interfase Cu/NaCl 0,1 mol.L⁻¹ pH = 3 e utilizando EDR, verificou que estes surfactantes catalisam o processo catódico para potenciais mais negativos que -1,0 V / ECS.

Villamil, Agostinho, Corio, Rubin, Sousa e Rodrigues⁽²¹⁻²³⁾ observaram que a adição do surfactante dodecilsulfato de sódio (SDS) a meios de H₂SO₄ contendo BTAH amplia a faixa de potencial em que a ação inibidora do BTAH se dá sobre cobre, mesmo a sobretensões elevadas em que o intermediário, Cu(I), passa rapidamente a Cu(II). Empregando ensaios gravimétricos, os autores⁽²²⁾ mostraram que existem relações de concentração BTAH/SDS em que há sinergismo na ação inibidora para o aço inoxidável 304

em meios de H_2SO_4 . Ainda mostraram que a ação sinérgica SDS-BTAH depende das condições hidrodinâmicas do sistema. Os estudos por impedância com eletrodo de disco rotativo sugerem que, na presença do SDS, o BTAH é retirado da interface metal-eletrólito, ao contrário do observado com eletrodo parado, em que o surfactante aumenta a eficiência do inibidor BTAH. Medidas de tensão superficial (γ) de soluções de H_2SO_4 na ausência e presença de SDS e BTAH mostraram que o benzotriazol, sozinho, não altera a tensão superficial da solução de H_2SO_4 , enquanto que esta é reduzida para solução contendo somente SDS. A adição de BTAH ao meio contendo SDS, eleva γ , indicando que o efeito eletrostático atrativo $\text{BTAH}_2^+/\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_4^-$ reduz a concentração do surfactante na interfase água-ar.

Fuchs-Godec e Doleček⁽⁷¹⁾ estudaram o cobre em meio de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ na presença de SDS em concentrações variando de 1.10^{-5} a $5.10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$, acima e abaixo de sua cmc ($\text{cmc} = 8.10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$). A eficiência inibidora, obtida a partir de curvas de polarização potenciodinâmicas anódicas, para estes sistemas aumentou de 67 para 98% com o aumento da concentração de SDS. A partir de curvas de polarização potenciodinâmicas anódicas, estes autores encontraram os valores de $\Delta G_{\text{adsorção}}$ para o sistema mencionado. O valor negativo para o $\Delta G_{\text{adsorção}}$ nas concentrações estudadas, sugere que a ação inibidora do SDS resulta de um processo de adsorção física (eletrostática) do íon $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_4^-$ na superfície metálica carregada positivamente. Observou-se também neste trabalho, para os meios onde a concentração de SDS encontrava-se abaixo de sua cmc, que os valores de densidade de corrente, a baixas sobretensões anódicas, são maiores quando comparados ao meio na ausência de SDS. Este fato sugere que o SDS em concentrações abaixo da sua cmc, catalisa o processo anódico em baixas sobretensões.

1.3.3. Cloreto de dodecil amônio

O cloreto de dodecil amônio, figura 8, também empregado neste estudo, é estruturalmente muito semelhante ao dodecil sulfato de sódio no que se refere ao tamanho da cadeia carbônica. Distingue-se pela carga positiva na região polar do composto, devida ao grupamento amônio ligado à cadeia carbônica.

Poucos estudos eletroquímicos de corrosão são encontrados envolvendo esta substância. Em estudos comparativos entre os surfactantes mencionados, espera-se que sejam observadas manifestações de efeito eletrostático, oportunas, do ponto de vista acadêmico, a este estudo.

Figura 8 – Aspecto da molécula de cloreto de dodecil amônio

Branzoi, Branzoi e Baibarac⁽⁵²⁾ estudando um surfactante também catiônico com cadeia muito semelhante ao DAC, o brometo de dodecil trimetil

amônio, para a interfase ferro ARMCO/HCl, constataran que este surfactante, bem como os demais estudados por estes autores, apresentam eficiência inibidora quase que insignificante quando em concentrações abaixo de sua cmc, ocorrendo o contrário acima da cmc. Os autores também sugerem que a adsorção física destes surfactantes segue o modelo de Langmuir.

Chikh, Chebabe, Dermaj, Hajjaji, Srhiri, Montemor, Ferreira e Bastos⁽⁵³⁾ verificaram a atuação do 1,12-bis (1,2,4 triazol) dodecano como inibidor catódico para o aço carbono em solução desaerada de HCl 1 mol.L⁻¹. Os autores observaram que a eficiência inibidora diminui na presença de oxigênio dissolvido. A ação inibidora deste composto é baseada no bloqueio da reação de despreendimento de hidrogênio e conseqüente decréscimo da corrente catódica, contudo, para longos tempos de imersão o efeito inibidor diminui.

Silva⁽²⁷⁾ estudou o níquel com o eletrodo de disco rotativo (EDR) em meio de NaCl 0,1 mol.L⁻¹ na ausência e presença de DAC. O autor observou que há um deslocamento no sentido positivo em até 50mV nos potenciais de pite para o níquel, nos meios contendo DAC. Silva também concluiu que o uso de convecção forçada, favorece a adsorção deste surfactante sobre o substrato metálico para o sistema já mencionado. Neste trabalho, através de medidas de polarização potenciodinâmica para o sistema Pt/NaCl, o autor ainda verificou que o DAC não apresenta eletroatividade na faixa de potenciais compreendida entre o potencial de circuito aberto e o potencial de redução da água.

Nos trabalhos com cobre, Silva constatou que o DAC inibe os processos catódicos: O₂/H₂O₂, O₂/H₂O e H₂O/H₂ em meios de diferentes valores de pH. A adição de Ni⁺² 2.10⁻³ mol.L⁻¹ mostrou que o DAC inibe todos os processos catódicos, mesmo os controlados por transporte de massa, no caso Ni⁺²/Ni, sugerindo uma redução significativa da área do eletrodo. Para a interfase Pt/NaCl 0,1 mol.L⁻¹ com eletrodo parado, este autor verificou que o DAC exerce ação inibidora para as reações de oxidação e redução da água. Esta

ação inibidora é mais acentuada para o processo anódico que para o processo catódico. Acredita-se que o efeito do DAC nesta interfase se dê por bloqueio e/ou por mudança de mecanismo. Empregando-se convecção forçada, a eficiência inibidora para ambos os processos foi relatada da ordem de 90%, sugerindo que o transporte de massa favorece a adsorção do DAC sobre a platina.

Capítulo 2

MATERIAIS E MÉTODOS

2.1. Condições de trabalho

Os estudos foram realizados em sala climatizada com umidade controlada. A temperatura empregada foi de $(25 \pm 2) ^\circ\text{C}$.

2.2. Eletrodos empregados

Foi utilizado, como substrato metálico, o cobre, na forma de disco. Nestes estudos, empregou-se eletrodo parado, com área média de $0,754 \text{ cm}^2$ e eletrodo de disco rotativo, com área média de $0,062 \text{ cm}^2$.

A construção dos eletrodos de trabalho para uso em sistema parado foi feita com uma peça cilíndrica do substrato em estudo (cobre) acoplada (rosqueada) a uma haste de latão, de modo que todo este conjunto foi “embutido” por pressão em um encapsulamento aquecido de teflon. O aspecto final dos eletrodos para os estudos sem convecção é representado na figura 9.

Figura 9 – Diagrama dos eletrodos (sistema parado)

Utilizou-se como eletrodo referencial o eletrodo de sulfato mercurioso (ESM) e como auxiliar, platina com área exposta de aproximadamente 5 cm^2 . O eletrodo de referência foi comparado com um

eletrodo padrão para verificar a sua confiabilidade. A reversibilidade do eletrodo de referência também era constantemente verificada por voltametria.

Os eletrodos de trabalho eram frequentemente verificados visualmente quanto à existência de infiltrações e utilizando microscópio metalográfico com ampliação de até 200x.

As conexões elétricas foram realizadas com cabos de cobre flexíveis encapados nº 1, garras tipo “jacaré” e pinos tipo “banana”.

2.3. Tratamento superficial prévio

Antes de cada medida realizada neste trabalho, os eletrodos foram submetidos a um tratamento superficial que consistiu em:

1ª. Etapa: Polimento da superfície exposta com lixas de SiC com granas de 320, 400 e 600, seguindo esta ordem e com lavagem da superfície metálica com água destilada após cada troca de lixa.

2ª. Etapa: Lavagem da superfície com água destilada e deionizada.

3ª. Etapa: Lavagem da superfície com etanol P.A. 98%.

4ª. Etapa: Secagem com jato de ar.

A imersão dos eletrodos nos meios eletrolíticos estudados era feita em aproximadamente 30 segundos após a última etapa de tratamento superficial.

2.4. Cela de trabalho

A cela de trabalho era constituída por uma cuba de vidro temperado de volume aproximado de 150 mL à qual se acoplava um capilar de Lugin conforme figura 10. Nos estudos eletroquímicos foi utilizada a configuração clássica de 3 eletrodos (trabalho, referência e eletrodo auxiliar).

Figura 10 – Esquema da cela de trabalho utilizada

2.5. Soluções empregadas

Todas as soluções empregadas neste estudo foram preparadas utilizando-se água destilada e deionizada com resistividade superior a 18 MΩ.cm.

O ácido sulfúrico empregado foi o P.A. Merck com pureza entre 96% e 98%.

O BTAH e o TTAH utilizados foram P.A. fornecidos por CIBA-GEIGY QUÍMICA S.A.

O SDS e o DAC P.A. foram fornecidos pela empresa ARKO S.A.

As soluções foram preparadas à temperatura ambiente.

Para os estudos com cobre, empregaram-se como soluções:

H₂SO₄ 0,5 mol.L⁻¹ contendo ou não:

BTAH 1.10⁻³ mol.L⁻¹;

TTAH 1.10⁻³ mol.L⁻¹;

BTAH 1.10⁻³ mol.L⁻¹ + TTAH 1.10⁻³ mol.L⁻¹;

SDS 1.10⁻⁴ mol.L⁻¹;

DAC 1.10⁻⁴ mol.L⁻¹;

BTAH 1.10⁻³ mol.L⁻¹ + SDS 1.10⁻⁴ mol.L⁻¹;

BTAH 1.10⁻³ mol.L⁻¹ + DAC 1.10⁻⁴ mol.L⁻¹;

TTAH 1.10⁻³ mol.L⁻¹ + SDS 1.10⁻⁴ mol.L⁻¹;

TTAH 1.10⁻³ mol.L⁻¹ + DAC 1.10⁻⁴ mol.L⁻¹;

As concentrações para os compostos triazólicos foram escolhidas com base em resultados de estudos anteriores. Na escolha da concentração para os surfactantes, levou-se em conta a baixa solubilidade do DAC em meio aquoso de H₂SO₄ e o fato de ser inferior nos dois casos, à cmc, concentração micelar crítica.

2.6. Equipamentos empregados

Nas medidas de potencial de circuito aberto foi utilizado um multímetro digital, modelo ET2210, fabricado pela Minipa. Este multímetro foi acoplado a um micro computador. A coleta de dados era realizada de minuto a minuto por software específico.

Nas curvas de polarização potenciostática empregou-se um potenciostato construído segundo o trabalho de Cunha e Rodrigues⁽⁵⁹⁾ (figura 11a) e aferido contra um potenciostato da marca AARDVARK modelo PEC-I (figura 11b) e um PAR 273A.

Figura 11 – Potenciostatos empregados

Nas medidas de impedância eletroquímica foi empregado um potenciostato da marca “Gamry” modelo PC4/300.

Nos ensaios com eletrodo de disco rotativo utilizou-se o equipamento fabricado pela Radiometer Analytical.CTV-101 acoplado a uma “ponteira” Radiometer Analytical BM-EDI101. Os eletrodos utilizados em medidas com EDR foram feitos a partir dos substratos metálicos (cobre) devidamente embutidos em peças de teflon. Estas peças foram construídas de modo a satisfazer às condições de acoplamento do controlador de EDR (figuras 12 e 13).

Figura 12 – Controlador de eletrodo de disco rotativo

Figura 13 – Eletrodos confeccionados para uso com o controlador de eletrodo de disco rotativo

No polimento dos eletrodos de trabalho, utilizou-se uma politriz da marca “Struers” modelo DP-10.

No preparo das soluções, utilizou-se uma balança analítica de 4 dígitos AND modelo HR-120 e um banho ultrasônico Unique modelo USC 700.

Para a análise de superfície, empregou-se um microscópio metalográfico OLYMPUS BX41M interfaceado a um computador com um software analisador de imagens “Media Cybernetics Image-Express”.

Para as medidas de tensão superficial, utilizou-se um Tensiômetro de Du Noüy da marca Kruss GmbH Germany, modelo K6 com aro de platina.

Nas medidas de tensão superficial, alguns cuidados foram tomados com respeito à calibração e confiabilidade do equipamento. O tensiômetro empregado foi verificado quanto ao curso livre de sua haste de medida, e teve sua calibração feita em água de modo a se obter o valor $72,0 \text{ mN.m}^{-1}$. O anel de platina foi lavado com água destilada e seco antes de cada medida.

2.7. Técnicas empregadas – Aspectos gerais

2.7.1. Potencial de circuito aberto

As medidas de potencial de circuito aberto apresentadas neste trabalho são descritas a seguir.

O eletrodo em estudo passou por um processo de tratamento superficial prévio, descrito anteriormente, a partir do qual foi imerso na solução em estudo após alguns segundos. Os valores eram coletados automaticamente via interface computadorizada em intervalos de 1 minuto. O experimento era realizado até quando o potencial observado permanecia com variação inferior a 5 mV pelo período mínimo de 30 minutos. Este potencial “quase estacionário” admitiu-se como potencial de corrosão para o sistema em estudo. Em algumas representações gráficas, o potencial estacionário é mostrado somente até os primeiros minutos quando se mostrou estável, para que a visualização do potencial de imersão (em $t = 0$) e a evolução de potencial nos tempos subsequentes não fosse comprometida pela escala do gráfico.

2.7.2. Polarizações potencioestáticas anódicas e catódicas

As medidas de polarização potencioestática foram feitas de acordo com o seguintes planos:

1- os eletrodos foram submetidos ao tratamento superficial já descrito, em seguida foram mantidos em circuito aberto até seu potencial “quase estacionário” (potencial de corrosão), segundo o tópico 2.7.

2- aplicou-se um potencial 10mV vs. ESM mais positivo ou mais negativo que o potencial de corrosão obtido, fosse esta uma polarização potencioestática anódica, ou catódica, respectivamente.

3- a densidade de corrente (j) observada foi monitorada até a sua estabilização, admitida quando a variação de j fosse menor que $5\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ pelo período de 3 minutos.

4- o valor de j estacionário, obtido segundo o item anterior foi anotado.

5- aplicou-se um potencial 10mV vs. ESM mais positivo ou mais negativo que o último valor de potencial aplicado, fosse a polarização potencioestática anódica, ou catódica, respectivamente.

6- os passos 3, 4 e 5 foram repetidos até que os valores de j obtidos se tornassem superiores a $3\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$.

2.7.3. Polarizações potenciodinâmicas anódicas e catódicas

As medidas de polarização potenciodinâmica anódica e catódica foram realizadas no instrumento descrito no tópico 2.6, utilizando-se velocidades de varredura de 2mV.s^{-1} . Os valores de densidade de corrente eram coletados a cada 10mV. e o experimento se encerrava ao se obter elevação de corrente da ordem de 3mA.cm^{-2} .

2.7.4. Medidas cronoamperométricas

Inicialmente, as medidas cronoamperométricas foram realizadas para o cobre simplesmente submetendo o eletrodo metálico, previamente polido, como descrito anteriormente, ao potencial que se pretendia estudar. Os valores de densidade de corrente eram então monitorados até se obterem valores estacionários.

Problemas de reprodutibilidade foram observados para alguns experimentos cronoamperométricos na presença de surfactantes. Tais problemas, quando do emprego de surfactantes, já foram relatados por outros autores⁽²⁷⁾, assim, no intuito de se obter uma superfície mais reprodutível, as medidas cronoamperométricas, a serem mostradas, foram realizadas imediatamente após um tratamento catódico da superfície metálica. Este tratamento catódico consistiu em polarizar o eletrodo a um potencial de -1,5 V vs. ESM, de modo a reduzir óxidos existentes na superfície. Tal tratamento catódico foi realizado na ausência dos aditivos em estudo, ou seja, os inibidores foram adicionados em condição de circuito aberto, imediatamente após o tratamento catódico, de modo a se manterem as concentrações estabelecidas

para os mesmos. Com este procedimento foi possível se observar o comportamento dos compostos estudados quanto à sua eficiência inibidora (θ) e cinética de adsorção na superfície do eletrodo de cobre em solução de H_2SO_4 . O potencial escolhido para as medidas cronoamperométricas foi de -0,4 V vs. ESM, potencial este, anódico com relação aos potenciais de corrosão das interfases em estudo.

2.7.5. *Espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS)*

As medidas de EIS foram realizadas em seguida aos experimentos cronoamperométricos relatados acima e no mesmo valor de potencial, -0,4 V vs. ESM. A faixa de varredura de frequência empregada foi de 30KHz a 100mHz e a perturbação de potencial imposta ao sistema foi de $\pm 5\text{mV}$.

Nas medidas de EIS teve-se o cuidado de fixar a posição dos eletrodos, de modo que a distância e a posição entre eles fossem a mesma em todos os experimentos. Este procedimento tem por objetivo, tornar constantes os efeitos de queda ôhmica^(41,42).

Capítulo 3

ESTUDOS DO COBRE COM O ELETRODO PARADO

3.1.1. Medidas de potencial de circuito aberto

Na figura 14, são apresentadas medidas de potencial de circuito aberto (E_{CA}) em função do tempo para o cobre em meio de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$, na ausência e presença de BTAH, TTAH, SDS e DAC.

Estas medidas foram realizadas com o intuito de se obter o potencial de circuito aberto estacionário, dito potencial de corrosão.

Figura 14 – Potencial de Circuito Aberto para o Cobre em meio de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ (■) na ausência e presença de: (■) SDS, (■) DAC, (■) BTAH, (■) TTAH.

Através da figura 14, percebe-se que os valores de potencial de circuito aberto em função do tempo, para os meios na ausência e presença de BTAH e DAC evoluem para valores mais negativos com relação ao potencial de imersão (E_i)(quando $t = 0$). Este comportamento indica a formação de uma interfase em solução menos estável que aquela que seria constituída por espécies formadas naturalmente ao ar. Este comportamento também é

observado para o meio contendo a mistura BTAH+TTAH, apresentado na figura 17.

Para o meio contendo somente TTAH, percebe-se uma evolução do potencial de circuito aberto para valores mais positivos com relação ao potencial de imersão, seguida da queda para valores mais negativos, mesmo abaixo do potencial de circuito aberto estacionário para o meio na ausência de compostos orgânicos. Este comportamento é indicativo da formação em solução de um filme protetor mais eficiente que aquele formado ao ar, mas que é rompido após os primeiros minutos de imersão.

O deslocamento dos valores de E_{ca} para os meios contendo somente SDS, figura 14, e as misturas BTAH+SDS e BTAH+DAC, figura 14, e TTAH+DAC, figura 16, com relação ao respectivo valor de E_i para cada meio, foi menos significativo, quando comparado com os demais, indicando uma resposta rápida da interfase no sentido de atingir a condição estacionária (E_{corr}).

Os valores de E_{ca} obtidos para o SDS, foram muito próximos aos obtidos para o meio contendo somente H_2SO_4 , quando em comparação com os demais meios, indicando uma atuação pouco significativa deste surfactante na formação de um filme superficial diferente sobre o metal.

O valor de E_{corr} obtido para o SDS neste estudo, é semelhante ao observado no trabalho de Villamil⁽⁴⁹⁾, dentro da precisão experimental, se corrigidos os valores de potencial em virtude do uso de outro eletrodo de referência.

O E_{corr} obtido para o meio contendo somente DAC, foi o que mais se distanciou do obtido para o meio na ausência de qualquer aditivo. Este comportamento pode estar relacionado com efeito eletrostático devido à carga deste surfactante (catiônico).

Figura 15 – Potencial de Circuito Aberto para o Cobre em meio de H_2SO_4 0,5 mol.L⁻¹ (■) na ausência e presença de: (■) BTAH, (■) BTAH+SDS, (■) BTAH+DAC.

Na figura 15, observa-se que os valores de E_{corr} para os meios contendo somente BTAH e a mistura BTAH+DAC foram muito próximos, porém negativos, com relação ao valor de E_{corr} para o meio contendo somente H_2SO_4 . Observou-se um comportamento inverso ao se trocar o surfactante catiônico (DAC) pelo aniônico (SDS) neste experimento, ou seja, para a mistura BTAH+SDS, o valor de E_{corr} obtido é mais positivo com relação ao meio contendo somente H_2SO_4 .

Novamente se nota, um resultado diferente do esperado se apenas o efeito eletrostático estivesse atuando sobre o valor do potencial.

Figura 16 – Potencial de Circuito Aberto para o Cobre em meio de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ (■) na ausência e presença de: (■) TTAH, (■) TTAH+DAC, (■) TTAH+SDS..

Para a mistura TTAH + DAC observou-se um deslocamento do potencial de corrosão para valores mais positivos, ao inverso do resultado obtido para os meios contendo os compostos orgânicos isolados. Tal efeito pode ser atribuído a uma possível interação na superfície do metal entre as duas substâncias envolvidas. A interfase em solução, assim constituída, torna-se mais estável com relação à aquela previamente formada logo após a imersão. Ainda resta observar que para o meio contendo as uniões: BTAH+SDS e TTAH + SDS, os valores de Eca mantiveram-se praticamente constantes desde os primeiros minutos de experimento, indicando um rápido atendimento da condição estacionária da mesma forma que quando se adicionou apenas SDS.

No meio contendo a mistura BTAH+TTAH, figura 17, a evolução do potencial de circuito aberto, em relação ao meio contendo somente H_2SO_4 , ocorreu para valores mais negativos de Eca, a exemplo do observado para os meios contendo os compostos orgânicos isolados e a mistura BTAH + DAC, o que sugere uma ação inibidora catódica.

Figura 17 – Potencial de Circuito Aberto para o Cobre em meio de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ (■) na ausência e presença de: (■) BTAH, (■) TTAH, e (■) BTAH+TTAH.

Nota-se ainda, que o meio que proporcionou um maior deslocamento do potencial de circuito aberto estacionário, no sentido negativo com relação ao meio na ausência de qualquer composto orgânico, foi o meio contendo somente DAC. Por outro lado o maior deslocamento no sentido positivo pode ser atribuído à mistura TTAH+SDS.

Os potenciais de circuito aberto estacionários, os quais são denominados potenciais de corrosão (E_{corr}), para os meios estudados, são listados na tabela 1.

Tabela 1 - Potencial de corrosão para o cobre em meios de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ após 60 minutos de imersão com eletrodo parado

ADITIVO	E_{CORR} (mV vs. ESM)	Réplicas
TTAH + DAC	-455±5	5
TTAH + SDS	-422±6	4
BTAH + SDS	-443±5	3
Sem Aditivo	-462±1	4
SDS	-470±5	2
TTAH	-471±2	2
BTAH + DAC	-486±5	3
BTAH	-489±1	2
BTAH + TTAH	-493±2	2
DAC	-520±4	2

Os valores de E_{corr} mais negativos para os meios contendo: DAC, BTAH+TTAH, BTAH, BTAH+DAC, TTAH e SDS sugerem que a atuação inibidora destas substâncias e das misturas mencionadas é preponderantemente catódica. Contudo, as interfases contendo as misturas BTAH+SDS, TTAH+SDS e TTAH + DAC apresentam valores de E_{corr} mais positivos que para o meio na ausência de qualquer composto orgânico, sugerindo um efeito de inibidor anódico.

3.2. Ensaios potenciostáticos: Curvas de polarização

3.2.1. *Polarização anódica*

Neste item será mostrado o efeito dos aditivos e das misturas sobre todo o intervalo de potenciais de oxidação anódica do cobre.

Na figura 18 são apresentadas curvas de polarização potenciostática anódica, para os meios contendo BTAH, TTAH, SDS e DAC.

Figura 18 – Polarização potenciostática anódica para o cobre em meio de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ (■) na ausência e presença de: (■) SDS, (■) DAC, (■) BTAH, (■) TTAH.

Na figura 18 pode se verificar que os compostos triazólicos atuam retardando o potencial de elevação de corrente em até 100mV de sobretensão com relação ao potencial de circuito aberto.

Observa-se uma melhor eficiência para o BTAH em relação ao TTAH. A atuação individual dos surfactantes no sistema em questão promoveu uma antecipação do potencial de elevação de corrente, sugerindo uma ação catalisadora do processo anódico do cobre nestes meios.

Na figura 19, são apresentadas as curvas de polarização potenciostática anódica para os meios na ausência e presença de BTAH, BTAH+DAC e BTAH+SDS.

Figura 19 – Polarização potenciostática anódica para o cobre em meio de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ (■) na ausência e presença de: (■) BTAH, (■) BTAH+SDS, (■) BTAH+DAC.

Na figura 19, nota-se que para o meio contendo a mistura BTAH+DAC, há um efeito catalítico do processo de oxidação do cobre, tendo em vista a inexistência de uma faixa de potenciais caracterizada por baixos

valores de densidade de corrente. Deve-se contudo lembrar, que o meio BTAH+DAC tem seu valor de potencial de corrosão, deslocado catódicamente em relação ao meio contendo somente H_2SO_4 . Entretanto, para a mistura BTAH+SDS, verifica-se que o metal permaneceu protegido por uma faixa de potencial mais ampla com relação à obtida para o meio contendo somente BTAH. Este comportamento é um indicativo da existência de um efeito sinérgico inibidor para a associação BTAH/SDS. Villamil⁽⁴⁹⁾ em seus estudos, observou o efeito sinérgico inibidor para a mistura SDS+BTAH, sugerindo que seria favorável a presença do SDS em uma superfície na qual a maioria das moléculas de BTAH estariam protonadas, formando o par iônico BTAH_2^+ /ion dodecil sulfato de sódio.

Na figura 20, são apresentadas as curvas de polarização potencioestáticas anódicas para os meios na ausência e presença de TTAH, TTAH+DAC e TTAH+SDS.

Figura 20 – Polarização potencioestática anódica para o cobre em meio de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ (■) na ausência e presença de: (■) TTAH, (■) TTAH+SDS, (■) TTAH+DAC.

Verifica-se na figura 20, que a mistura TTAH+SDS não oferece maior proteção ao metal quando em comparação com o meio na presença de somente TTAH. Esperar-se-ia um efeito sinérgico inibidor para este sistema, a exemplo do observado para o meio contendo BTAH+SDS, supostamente atribuído ao par iônico então formado: TTAH_2^+ /ion dodecil sulfato de sódio, entretanto, este efeito sinérgico inibidor não foi observado. Isto poderia ser atribuído à presença do grupamento metila, que difere estruturalmente o TTAH do BTAH, o que poderia estar dificultando a interação eletrostática da espécie protonada TTAH_2^+ com o íon do surfactante SDS. A falta do conhecimento do pK para este composto dificulta a interpretação.

A associação dos compostos triazólicos entre si não ofereceu efeito inibidor significativo, conforme observado na figura 21, sendo comparável ao observado apenas com BTAH.

Figura 21 – Polarização potencioestática anódica para o cobre em meio de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ (■) na ausência e presença de: (■) BTAH, (■) TTAH, (■) BTAH+TTAH.

Os resultados obtidos com a mistura BTAH+TTAH, mostrados na figura 22, portanto, indicam a inexistência de um efeito sinérgico inibidor. Tal efeito sinérgico foi relatado em estudos anteriores realizados com aço inoxidável⁽²⁵⁾.

Os meios contendo BTAH, TTAH, BTAH+SDS, TTAH+SDS e BTAH+TTAH atuaram deslocando o potencial de elevação de corrente, com relação ao meio contendo apenas H_2SO_4 , para valores mais positivos, ampliando a faixa de potenciais em que o cobre estaria supostamente passivado, conforme já mencionado. Contudo, nesta faixa de potenciais verificou-se a existência de uma densidade de corrente de passivação(j_{pass}) da ordem de dezenas de micro ampéres, mostrada na tabela 2.

Tabela 2 - Valores de j_{pass} para os meios estudados.

ADITIVO	j_{pass} ($\mu A.cm^{-2}$)	Réplicas
TTAH + SDS	46±5	4
BTAH + SDS	16±3	3
TTAH	88±5	2
BTAH	53±1	2
BTAH + TTAH	14±2	2
BTAH+DAC	-	3
TTAH+DAC	-	5
SDS	-	2
DAC	-	2

Os dados apresentados na tabela 2 foram obtidos no potencial $-0,370V$ vs. ESM que é cerca de 60 mV mais positivo que o potencial de elevação de corrente para o meio que contém apenas H_2SO_4 . Observa-se através destes dados que os meios com os maiores valores de j_{pass} foram aqueles que continham somente BTAH e somente TTAH, respectivamente 53 ± 1 e $88\pm5 \mu A.cm^{-2}$. Contudo, para as misturas BTAH+SDS e TTAH+SDS, verificaram-se valores de j_{pass} sistematicamente menores (16 ± 3 e 46 ± 5 , respectivamente). Isto indica que a presença de SDS, juntamente com os compostos triazólicos, promove a formação de um filme protetor mais eficiente quando em comparação com os meios contendo apenas BTAH ou TTAH. Observou-se ainda que o menor valor de j_{pass} , considerando todos os meios estudados, foi proveniente da mistura BTAH+TTAH.

3.2.2. Polarização catódica

Neste item será estudado o efeito dos aditivos e das misturas sobre a reação H^+/H_2 . Muito embora esta reação não participe do processo de oxidação do cobre, ela se torna importante quando este substrato é empregado em processos de eletrodeposição.

A figura 22 apresenta curvas de polarização potencioestática catódica para os sistemas contendo SDS, DAC, BTAH e TTAH.

Figura 22 – Polarização potencioestática catódica para o cobre em meio de H_2SO_4 0,5 mol.L⁻¹ (■) na ausência e presença de: (■) SDS, (■) DAC, (■) BTAH, (■) TTAH.

Observa-se através da figura 22 que o SDS se mostra um inibidor catódico na faixa de potencial que vai até cerca de -1,07 V vs. ESM, a partir da

qual este efeito deixa de existir, uma vez que se tem resultados coincidentes para os meios na ausência e presença de SDS.

O DAC atua tornando mais negativo o potencial de elevação de densidade de corrente com relação ao meio na ausência de quaisquer aditivos. Para o meio contendo SDS, tal efeito não foi pronunciado, sendo esta uma evidência do efeito eletrostático promovido pelo DAC, em acordo com o observado nas medidas de Eca, uma vez que as moléculas deste surfactante catiônico são atraídas pela carga imposta à superfície metálica. Nos meios contendo compostos triazólicos, estes deslocaram em cerca de 100 mV o valor de potencial de elevação de corrente, mostrando que ambos, quando isolados, atuam como inibidores do processo $2\text{H}^+/\text{H}_2$.

Na figura 23 são apresentadas as curvas de polarização potencioestáticas catódicas para os meios na ausência e presença de BTAH, BTAH+DAC e BTAH+SDS.

Figura 23 – Polarização potencioestática catódica para o cobre em meio de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ (■) na ausência e presença de: (■) BTAH, (■) BTAH+SDS, (■) BTAH+DAC.

Figura 24 – Polarização potencioestática catódica para o cobre em meio de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ (■) na ausência e presença de: (■) TTAH, (■) TTAH+SDS, (■) TTAH+DAC.

Através das figuras 23 e 24, nota-se ainda que, quando atuando de maneira isolada, os compostos triazólicos ampliam a faixa de potencial em que não se processa a reação de desprendimento de hidrogênio.

Observa-se que para os meios contendo as misturas BTAH+SDS e BTAH+DAC, figura 23, há um aumento dos valores de densidade de corrente em toda a faixa de potencial que se estende até cerca de $1,03 \text{ V vs. ESM}$. Estes valores poderiam ser atribuídos aos processos de redução do oxigênio dissolvido a H_2O_2 e H_2O , favorecidos pelas misturas BTAH+DAC e BTAH+SDS. Esta é a única interpretação encontrada para estes valores de corrente, levando em conta a composição da solução e o comportamento eletroquimicamente inerte do SDS e do BTAH quando isolados. O mesmo comportamento foi observado para os meios contendo as misturas composto triazólico/surfactante, em que se troca o BTAH pelo TTAH, figura 24. Nota-se ainda, uma densidade de corrente para o meio contendo apenas H_2SO_4 , na faixa

de potenciais já mencionada, superior à obtida para os meios contendo BTAH ou TTAH. Isto indica que o processo de redução do oxigênio já descrito também ocorre para o meio na ausência de aditivos, porém de forma menos intensa e que a presença de BTAH ou TTAH inibe também este processo.

A figura 25, apresenta curvas de polarização potencioestáticas catódicas para os meios na ausência e presença de BTAH, TTAH e para a mistura BTAH+TTAH.

Figura 25 – Polarização potencioestática catódica para o cobre em meio de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ (■) na ausência e presença de: (■) BTAH, (■) TTAH, (■) BTAH+TTAH.

Verifica-se através da figura 25 que os valores de densidade de corrente para os meios contendo compostos triazólicos são menores do que os observados para os meios contendo somente H_2SO_4 , de modo que o potencial de elevação de corrente foi deslocado em cerca de 100mV no sentido negativo. Observa-se que a mistura constituída por estes dois compostos triazólicos não

exerceu eficiência inibidora significativa quando comparada ao BTAH e ao TTAH isoladamente. Tal comportamento está em acordo com o observado para o processo anódico com relação ao cobre, onde este efeito sinérgico inibidor não foi pronunciado.

Na tabela 3, são mostrados os valores de eficiência inibidora obtidos para o processo anódico Cu/Cu^{+2} com $E = -0,38 \text{ V vs. ESM}$, sendo este potencial mais positivo que o E_{corr} e para o processo catódico H^+/H_2 , quando $E = -1,10 \text{ V vs. ESM}$, sendo este valor, muito mais negativo com relação ao E_{corr} . Lembrar que esta reação catódica é independente do processo de oxidação do cobre.

Ressalta-se que a eficiência inibidora (θ), ora denominada grau de cobertura, em vista de se tratarem de inibidores de adsorção é dada em percentagem (%) e determinada pela equação:

$$\theta = \frac{j_{\text{sem inibidor}} - j_{\text{com inibidor}}}{j_{\text{sem inibidor}}} \times 100$$

Tabela 3 – Eficiências inibidoras obtidas a partir de curvas de polarização anódicas e catódicas.

ADITIVO	$\theta (\%)*$	$\theta (\%)**$
	$E = -0,38 \text{ V vs. ESM}$	$E = -1,10 \text{ V vs. ESM}$
Sem Aditivo	-	-
SDS	-	37,7%
DAC	-	68,3%
BTAH	96,4%	82,9%
TTAH	98,8%	87,6%
BTAH + TTAH	98,9%	87,9%
BTAH + DAC	-	63,1%
TTAH + DAC	-	65,2%
BTAH + SDS	94,5%	66,3%
TTAH + SDS	96,8%	61,3%

* θ obtida a partir do potencial $E = -0,38 \text{ V vs. ESM}$, anódica com relação ao E_{corr} .

** θ obtida a partir do potencial $E = -1,10 \text{ V vs. ESM}$, catódica com relação ao E_{corr} .

Pela tabela 3, nota-se que os meios com maior eficiência inibidora são aqueles que contêm somente compostos triazólicos. Considerando a eficiência inibidora apresentada, pode-se atribuir um melhor desempenho inibidor para a mistura BTAH+TTAH. Os meios contendo somente SDS e DAC, bem como a associação deste último com os demais compostos triazólicos resultou em efeito catalítico no processo de oxidação do cobre. Relata-se ainda que os compostos BTAH e TTAH atuam como inibidores para o processo de despreendimento de hidrogênio. O valor de θ obtido para o meio contendo somente DAC, sugere a atuação deste composto também como inibidor do processo de despreendimento de hidrogênio, o que pode ser atribuído a um efeito de atração eletrostática, uma vez que se trata de um sistema onde se emprega um surfactante catiônico e uma superfície metálica polarizada negativamente.

3.3. Medidas cronoamperométricas

Medidas cronoamperométricas são apresentadas a seguir, visando relatar a cinética de adsorção das substâncias empregadas, bem como seu comportamento inibidor. O uso desta técnica pode fornecer informações sobre a velocidade de adsorção sobre a superfície metálica de um suposto inibidor, em uma dada faixa de potenciais. O valor estacionário de densidade de corrente observado, está relacionado com a eficiência inibidora do composto em estudo.

As medidas cronoamperométricas para o cobre com eletrodo parado foram realizadas após tratamento catódico da superfície, como já descrito no capítulo anterior. Um efeito inibidor mais significativo quando realizado tratamento catódico da superfície, no caso do SDS, foi observado por Villamil em seu trabalho⁽⁶⁰⁾. A eficiência inibidora obtida quando da realização

do tratamento catódico chega a dobrar, quando comparada com o ensaio sem este tratamento.

Nas figuras 26 e 27 são apresentadas curvas cronoamperométricas para os meios na ausência e presença de SDS, DAC, BTAH e TTAH. Conforme já descrito, as medidas cronoamperométricas se estenderam até a obtenção de valores estacionários de densidade de corrente (j). As curvas obtidas para os meios na ausência de quaisquer compostos e na presença de DAC e SDS tiveram valores de densidade de corrente e tempos de estabilização significativamente distintos dos obtidos para os meios contendo BTAH e TTAH, por isso fez-se necessário o uso de escalas diferentes que permitem melhor visualização do comportamento dos sistemas.

Na figura 26 observam-se valores de j , para os meios contendo somente SDS e DAC, muito próximos aos obtidos para o meio contendo somente H_2SO_4 $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$. Para o meio contendo DAC, nos primeiros segundos após o início do experimento, verificam-se valores de j menores quando em comparação com o meio contendo somente ácido. Entretanto, ao se obter os valores de j estacionário, percebe-se que tanto para o meio contendo SDS quanto para o meio contendo DAC, os valores de j mantêm-se acima dos obtidos para o meio contendo somente H_2SO_4 $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$. Nestes meios, o grande intervalo de tempo, desde o início do experimento até a obtenção dos valores estacionários, indica um processo lento de estabilização da interfase quando na ausência de qualquer aditivo ou na presença de SDS ou DAC.

Figura 26 – Cronoamperometria a -0,4 V vs. ESM para o Cobre em meio de H_2SO_4 0,5 mol.L⁻¹ (■) na ausência e presença de: (■) SDS, (■) DAC.

Na figura 27 são apresentadas as curvas cronoamperométricas para os meios contendo somente compostos triazólicos. É importante verificar que tanto os valores de densidade de corrente, quanto o intervalo de tempo até a obtenção dos valores de j estacionários, para os meios contendo compostos triazólicos, foram significativamente menores quando em comparação com os meios na ausência de BTAH e TTAH, mostrado em separado na figura 27.

Figura 27 – Cronoamperometria para o Cobre em meio de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ na (■) na ausência e presença de: (■) BTAH, (■) TTAH, (■) BTAH+TTAH.

Na figura 27, observa-se que os valores de j estacionários para os meios contendo TTAH ou a mistura BTAH+TTAH são obtidos mais rapidamente quando em comparação com o meio contendo somente BTAH. Este comportamento indica uma cinética de adsorção mais rápida para os meios contendo TTAH misturado ou não com BTAH.

Figura 28 – Cronoamperometria para o Cobre em meio de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ (■) na ausência e presença de: (■) BTAH, (■) BTAH+SDS, (■) BTAH+DAC.

Através da figura 28, verificam-se valores de j muito próximos para os meios SDS +BTAH e BTAH, indicando que a presença de SDS em solução não favorece o efeito inibidor já obtido pelo BTAH, levando-se em conta a precisão experimental. No entanto, a presença de DAC juntamente com BTAH, aumenta o valor de densidade de corrente estacionária obtido, quando em comparação com o meio contendo somente BTAH. A julgar pelo intervalo de tempo até a obtenção dos valores de j estacionários, pode-se admitir que tem-se um processo de formação de filme cineticamente mais rápido para a mistura BTAH+SDS que para a mistura BTAH+DAC.

Figura 29 – Cronoamperometria para o Cobre em meio de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ (■) na ausência e presença de: (■) TTAH, (■) TTAH+SDS, (■) TTAH+DAC.

Na figura 29, pode-se observar que para este sistema, a mistura composto triazólico/SDS, promove menores valores de densidade de corrente para o sistema em estudo, indicando que a presença de SDS em solução aumenta a eficiência inibidora promovida pelo TTAH quando isolado. A associação DAC + TTAH forneceu valores de j muito próximos aos obtidos para o meio contendo somente TTAH, indicando que este surfactante não exerce efeito significativo na atuação do TTAH como inibidor.

A obtenção dos valores de corrente estacionária foi mais lenta para o meio contendo TTAH e o surfactante aniônico, SDS, que para o meio contendo TTAH e o surfactante catiônico, DAC, o qual, por sua vez, foi comparável ao meio contendo somente TTAH. Este resultado é contrário ao obtido para os meios em presença de BTAH, onde se percebeu um maior tempo até j estacionário para o meio contendo o surfactante catiônico.

Na tabela 4, são mostrados os valores de j ($\mu\text{A}.\text{cm}^{-2}$) estacionários obtidos a partir das curvas cronoamperometricas já mostradas.

Tabela 4 - Valores de j ($\text{mA}.\text{cm}^{-2}$) e eficiência inibidora (θ)

ADITIVO	j ($\mu\text{A}.\text{cm}^{-2}$)	θ (%)	Réplicas
Sem Aditivo	250 ± 7	-	3
BTAH	30 ± 2	88	2
TTAH	18 ± 2	93	2
BTAH + TTAH	21 ± 2	92	2
SDS	1370 ± 12	-	4
DAC	1003 ± 15	-	5
SDS+BTAH	12 ± 2	95	3
SDS+TTAH	5 ± 2	98	2
DAC+ BTAH	36 ± 3	86	3
DAC+ TTAH	17 ± 3	93	3

Comparando-se os valores mostrados, percebe-se um efeito sinérgico inibidor mais pronunciado para a mistura BTAH+SDS quando em comparação com o meio contendo somente BTAH. Para os outros meios não foi observado efeito sinérgico significativo dentro da precisão experimental.

3.4. Análise superficial por microscopia óptica antes e após a imersão

Nas figuras 30 a 36 são apresentadas micrografias ópticas com o eletrodo tratado superficialmente e imediatamente após o término das medidas eletroquímicas, feitas com eletrodo parado.

Figura 30 – Micrografias ópticas para o cobre imediatamente após polimento com lixas de grana 320, 400 e 600. Aumento: (A) 100 x (B) 500 x

Figura 31 – Micrografias ópticas para o cobre após polarização em meio de H_2SO_4 0,5 mol.L⁻¹. Aumento: (A) 100 x (B) 500 x

Na figura 31, nota-se o ataque da superfície metálica na ausência de qualquer composto orgânico. Observa-se que os riscos promovidos pelo processo de polimento, figura 30, são removidos pelo ataque ácido.

Figura 32 – Micrografias ópticas para o cobre após polarização em meio de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ e adição de BTAAH $1.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$. Aumento: (A) 100 x (B) 500 x

Através da figura 32, nota-se que a presença do BTAAH mantém protegida a superfície do cobre de modo a ser possível a visualização dos riscos ocasionados pelo polimento. O mesmo foi observado para o sistema contendo somente TAAH, mostrado na figura 33.

Figura 33 – Micrografias ópticas para o cobre após polarização em meio de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ e adição de TAAH $1.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$. Aumento: (A) 100 x (B) 500 x

Figura 34 – Micrografias ópticas para o cobre após polarização em meio de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ e adição de TAAH e BTAAH $1.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$. Aumento: (A) 100 x (B) 500 x

As figuras 33 e 34 permitem comparar as visíveis marcas dos sulcos promovidos pela etapa de polimento do substrato metálico, que constituem evidências da proteção oferecida pelo TTAH e pela mistura BTAH+TTAH. Contudo, destacam-se nestas imagens a presença de pontos de aspecto negro para o sistema contendo somente TTAH, figura 33, sugerindo “manchas” de corrosão, devido ao processo de secagem e exposição da superfície ao ar, com formação de óxidos. Para a mistura BTAH+TTAH, figura 34, os pontos negros em questão não foram observados, o que pode ser atribuído à presença do BTAH, ou a um tempo de secagem diferenciado.

Figura 35 – Micrografias ópticas para o cobre após polarização em meio de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ e adição de $+ \text{SDS } 1.10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$. Aumento: (A) 100 x (B) 500 x

Através da figura 35 observa-se um acentuado ataque à superfície metálica, para o meio contendo somente SDS, de modo que os sulcos ocasionados pela etapa de polimento são quase completamente removidos, tornando a superfície opticamente muito semelhante àquela obtida para o meio em que se tem ausência de aditivos. Estes resultados confirmam que o SDS não atua como inibidor de corrosão para o cobre em meio de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$. Efeito semelhante é observado para o meio contendo somente DAC, como se pode observar na figura 36.

Figura 36 – Micrografias ópticas para o cobre após polarização em meio de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ e adição de $+ \text{DAC } 1.10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$. Aumento: (A) 100 x (B) 500 x

3.5. Tensão superficial

Medidas de tensão superficial foram realizados para os meios de DAC e mistura DAC + BTAH, com o objetivo de verificar o efeito do BTAH sobre a ação tensoativa do DAC. A concentração de BTAH foi fixada em $1.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ (concentração de trabalho) e mediu-se a tensão superficial para soluções contendo diferentes concentrações de DAC. Os resultados obtidos são apresentados na tabela 5.

Tabela 5 – Tensão superficial para DAC e misturas DAC + BTAH

Concentração de DAC ($\text{mol.L}^{-1} \times 10^{-4}$)	Tensão Superficial (γ) (mN.m^{-1})		
	DAC	DAC + BTAH	Réplicas
0,063	$62,3 \pm 0,2$	$65,0 \pm 0,1$	2
0,125	$54,0 \pm 0,3$	$57,0 \pm 0,2$	2
0,25	$53,0 \pm 0,2$	$57,1 \pm 0,3$	2
0,5	$54,7 \pm 0,2$	$45,0 \pm 0,2$	2
1	$51,9 \pm 0,3$	$41,0 \pm 0,5$	3
1,13	$51,0 \pm 0,2$	$45,6 \pm 0,2$	2
2,26	$42,1 \pm 0,1$	$40,2 \pm 0,3$	2
4,51	$34,1 \pm 0,2$	$33,0 \pm 0,2$	2
9,03	$29,1 \pm 0,2$	$31,2 \pm 0,1$	2

Observa-se através da tabela 5 e da figura 37, que os valores de tensão superficial para a mistura DAC + BTAH quando a concentração de DAC é maior ou igual a $0,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ são menores quando em comparação com os valores de γ para o meio contendo somente DAC. Estes resultados podem ser atribuídos a um efeito de repulsão eletrostática $\text{BTAH}^+ - \text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{NH}_3^+$ no meio da solução, conduzindo a uma concentração superficial maior de DAC na interfase água-ar.

Figura 37 – Tensão Superficial em função da concentração de DAC para soluções de DAC em meio de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ e mistura DAC + BTAH em meio de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$.

A utilização desta técnica permitiu assegurar que a concentração de DAC, empregada neste trabalho, está abaixo da cmc, considerando que os valores de tensão superficial obtidos não atingiram um patamar fixo. A mistura BTAH+DAC, cuja concentração de DAC escolhida corresponde àquela utilizada para este estudo, ocasiona mudança significativa no valor da tensão superficial quando se compara o meio contendo BTAH+DAC com o meio contendo apenas DAC.

Villamil⁽⁴⁹⁾ em seu trabalho, determinou a tensão superficial de soluções de SDS a diferentes concentrações, em meio de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$. O valor obtido para a cmc deste surfactante foi de $3.10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$. Neste trabalho também foi verificado que BTAH não modifica os valores de γ para a solução de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ mas exerce efeito sobre o SDS, elevando os valores de γ . Neste caso, há um efeito atrativo, SDS-BTAH em solução por se tratar de um surfactante aniônico na presença da espécie protonada BTAH_2^+ .

Estes resultados, aliados aos obtidos por Villamil, evidenciam as interações composto triazólico- surfactante mesmo em solução.

Capítulo 4

**ESTUDOS PARA O COBRE COM ELETRODO DE DISCO ROTATIVO
(EDR)**

Estudos já realizados⁽²²⁾ mostraram que a convecção forçada modifica o comportamento de inibidores e das combinações dos mesmos nas interfases metal-solução eletrolítica. Em trabalhos realizados por alguns autores^(9,16,49,54) foi discutida a dependência entre o potencial de circuito aberto e parâmetros como a frequência de rotação do disco e a concentração da espécie oxidante. Cunha⁽²⁵⁾ verificou que o emprego de convecção forçada favorece a ação inibidora do BTAH e TTAH para o Ferro em meio de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$. Villamil verificou o efeito da convecção forçada para o cobre em meio de BTAH+SDS, empregando EDR e observou que na presença do SDS, o BTAH é retirado da interface metal-eletrólito, ao contrário do observado com eletrodo parado, diminuindo assim a eficiência do inibidor BTAH. Santos⁽⁶⁴⁾ estudou o aço inoxidável 316L em meio de HCl 2 mol.L^{-1} na ausência e presença de BTAH $0,02 \text{ mol.L}^{-1}$ com eletrodo parado e empregando-se EDR com $f_{\text{EDR}} = 1000$. Santos observou que quando se usa o EDR, o BTAH passa a inibir o processo corrosivo em toda faixa de potencial estudada e este efeito inibidor é muito mais efetivo que quando se emprega o eletrodo parado,

Assim, no intuito de verificar o efeito do transporte de massa no comportamento das substancias e misturas empregadas como inibidores, realizaram-se medidas com eletrodo de disco rotativo (EDR) a 1000 rpm.

4.1. Medidas de potencial de circuito aberto com EDR a 1000rpm

Na figura 38, observam-se os valores de potencial de circuito aberto para meios de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ na ausência e presença de SDS, DAC, BTAH e TTAH em que se utilizou EDR com $f_{\text{EDR}} = 1000\text{rpm}$.

Figura 38 – Potencial de Circuito Aberto para o EDR de Cobre em meio de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ (■) na ausência e presença de: (■) SDS, (■) DAC, (■) BTAH, (■) TTAH. $f_{\text{EDR}} = 1000\text{rpm}$.

Observa-se através da figura 38, que os potenciais de imersão (Eca quando $t = 0$) são praticamente os mesmos para todos os meios com exceção do contendo BTAH. Para este sistema, um valor de Eca mais positivo desde os primeiros instantes é um indicativo de que a interfase atinge mais rapidamente a condição estacionária, sugerindo rápida adsorção do BTAH na superfície do cobre. A evolução dos valores de Eca em função do tempo para potenciais mais positivos, indica a formação gradual de uma interfase metal-solução ainda mais estável que aquela previamente formada ao ar. Para o meio contendo TTAH observou-se uma evolução dos valores de Eca em função do tempo, significativamente maior quando comparada com os outros meios. Para esta interfase, o potencial estacionário foi obtido somente após cerca de 4000 segundos, enquanto que para os demais, a condição estacionária foi alcançada logo nos primeiros 1500 segundos. Esta condição sugere um processo de adsorção lento do TTAH no meio em estudo.

Para os meios contendo surfactantes isolados, percebe-se que o potencial se mantém mais negativo em relação ao meio na ausência de quaisquer compostos triazólicos. O meio contendo somente DAC teve seu Eca pouco variável ao longo do tempo de modo que o potencial estacionário foi obtido em intervalo de tempo bem menor. Este comportamento sugere uma atuação rápida dos surfactantes, porém conduzindo a formação de uma interfase menos estável que a obtida inicialmente para a interfase cobre/ H_2SO_4 .

Nas figuras 39 a 41 são mostrados os gráficos de evolução do potencial de circuito aberto para o cobre em meio de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ na ausência e presença de BTAH, BTAH+SDS e BTAH+DAC empregando-se EDR com $f_{\text{EDR}} = 1000\text{rpm}$.

Figura 39 – Potencial de Circuito Aberto para o EDR de Cobre em meio de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ (●) na ausência e presença de: (●) BTAH, (●) BTAH+SDS, (●) BTAH+DAC. $f_{\text{EDR}} = 1000\text{rpm}$.

Através da figura 39, percebe-se uma evolução dos valores de Eca, para potenciais mais positivos com relação ao potencial de imersão, para

todos os meios em estudo. Este comportamento é um indicativo da formação em solução de uma camada mais protetora que aquela naturalmente formada ao ar. Para o meio contendo DAC, a flutuação dos valores foi muito grande, de modo que, ao se considerarem todos os meios em estudo, mesmo os mostrados nas próximas figuras, o meio contendo DAC é o único em que se tem um valor de E_{corr} mais negativo que para todos os demais meios. Isto pode constituir um indicativo da atuação do DAC como inibidor catódico para os sistemas em estudo. A interação eletrostática, por ser um surfactante catiônico, deveria exercer efeito inverso, isto é, tornar o E_{ca} mais positivo.

Figura 40 – Potencial de Circuito Aberto para o EDR de Cobre em meio de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ (■) na ausência e presença de: (■) TTAH, (■) TTAH+SDS, (■) TTAH+DAC. $f_{EDR} = 1000\text{rpm}$.

Na figura 40, nota-se um comportamento muito semelhante ao observado na figura 39, onde se troca o TTAH pelo BTAH, outrossim, deve-se relatar que os valores de E_{ca} obtidos desde os primeiros instantes do experimento para o meio contendo somente DAC tiveram menor flutuação de

resultados, quando se compara a curva para o meio contendo a mistura TTAH+DAC com a obtida para o meio contendo BTAH+DAC

Figura 41 – Potencial de Circuito Aberto para o EDR de Cobre em meio de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ (■) na ausência e presença de: (■) BTAH, (■) TTAH, (■) BTAH+TTAH. $f_{\text{EDR}} = 1000\text{rpm}$.

Observa-se através das figuras 38 a 41, que, mesmo quando misturado a um surfactante, o TTAH eleva o tempo de obtenção do potencial estacionário para os meios em que está presente.

Para as curvas contendo somente SDS ou misturas SDS/Composto triazólico, figuras 38 a 40, percebe-se que há uma evolução inicial do potencial de circuito aberto, a partir do potencial de imersão para valores mais negativos com relação ao valor do potencial de imersão para tais meios, seguida da evolução para valores mais positivos no potencial de circuito

aberto estacionário. Este comportamento indica uma dissolução prévia de, pelo menos parte, da camada de óxidos formada ao ar que recobre a superfície do eletrodo, seguida da formação de uma camada de óxidos hidratados mais estável. Este comportamento indica a participação do SDS no processo de dissolução da camada de oxido previamente formada na superfície do eletrodo quando este é exposto ao ar.

A tabela 6 mostra os valores de potencial de circuito aberto em condição estacionária (denominados potenciais de corrosão, E_{corr}) quando se emprega EDR de cobre com $f_{EDR} = 1000\text{rpm}$.

Tabela 6 – Potenciais de circuito aberto quase estacionários para os meios estudados empregando-se EDR com $f_{EDR} = 1000\text{rpm}$. (Meio: H_2SO_4 $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$)

Sistema	E_{corr} EDR (V vs. ESM)	Réplica
DAC	-556 ± 8	4
SDS	-512 ± 2	3
BTAH+DAC	-502 ± 4	3
Sem Aditivos	-482 ± 1	2
TTAH+DAC	-458 ± 5	4
BTAH+SDS	-447 ± 3	3
BTAH+TTAH	-423 ± 6	4
TTAH+SDS	-395 ± 5	4
BTAH	-394 ± 2	2
TTAH	-353 ± 7	4

Através da tabela 6, nota-se que em presença de somente DAC, o E_{corr} obtido com o uso de EDR possui o valor mais negativo quando comparado com as demais interfases, enquanto que o valor mais positivo, foi obtido para o meio contendo somente TTAH. Com relação ao E_{corr} obtido para o meio contendo somente H_2SO_4 , o E_{corr} para o DAC, é cerca de 70mV mais negativo enquanto que para o TTAH, o E_{corr} é cerca de 130mV mais positivo.

Os valores de E_{corr} obtidos para os meios contendo TTAH+SDS e BTAH foram muito próximos, dentro da precisão experimental.

4.2. Medidas de polarização potenciodinâmicas anódicas com EDR a 1000rpm

Na figura 42 são mostradas curvas de polarização potenciodinâmicas anódicas para o cobre em meio de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$, na ausência e presença de BTAH, TTAH, SDS ou DAC, empregando 2 mV.s^{-1} como velocidade de varredura (vv).

Figura 42 – Polarização potenciodinâmica anódica para o cobre com EDR, em meio de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ (■) na ausência e presença de: (■) SDS, (■) DAC, (■) BTAH, (■) TTAH. $f_{EDR} = 1000 \text{ rpm}$. $vv = 2 \text{ mV.s}^{-1}$

Para a presença de SDS, houve um pequeno deslocamento do potencial de elevação de corrente, indicando pouca eficiência inibidora do SDS quando comparado aos compostos triazólicos. Os valores de densidade de corrente para o DAC, apesar de menores em sobretensões mais anódicas,

quando comparados ao meio na ausência de quaisquer aditivo, não representam um efeito inibidor significativo.

Observa-se que a presença dos compostos triazólicos implica um deslocamento do potencial de elevação de corrente em cerca de 100 mV com relação ao meio na ausência de compostos orgânicos.

As figuras 43 a 45, apresentam os meios contendo os compostos triazólicos isolados e em mistura com os surfactantes em estudo. Nota-se que as misturas de compostos triazólicos com surfactantes exercem um efeito inibidor significativo no processo de oxidação do cobre em meio de H_2SO_4 0,5 mol.L⁻¹.

Figura 43 – Polarização potenciodinâmica anódica para o cobre com EDR, em meio de H_2SO_4 0,5 mol.L⁻¹ (■) na ausência e presença de: (■) BTAH, (■) BTAH+SDS, (■) BTAH+DAC. $f_{\text{EDR}} = 1000\text{rpm}$.

Através da figura 43, percebe-se que o emprego da mistura BTAH+SDS, aumentou a faixa de potencial em que o metal permanece protegido em cerca de 100mV, enquanto que para o emprego de BTAH+DAC esta faixa de potencial foi aumentada em 50mV. Isto indica que a associação de BTAH com surfactantes resulta em um efeito sinérgico inibidor, e que esse

efeito é mais pronunciado ao se utilizar o surfactante aniônico SDS que o catiônico DAC.

Figura 44 – Polarização potenciodinâmica anódica para o cobre com EDR, em meio de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ (■) na ausência e presença de: (■) TTAH, (■) TTAH+SDS, (■) TTAH+DAC. $f_{\text{EDR}} = 1000\text{rpm}$.

Na figura 44, pode-se observar um efeito sinérgico inibidor proveniente da mistura TTAH + SDS, ampliando em cerca de 200mV, com relação ao meio sem aditivos, o intervalo de potenciais em que o metal permanece passivo.

Para os meios contendo as misturas BTAH+SDS, BTAH+DAC e TTAH+DAC, o efeito inibidor foi acompanhado da existência de uma densidade corrente de passivação (j_{pass}) significativa, mostrada na tabela 7. A presença destes valores elevados de j_{pass} sugere a existência de um filme inibidor

não tão eficiente para estes meios, quando se comparam estes valores de j_{pass} com os obtidos para o meio contendo TTAH+SDS ou apenas BTAH ou TTAH.

Tabela 7-Valores de j_{pass} para os meios estudados.

ADITIVO	j_{pass} ($\mu A.cm^{-2}$)	Réplicas
TTAH + SDS	6 $\pm$ 5	4
BTAH + SDS	58 $\pm$ 3	3
TTAH	3 $\pm$ 2	4
BTAH	4 $\pm$ 2	2
BTAH + TTAH	2 $\pm$ 2	2
BTAH+DAC	63 $\pm$ 6	3
TTAH+DAC	74 $\pm$ 8	4
SDS	-	2
DAC	-	2

Os dados apresentados na tabela 7, para o meio contendo a mistura BTAH+SDS foram obtidos no potencial $-0,300$ vs. ESM que é cerca de 140 mV mais positivo que o potencial de elevação de corrente para o meio que contém apenas H_2SO_4 . Para os outros meios, o valor de j_{pass} foi obtido no potencial $-0,400$ vs. ESM que é cerca de 60 mV mais positivo que o potencial de elevação de corrente para o meio que contém apenas H_2SO_4 . Estes potenciais foram escolhidos visando comparação a ser vista posteriormente, com os resultados obtidos com eletrodo parado, quando se utilizou um potencial 60mV mais positivo que para o meio na ausência de aditivos. Contudo, neste estudo com EDR, para o meio contendo BTAH+SDS, o maior valor de j_{pass} foi obtido somente a partir do potencial já citado.

Figura 45 – Polarização potenciodinâmica anódica para o cobre com EDR, em meio de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ (■) na ausência e presença de: (■) BTAH, (■) TTAH, (■) BTAH+TTAH. $f_{\text{EDR}} = 1000\text{rpm}$.

Através da figura 45, nota-se que para a mistura BTAH+TTAH, o efeito inibidor não foi tão pronunciado quando comparado com a atuação dos compostos isolados. Para a mistura BTAH+TTAH, o potencial de elevação de corrente foi de cerca de 30mV e 10mV mais positivo em relação às interfaces com TTAH e BTAH respectivamente.

4.3. Cronoamperometrias com EDR a 1000 rpm

As medidas que seguem foram realizadas utilizando-se EDR a 1000 rpm. O eletrodo de trabalho, a exemplo do realizado para a condição “eletrodo parado”, foi polarizado a um potencial de -1,5V vs. ESM por 5 minutos, seguido do início do cronoamperograma a potencial anódico de -0,4V vs. ESM.

A figura 46 mostra as curvas cronoamperométricas para o cobre em meio de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ na ausência e presença dos surfactantes estudados. Utilizou-se EDR a 1000 rpm.

Figura 46 – Cronoamperometria a $-0,4 \text{ V}$ vs. ESM para o EDR de Cobre em meio de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ (■) na ausência e presença de: (■) SDS, (■) DAC. $f_{\text{EDR}} = 1000 \text{ rpm}$.

Através da figura 46, percebe-se que o tempo até a obtenção dos valores de j estacionários foi muito superior para os meios contendo somente surfactantes quando comparado com os meios da ausência de quaisquer compostos. Contudo, os valores de j estacionários para os meios contendo surfactantes foram menores que os obtidos para o meio contendo somente H_2SO_4 $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$, indicando a presença de um filme inibidor.

Figura 47 – Cronoamperometria a -0,4 V vs. ESM para o EDR de Cobre em meio de H_2SO_4 0,5 mol.L⁻¹: (■) ausência e presença de: (■) BTAH, (■) TTAH e (■) BTAH + TTAH. $f_{\text{EDR}} = 1000\text{rpm}$.

Na figura 47 se vê que a diminuição da densidade de corrente estacionária para os meios contendo TTAH e mistura TTAH + BTAH é da ordem de aproximadamente 8 vezes com relação ao meio contendo somente BTAH, e cerca de 400 vezes, com relação ao meio na ausência de qualquer composto orgânico. Um menor valor de j observado para o meio contendo mistura destes compostos triazólicos sugere um efeito sinérgico inibidor para estas condições.

Observa-se ainda que os valores estacionários de j , para os meios contendo somente compostos triazólicos, são obtidos após aproximadamente 300 segundos após o início do experimento, enquanto que para o meio contendo somente H_2SO_4 , este intervalo de tempo foi duas vezes maior.

A evolução dos valores de j , desde o início da curva cronoamperométrica até a obtenção de j estacionário, para o meio contendo BTAH, quando comparada com os meios contendo TTAH e a mistura

BTAH+TTAH, sugere que o BTAH tem uma cinética de adsorção mais lenta que o TTAH ou a mistura BTAH+TTAH no sistema em estudo.

Figura 48 – Cronoamperometria a -0,4 V vs. ESM para o EDR de Cobre em meio de H_2SO_4 0,5 mol.L⁻¹ (■) na ausência e presença de: (■) BTAH, (■) BTAH+SDS, (■) BTAH+DAC. $f_{\text{EDR}} = 1000\text{rpm}$.

Na figura 48 acima, observa-se que a presença de SDS em solução juntamente com o BTAH promove uma diminuição significativa dos valores de j estacionários quando se compara esta mistura com o meio contendo somente BTAH. Para a mistura BTAH+DAC, o efeito foi contrário de modo que se obteve valor de j superior aos obtidos para o meio contendo somente TTAH. Por outro lado, o tempo de obtenção dos valores de j estacionários, foi menor para os meios contendo as misturas BTAH+DAC ou BTAH+SDS, que para o meio contendo somente BTAH.

Figura 49 – Cronoamperometria a -0,4 V vs. ESM para o EDR de Cobre em meio de H_2SO_4 0,5 mol.L⁻¹ (■) na ausência e presença de: (■) TTAH, (■) TTAH+SDS e (■) TTAH+DAC. $f_{\text{EDR}} = 1000\text{rpm}$.

A figura 49 mostra valores de j estacionários muito próximos para os meios contendo somente TTAH e o par TTAH+SDS, enquanto que para a mistura TTAH+DAC estes valores foram cerca de treze vezes maiores. Apesar da semelhança entre os valores de j para os meios com TTAH e TTAH+SDS, observa-se que o intervalo de tempo até a obtenção da condição estacionária para este último foi significativamente menor em comparação com o primeiro. Este resultado mostra que a mistura TTAH+SDS gera o efeito sinérgico inibidor mais efetivo para este sistema. Estes dados complementam os obtidos com as curvas de polarização potenciodinâmicas, onde os menores valores de j_{pass} , bem como a maior faixa de potencial de passivação foram obtidos para o meio contendo TTAH+SDS.

Notam-se através das figuras anteriores, valores de densidade de corrente menores para os meios contendo as combinações SDS/composto triazólico que para os meios contendo as combinações DAC/composto triazólico. Isto sugere um melhor desempenho do surfactante aniônico em comparação com o catiônico para as misturas mencionadas. Tais observações podem ser justificadas devido às interações eletrostáticas que podem ser: de natureza atrativa, quando se tem SDS e BTAH ou TTAH, já que se espera que os compostos triazólicos encontrem-se na forma protonada no meio em questão⁽²⁵⁾, sendo o SDS um surfactante aniônico; e; de natureza repulsiva quando envolvem BTAH ou TTAH e DAC, este último um surfactante catiônico.

As eficiências inibidoras determinadas a partir dos valores de densidade de corrente estacionária para os meios em estudo são apresentadas na tabela 8.

Tabela 8 - Valores de eficiência inibidora (θ) obtidos a partir de cronoamperometria com EDR. $f_{EDR} = 1000$.

ADITIVO	$j(\mu A.cm^{-2})$	$\theta (\%)$	Réplicas
BTAH	50,3±3	98,2	3
TTAH	5,9±3	99,8	3
SDS	752±9	73,3	4
DAC	534±9	81,0	4
BTAH + TTAH	1,1±1	100,0	3
SDS + BTAH	14,1±2	99,5	3
SDS + TTAH	5,2±2	99,8	3
DAC + BTAH	139±7	95,1	3
DAC + TTAH	125±9	95,6	3
Sem Aditivo	2821±12	-	3

A tabela 8 permite verificar que o DAC em mistura com BTAH e TTAH atua diminuindo a eficiência inibidora destes compostos triazólicos enquanto que o uso de SDS para as mesmas combinações promove, para o meio contendo BTAH+SDS, um efeito sinérgico inibidor, e para o meio contendo TTAH+SDS, um pequeno aumento de eficiência inibidora, que pode ser descartado se considerada a precisão experimental. Contudo, como descrito anteriormente, a eficiência inibidora máxima é atingida mais rapidamente para o meio contendo TTAH+SDS que para o meio contendo somente TTAH.

4.4. Impedância eletroquímica com EDR a 1000 rpm

As medidas que seguem foram realizadas imediatamente após os ensaios cronoamperométricos. Na figura 50 são apresentados os diagramas de impedância para as interfaces Cu/H₂SO₄ na presença de BTAH, TTAH e BTAH+TTAH. Para efeito de comparação é apresentada a figura 51, onde se tem o diagrama de impedância da ausência de aditivos.

Na figura 50, se observam valores de Zr a baixas frequências significativamente maiores para o meio contendo somente TTAH quando em comparação com o meio contendo BTAH. Para a mistura BTAH+TTAH, o efeito sinérgico esperado não foi observado, uma vez que os valores de Zr e Zi mantiveram-se intermediários entre os obtidos para os meios contendo somente BTAH ou TTAH. As componentes real e imaginária para o meio contendo somente ácido foram muito pequenas, conforme se vê na figura 51.

Figura 50 – Diagrama de impedância para o EDR de cobre em meio de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ na ausência (sem) e presença de: (■) BTAH, (■) TTAH, (■) BTAH+TTAH. $f_{\text{EDR}} = 1000\text{rpm}$.

Através da figura 50, nota-se a existência de arcos compondo semi-círculos imperfeitos, indicando a existência de duas constantes de tempo para cada interfase: uma atribuída à relaxação da dupla camada elétrica e outra à presença de uma espécie adsorvida. Esta espécie seria o Cu(I) intermediário da reação $\text{Cu}^+/\text{Cu}^{+2}$ e que forma o complexo com o composto triazólico^(13, 14, 48).

Figura 51 – Ampliação do diagrama de impedância para o EDR de cobre em meio de (■) H_2SO_4 $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$. $f_{\text{EDR}} = 1000\text{rpm}$.

No diagrama de Nyquist da figura 51 se observam dois semi-círculos imperfeitos, sendo o menor deles formado em baixas frequências. Isto é um indicativo da existência de pelo menos três constantes de tempo: a relaxação da DCE e a presença de pelo menos dois intermediários adsorvidos, possivelmente Cu^+ e Cu^{+2} . A cinética e o mecanismo de dissolução do cobre em meio de H_2SO_4 estão presentes em uma extensa revisão bibliográfica realizada por Cordeiro⁽⁷⁷⁾ e Pessoa⁽⁷⁸⁾. Estudos sobre a ação inibidora do BTAH sobre cobre, foram feitos por D'Elia⁽⁷⁹⁾ utilizando os mecanismos propostos pelos autores já citados.

Na figura 52, são apresentados os diagramas de impedância eletroquímica para o cobre na ausência e presença de SDS e DAC.

Figura 52 – Ampliação do diagrama de impedância para o EDR de cobre em meio de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ (■) na ausência e presença de: (■) SDS, (■) DAC. $f_{\text{EDR}} = 1000 \text{ rpm}$.

Os valores de Zr observados para os meios contendo somente surfactantes foram maiores quando comparados com o meio contendo somente ácido, contudo, tais valores mostram-se muito menores, uma a duas ordens de grandeza, quando se comparam estas curvas com as observadas para os meios contendo somente triazóis ou misturas triazóis-surfactantes, figura 50. Isto indica uma atuação pouco significativa dos surfactantes no processo de inibição da oxidação do cobre, já observada por técnicas estacionárias. O efeito dos surfactantes sobre o mecanismo da reação $\text{Cu}/\text{Cu(II)}$ é notável, mas merece um estudo futuro mais cuidadoso.

As figuras 53 e 54 permitem comparar os diagramas de impedância eletroquímica para os meios na presença de BTAH ou TTAH com e sem SDS e DAC.

Figura 53 – Ampliação do diagrama de impedância para o EDR de cobre em meio de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ em presença de: (■) BTAH, (■) BTAH+SDS, (■) BTAH+DAC. $f_{\text{EDR}} = 1000\text{rpm}$.

Observa-se através da figura 53 que os valores de Z_r , no limite de mais baixa frequência estudada, para o meio contendo somente BTAH são cerca de cinco vezes maiores que os obtidos para o meio contendo a mistura BTAH+DAC. Para o meio contendo o par BTAH+SDS os valores de Z_r foram ainda menores quando comparados com os da interfase contendo BTAH. Estes resultados indicam que os surfactantes DAC e SDS quando associados a BTAH ou TTAH diminuem a resistência do filme inibidor formado. Acredita-se que os estudos por EIE realizados até uma frequência tão baixa quanto 100mHz não sejam suficientes para comparar estes resultados com os obtidos por técnicas estacionárias. Em outras palavras a impossibilidade experimental de obter resultados reproduzíveis por EIE para $f < 100\text{mHz}$ torna impossível esta comparação.

Considerando os resultados obtidos por técnicas estacionárias, em que o filme formado em presença de BTAH+SDS promovia uma eficiência

inibidora maior, a partir destes resultados de impedância pode-se admitir a formação de um filme inibidor menos resistente que aquele formado no meio contendo somente BTAH.

Figura 54 – Ampliação do diagrama de impedância para o EDR de cobre em meio de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ em presença de: (■) TTAH, (■) TTAH+SDS, (●) TTAH+DAC. $f_{\text{EDR}} = 1000\text{rpm}$.

Na figura 54 a exemplo do observado para o meio contendo BTAH, nota-se que a presença de surfactantes contribui negativamente na eficiência inibidora dos compostos triazólicos, neste caso, o TTAH. Contudo, ressalta-se que os valores de Z_r , no limite de mais baixa frequência, obtidos para o par TTAH+SDS, são ainda cerca de 4 vezes superiores aos obtidos para o meio contendo somente BTAH. Ou seja, estes resultados vêm concordar com os obtidos a partir de técnicas estacionárias em que se obteve maior eficiência

inibidora para o meio contendo TTAH+SDS, de modo que este meio se mostrou com maior eficiência que aqueles obtidos com as outras interfaces estudadas.

Nas figuras 55 a 58, pode-se observar a atuação dos inibidores no processo de carga da dupla camada elétrica.

Figura 55 – Capacitância como uma função da frequência para o EDR de cobre em meio de (■) H_2SO_4 $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ na ausência (sem) e presença de: (■) SDS, (■) DAC, (■) BTAH, (■) TTAH. $f_{\text{EDR}} = 1000\text{rpm}$.

Nas figuras 55 a 58, é determinada a capacitância da dupla camada elétrica, C_{DCE} , a partir de valores de C como uma função da frequência, f , no limite de f entre 3 e 5 KHz. Os valores de C foram obtidos a partir da relação:

$$C = \frac{1}{Z_i \cdot f \cdot 2\pi}$$

Através da figura 55, verifica-se a atuação dos compostos triazólicos, diminuindo os valores de C_{DCE} . Verifica-se, também, que o intervalo

de frequências em que a C_{DCE} é observada é bem maior, o que é uma indicação da lentidão do processo de transferência de carga, só observado a frequências iguais ou inferiores a 100Hz. Para os meios contendo surfactantes, este efeito foi minimizado, de modo que valores de capacitância constantes são obtidos apenas a frequências superiores a 3000 Hz.

Figura 56 – Capacitância como uma função da frequência para o EDR de cobre em meio de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ (■) na ausência e presença de (■) BTAH, (■) BTAH+SDS, (■) BTAH+DAC. $f_{EDR} = 1000\text{rpm}$.

Na figura 56 observa-se que para a mistura BTAH+SDS, ocorre um aumento dos valores de capacitância a altas frequências, bem como ocorre uma variação dos valores de capacitância até valores de frequência da ordem de 5000 Hz. Quando se comparam os valores para o meio contendo somente BTAH, pode-se sugerir que o SDS interfere tanto nos processos de transferência de carga quanto na formação da DCE pra a interface BTAH/Cu.

Figura 57 – Capacitância como uma função da frequência para o EDR de cobre em meio de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ (■) na ausência e presença de: (■) TTAH, (■) TTAH+SDS, (■) TTAH+DAC. $f_{\text{EDR}} = 1000\text{rpm}$.

Na figura 57 observa-se que em presença de SDS ou DAC, a evolução dos valores de capacitância da dupla camada elétrica em função da frequência é semelhante à observada para o meio contendo somente TTAH. Isto indica que a presença de surfactantes não altera o mecanismo de atuação do TTAH no processo de carga da dupla camada elétrica a altas frequências.

Figura 58 – Capacitância como uma função da frequência para o EDR de cobre meio de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ (■) na ausência e presença de (■) BTAH, (■) TTAH, (■) BTAH+TTAH. $f_{\text{EDR}} = 1000 \text{ rpm}$.

Na figura 58 pode-se observar que para a mistura BTAH+TTAH não ocorre nenhum efeito sinérgico significativo no processo de carga da dupla camada elétrica, de modo que os valores de capacitância a altas frequências são próximos para os: BTAH+TTAH, BTAH e TTAH.

Capítulo 5

COMPARAÇÃO ENTRE AS MEDIDAS REALIZADAS COM
ELETRODO DE COBRE PARADO E COM EDR

Neste capítulo será feita uma comparação entre o comportamento das interfases em estudo, ao se empregar eletrodo parado e eletrodo de disco rotativo.

5.1.1. Potencial de circuito aberto em função do tempo

Comparando-se os resultados obtidos para o Eca estacionário (E_{corr}) com EDR com os obtidos nos estudos com eletrodo parado, observou-se uma evolução sistemática, com EDR, do E_{corr} para valores mais positivos nos meios contendo compostos triazólicos e para valores mais negativos em todos os meios contendo surfactantes, à exceção da mistura TTAH+SDS que evoluiu para valores mais positivos. Tais resultados sugerem que a convecção afeta de forma distinta as interfases contendo os compostos triazólicos quando comparados com aquelas contendo surfactantes. Em presença de DAC o E_{corr} possui o menor valor quando comparado com as demais interfases.

Na tabela 9 e na figura 59 são apresentados os valores de E_{corr} para os meios com e sem convecção forçada.

Tabela 9 – Potenciais de corrosão (Ecorr) para os meios estudados, com o uso de eletrodo parado e com EDR.

Sistema	Ecorr Parado (V vs. ESM)	Ecorr EDR (V vs. ESM)
-	-0,462	-0,482
BTAH	-0,489	-0,394
TTAH	-0,471	-0,353
BTAH+TTAH	-0,493	-0,423
SDS	-0,470	-0,512
DAC	-0,520	-0,556
BTAH+SDS	-0,443	-0,447
BTAH+DAC	-0,486	-0,502
TTAH+SDS	-0,422	-0,395
TTAH+DAC	-0,460	-0,458

Figura 59 – Gráfico comparativo dos Ecorr para os meios em que se empregou eletrodo parado e EDR.

Observa-se, na grande maioria das interfaces estudadas que o transporte de massa afeta os valores de potencial de circuito aberto estacionário, o Ecorr. Constituem exceções apenas as misturas contendo BTAH+SDS e

TTAH+DAC, onde os valores de E_{corr} praticamente coincidem dentro da precisão experimental.

Os resultados observados na figura 59 mostram que para os meios contendo somente H_2SO_4 , o valor do E_{corr} para o meio com EDR, foi cerca de 20mV mais negativo em comparação com a interfase em que se utilizou eletrodo parado, sugerindo para este meio, que a convecção forçada leva a uma superfície mais livre de óxidos de cobre, em particular Cu_2O formado ao ar.

Para os meios contendo BTAH, TTAH e mistura BTAH+TTAH, verificou-se que os valores de E_{corr} tornaram-se mais positivos com o emprego de convecção forçada. Isto sugere um favorecimento da eficiência inibidora anódica para estes meios e que a etapa de transporte de massa dos compostos triazólicos é importante no processo de inibição. Com exceção dos meios contendo TTAH+SDS e TTAH+DAC, para as outras interfases em que se tinha a presença de surfactantes, estejam eles atuando isoladamente ou em mistura com BTAH ou TTAH, foi observado um deslocamento dos valores de E_{corr} para potenciais mais negativos, independentemente da carga do surfactante, com o uso de EDR, contudo, este deslocamento, em módulo, foi menor que aquele observado para os meios contendo compostos triazólicos. Para o meio contendo TTAH+SDS, contrariamente ao observado para os outros meios contendo surfactante, foi observado um deslocamento do E_{corr} para valores mais positivos. Nota-se, portanto, que o efeito dos surfactantes sobre o E_{corr} não pode ser atribuído à sua carga, podendo haver outras causas, como inibição maior do processo catódico ou mesmo formação de complexos com o cobre.

5.2. Curvas de polarização

Na tabela 10 e nas figuras 60 a 62, são apresentados os parâmetros: potencial de elevação de corrente, E_i , densidade de corrente de passivação, j_{pass} , e a extensão da faixa de potenciais em que o metal permanece passivo, ΔE_{pass} , sendo estes dois últimos parâmetros apenas para os meios em que se obteve eficiência inibidora.

Tabela 10 – E_i , j_{pass} e ΔE_{pass} para os meios em estudo.

Meio de H_2SO_4 +	Eletrodo parado			EDR		
	E_i	ΔE_{pass}	j_{pass}	E_i	ΔE_{pass}	j_{pass}
-	-430±2	—	-	-462±3	—	-
BTAH	-330±2	100±4	53±4	-321±4	141±7	4±2
TTAH	-340±2	90±4	88±5	-343±3	119±6	3±2
BTAH+TTAH	-320±2	110±4	14±4	-305±5	157±8	2±2
SDS	-430±2	—	-	-470±2	—	-
DAC	-440±2	—	-	-494±4	—	-
BTAH+SDS	-290±2	140±4	16±4	-260±3	202±6	58±3
TTAH+SDS	-320±2	110±4	46±5	-269±2	193±5	6±5
BTAH+DAC	-480±2	—	-	-287±4	175±7	63±6
TTAH+DAC	-450±2	—	-	-316±3	146±6	74±8

Figura 60 – Gráfico comparativo dos Ei para os meios em que se empregou eletrodo parado e EDR.

Na figura 60, observam-se os valores de potencial de elevação de densidade de corrente, Ei, para os meios estudados.

Nos sistemas em que se tem ausência de aditivos e presença de TTAH, SDS ou DAC, nota-se que os potenciais de elevação de corrente são mais negativos quando se utiliza EDR, quando em comparação com aqueles em que se utiliza eletrodo parado, sugerindo que quando se emprega EDR, o metal encontra-se menos protegido. Para o sistema contendo BTAH, ou a mistura BTAH+TTAH, este quadro se inverte, de modo que o emprego de EDR faz com que se obtenham valores de Ei pouco mais positivos (cerca de 10 mV para o BTAH e 15 mV para a mistura BTAH+TTAH), em comparação com o sistema com eletrodo parado, indicando uma melhor, porém pouco significativa, atuação do BTAH e da mistura BTAH+TTAH em presença de convecção forçada. Para as misturas composto triazólico/surfactante, tem-se valores de Ei significativamente mais positivos quando se utiliza EDR que quando se emprega eletrodo parado. Esta diferença foi da ordem de 30mV (BTAH+SDS) a

190 mV (BTAH+DAC), sugerindo que as misturas composto triazólico/surfactante são mais eficientes ao se empregar EDR do que ao se empregar eletrodo parado. Nota-se ainda que os meios contendo TTAH+DAC e BTAH+DAC são os que mais sofrem influência da convecção quanto ao valor de E_i . Estes resultados também mostram que o transporte de massa é uma etapa importante no processo de formação do filme inibidor na maioria das interfases estudadas.

Figura 61 – Gráfico comparativo dos ΔE_{pass} para os meios em que se emprega eletrodo parado e EDR.

Através da figura 61, pode-se comparar a extensão da faixa de potenciais em que os aditivos mantém o cobre na condição de passivado, faixa esta em relação ao meio contendo somente H_2SO_4 para sistemas em que se usa eletrodo parado e EDR. Tomou-se como E_i aquele valor de potencial correspondente, em cada interfase, a um valor de densidade de corrente igual a

$10\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$. Observa-se que o emprego do EDR eleva a faixa passiva de potencial para todos os meios contendo composto triazólico. Na presença apenas de SDS ou DAC, a faixa passiva não é observada. Nota-se ainda que as misturas BTAH+DAC e TTAH+DAC só mostram faixa passiva quando se emprega convecção forçada. Os valores elevados de j confirmam os resultados de impedância com EDR em que se observam processos de transferência de carga a frequências mais altas para BTAH+SDS, confirmando a existência de um filme menos protetor.

Figura 62 – Gráfico comparativo dos j_{pass} para os meios em que se empregou eletrodo parado e EDR.

Na figura 62, tem-se os valores de densidade de corrente de passivação para os meios em que a presença de aditivos deslocou E_i para valores mais positivos com relação ao meio de H_2SO_4 $0,5\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. As interfases com SDS e DAC não apresentaram região passiva e aquelas com BTAH+DAC e TTAH+DAC só mostram faixa passiva com EDR. Para os meios contendo somente BTAH, TTAH, BTAH+TTAH e TTAH+SDS, tem-se uma diminuição

significativa dos valores de j_{pass} ao considerar o emprego de EDR em comparação com o uso de eletrodo parado. Este comportamento sugere que as propriedades do filme formado sobre o metal para estes meios dependem do transporte de massa. O sistema contendo a mistura BTAH+SDS resultou em efeito inverso, isto é, com EDR há uma redução nas características inibidoras do filme, enquanto que para os meios contendo BTAH+DAC e TTAH+DAC, os valores de j_{pass} foram significativamente superiores aos demais com EDR.

5.3. Curvas cronoamperométricas

Na tabela 11 e nas figuras 63 e 64, são apresentados os valores de densidade de corrente estacionária, j , e eficiência inibidora θ para os meios estudados, com a finalidade de analisar as modificações causadas pelo transporte de massa.

Tabela 11 - Valores de j e eficiência inibidora (θ) para meio com o uso de eletrodo parado e EDR. $E = -0,4V$ vs. ESM.

ADITIVO	Eletrodo parado		EDR	
	$j(\mu A.cm^{-2})$	$\theta (\%)$	$j(\mu A.cm^{-2})$	$\theta (\%)$
Sem Aditivo	250±7	-	2821±12	-
BTAH	30±2	88	50±3	98,2
TTAH	18±2	93	6±3	99,8
SDS	1370±12	-	752±9	73,3
DAC	1003±15	-	534±9	81,0
BTAH + TTAH	21±2	92	1±1	100,0
BTAH + SDS	12±2	95	14±2	99,5
TTAH + SDS	5±2	98	5±2	99,8
BTAH + DAC	36±3	86	139±7	95,1
TTAH + DAC	17±3	93	125±9	95,6

Figura 63 – Gráfico comparativo dos valores de j estacionários obtidos a partir de medidas cronoamperométricas para os meios em que se empregou eletrodo parado e EDR. $E = -0,4$ vs. ESM.

Através da figura 63, nota-se que o transporte de massa influencia significativamente o processo de ataque ácido para o cobre, uma vez que os valores de j para o meio na ausência de qualquer aditivo, foram significativamente superiores ao se empregar EDR do que ao se empregar eletrodo parado. Para os meios contendo surfactantes, observou-se uma diminuição dos valores de densidade de corrente para ambos os meios quando se emprega EDR. Este comportamento indica que a adsorção dos surfactantes na superfície metálica, é dependente das condições de transporte de massa. No entanto, para as misturas contendo BTAH+DAC, TTAH+DAC, verifica-se que o emprego de EDR ao invés de eletrodo parado, promove um aumento de mais de quatro vezes nos valores de j para ambos os meios mencionados. Para os meios em que se empregou BTAH+SDS e TTAH+SDS, não houve variações consideráveis empregando eletrodo parado ou EDR, dentro da precisão experimental e, e os valores de j foram muito baixos. Os resultados indicam que o filme formado pelo surfactante catiônico, o DAC, em mistura com BTAH ou TTAH, é menos eficiente que aquele formado empregando-se o surfactante aniônico, o SDS, em meio a convecção forçada.

Para os meios contendo BTAH, TTAH ou a mistura BTAH+TTAH, não se observaram modificações significativas nos valores de j , dentro da precisão experimental, ao se trocar o eletrodo parado pelo EDR.

Figura 64 – Gráfico comparativo das eficiências inibidoras obtidas a partir de medidas cronoamperométricas para os diferentes meios empregando eletrodo parado e EDR a -0,4V vs. ESM.

Na figura 64 são apresentados os valores de eficiência inibidora para os meios estudados com o uso de eletrodo parado e EDR. Verifica-se através da figura 64 que para os meios em que se tem a presença de convecção forçada, os valores de θ são sempre maiores quando comparados com aqueles obtidos para os meios em que se emprega eletrodo parado. É importante destacar que os meios contendo somente surfactantes, com o uso de eletrodo parado, não exerciam efeito inibidor, enquanto que para esta mesma interfase com EDR, observa-se um efeito inibidor para o SDS e para o DAC da ordem de 73 e 81%, respectivamente.

A tabela 12 e a figura 65 apresentam uma estimativa dos intervalos de tempo decorridos desde o início dos cronoamperogramas ($t = 0$) até a obtenção de valores de j estacionários.

Tabela 12 – Intervalos de tempo decorridos até a obtenção de valores de j estacionários obtidos a partir de curvas cronoamperométricas. (considera-se como erro máximo admitido na determinação dos intervalos = $\pm 10\%$)

ADITIVO	Δt (s) Eletrodo Parado	Δt (s) EDR
-	5200	1000
BTAH	97	305
TTAH	50	295
BTAH+TTAH	40	292
SDS	5250	3700
DAC	4950	3700
BTAH+SDS	300	305
BTAH+DAC	150	42
TTAH+SDS	270	25
TTAH+DAC	150	100

Figura 65 – Gráfico comparativo dos intervalos de tempo decorridos até a obtenção de valores de j estacionários obtidos a partir de curvas cronoamperométricas.

Através da figura 65, ao se comparar os sistemas com o emprego de eletrodo parado contra aqueles em que se utilizou EDR, pode-se perceber um aumento sistemático do intervalo de tempo até a obtenção dos valores de j estacionários, para os meios em que se tem BTAH, TTAH e a mistura BTAH+TTAH em que se emprega EDR. Este comportamento sugere que o transporte de massa atua na cinética de formação dos filmes de modo que esta ocorra mais lentamente.

Para os meios na ausência e presença de SDS, DAC e as misturas composto triazólico/surfactante, à exceção do meio contendo BTAH+SDS, ao se trocar o eletrodo parado pelo EDR, nota-se uma diminuição significativa dos intervalos de tempo até a obtenção dos valores de j estacionários. Isto sugere uma atuação dos surfactantes, quando se emprega convecção forçada, no sentido de facilitar o processo de adsorção dos compostos triazólicos na superfície do cobre, levando em conta que os intervalos de tempo até a obtenção dos valores de j estacionários são maiores para os meios contendo somente BTAH ou TTAH que para os meios contendo BTAH+DAC, TTAH+SDS e TTAH+DAC.

Para o meio contendo a mistura BTAH+SDS, não foi detectada mudança significativa ao se trocar o eletrodo parado pelo EDR.

Capítulo 6

CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

6.1. Conclusões

Com base nos resultados obtidos ao longo deste trabalho, as seguintes conclusões podem ser apresentadas:

- ✚ O transporte de massa constitui uma etapa importante em todos os processos de oxidação do cobre, tanto na ausência quanto na presença dos aditivos estudados, em meio de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$.
- ✚ Os efeitos causados pelos surfactantes estudados, SDS (aniônico) e DAC (catiônico) nem sempre estão associados à carga dos mesmos, sugerindo ação complexante do SDS sobre o cobre.
- ✚ As interfaces contendo BTAH, TTAH, BTAH + TTAH, BTAH + SDS e TTAH + SDS apresentaram uma faixa de potencial em que o cobre se mostra passivado, a partir do potencial de corrosão, compreendida entre 90 mV e 140 mV com eletrodo parado, e entre 120 mV e 200 mV com EDR. A faixa mais ampla, de 200 mV foi observada para a mistura BTAH + SDS empregando EDR, enquanto a mais estreita, 90 mV corresponde ao TTAH com eletrodo parado.
- ✚ As densidades de corrente de passivação variaram entre $2 \mu\text{A cm}^{-2}$, para a mistura BTAH + TTAH e com EDR e $88 \mu\text{A cm}^{-2}$ para o eletrodo parado em meio de TTAH. Estes resultados mostram que as características inibidoras do filme dependem da natureza dos aditivos e das condições hidrodinâmicas durante a sua formação.

- ✚ O emprego da convecção forçada em geral produziu filmes com j_{pass} da ordem de unidades de $\mu\text{A cm}^{-2}$, para as interfaces contendo um ou dois dos triazóis estudados. Estes valores de j são comparáveis aos observados em filmes passivantes de aços inoxidáveis austeníticos em meios com $\text{pH} \approx 7,0$. A presença de surfactante reduz o desempenho em uma ordem de grandeza com $j_{\text{pass}} \approx 60 \mu\text{A cm}^{-2}$.
- ✚ Os surfactantes SDS e DAC não produzem faixa passiva, sem e com EDR.
- ✚ As misturas BTAH + DAC e TTAH + DAC só produziram faixa passiva com EDR.
- ✚ Eficiências inibidoras, calculadas no potencial de $-0,4 \text{ V Vs. ESM}$ por comparação de corrente, mostraram o maior valor, 100 %, para a mistura BTAH + TTAH, empregando EDR. A menor eficiência, igual a 73,3% correspondeu à interfase contendo SDS e empregando EDR. Com eletrodo parado, SDS e DAC atuaram como catalisadores. Para todos os sistemas estudados o emprego da convecção forçada elevou a eficiência inibidora dos aditivos, sendo que o SDS e o DAC só inibiram o processo com EDR.
- ✚ Todos os aditivos se mostraram inibidores para a reação H^+/H_2 sobre cobre em meio de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$, destacando-se o BTAH, o TTAH e a mistura BTAH + TTAH.

- ✚ Estudos tanto por técnicas estacionárias como por EIE, ambos sob condições potencioestáticas mostraram que o filme composto triazólico-surfactante é menos protetor do que os formados na presença apenas de BTAH, TTAH ou BTAH + TTAH.
- ✚ Os filmes formados pelas misturas BTAH+DAC, TTAH+SDS e TTAH+DAC, empregando-se EDR, apresentam maior velocidade de formação sobre a superfície do cobre, do que os obtidos a partir de compostos triazólicos.

6.2. Sugestões para trabalhos futuros

Tendo em vista dar continuidade aos estudos, no sentido de melhor caracterizar as interfases mencionadas neste trabalho, sugere-se para trabalhos futuros:

- ✚ Estudar o processo catódico para o cobre na presença de BTAH, TTAH, SDS, DAC e misturas composto triazólico/surfactante, empregando-se EDR e realizando ensaios em meios aerados e desaerados.
- ✚ Analisar as interfases estabelecidas por espectroscopia Raman, visando caracterizar as espécies adsorvidas e a formação de complexos cobre-surfactantes.

- ✚ Realizar um estudo termodinâmico com soluções de íons de Cu(II) em meio de H_2SO_4 na presença destes surfactantes com o objetivo de detectar a formação de complexos.
- ✚ Estudar o mecanismo da reação Cu/Cu(II) na presença dos surfactantes SDS e DAC a partir de medidas de impedância eletroquímica, ampliando as medidas para o limite de mais baixas frequências pelo menos de 1mHz. Estudos também podem ser realizados para um entendimento do efeito das misturas composto triazólico-surfactante sobre o mecanismo de dissolução do cobre, já estudado em meio de H_2SO_4 na ausência e presença de BTAH.

Capítulo 7

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 – Gama, G. K. – Mat. Chem. and Phys. 56, (11), 27-34, 1998.
- 2 – Cotton, J. B. and Scholes, C. H. - British Corrosion J., 2, (1), 1967.
- 3 - Eickmans, J., Holtkamp, D. Holm, R. and Rother, H. - Proc. 7th European Symposium on Corrosion Inhibitors, 2, Ferrara – Italy, 1990.
- 4 – Walker, R. - J. Chem. Ed., 57, (11), 1980.
- 5 – Önal, A. N. and Aksüt, A. - A. Corrosion Science, 39, (4), 761-774, 1997.
- 6 – Chin, R. J. and Nobe, K. - J. Electrochem. Soc., 118, (4), 545-548, 1971.
- 7 - Alexander, D. B. and Moccari, A. - A. Corrosion, 49, (11), 921-928, 1993.
- 8 - Devasenapathi, A. and Raja, V. S. - J. of Materials Science, 33, 3345-3350, 1998.
- 9 - Costa, S.L.F.A. e Agostinho, S.M.L. - Corrosion, 45, (6), 472, 1969.
- 10 - Costa, S.L.F.A. e Agostinho, S.M.L. - J. Electroanal. Chem., 296, 51-56, 1990.
- 11 - Costa, S.L.F.A., Rubim, J. C. e Agostinho, S. M. L. - J. Electroanal. Chem., 220, 259, 1987.
- 12 - Costa, S.L.F.A., Agostinho, S. M. L., Chagas, H. C. e Rubim, J. C. - Corrosion, 43, (3), 149, 1987.
- 13 - Costa, S. L. F. A., Agostinho, S. M. L. e Rubim, J. C. - J. Electroanal. Chem., 295, 203-214, 1990.
- 14 - Costa, S. L. F. A., Agostinho, S. M. L. e Nobe, K. - J. Electrochem. Soc. 1401, (12), 3483-3488, 1993.

15 - Maciel, J. M. and Agostinho, S. M. L. - J. Appl. Electrochem., 30, 981-985, 2000.

16 - Maciel, J. M. “Construção e caracterização de um eletrodo de cilindro rotativo da liga cobre-níquel 90/10 e sua aplicação em estudos de corrosão”, Tese de Doutorado, IQUSP – São Paulo, SP, 1996.

17 - Rodrigues, P. R. P. “O benzotriazol como inibidor de corrosão para o ferro e ligas ferrosas em meio de ácido sulfúrico”, Tese de Doutorado, IQUSP – São Paulo, SP, 1997.

18 - Rodrigues, P. R. P., Zerbino, J. O. and Agostinho, S. M. L. - Materials Science Forum, 292, 1299-1310, 1998.

19 - Rodrigues, P. R. P., Andrade, A. H. P. e Agostinho, S. M. L. - British Corrosion J., 33, 211-213, 1998.

20 - Rodrigues, P. R. P., Aoki, I. V., Oliveira de, E., Andrade, A. H. P. e Agostinho, S. M. L. - British Corrosion J., 31, 305-308, 1996.

21 - Villamil, R. F. V., Corio, P., Rubim, J. C. and Agostinho, S. M. L., J. Electroanal. Chem., 472, (2), 112-119, 1999.

22 - Villamil, R. F. V., Sousa de, I. V., Rodrigues, P. R. P., Agostinho, S. M. L. - 18º Congresso brasileiro de corrosão (ABRACO), 1, 186, Rio de Janeiro, RJ, 1995.

23 - Villamil, R. F. V., Corio, P., Rubim, J. C. and Agostinho, S. M. L. - J. Electroanal. Chem. 535, 75-83, 2002.

24 - Villamil, R. F. V., Cordeiro, G. G. O., Matos, J., D’Elia, E. and Agostinho, S. M. L. - Materials Chemistry and Physics, 78, 448-452, 2002.

25 - Cunha da, M. T., “Estudo comparativo dos inibidores benzotriazol e tolitriazol na oxidação de materiais ferrosos em meio de ácido sulfúrico”, Dissertação de Mestrado. IQUSP - São Paulo, SP, 2003.

26 - Santos, I. V. S., Cunha da, M. T. e Agostinho, S. M. L. - Anais do XIII Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica – SIBEE, Araraquara, 2002.

27 - Silva, M. M. P. “Efeito de surfactantes aniônicos e catiônicos no comportamento eletroquímico de interfaces metal/soluções aquosas de cloreto de sódio”, Tese de Doutorado, IQUSP – São Paulo, SP, 2002.

28 - Silva, M. M. P., Villamil, R. F. V. e Agostinho, S. M. L. - Anais do XV Simpósio Iberoamericano de Eletroquímica, México, 2000.

29 - Segala, K. “Efeito de surfactantes na eletrodeposição de gálio em meios de KOH 5 mol.L⁻¹ e NaOH 5 mol.L⁻¹”, Dissertação de mestrado. IQUSP, São Paulo, SP. 2003.

30 - Munteanu, V. M., Maftai, M., Vusuiox, F. P. E.- Rom. RO 83,858 (C.C23CI/080), 30 May, 1984, Appl. 105,988,17 Dec 1981; 2pp.

31 - Nowak, S., Guensschel, H. Et Al.- DD 211,242 (Ci. C23F11/04). 04 Jul 1984; Appl. 239,305,26 Apr 1982, 12pp.

32 - Silva, D. K., Ribas, G. C. B., Rodrigues, P. R. P. - Anais da 25ª Reunião Anual da SBQ, Poços de Caldas – MG, 2002.

33 - G. Trabanelli, A. Frignani, C. Monticelli, G. Brunoro. Proc. 6th European Symp. On Corrosion Inhibitors, Univ. Ferrara, n ° 05, 1971.

34 - D. Chebabe, Z.A. Chikh, N. Hajjaji, A. Srhiri, F. Zucchi, Corrosion Science, 45, 309, 2003.

35 - A. N. Correia, S. T. Gouveia, B. F. Romero, P. Lima Neto - Química Nova, 16, 6, pp 524-528, 1993.

36 - A. Aragón, M. G. Figueroa, R. E. Gana - J. Applied Electrochemistry, 22, pp 558-562, 1992.

37 - M. Karasteva, S. Karaivanov - J. Applied Electrochemistry, 23, 763-765, 1993.

38 - E. A. A. El meguid - Materials Transactions, JIM, 1997, 38, 8, 731.

39 - J. Dobryszyccki e S. Biallozor - Corrosion Science, 2001, 43, 7, pp. 1309-1319.

40 - Silva, A. L. C. e Mei, P. R. – “Aços e Ligas Especiais” – Eletrometal – Metais Especiais, 2ª Ed. , 1988.

41- Macdonald, J.R. – “Impedance Spectroscopy; Emphasizing Solid Materials and Systems” – Wiley Interscience publications, 1987.

42-Bard, A.J. e Faulkner, L.R. – “Electrochemical Methods; Fundamentals and Applications” – Wiley Interscience publications, 1980.

43-Lee, J. D. –“Química Inorgânica Não Tão Concisa” – Editora Edgard Blücher LTDA, 1996.

44-Mattson, J. e Bockris, J. O’M. – Trans. Faraday Soc., 55, 1959, 1586pp.

45-Bockris, J. O’M. e Enyo, M – Trans. Faraday Soc., 58, 1962, 1187pp.

46-Gupta, P., chudhary, R.S., Namboodhiri, T.K.G. e Prakash, B. - British Corrosion J., 17, 1982, 193pp.

47-Shen, W e Nobe, K, Proc. Hackerman Symp., The Electrochemical Society, Pennington, NJ, 1986, 86-7, 82-90pp.

48 - Costa da, S.L.F.A. “eletrodissolução do Cobre e de Ligas Cu-Zn em meios de HCl 1,0 M e H₂SO₄ 0,5 M. Efeito do Inibidor Benzotriazol”, Dissertação de Mestrado, IQUSP – São Paulo, SP, 1991.

49 - 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 – São Paulo, SP, 2000.

50 - Zhao, T. Mu, G. - Corrosion Science, 41, 1999, 1937-1944pp.

51 - Ma, H. Chen, S. Yin, B. Zhao, S. Liu, X. - Corrosion Science, 45, 2003, 867-882pp.

52 - Branzoi, V. Branzoi, F. Baibarac. M. - Materials Chemistry and Physics, 65, 2000, 288-297pp.

53 - Chikh, Z. A. Chebabe, D. Dermaj, A. Hajjaji, N. Srhiri, A. Montemor, M.F. Ferreira, M.G.S. Bastos, A.C. - Corrosion Science, 47, 2005, 447-459pp.

54 - Power, G. P. Ritchie, I.M. - Electrochem. Acta, 26, 1981, 1973pp.

55 - Aranha, H. “O Benzotriazol como inibidor de corrosão do aço inoxidável 304 imerso em banhos de decapagem ácidos”, Dissertação de mestrado, IQUSP, 1994.

56 - Rodrigues, P. R. P. “Ação Do Benzotriazol Como Inibidor De Corrosão Para O Aço Inoxidável Austenítico 304 Em Meio De H_2SO_4 2M Empregando Como Solventes Água E Mistura Água Etanol”, Dissertação de mestrado, IQUSP, 1993

57 - De Micheli, L. “Estudo Comparativo Da Resistencia À Corrosão Por Pites Dos Aços Inoxidáveis Austeníticos 254, 316 E 304m Em Meios De Cloreto”, Dissertação de mestrado, IQUSP, 1994.

58 - Gentil, V. – “Corrosão” – LTC Livros Técnicos e Científicos Editora S.A., Rio de Janeiro, 1996.

59 - Cunha, M. T. C. e Rodrigues, P. R. P. - XIII Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica – SIBEE, 2002.

60 - Villamil, R. F. V. “Efeito do dodecilsulfato de sódio em diferentes interfases eletroquímicas metal-solução eletrolítica”, Dissertação de mestrado, IQUSP, 1996.

61 - Hermas, A. A. Morad, Ogura, K. – Corrosion Science, 41, 1999.

62 - Aranha, H. “Viabilidade do emprego do inibidor de corrosão benzotriazol para o aço inoxidável 304 em banhos de decapagem utilizados em indústrias siderúrgicas”. Tese de doutoramento, IQUSP – São Paulo, SP, 1998.

63 - Ribas, G. C. B. “Oxidação do aço carbono 1008 em meio aquoso aerado de ácido sulfúrico: estudo do sinergismo álcool-benzotriazol como inibidores”. Dissertação de mestrado, IQUSP – São Paulo, SP, 2006.

64 – Santos, I. V. S. “Filmes de benzotriazol sobre materiais ferrosos: formação, eficiência, resistência, efeito de aditivos e do transporte de massa.”, Dissertação de Mestrado, IQUSP, São Paulo, SP. 2003.

65 - Ravichandran, R. Nanjundam, S. e Rajendran - Anti-Corrosion Methods and Materials, 52, 4, 2005, 226-232pp.

66 - Guo, R. Liu, T. e Wei. X. - Coloids and Surfaces, Physicochemical and Engineering Aspects, 209, 2002, 37–45pp.

67 - Lalitha, A. Ramesh, S. e Rajeswari, S. - Electrochimica Acta, 51, 2005, 47–55pp.

68 – Penteado, M. F. C. “Estudos Eletroquímicos do Galio Em Meio Alcalino” Dissertação de mestrado, IQUSP – São Paulo, SP, 1997.

69 - Free, M. L. - Corrosion Science, 44, 2002, 2865pp.

70 - Free, M. L. - Corrosion Science, 58, 2002, 1025pp.

71 - Fuchs-Godec, R. Doleček, V. - Colloids and Surfaces, Physicochem. Eng. Aspects, 244, 2004, 73–76pp.

72 - Nobe, K. Elkadar, N. - Corrosion, 36, 5, 1981.

73 - Nobe, K. Elkadar, N. - Corrosion, 37, 4, 1981.

74 - Nobe, K. Elkadar, N. - Corrosion, 32, 1976.

75 - De Micheli, L. “Caracterização eletroquímica do aço UNS S31254 em meios aquosos”, Tese de Doutorado, IQUSP, São Paulo, SP, 1998.

76 – Rajendran, S. Reenkala, S. M. Anthony, N. e Ramaraj, R. - Corrosion Science, 44, 2002, 2243–2252pp.

77 – Cordeiro, G. G. O “Estudo da dissolução anódica do cobre em meio ácido via técnica de impedância eletroquímica”, Dissertação de Mestrado, UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, 1991.

78 – Pessoa, M. M. A. “Ação da 1,10 fenantrolina sobre o comportamento eletroquímico do cobre em meio de ácido sulfúrico”, Tese de Doutorado, IQUSP, São Paulo, SP, 1992.

79 – D’Elia, E “Estudo eletroquímico da inibição do cobre em H_2SO_4 1M pelo Benzotriazol (BTAH)”, Dissertação de Mestrado, UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, 1992.

ANEXOS

CURRICULUM VITAE

Douglas Kais da Silva

Local e Data de Nascimento: Guarapuava–PR, 18/01/1981

I – Formação

Graduação:

Curso: Química, Bacharelado e Licenciatura

Local: Universidade Estadual do Centro-Oeste–UNICENTRO, Guarapuava–PR,

Início: 1999

Término: 2002

Ensino Médio:

Curso: Educação Geral

Local: Colégio Estadual Visconde de Guarapuava, Guarapuava-PR,

Início: 1996

Término: 1998

II – Experiência Profissional

Julho – Dezembro/2004

Colégio Adventista, Guarapuava – PR

Professor de química de curso preparatório para vestibular

Junho/2004 – Novembro/2004

Curso e Colégio Evolução, Guarapuava – PR

Professor de química de curso preparatório para vestibular

Professor de química de ensino médio

Janeiro – Maio/2004

Universidade de São Paulo – USP

Monitor – Disciplina: QFL – 2427 – Físico Química XVIII – ministrada para alunos da Escola Politécnica

Universidade Estadual do Centro-Oeste-UNICENTRO, Guarapuava – PR
Período: fevereiro/2003 à atualidade
Agente Universitário: Técnico de Laboratório / Enc. Sec. Análises Físico-químicas do Laboratório de Análise de Águas

Fevereiro – Novembro/2002
Universidade Estadual do Centro-Oeste-UNICENTRO, Guarapuava – PR
Monitoria em ensino superior: Disciplina: Tópicos Especiais em Química I – Eletroquímica

Setembro/2001 – Junho/2003
Curso e Colégio Evolução, Guarapuava – PR
Professor de química de curso preparatório para vestibular
Professor de química de ensino médio

Dezembro/2000 – Julho/2001
Universidade Estadual do Centro-Oeste-UNICENTRO, Guarapuava – PR
Estagiário do Laboratório de Análise de Combustíveis

Março/2000 – Dezembro/2001
Universidade Estadual do Centro-Oeste-UNICENTRO, Guarapuava – PR
Bolsista de Iniciação Científica – PBPI

Dezembro/1998 – Agosto/1999
Usina de Conhecimento, Guarapuava – PR
Instrutor de informática

III – Trabalhos e Participações em Congressos

1999 – Douglas Kais da Silva, Paulo Rogério Pinto Rodrigues, Gisele Cristiane Becher Ribas, “Estudo da corrosão do aço carbono 1008 em meio de H_2SO_4 0,5 mol.L⁻¹ contendo como solvente água ou misturas água-etanol (v/v)” – XI Seminário de Pesquisa e VI Semana de Iniciação Científica da UNICENTRO – Guarapuava – PR.

2000 – Douglas Kais da Silva, Gisele Cristiane Becher Ribas, Paulo Rogério Pinto Rodrigues, Silvia Maria Leite Agostinho, “O efeito do etanol no comportamento eletroquímico do aço carbono 1008 imerso em H_2SO_4 0,5 mol.L⁻¹” – 23ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química – Poços de Caldas – MG.

2000 – Douglas Kais da Silva, Gisele Cristiane Becher Ribas, Paulo Rogério Pinto Rodrigues, “Estudo da inibição da oxidação do aço carbono 1008 em H_2SO_4 0,5 mol.L⁻¹” – XII Seminário de Pesquisa e VII Semana de Iniciação Científica da UNICENTRO – Guarapuava – PR.

2000 – Douglas Kais da Silva, Gisele Cristiane Becher Ribas, Paulo Rogério Pinto Rodrigues, “Estudos Eletroquímicos de sinergismo de diferentes compostos orgânicos na ação inibidora para o aço carbono 1008 em meio de ácido” – X Encontro de Química da Região Sul – Joinville – SC.

2001 – Douglas Kais da Silva, Gisele Cristiane Becher Ribas, Paulo Rogério Pinto Rodrigues, Silvia Maria Leite Agostinho, “O sinergismo inibidor do benzotriazol e etanol na corrosão do aço carbono 1008 em H_2SO_4 0,5 mol.L⁻¹” – 24ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química – Poços de Caldas – MG.

2001 – Douglas Kais da Silva, Gisele Cristiane Becher Ribas, Paulo Rogério Pinto Rodrigues, “Desenvolvimento de um novo pacote inibidor contra a corrosão do aço carbono e inoxidáveis” – X Encontro Anual de Iniciação Científica e I Encontro de Pesquisa da UEPG – Ponta Grossa – PR.

2001 – Douglas Kais da Silva, Gisele Cristiane Becher Ribas, Paulo Rogério Pinto Rodrigues, Silvia Maria Leite Agostinho, “Estudo da eficiência inibidora do benzotriazol + etanol para o aço 1008 em meio de H_2SO_4 0,5 mol.L⁻¹” – IX Encontro de Química da Região Sul – Londrina – PR.

2002 – Gisele Cristiane Becher Ribas, Douglas Kais da Silva, Paulo Rogério Pinto Rodrigues, Silvia Maria Leite Agostinho, “O Efeito sinérgico de compostos orgânicos na inibição da corrosão do aço carbono 1008 em meio de ácido sulfúrico 0,5 mol.L⁻¹” – 25ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química – Poços de Caldas – MG.

2002 – Douglas Kais da Silva, Cezar Blaszczyki, Paulo Rogério Pinto Rodrigues, “Estudo eletroquímico de compostos orgânicos” XIV Seminário de Pesquisa e IX Semana de Iniciação Científica da UNICENTRO – Guarapuava – PR.

2002 – Douglas Kais da Silva, Cezar Blaszycki, Paulo Rogério Pinto Rodrigues, “Emprego de técnicas condutométricas e de impedância eletroquímica para o estudo do sistema: aço 1008/H₂SO₄ + etanol + tolitriazol + benzotriazol ” XIV Seminário de Pesquisa e IX Semana de Iniciação Científica da UNICENTRO – Guarapuava – PR.

2003 – Douglas Kais da Silva, Gisele Cristiane Becher Ribas, Paulo Rogério Pinto Rodrigues, Silvia Maria Leite Agostinho, “Estudos catódicos do aço carbono 1008 em H₂SO₄ 0,5 mol.L⁻¹ em presença de etanol e benzotriazol” – XLIII Congresso Brasileiro de Química – Ouro Preto – MG.

2003 – Douglas Kais da Silva, Adalton Krupek, Juliana Cheleski, Maico Taras da Cunha, Gisele Cristiane Becher Ribas, Silvia Maria Leite Agostinho, Paulo Rogério Pinto Rodrigues “Estudos sinérgico para o sistema: Aço Carbono 1008 / H₂SO₄ / etanol / benzotriazol / tolitriazol” XI Encontro de Química da Região Sul – SBQ Regional Sul – Novembro/2003 – Pelotas – RS.

2004 – Douglas Kais da Silva, Paulo Rogério Pinto Rodrigues, Silvia Maria Leite Agostinho, “Efeito das condições superficiais sobre a ação inibidora de surfactantes na oxidação do cobre em H₂SO₄ 0,5 mol.L⁻¹” XII Encontro de Química da Região Sul – SBQ Regional Sul – Guarapuava – PR.

2005 – Douglas Kais da Silva, Juliana Custódio Vieira, Paulo Rogério Pinto Rodrigues, Silvia Maria Leite Agostinho, “Efeito do cloreto de dodecilamônio sobre a ação inibidora do benzotriazol na oxidação do cobre em meio de H₂SO₄ 0,5 mol.L⁻¹” 28ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química – Poços de Caldas – MG

2006 - Douglas Kais da Silva, Gisele Cristiane Becher Ribas, Maico Taras da Cunha, Silvia Maria Leite Agostinho e Paulo Rogério Pinto Rodrigues, “Benzotriazol e Tolitriazol como inibidores de corrosão para o aço carbono 1008 em ácido sulfúrico” - Portugaliae Electrochimica Acta – Vol. 24 (3), 323-335.

IV – OUTRAS ATIVIDADES DESENVOLVIDAS

1999 – Atuação na comissão organizadora da 3ª Semana de Estudos em Química da UNICENTRO, Guarapuava PR.

2000 – Atuação na comissão organizadora da 4ª Semana de Estudos em Química da UNICENTRO, Guarapuava – PR.

2000 – Atuação como comissão de apoio do XII Seminário de Pesquisa e VII Semana de Iniciação Científica da UNICENTRO, Guarapuava – PR.

2001 – Desenvolvimento e manutenção de website do Departamento de Química da Universidade Estadual do Centro Oeste - UNICENTRO (<http://www.unicentro.br/quimica>)

2001 – Atuação na comissão organizadora da 5ª Semana de Estudos em Química da UNICENTRO, Guarapuava – PR.

2001 – Atuação como auxiliar das sessões de Comunicações no XIII Seminário de Pesquisa e VIII Semana de Iniciação Científica da UNICENTRO, Guarapuava – PR.

2002 – Atuação na comissão organizadora da 6ª Semana de Estudos em Química da UNICENTRO, Guarapuava – PR.

2004 – Editoração do Livro de Resumos do XII Encontro de Química da Região Sul – SBQ Regional Sul – ISSN 1807-4472. Guarapuava – PR.

2004 – Editoração e confecção do CDROM do XII Encontro de Química da Região Sul – SBQ Regional Sul – ISSN 1807-4480. Guarapuava – PR.

2004 – Atuação na comissão organizadora do XII Encontro de Química da Região Sul SBQ Regional Sul – Coordenação de equipe de apoio logístico/informática — Guarapuava – PR/2004

2004 – Desenvolvimento e manutenção de website do XII Encontro de Química da Região Sul – SBQ Regional Sul – Guarapuava – PR. (<http://www.unicentro.br/quimica/sbqpr2004>)

2005 – Atuação na comissão organizadora da 9ª Semana de Estudos em Química da UNICENTRO, Guarapuava – PR.

2005 – Desenvolvimento e manutenção de website da Secretaria Regional da SBQ no Paraná
(<http://www.unicentro.br/sbqpr>)

2005 – Desenvolvimento e manutenção de website da Agência de Tecnologia da UNICENTRO - NOVATEC
(<http://www.unicentro.br/novatec>)

2006 – Desenvolvimento e manutenção de website do Programa de Pós-graduação em Química da UNICENTRO
(<http://www.unicentro.br/quimica/mestrado>)

2006 – Desenvolvimento e manutenção de website da I Jornada de Pós-graduação em Química da UNICENTRO
(<http://www.unicentro.br/quimica/jornada>)

2006 – Desenvolvimento e manutenção de website da 10ª Semana de Estudos em Química da UNICENTRO
(<http://www.unicentro.br/quimica/semana>)

2006 – Atuação na comissão organizadora da 10ª Semana de Estudos em Química da UNICENTRO, Guarapuava – PR.

2006 – Editoração e confecção do CDROM da I Jornada de Pós-graduação em Química da UNICENTRO – Guarapuava – PR.

2006 – Editoração e confecção do CDROM da 10ª Semana de Estudos em Química da UNICENTRO – Guarapuava – PR.

2006 – Ministrante de palestra intitulada “Química dos Surfactantes” durante a 10ª Semana de Estudos em Química da UNICENTRO – ISBN 85-89346-36-6. Guarapuava – PR.

2006 – Participante como membro da mesa redonda “Os Egressos do Curso de Química em Pós-graduação” durante a 10ª Semana de Estudos em Química da UNICENTRO – Guarapuava – PR