BIBLIOTECA
INSTITUTO DE QUÍMICA
Universidade de São Paulo
L: 19.124

Recebido em 10/11/00
Gilda
NÃO LICAS

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO INSTITUTO DE QUÍMICA

Estudo espectroeletroquímico do dodecilsulfato
de sódio na ausência e presença do benzotriazol
nas interfaces Cu/ H₂SO₄ e Cu/ HCl

Ruth Flavia Vera Villamil

Tese de Doutorado

Prof.a. Dra. Silvia Maria Leite Agostinho
Orientadora

SÃO PAULO
2000

DEDALUS - Acervo - CQ

30100003032

Ficha Catalográfica

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

V715e Villamil, Ruth Flavia Vera
Estudo espectroeletroquímico do dodecilsulfato de sódio na
ausência e presença do benzotriazol nas interfaces Cu/ H₂SO₄ e
Cu/ HCl / Ruth Flavia Vera Villamil. -- São Paulo, 2000.
134p.

Tese (doutorado) – Instituto de Química da Universidade de
São Paulo. Departamento de Química Fundamental.
Orientador: Agostinho, Silvia Maria Leite

1. Eletroquímica 2. Espectroscopia I. T. II. Agostinho,
Silvia Maria Leite, orientador.

541.37 CDD

"Estudo Espectroeletróquímico do Dodecilsulfato de Sódio na Ausência e Presença do Benzotriazol nas Interfaces Cu/ H₂SO₄ e Cu/ HCl"

RUTH FLAVIA VERA VILLAMIL

Tese de Doutorado submetida ao Instituto de Química da Universidade de São Paulo como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Doutor em Ciências - Área: Físico-Química.

Aprovada por:

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

Profa. Dra. MARCIA LADELINA ARRUDA TEMPERINI
IQ - USP

Prof. Dr. LUIS ALBERTO AVACA
IQSC - USP

Prof. Dr. OSWALDO ESTEVES BARCIA
UFRJ

Profa. Dra. IDALINA VIEIRA AOKI
EP - USP

SÃO PAULO
24 DE ABRIL DE 2000.

**Este trabalho foi realizado sob orientação da
Prof.a Dr.a Silvia Maria Leite Agostinho**

À Walter e Walter Jr.
e a meu pai Florencio

Agradecimentos

A professora **Silvia Maria Leite Agostinho** pela orientação brilhante desta tese e pela grande amizade.

Ao professor **Joel C. Rubim** pelo apoio constante, pelas discussões nas medidas espectroscópicas Raman “in situ” e pela amizade.

Ao professor **Paulo Isolani** pelas medidas FTICR, pelas discussões e pela amizade.

A professora **Eliane D’Elia** pelas discussões nas medidas de impedância eletroquímica e pela amizade.

Aos meus grandes amigos: **Lorenzo De Micheli (Lolo)**, **Lúcia Helena Terra (Lú)**, **Hernani Aranha (gordo)** e **Maurício Marques Pinto da Silva**, obrigada pela força.

Aos amigos do laboratório de eletroquímica: **Zé Maria**, **Célia**, **Isis**, **Oswaldo F. Junior**, **Fernanda (estagiária)**, **Cristina (estagiária)**, **Ieda**, **Nivalda**.

Aos amigos do laboratório de espectroscopia molecular: **Paola Corio (Paulinha)** e **Mônica Pessoa**, pelo auxílio nas medidas Raman e pela amizade.

A **Paulinho** e **Nivaldo** do laboratório de espectroscopia molecular do IQUSP.

A **Jaqueline** pelo auxílio nas medidas de impedância eletroquímica e pela amizade.

Aos meus pais, irmãos (**Lourdes** e **Jaime**), sobrinhos (**Jose Edgar** e **Pamela**) e meu cunhado (**Edgar**).

A Walter Jaimes Salcedo pelo apoio e pela paciência com o Walter Jr.

A Denilson S. Cordeiro , Angela e Luís, Martha e Jaime, Angela e Cleber, Zulmara e Aquira,

Pelo apoio, mesmo que tenha sido a distância de Rigo, Giche, Tonny e Laurita.

A todos os professores e funcionários do Instituto de Química da USP.

Ao CNPq pelo auxílio concedido.

ÍNDICE

Resumo	i
Abstract	ii
INTRODUÇÃO	1
I. Idéias gerais sobre as técnicas de impedância, Raman e FTICR.	4
a) Impedância eletroquímica	4
b) Espectroscopia Raman “in situ” (SERS)	9
c) Ressonância Ciclotrônica de Íons por Transformada de Fourier	13
II. Parte experimental	16
RESULTADOS E DISCUSSÕES	21
1. Estudo espectroeletroquímico do dodecilsulfato de sódio (SDS) em meio de H_2SO_4 0,5 mol L ⁻¹ na ausência e presença do benzotriazol	21
1.1. Determinação da cmc do SDS	21
1.2. Medidas de potencial de circuito aberto	22
a) Efeito da concentração do SDS	22
b) Efeito da temperatura do meio	23
c) Efeito da agitação do eletrodo	25
d) Medidas na presença da mistura SDS + BTAH	29

1.3. Curvas de polarização potencioestáticas e potenciodinâmicas anódicas e catódicas	33
a) Efeito do SDS sobre as curvas de polarização catódica a partir do E_{corr}	33
b) Determinação da isoterma de adsorção do SDS	35
c) Efeito da temperatura do meio na reação anódica	43
d) Efeito da agitação do eletrodo	47
e) Efeito sinérgico do SDS sobre a ação inibidora do BTAH	55
1.4. Estudo da interfase $\text{Cu}/\text{H}_2\text{SO}_4$ $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ na ausência e presença do SDS, do BTAH e da mistura SDS + BTAH por impedância eletroquímica	59
a) Efeito do SDS	59
b) Efeito do SDS nas curvas de impedância do BTAH	69
1.5. Estudo da interfase $\text{Cu}/\text{H}_2\text{SO}_4$ $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ na ausência e presença do SDS, do BTAH e da mistura SDS + BTAH por espectroscopia Raman “in situ”	75
a) SERS do SDS	75
b) Efeito do SDS sobre os espectros SERS do BTAH	78
1.6. Estudo por FTICR das superfícies de cobre após imersão em soluções aquosas de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ contendo SDS, BTAH e da mistura SDS + BTAH	84
2. Estudo espectroeletroquímico da interfase cobre-dodecilsulfato de sódio (SDS) em meio de HCl 1 mol L^{-1} na ausência e presença do benzotriazol	88
2.1. Determinação da cmc do SDS	88
2.2. Medidas de potencial de circuito aberto	89
a) Efeito da agitação do eletrodo	89
b) Medidas na presença da mistura SDS + BTAH	91

2.3. Curvas de polarização potencioestáticas e potenciodinâmicas anódicas e catódicas	93
a) Efeito da agitação do eletrodo	93
b) Determinação da Isoterma de adsorção do SDS	98
c) Efeito sinérgico do SDS sobre a ação inibidora do BTAH	103
2.4. Estudo da interfase Cu/HCl 1 mol L ⁻¹ na ausência e presença do SDS, do BTAH e da mistura SDS + BTAH por espectroscopia Raman “in situ”	107
a) SERS do SDS	108
b) Efeito do SDS sobre os espectros SERS do BTAH	109
2.5. Estudo por FTICR das superfícies de cobre após imersão em soluções aquosas de HCl 1 mol L ⁻¹ contendo SDS, BTAH e da mistura SDS + BTAH	114
CONCLUSÕES	119
Referências Bibliográficas	123

GLOSSÁRIO

A	Área
b_a	Coeficiente de Tafel anódico
BTAH	Benzotriazol
C	Concentração
f	Frequência
FTICR	Ressonância ciclotrônica de íons por transformada de Fourier
K_{ads}	Constante de equilíbrio de adsorção
E	Potencial aplicado ao eletrodo
E_{ca}	Potencial de circuito aberto
E_{corr}	Potencial de corrosão
ECS	Eletrodo de calomelano saturado
ΔE_a	Energia de ativação
EDR	Eletrodo de disco rotativo
j	Densidade de corrente
j_s	Densidade de corrente na ausência de SDS
j_c	Densidade de corrente na presença de SDS
K_{ads}	Constante de equilíbrio de adsorção
m	Massa do íon em u.m.a.
n	número de sítios ocupados pela molécula
SDS	Dodecilsulfato de sódio
SERS	“Surface enhanced raman scattering”
T	Temperatura
t	Tempo
vv	Velocidade de varredura
Zim	Parte imaginária da impedância eletroquímica
Zre	Parte real da impedância eletroquímica
η	Sobretensão, dada por $\eta = E - E_{corr}$
θ	Eficiência do inibidor (grau de cobertura)

RESUMO

Foi estudado o efeito do dodecilsulfato de sódio (SDS) na ausência e presença do Benzotriazol (BTAH) sobre as interfaces Cu/H₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹ e Cu/HCl 1 mol L⁻¹. Foram empregadas técnicas eletroquímicas estacionárias, impedância eletroquímica e espectroscopia Raman “in situ”. Análise da superfície, após ensaios, foi feita por ressonância ciclotrônica de íons empregando transformada de Fourier.

Nos dois meios estudados foi observado que o SDS não modifica significativamente o potencial de corrosão (E_{corr}) mas favorece a dissolução do óxido de cobre formado ao ar. O SDS, o BTAH e a mistura SDS-BTAH inibem a reação H⁺/H₂, devido à formação de um filme na superfície do cobre. Na presença de SDS, o filme obedece ao modelo de Langmuir modificado, onde cada molécula ocupa mais de um sítio ativo. Foram determinadas constantes de equilíbrio de adsorção para o SDS, iguais a 1,7x10³ L mol⁻¹ e 5,0x10⁴ L mol⁻¹ sobre cobre em meios de H₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹ e HCl 1 mol L⁻¹ respectivamente. O efeito sinérgico do SDS sobre a ação do BTAH foi melhor evidenciado em meio de H₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹, onde se constatou a co-adsorção SDS-BTAH e a modificação dos espectros de um pela presença do outro, em toda a faixa de potenciais estudada, acima e abaixo do E_{corr} . O SDS não modifica o mecanismo de dissolução do cobre em meio de H₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹, no E_{corr} , a baixas e altas sobretensões. Em meio de HCl 1 mol L⁻¹, há evidências da formação do complexo Cu-OSO₃-C₁₂H₂₅. Nos dois meios a adsorção do SDS se dá através das partes hidrofóbica e hidrofílica.

ABSTRACT

The effect of sodium dodecylsulfate (SDS) on the Cu/0.5 mol L⁻¹ H₂SO₄ and Cu/1.0 mol L⁻¹ HCl interphases in the absence and presence of benzotriazole (BTAH) has been studied. Steadystate electrochemical measurements, electrochemical impedance and “in situ” Raman spectroscopy were used as techniques. Surface analysis was made using Fourier transform ion cyclotron resonance (FTICR).

It was observed that SDS does not change the corrosion potential value (E_{corr}) but it increases the copper oxide dissolution rate in the two media studied. SDS, BTAH and the SDS-BTAH mixtures inhibit the H⁺/H₂ reaction on the copper surface. In the presence of SDS, this film obeys a modified Langmuir model where each molecule uses more than one adsorption site. Adsorption equilibrium constants, of 1.7x10³ L mol⁻¹ and 5.0x10⁴ L mol⁻¹, for SDS in 0.5 mol L⁻¹ H₂SO₄ and 1.0 mol L⁻¹ HCl solutions were obtained respectively. A synergetic effect of SDS on BTAH action was better observed in 0.5 mol L⁻¹ H₂SO₄ medium. The SDS-BTAH co-adsorption and the change of the Raman spectra of each other has been verified on the entire range of potentials studied. SDS neither changes the mechanism of copper dissolution in 0.5 mol L⁻¹ H₂SO₄ medium at the E_{corr} nor at low and high anodic overvoltages. In 1.0 mol L⁻¹ HCl solutions there is an evidence of the Cu-OSO₃C₁₂H₂₅ complex formation. The SDS adsorption occurs from hydrophobic and hydrophilic moieties.

INTRODUÇÃO

A pesquisa da adsorção de surfatantes sobre superfícies metálicas é extremamente importante em muitos campos, tais como detergência, eletrodeposição, inibidores de corrosão, catálise etc. Avanços nas pesquisas em todos estes campos estão ocorrendo no sentido de um melhor entendimento da interação entre surfatantes e a superfície metálica, bem como da estrutura das espécies adsorvidas. Pouco se conhece do comportamento eletroquímico de tensoativos em interfases metal-solução eletrolítica[1]. Surfatantes catiônicos, aniônicos e anfotéricos têm sido estudados em diferentes interfases metal-solução[2-7]. Surfatantes aniônicos têm sido empregados junto com compostos orgânicos heterocíclicos e aminas em misturas de inibidores denominada “pacotes inibidores” na prevenção da corrosão do cobre e ligas ferrosas[8-9]. Estudos recentes[10] têm mostrado a ação do dodecilsulfato do sódio (SDS) como inibidor para a corrosão generalizada do aço inoxidável 304 e ferro, na corrosão por pite para o aço 304 e níquel em meio de cloreto de sódio. Além disso, foi mostrado também que o SDS eleva significativamente a eficiência na deposição do gálio em meio alcalino[11], assim como inibe as reações H_2O/H_2 e H_2O/O_2 sobre eletrodos de platina[10]. Da Silva também mostrou que surfatantes aniônicos como o dodecilbenzeno-sulfonato de sódio (SDBS)[12] têm apresentado ação inibidora para diferentes reações sobre cobre e outros substratos metálicos.

O benzotriazol (BTAH) tem-se mostrado um bom inibidor de corrosão para diferentes substratos metálicos como cobre[13-22], ligas de cobre[23-25], ferro[26-27] e aço inoxidável [28-31]. De acordo com pesquisas anteriores [32-39], o filme protetor formado sobre cobre em soluções de H_2SO_4 é composto do complexo polimérico, $[Cu(I)BTAH]_n$.

Estudos recentes[40] têm mostrado o efeito sinérgico do SDS e do BTAH na inibição da corrosão do aço inoxidável 304 em meio de H_2SO_4 para várias relações de

concentrações SDS:BTAAH. O BTAAH também apresenta efeito sinérgico com outros compostos [41-43].

Por outro lado, o mecanismo de dissolução do cobre em meio de ácido sulfúrico através da técnica de impedância eletroquímica por Cordeiro [49-50] e por outros autores[44,45-48]. Cordeiro [49-50] mostrou que foi realizado o novo mecanismo de dissolução do cobre envolve, a baixas sobretensões, o Cu (I) adsorvido, como intermediário da reação Cu/Cu(II), e que a sobretensões mais elevadas, se encontra, também o Cu(II) adsorvido. O efeito do BTAAH no mecanismo de dissolução do cobre foi estudado por D'Elia et al [51], assim como por outros autores [52-54].

O estudo qualitativo do efeito do SDS em diferentes interfaces eletroquímicas metal-solução eletrolítica foi desenvolvido durante o mestrado[10], com o objetivo de investigar a sua ação tanto em diferentes processos de corrosão como na eletrodeposição metálica. Visando um doutorado, procurou-se dar continuidade a esse trabalho, no sentido de interpretar os fenômenos observados, empregando técnicas eletroquímicas e não eletroquímicas.

O mecanismo de adsorção ainda não tem sido explicado. Pode-se considerar, em princípio, que o SDS se adsorva em três formas diferentes sobre a superfície do eletrodo: (a) na forma perpendicular, pela parte hidrofílica (cabeça), (b) na forma perpendicular, adsorvendo-se pela parte hidrofóbica (cauda) sobre a superfície do eletrodo e (c) na forma paralela (adsorção "flat"). A pergunta é: qual destas três formas de adsorção atua sobre os processos de inibição da corrosão em diferentes interfaces ?

O objetivo deste trabalho é estudar as interfaces Cu/H₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹ e Cu/HCl 1 mol L⁻¹ na ausência e presença de SDS e da mistura SDS + BTAAH.

Foram feitas medidas estacionárias (ensaios potencioestáticos e potenciodinâmicos, a baixa velocidade de varredura) com o propósito de estudar o efeito da variação da concentração de SDS na solução, da temperatura da solução, do potencial do eletrodo e das condições hidrodinâmicas, sobre a cinética e o mecanismo dos processos que ocorrem nas interfaces estudadas..

Medidas por técnicas não estacionárias como impedância eletroquímica foram feitas com o propósito de verificar o efeito do SDS no mecanismo de oxidação do cobre em meio de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ na ausência e presença do BTAH. Não foi encontrado na literatura nenhum estudo sobre a atuação do SDS sobre o mecanismo de dissolução do cobre.

Medidas espectroeletroquímicas “in situ” (SERS- surface-enhanced Raman spectroscopy) foram realizados com o propósito de estudar a distribuição espacial das moléculas e caracterizar as superfícies na presença do SDS e da mistura SDS + BTAH.

Medidas de ressonância ciclôtrônica de íons por transformada de Fourier (FTICR), foram feitas para determinar espécies presentes nas superfícies de cobre previamente imersas nos meios considerados.

I. Idéias gerais sobre as técnicas de impedância, Raman e FTICR

a) *Impedância eletroquímica*

Medidas não estacionárias complementam as medidas estacionárias em estudos eletroquímicos em que se procura estudar o mecanismo de reação [55-62]. As curvas de polarização potencioestática estacionária dão acesso aos valores de densidade de corrente de troca e permitem visualizar a existência de processos em multietapas em eletrodos[63]. A presença de intermediários adsorvidos na superfície do eletrodo, por outro lado, é bem visualizada através de técnicas não estacionárias como a impedância eletroquímica. Esta técnica permite determinar as diferentes constantes de tempo dos diferentes processos envolvidos na interfase, favorecendo o estudo da cinética e do mecanismo da reação de eletrodo. No estado estacionário a interfase metal-solução, é caracterizada pelo potencial elétrico (E) ou pela corrente elétrica (I), tendo assim $I = f(E)$. Quando se sobrepõe a esse sistema uma perturbação senoidal de pequena amplitude em potencial ou em corrente, o sistema responderá, devido à pequena amplitude de perturbação, com uma variação senoidal em correntes ou em potencial, respectivamente. Esta resposta do sistema é função das diferentes constantes de tempo que caracterizam os diversos processos que podem estar ocorrendo na interface e que por sua vez podem estar atrasados ou adiantados em relação à perturbação, apresentando uma diferença de fase ϕ . Assim podemos definir a impedância do sistema como $z = (|E| / |I|) \exp \phi t$. O valor da impedância varia com a frequência de perturbação e qual a causa desta variação? Poder-se-ia explicar através de um exemplo de eletrodissolução de um metal a qual se dá em varias etapas, algumas destas com intermediários adsorvidos na superfície do metal. Neste caso o sistema é perturbado senoidalmente, as concentrações superficiais variam igualmente de forma senoidal como resposta à perturbação. A condição para que uma reação, com intermediários adsorvidos seja estudada por impedância eletroquímica é que a frequência de perturbação seja compatível com as frequências de relaxação das

concentrações superficiais dos intermediários. Nesse caso haverá diferença de fase entre a perturbação e a resposta do sistema, ou seja, a impedância do sistema será uma grandeza complexa, como $Z = R \pm iG$. Podemos representá-lo num diagrama R contra $-jG$.

O arco que aparece a altas frequências sempre é um arco capacitivo e este é devido à relaxação da dupla camada elétrica. Arcos a menores frequências podem ser capacitivos e/ou indutivos e estes são devidos às relaxações das concentrações superficiais dos intermediários adsorvidos. De acordo com a literatura [49-59] cada arco corresponde a um fenômeno faradaico e está associado à relaxação da concentração superficial de um intermediário, e o valor da frequência do máximo do arco está relacionado à constante de tempo de relaxação superficial do intermediário. Porém, se dois intermediários, ou mais, têm constantes de tempo próximas, suas relaxações aparecem como um único arco. Este poderá estar deformado em relação ao semicírculo dependendo de quanto as constantes de tempo são próximas. Isto também é verdade para o arco capacitivo, geralmente este arco corresponde à relaxação da dupla camada elétrica, mas ele pode também envolver relaxações superficiais de intermediários, desde que as constantes de tempo associadas ao fenômeno faradaico sejam suficientemente altas.

A tese de doutorado de Pessoa [64] desenvolvida no mesmo laboratório que esta, apresenta, no capítulo 2, os princípios e as equações fundamentais da técnica de impedância eletroquímica, razão porque será omitido neste trabalho.

O mecanismo de dissolução do cobre em meio de ácido sulfúrico foi estudado por Mattson et al [44], que mostraram que o mecanismo de dissolução do cobre se dá em duas etapas envolvendo um intermediário o Cu^+ em solução. A proposta deste mecanismo foi feita apenas com base na análise de curvas de polarização estacionárias. No início dos anos 70 observou-se que não existe somente um único mecanismo capaz de simular os resultados experimentais e uma técnica não estacionária como a impedância eletroquímica se torna-se ideal na elucidação de mecanismos de oxidação do cobre. Este mecanismo foi também estudado por outros autores[45-48]. Dentro da literatura os trabalhos de Cordeiro [49-50] destacam-se por apresentar um novo mecanismo de dissolução do cobre.

Uma extensa revisão bibliográfica se encontra nos trabalhos de Cordeiro[49] e Pessoa [64]. Cordeiro em virtude da possibilidade de se ver, por esta técnica, a presença

de intermediários adsorvidos, chegou a resultados para a dissolução anódica do cobre que não são possíveis de serem explicados pelo mecanismo clássico de Bockris[44] e outros [45-48]. De acordo com os seus resultados, é necessário que no mecanismo de dissolução do cobre em meio de H_2SO_4 , existam dois caminhos de dissolução, através de dois intermediários adsorvidos na superfície do cobre, sendo pelo menos um desses intermediários a espécie Cu^+ . A relaxação da concentração superficial destes intermediários seria responsável pela existência das duas constantes de tempo faradaicas, encontradas nos diagramas de impedância. Baseados nos resultados experimentais (Figura 1) foi proposto o seguinte mecanismo para a dissolução do cobre em meio de H_2SO_4 .

Figura 1. Diagrama de impedância do Cu/H_2SO_4 1 mol L^{-1} . $A=7,5 \times 10^{-5}$ A cm^{-2} , $B=3,0 \times 10^{-4}$ A cm^{-2} , $C=2,0 \times 10^{-2}$ A cm^{-2} e $D=1,7 \times 10^{-1}$ A cm^{-2} , obtido por Cordeiro[50].

De acordo com este mecanismo, em baixas sobretensões a dissolução do eletrodo de cobre acontece preferencialmente através de um intermediário adsorvido envolvendo a espécie $\text{Cu(I)}_{\text{ads}}$. A sobretensões elevadas a dissolução acontece via a espécie $\text{Cu(II)}_{\text{ads}}$. A Figura 1 mostra as principais características do diagrama de impedância obtido por Cordeiro [50]. O mecanismo acima foi utilizado por D'Elia[51] no estudo da ação inibidora do BTAH sobre cobre. Na análise de seus resultados experimentais (Figura 2) observou uma boa concordância com resultados obtidos por Cordeiro[49]. Mostrou que o BTAH estabiliza o intermediário $\text{Cu(I)}_{\text{ads}}$ e torna irreversível a etapa de formação deste, desde o E_{corr} , no mecanismo de eletrodissolução do cobre.

Neste trabalho foram usados os mecanismos propostos por Cordeiro e D'Elia com o propósito de fazer uma comparação qualitativa do estudo das interfaces $\text{Cu/ H}_2\text{SO}_4$, SDS, $\text{Cu/H}_2\text{SO}_4$, BTAH e $\text{Cu/H}_2\text{SO}_4$, SDS, BTAH. Consultando a literatura, entretanto encontramos ausência de citações do estudo do SDS ou outros surfatantes por impedância eletroquímica em interfaces metal-solução. Uma revisão cuidadosa do estudo de surfatantes em interfaces metal-solução eletroquímica foi feita por Villamil[10] e por Da Silva[12].

Figura 2. Diagramas de impedância Cu/H₂SO₄ 1 M + BTAH 10⁻⁴ M – A: - 440 mV V_{ESS}, B: - 410 mV_{ESS}, C: -370 mV_{ESS}, obtido por D’Elia[51].

Estudos mais recentes mostram que surfatantes aniônicos como o dodecilbenzeno sulfonato de sódio (SDBS) atua como inibidor de corrosão para o aço doce em meio de Na₂SO₄ 0,25 mol L⁻¹[6]. Este surfatante tem mostrado a sua atuação através de forças eletrostáticas. Mu et al. [5] mostraram que o dodecilsulfato de sódio também tem se mostrado inibidor para o aço doce em meio de HCl 2 mol L⁻¹. É interessante notar neste mesmo trabalho o efeito sinérgico significativo do SDS sobre a ação do cátion Cu²⁺ (Figura 3), onde se observa um grau de cobertura máximo da superfície de 90 %, bem maior do que o observado quando se tem apenas Cu²⁺, de 50 %.

Figura 3. Efeito sinérgico do cátion Cu^{2+} e SDS para o aço carbono em meio de HCl 2 mol L^{-1} : (○) Cu^{2+} e (●) Cu^{2+} + SDS 80 ppm, obtido por Mu et al[5].

Nestes últimos anos vem se observando o emprego de mistura de inibidores com o objetivo de ver o efeito sinérgico. Wu et al [65] mostraram o efeito sinérgico do BTAH e KI para o cobre em meio ácido. Schweinsberg et al [66] mostraram o efeito sinérgico do 1-[(1',2' - dicarboxy) ethyl]-benzotriazol e do KI sobre a dissolução do cobre em meio de H_2SO_4 $0,5\text{ mol L}^{-1}$. Tromms et al [67] mostraram que mistura de benzotriazol e tolitriazol não apresentam efeito sinérgico como inibidores de corrosão para o cobre em meio de $NaCl$ 1 mol L^{-1} . O tolitriazol, por outro lado, mostrou-se melhor inibidor de corrosão do que o benzotriazol.

b) Espectroscopia Raman "in situ" (SERS)

A espectroscopia Raman estuda as propriedades vibracionais das moléculas. Informações sobre ligações químicas e reatividade podem ser obtidas a partir dos modos vibracionais das moléculas, os quais apresentam frequências vibracionais características. O estudo de moléculas adsorvidas nas interfaces é de interesse neste trabalho. Os metais que mostram maior atividade SERS são ouro, prata e cobre[68]. A intensificação SERS ocorre apenas em superfícies metálicas com características específicas. O Efeito SERS

(Surface Enhanced Raman Scattering) foi observado após a realização de processos de oxidação-redução do eletrodo, é um fenômeno óptico intensificado pela superfície[68-71]. Os eletrodos utilizados são ativados eletroquimicamente pois a rugosidade superficial é uma das condições necessárias para que a superfície seja SERS-ativa [72]. Esta intensificação depende da topologia da superfície e se dá através de dois mecanismos de origens diferentes, um de origem *eletromagnética* e outro de origem eletrônica também chamado de *químico ou de transferência de carga*. No efeito eletromagnético ocorre uma intensificação do campo elétrico da radiação incidente e espalhada nas proximidades da superfície metálica rugosa. A intensificação eletromagnética é resultante do acoplamento entre a luz incidente e a oscilação do plasma de superfície. Essa intensificação resulta em um aumento do sinal Raman da ordem de 10^4 vezes e só depende da distância entre a molécula e a superfície do metal e das características físicas do metal (rugosidade e constante dielétrica). Este efeito não altera a polarizabilidade da molécula e, portanto, independe de sua natureza química e do tipo de interação molécula-metal. O segundo efeito, de transferência de carga, resulta da interação eletrônica entre o metal e a molécula adsorvida. A intensificação eletrônica metal-molécula pode aumentar a polarizabilidade do adsorbato, resultando em uma intensificação do sinal Raman da ordem de 10^2 . Se os dois mecanismos agirem simultaneamente teremos $I_{\text{SERS}} \sim 10^6$. O efeito SERS tem portanto, a propriedade de intensificar o sinal Raman das moléculas adsorvidas por fatores da ordem de 10^6 vezes.

O Efeito SERS permite obter informações importantes a respeito de espécies presentes em interfaces metal/solução eletrolítica. Entre as aplicações importantes do efeito SERS estão os estudos na corrosão assim como de catálise heterogênea. Utiliza-se esta técnica para a determinação da orientação de adsorvatos[73], determinação da organização molecular de monocamadas em superfícies, caracterização de monocamadas de Langmuir-Blodgett, estudo da difusão de espécies químicas através da monocamadas, fenômeno de adsorção seletiva[74], e nestes últimos anos na área biológica[75]. Por outro lado, a sensibilidade da técnica permite estudar espectros de moléculas em concentrações da ordem de $10^{-10} \text{ mol L}^{-1}$ [72].

O efeito SERS dentro do estudo da corrosão é uma ferramenta importantíssima para caracterizar filmes passivos formados sobre diferentes substratos, por exemplo, cobre [32-34], ligas de cobre [34] e eletrodo de ferro [34,76]. Os estudos de filmes protetores formados sobre cobre na presença de BTAH têm chamado atenção de muitos espectroscopistas. Rubim et al [32-34] tem se destacado na caracterização dos filmes formados na superfície do cobre em diferentes meios contendo BTAH (Figura 4).

Figura 4. Espectros Raman: (a) BTAH 1,0 M solução aquosa, pH ~ 10; (b) BTAH 0,1 M, solução ácida (HCl 0,001 M); (c) cobre tratado com BTAH; (d) $[\text{Cu(I)BTA}]$; (e) $[\text{Cu(I)ClBTAH}]_4$ e (f) $[\text{Cu(II)ClBTA}]$, obtidos por Rubim[32].

Rubim et al [32] mostraram que os complexos responsáveis pela passivação são $[\text{Cu(I)BTA}]_n$ e $[\text{Cu(I) Cl BTAH}]_4$. A principal diferença entre espécies contendo BTAH e

BTA⁻ é a ligação N-H que não se observa na presença de BTA⁻ ($\delta_{\text{NH}} = 1100 \text{ cm}^{-1}$). A observação desta banda indica se o BTA⁻ ou BTAH estão ligados ao metal de transição quando a superfície contém complexos. Neste caso o complexo [Cu(I)ClBTAH]₄ é observado em 1115 cm^{-1} . Outra característica é o modo de respiração do anel triazólico. Este modo é observado em 1165 cm^{-1} para o BTA⁻, para o complexo [Cu(I)BTA]_n aparece em 1185 cm^{-1} e 1048 cm^{-1} e para o complexo [Cu(II) BTA₂] em 1210 cm^{-1} . Para a molécula BTAH este modo é observado em 1215 cm^{-1} e em 1220 cm^{-1} para o complexo [Cu(I)BTAH]₄. Os modos de estiramento da ligação C-C do anel foram atribuídos como bandas características para o BTAH em, 1624 , 1594 , 1515 , e 1462 cm^{-1} e 1608 , 1574 , 1483 e 1448 cm^{-1} para o BTA⁻. A banda em 1215 cm^{-1} para o BTAH corresponde ao estiramento (N-N-N) do anel triazólico que provavelmente se observa em 1165 cm^{-1} para BTA⁻.

Sperline [77] estudou por espectroscopia infravermelho as fases cristalinas do dodecilsulfato de sódio (SDS). Foi atribuída as bandas entre ($1500\text{-}1000 \text{ cm}^{-1}$) à deformação de ângulo da cadeia hidrocarbônica C-H e os modos de estiramento da cabeça do surfatante e a região de ($3000 - 2800 \text{ cm}^{-1}$) aos modos de estiramento CH. A banda em 1470 cm^{-1} corresponde ao modo de deformação de ângulo CH₂, as bandas em 1225 , 1379 e 1386 (dublete), 1431 , 1443 , 925 , 955 e 995 cm^{-1} ao modo de estiramento antissimétrico ν_{as} (OSO₃⁻) e as bandas em 2965 , 2971 e 2984 cm^{-1} aos modos de estiramento CH. Na continuação deste trabalho Sperline et al [78-81] caracterizaram o excesso da superfície e orientação molecular do SDS adsorvido na interface Al₂O₃/H₂O através da técnica de espectroscopia infravermelho por transformada de Fourier atenuada por reflexão total usando o dicróismo linear (FTIR-ATR). Estes estudos revelaram que o SDS está adsorvido através do grupo OSO₃⁻ e através da cadeia hidrocarbônica CH, com um ângulo entre a superfície e a cadeia do SDS. Atribuíram as bandas em volta de 2874 cm^{-1} e 2934 cm^{-1} ao estiramento simétrico e a banda em 2962 cm^{-1} ao estiramento antissimétrico do CH.

Somasundaran et al [82] através de espectroscopia Raman ressonante mostraram a formação das hemimicelas de SDS, a sua adsorção sobre alumina e que se co-adsorve sobre dodecanol em superfícies hidrofóbicas [83]. Kreisig et al [84] também estudaram,

através da espectroscopia Raman “in situ” (SERS), a adsorção de brometo de cetilpiridínio (CPB) sobre o eletrodo de prata. As bandas em 1061 e 1131 cm^{-1} correspondem ao estiramento simétrico e antissimétrico do C-C respectivamente, a banda em 1296 cm^{-1} à torção do modo $(\text{CH}_2)_n$ e as bandas em 2851 e 2880 cm^{-1} ao estiramento simétrico e antissimétrico do CH_2 respectivamente. Sun et al [85] estudaram a região do estiramento CH do cloreto de cetilpiridínio (CPC) e brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB) através de espectroscopia Raman “in situ” sobre eletrodo prata.

c) Ressonância Ciclotrônica de Ions por Transformada de Fourier

A técnica de ressonância ciclotrônica de íons por transformada de Fourier (FT-ICR) ou espectrometria de Massas por transformada de Fourier (FTMS) aproveita o fato de íons de diferentes massas terem frequências ciclotrônicas diferentes quando colocados em campo magnético. Os pulsos de laser provocam além da dessorção, a ionização das espécies dessorvidas[86]. As correntes induzidas pelos mesmos em duas placas são amplificadas e submetidas ao tratamento de Fourier, o que fornece as frequências individuais a cada pulso e, como consequência, as massas dos íons presentes.

Esta técnica é totalmente compatível com as características de operação dos diferentes tipos de espectrômetro de massa. Os íons são aprisionados no interior da célula que está centrada num campo magnético homogêneo, onde atingem um estado estacionário na direção radial (plano xy da Figura 5) por ação do campo magnético. Uma diferença de potencial aplicada nas placas transversais à direção do campo magnético provocam um deslocamento dos íons na direção do campo magnético em um ou outro sentido dependendo se os íons são positivos ou negativos. O potencial aplicado pode ser da ordem de 0,5V a 5V. Este recurso serve para poder seleccionar o tipo de íon (positivo ou negativo) a ser estudado[87]. A seleção se consegue com uma simples mudança da polarização nas placas. Assim estas placas são chamadas de placas de aprisionamento. A pressão na célula é da ordem de 10^{-6} Torr (alto vácuo) e a intensidade do campo magnético é da ordem de 2 a 3 Tesla.

Figura 5. Esquema da célula de FT-ICR.

Os íons confinados na célula se movimentam em órbitas cujo plano é perpendicular à direção do campo magnético. A velocidade angular (ω_c) deste movimento cíclico é expresso pela seguinte equação:

$$\omega_c = k \frac{qB}{m} \quad (1)$$

Onde k é uma constante de proporcionalidade, q carga do íon, m é a massa do íon e B é a intensidade de indução de campo magnético sendo constante durante o experimento. A equação (1) mostra que íons de diferentes massas terão frequências de ressonância diferentes e únicas. Para induzir um sinal elétrico nas placas receptoras é necessário que a nuvem de íons se movimente numa órbita ciclotrônica coerente. A órbita coerente é obtida através da excitação dos íons aprisionados, por um campo elétrico oscilante com a mesma frequência ciclotrônica dos íons $\omega_e = \omega_c$ (íons em ressonância) (Figura 6). Os íons com frequência ciclotrônica $\omega_c \neq \omega_e$, isto é, não ressonantes seguem caminhos aleatórios com órbita efetiva próximo de zero, não induzindo sinal nas placas receptoras. O sinal oscilante é aplicado nas placas transmissoras gerando um campo elétrico perpendicular à direção do campo magnético e sua frequência está na faixa da rádio - frequência (RF).

Figura 6. Representação esquemática de íons a) não ressonantes e b) ressonantes

O espectrômetro FT-ICR é mecanicamente simples, versátil, de alta resolução e de ampla faixa em massa, porém alguns cuidados devem ser considerados na experiência. Uma das causas de perda de resolução é devido ao efeito de colisão dos íons da nuvem, a colisão provoca um alargamento nas bandas e uma rápida queda do sinal, portanto para um ótimo desempenho do equipamento é necessário operar em pressões muito baixas (10^{-8} torr).

II. PARTE EXPERIMENTAL

Materiais e eletrodos

- eletrodo de trabalho: disco de cobre eletrolítico de área $0,353 \text{ cm}^2$ utilizando-se o disco parado ou a uma frequência de rotação constante.
- eletrodos de referência de calomelano saturado (ECS), prata/cloreto de prata (Ag/AgCl) e sulfato/sulfato mercurioso (ESS).
- contra-eletrodo de platina de grande área

Células

A célula para os estudos eletroquímicos é apresentada na Figura 7.

Figura 7. Esquema da célula eletrolítica utilizada

Figura 8. Esquema da célula espectroeletróquímica utilizada para obtenção dos espectros SERS no sistema Raman 3000 Renishaw[72]. A- vista de cima, B- vista lateral .

A célula para os estudos espectroeletróquímicos é apresentada na Figura 8.

Preparação das soluções

Foram preparadas soluções de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ a partir de H_2SO_4 98 % em peso p.a. e densidade de $1,84 \text{ g/ml}$ e HCl 1 mol L^{-1} a partir de HCl 37 % em peso p.a. e densidade de $1,19 \text{ g/ml}$. Foram preparadas soluções de SDS a partir de SDS recristalizado e BTAH a partir de BTAH 99,99 % puro.

Tratamento superficial do eletrodo de cobre

O tratamento superficial do eletrodo de cobre foi feito através de lixa comum de carbeto de silício (SiC), de granulometria 600, lavado com água destilada, álcool etílico e seco em ar quente.

Equipamentos

Nas medidas eletroquímicas foram utilizados os seguintes equipamentos:

- voltímetro digital de 3 1/2 dígitos (Goldstar),
- potenciostato EG & G-PAR 273 A, acoplado a micro-computador AT 386 e impressora HP 500 C,
- potenciostato modelo PEC-1 fabricado pela AARDVARK,
- frequencímetro SOLARTRON Modelo SI 1255,
- Politriz DP 10 da Struers.

Para as medidas espectroeletroquímicas foram usados os seguintes equipamentos:

- potenciostato EG&G Princeton Applied Research , 263.
- Espectrômetro Renishaw Ramanscope "System 3000" com detetor CCD, equipado com microscópio Olympus BTH2 com objetiva de aumento de 80 vezes, e radiação excitante de 632,8 nm de um laser de He-Ne spectra physics.

Para as medidas de espectrometria de massas foi usado o seguinte equipamento:

- Espectrômetro de FTICR com pulsos de laser Nd. Os pulsos (10 ns FWHM, 0,3 J/pulso).

Procedimentos experimentais

Neste trabalho foram realizados os seguintes ensaios:

- Medidas de tensão superficial
- Medidas de potencial de circuito aberto
- Curvas de polarização potenciostáticas e potenciodinâmicas catódicas e anódicas
- Medidas cronoamperométricas

- Curvas de impedância eletroquímica
- Medidas espectroeletroquímicas Raman “in situ” (SERS)
- Medidas de espectrometria de massas (FTICR)

- Foram feitas medidas de *tensão superficial* do SDS, BTAH e da mistura SDS + BTAH em meio de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ e medidas de tensão superficial do SDS em meio de HCl 1 mol L^{-1} . O objetivo das medidas foi determinar a concentração micelar crítica (cmc). Os experimentos foram repetidos em média cinco vezes.

- Medidas de potencial de circuito aberto (E_{ca}) em função do tempo foram feitas para a determinação do valor estacionário, o potencial de corrosão (E_{corr}). Estas medidas foram feitas em soluções aeradas e desaeradas. Os experimentos foram repetidos no mínimo três vezes.

- Foram feitas medidas de *polarização potencioestática* catódica e anódica e o procedimento empregado foi: 1º) aguardou-se o atendimento do E_{corr} , 2º) aplicou-se potencial (catódico ou anódico) na interfase metal-solução até se atingir o valor estacionário de corrente para cada potencial aplicado. Todas as curvas foram levantadas pelo menos três vezes.

- Nas medidas de *polarização potenciodinâmica* catódica e anódica o procedimento empregado foi: 1º) aguardou-se o atendimento do E_{corr} , 2º) aplicou-se o potencial (catódico ou anódico) na interfase metal-solução, a uma velocidade de varredura de 1 mV/s . Todas as curvas foram feitas pelo menos três vezes.

- O procedimento para as medidas *cronoamperométricas* foi: 1º) aguardou-se o atendimento do E_{corr} , 2º) aplicou-se o potencial de 50 mV/ECS ou de 80 mV/ECS a uma velocidade de varredura de 1 mV/s , e se registrou a corrente em função do tempo até se atingir o valor estacionário.

- Nas medidas de *impedância eletroquímica* foi usado o potenciostato PAR 273 A acoplado a um microcomputador e ao frequencímetro SOLARTRON Model SI 1255. O procedimento seguido foi: 1º) aguardou-se o atendimento do E_{corr} , 2º) aguardou-se o valor estacionário de corrente num potencial fixo, 3º) levantou-se a curva de impedância de 100 kHz a 1 mHz. Todas as curvas foram levantadas pelo menos três vezes. As medidas foram feitas com eletrodo parado e empregando EDR a 1000 rpm. As medidas foram repetidas pelo menos duas vezes.

- Nas medidas *espectroeletróquímicas Raman "in situ"* a célula utilizada no instrumento Renishaw, foi de teflon, com a radiação laser incidindo no eletrodo de maneira perpendicular. A luz espalhada foi coletada em *back-scattering*. O procedimento na preparação do eletrodo para observar o efeito SERS consistiu em polimento mecânico, seguido pela ativação eletroquímica (ciclos de oxidação e redução). A ativação variou de acordo com o eletrodo e com o meio a uma velocidade de varredura de 50 mV s^{-1} . As medidas foram repetidas pelo menos três vezes.

- Para as medidas de *espectrometria de massas FTICR* foram utilizados pulsos de laser Nd. Os pulsos (10 ns FWHM, 0,3 J/pulso) provocam, além da dessorção, a ionização das espécies dessorvidas. O tratamento superficial dos corpos de prova foi descrito anteriormente, este foi mergulhado na solução de estudo por 24 horas. Este corpo de prova na forma de disco foi posicionado junto à cela do espectrômetro de FTICR. Os íons produzidos a cada pulso foram analisados. Experimentos de controle feitos após 10 pulsos no mesmo local mostraram apenas a presença de íons Cu^+ , indicando que a camada de adsorção havia sido perfurada. Os experimentos foram feitos em fase gasosa a uma pressão de cerca de 1.10^{-8} Torr.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Todos os resultados que se apresentam nesta tese se referem ao estudo de inibidores de corrosão sobre eletrodo de cobre. Foram estudados, como inibidores:

o dodecilsulfato de sódio (SDS),

o benzotriazol (BTAH) e

a mistura SDS + BTAH

os estudos foram feitos em meios aquosos de:

H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$

HCl 1 mol L^{-1}

1. Estudo espectroeletroquímico do dodecilsulfato de sódio em meio de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ na ausência e presença de benzotriazol

1.1. Determinação da cmc do SDS em meio de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$.

No início deste trabalho, foi estudada a interfase ar-solução de SDS em meio de ácido sulfúrico $0,5 \text{ mol L}^{-1}$, com o propósito de se determinar a concentração micelar crítica (cmc).

Na Figura 9 são apresentados os resultados de medidas de tensão superficial em função da concentração do SDS, no meio considerado. A determinação da cmc foi feita de maneira análoga ao descrito na dissertação de mestrado[10].

Por estes resultados e através da interseção das retas da Figura 9, conclui-se que a cmc do SDS em meio de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ é igual a $3,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ a 25°C .

Figura 9. Determinação da cmc do SDS em meio de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$.

1.2. Medidas de potencial de circuito aberto

a) efeito da concentração do SDS

Apresentam-se na Figura 10 e na Tabela 1 os transitórios de potencial de circuito aberto (E_{ca}) para o eletrodo de cobre na ausência e presença de SDS em meio de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$. As soluções foram naturalmente aeradas e se trabalhou com eletrodo de trabalho parado.

Figura 10: Potencial de circuito aberto do cobre em meio de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$. [SDS]: (a) 0, (b) $3 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, (c) $8 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, (d) $1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ e (e) $1 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$.

Observa-se pela Figura 10 e Tabela 1 que os valores estacionários do E_{ca} , isto é, o potencial de corrosão (E_{corr}), na ausência e presença de qualquer concentração de SDS são comparáveis. A diferença máxima entre dois valores quaisquer é de apenas 3 mV. Muito embora este valor ultrapasse a precisão experimental, o desvio ainda é muito pequeno quando se trata de eletrodos sólidos. Dois aspectos dessas curvas merecem ser comentados: (i) os valores de estado estacionário (E_{corr}) são sempre mais negativos do que o potencial de imersão (E_{ca} para $t = 0$); isto sugere que, antes de ser atingido o estado estacionário, o filme de óxido de cobre formado ao ar é ao menos parcialmente dissolvido e ii) a condição de estado estacionário é alcançada rapidamente na presença de SDS, indicando a participação do surfatante (SDS) sobre a cinética de dissolução do filme de óxido de cobre (Cu_2O). Na ausência de SDS, o E_{corr} é atingido após 40 minutos de imersão enquanto para qualquer concentração de SDS o estado estacionário já é observado após 5 minutos.

Tabela 1. Valores de potencial de corrosão do cobre em meio de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ variando a concentração do SDS.

[SDS]/ mol L^{-1}	$\bar{E}_{corr}$ / V vs. ECS
0	- 15 ± 1 (14)
1.10^{-4}	- 16 ± 1 (4)
3.10^{-4}	- 18 ± 2 (3)
5.10^{-4}	- 12 ± 1 (3)
8.10^{-4}	- 18 ± 1 (2)
1.10^{-3}	- $16,2 \pm 0,9$ (12)
5.10^{-3}	- 15 ± 1 (2)
1.10^{-2}	- 15 ± 2 (3)

Os valores entre parêntesis mostram o número de vezes em que os experimentos foram repetidos.

(b) efeito da temperatura do meio

As Figuras 11 e 12 e a Tabela 2 apresentam o efeito da temperatura nas medidas do potencial de corrosão (E_{corr}) do cobre tanto na ausência quanto na presença de SDS em meio de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$. Os estudos foram feitos a temperaturas de 25°C , 30°C , 35°C , 45°C e 55°C , com eletrodo parado e em soluções naturalmente aeradas.

Figura 11: Potencial de circuito aberto para o cobre em meio de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ quando se varia a temperatura, medido em relação ao ECS a 25°C .

Figura 12: Potencial de circuito aberto do cobre em meio de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ + SDS $1.10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ quando se varia a temperatura, medido em relação ao ECS a 25°C .

Vê-se, nas Figuras 11 e 12 e na Tabela 2, que os valores de potencial de corrosão (E_{corr}) variam com a temperatura tanto na ausência quanto na presença do SDS, situando-se entre 15 e 28 mV vs. ECS. O E_{corr} se torna mais negativo com o aumento da temperatura, tanto na ausência quanto na presença do surfatante, o que pode ser atribuído a uma superfície cada vez mais ativa do metal nos meios considerados. Nota-se que o valor estacionário de potencial é atingido a potenciais mais negativos do que o potencial

de imersão, observado tanto na ausência quanto na presença do surfatante, SDS. Continua sendo observada a dissolução ao menos parcial do óxido de cobre formado ao ar, antes de atingir o E_{corr} . Esta dissolução parece ocorrer mais rapidamente quanto maior é a temperatura do meio a julgar pelos crescentes valores de dE/dt com a temperatura.

Nota-se ainda, tanto na ausência quanto na presença de SDS, que, para temperaturas superiores a 35 °C, é observada nitidamente a presença de um mínimo nos valores de E_{ca} . Em outras palavras, o potencial cai com o tempo para valores mais negativos e depois se eleva até atingir o valor estacionário. Tais resultados sugerem a dissolução do óxido formado ao ar e a formação de um segundo filme, provavelmente com a participação de moléculas do solvente ou mesmo de espécies iônicas do eletrólito.

Tabela 2: Valores do potencial de corrosão do cobre em meio de H_2SO_4 0,5 mol L^{-1} na ausência e na presença de SDS em função da temperatura.

T / °C	E_{corr} / mV vs. ECS sem SDS	E_{corr} / mV vs. ECS [SDS] = 1.10^{-3} M
25	- 15,4 ± 0,6 (12)	- 16,2 ± 0,9 (12)
35	- 17,2 ± 1,2 (3)	- 18,2 ± 1,3 (3)
45	- 20,5 ± 1,1 (2)	- 21 ± 1 (4)
55	- 27,4 ± 1,2 (3)	- 27,5 ± 2,7 (3)

Os valores entre parêntesis mostram o número de vezes em que os experimentos foram repetidos.

c) efeito da agitação do eletrodo

A Figura 13 apresenta valores do potencial de corrosão (E_{corr}) para o eletrodo de cobre em meio de H_2SO_4 0,5 mol L^{-1} , na ausência e presença de SDS. A Figura 13 A corresponde ao eletrodo parado; as Figuras 13 B e 13 C ao eletrodo de disco rotativo (EDR) naturalmente aerado, Figura 13 B e desaerado, Figura 13 C.

Figura 13. Potencial de circuito aberto para o cobre em meio de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ na ausência (a) e presença (b) do SDS $1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$: (A) eletrodo parado e soluções aeradas; (B) EDR a 1000 rpm em soluções aeradas e (C) EDR a 1000 rpm em soluções desaeradas.

Tabela 3: Efeito da agitação sobre os valores de E_{corr} , para o cobre em meio aerado naturalmente ou desaerado de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ (EDR a 1000 rpm).

Eletrodo / solução	E_{corr} / mV vs. ECS	
	sem SDS	Com SDS
Parado / aerado	-15 ± 1 (14)	$-16,2 \pm 0,9$ (12)
Aagitado / aerado	$-54,9 \pm 0,9$ (7)	$-100,5 \pm 0,7$ (5)
Aagitado / desaerado	$-74,8 \pm 0,7$ (6)	$-75,9 \pm 0,2$ (5)

Os valores entre parêntesis mostram o número de vezes em que os experimentos foram repetidos.

Vê-se nas Figuras 13 A e 13 B e na tabela 3 que os valores estacionários de potencial, isto é, o potencial de corrosão (E_{corr}), são bem mais negativos quando se emprega o eletrodo de disco rotativo em lugar do eletrodo na condição parada (sem agitação). Também se pode observar que os valores de E_{corr} são bem mais negativos do que o potencial de imersão (E_{ca} , $t = 0$) como já tinha sido observado anteriormente. É interessante notar que o eletrodo de disco rotativo (EDR) favorece a dissolução do filme de óxido de cobre tanto na ausência quanto na presença do SDS. A dependência entre E_{corr} e a agitação do eletrodo sugere que etapas de transporte de massa sejam importantes nos processos que ocorrem na interfase. Nota-se também, comparando as Figuras 8A e 8B que a ação do SDS sobre a dissolução do óxido superficial é mais eficiente na ausência de agitação, onde o E_{corr} é atingido bem mais rapidamente. Os resultados sugerem que o emprego da convecção forçada diminui a presença de SDS na interfase o que será constatado, também, por outras técnicas. Quando o eletrodo não é agitado, verifica-se (Tabela 3), como salientado anteriormente, que o SDS não afeta o valor estacionário de potencial (Figura 13 A e 13B). Medidas de potencial de circuito aberto em superfícies de aço inoxidável [10] e ferro [10], com eletrodos parados ambos em meios de H_2SO_4 , mostram que o SDS não afeta o valor do potencial de corrosão em qualquer concentração. A presença de SDS, no caso de EDR, afeta o valor do E_{corr} , tornando-o mais negativo quando o meio é aerado, sugerindo a participação do surfatante na cinética de dissolução do óxido. Por outro lado, em meio desaerado, as curvas de E_{ca} vs t (Figura

13 C) praticamente coincidem e apresentam os valores de E_{corr} mais negativos observados, sugerindo ainda mais uma superfície metálica mais ativa.

Dando continuidade ao estudo do efeito da agitação do eletrodo foram feitas medidas de potencial de circuito aberto (Tabela 4) do eletrodo de cobre em meio de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ na ausência e presença do SDS a diferentes valores de frequência de rotação. As soluções foram desaeradas fazendo-se passar uma corrente de nitrogênio por 30 minutos antes do início das experiências. Foram estudados quatro valores de frequência de rotação: 16,7 Hz (1000 rpm), 12,5 Hz (750 rpm), 8,3 Hz (500 rpm) e 5,0 Hz (300 rpm).

Tabela 4. Valores do potencial de corrosão em função da frequência de rotação para o eletrodo de cobre em meio de soluções desaeradas de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ na ausência e presença de SDS.

f / Hz	E_{corr} sem SDS / mV	E_{corr} com SDS / mV
5,0	$-57,2 \pm 2,9$ (4)	$-63,0 \pm 1$ (3)
8,3	$-63,2 \pm 1,9$ (4)	$-68,7 \pm 0,3$ (2)
12,5	$-69,6 \pm 0,6$ (3)	$-69,1 \pm 2,8$ (3)
16,7	$-74,8 \pm 0,7$ (6)	$-75,9 \pm 0,2$ (5)

Os valores entre parêntesis mostram o número de vezes em que os experimentos foram repetidos.

Observa-se que para o meio desaerado, o SDS afeta muito pouco o potencial de corrosão (E_{corr}) em qualquer valor da frequência de rotação (Tabela 4). A elucidação do mecanismo de corrosão é discutida por Da Costa[13,14] baseada em um trabalho de Richter[88] que revela a dependência entre o potencial de corrosão (E_{corr}) e parâmetros tais como a frequência de rotação do disco, a concentração da espécie oxidante e o tempo de observação. Estudos semelhantes foram feitos por Maciel[89], no laboratório de eletroquímica II do IQUSP, empregando o eletrodo de cilindro rotativo e dissolução da liga Cu-Ni 90/10 em H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$. Com este propósito é apresentada a Figura 14 onde se observa a variação do E_{corr} como uma função do logaritmo da velocidade angular

do disco ($\log 2 \pi f$) de cobre (EDR) em meio de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ tanto na ausência quanto na presença de SDS.

Figura 14: Variação do potencial de corrosão em função do logaritmo da velocidade angular do eletrodo de cobre em meio H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ na ausência (a) e presença do SDS (b).

Esta variação apresenta um fator de correlação de 0,991 e 0,938 respectivamente e uma pendente negativa de - 33,9 e - 24,2 respectivamente na ausência e presença de SDS. Estes resultados sugerem que o processo anódico é parcialmente controlado por transporte. A menor dependência entre E_{corr} e f na presença do SDS sugere que o processo anódico, neste caso, seja menos controlado por transporte de massa.

d) Medidas na presença da mistura SDS-BTAH

Com o propósito de se estudar o efeito sinérgico do SDS sobre a ação inibidora do BTAH no eletrodo de cobre em meio de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$, foram feitas medidas de potencial de circuito aberto empregando-se o eletrodo parado e em soluções naturalmente aeradas à temperatura ambiente de $(25 \pm 1) ^\circ\text{C}$. As concentrações empregadas foram $1.10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ de SDS e $2.10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ de BTAH.

Observa-se pela Figura 15 e Tabela 5 que os valores de E_{corr} , na presença do surfatante, são comparáveis ao observado na ausência de aditivos dentro da precisão

experimental. É interessante notar que na presença apenas do BTAH, o potencial atinge valor mais negativo do que na ausência, sendo o mesmo observado na mistura, mas de forma menos acentuada.

Figura 15: Potencial de circuito aberto do cobre em meio de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ na ausência (a) e presença do (b) SDS, (c) BTAH e da mistura (d) SDS + BTAH para o eletrodo parado.

Tabela 5: Valores do potencial de corrosão (E_{corr}) para o eletrodo de cobre parado em meio de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ na ausência e presença do SDS, BTAH e da mistura SDS + BTAH.

Sistema	$E_{\text{corr}} / \text{mV vs. ECS}$
H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$	$-15,1 \pm 0,5$ (14)
$[\text{SDS}] = 1 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$	$-16,4 \pm 0,5$ (12)
$[\text{BTAH}] = 2 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$	$-26,4 \pm 0,7$ (4)
$[\text{SDS} + \text{BTAH}]$	$-20,3 \pm 0,9$ (4)

Os valores entre parêntesis mostram o número de vezes em que os experimentos foram repetidos.

Na Figura 16 e Tabela 6 apresentam-se, para efeito de comparação, as curvas de E_{ca} vs. t , em meio de SDS, BTAH e da mistura SDS + BTAH quando se emprega EDR de

cobre em meio de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$. Comparando-se as Figuras 15 e 16 e as Tabelas 5 e 6, observa-se que o emprego de convecção forçada leva os sistemas sem SDS e com SDS a valores de E_{corr} mais negativos, sugerindo o favorecimento de uma superfície de cobre mais ativa, mais livre de óxidos. Observa-se, que o E_{corr} se torna mais negativo quando se adiciona o SDS, o que sugere ser devido ao efeito eletrostático do ânion surfatante adsorvido. O BTAH torna o E_{corr} mais positivo, de acordo com o observado anteriormente por Costa[13,14] diferentemente do observado neste trabalho com eletrodo parado. Porque com eletrodo parado o potencial se torna mais negativo com a adição do BTAH. Será que prepondera ou ao menos se destaca a ação do BTAH como complexante para o cobre, neste caso favorecendo a sua dissolução? Estudos potenciostáticos com eletrodo parado e com EDR de cobre colaboram com estas considerações, pois mostram, como será visto, que o BTAH é melhor inibidor quando se emprega convecção forçada. A adição de SDS ao sistema contendo BTAH torna ainda mais positivo o E_{corr} . Estes resultados sugerem um efeito sinérgico do SDS na ação inibidora do BTAH. A presença do SDS adsorvido poderá ser confirmada por outras técnicas, como espectroscopia Raman.

Figura 16: Potencial de circuito aberto do cobre em meio de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ na ausência (a) e presença do SDS (b), BTAH (c) e na mistura SDS + BTAH (d), utilizando EDR a 1000 rpm.

Tabela 6: Valores do potencial de corrosão (E_{corr}) para o eletrodo de cobre em meio aerado de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ empregando-se o EDR a 1000 rpm.

Sistema	$\bar{E}_{\text{corr}} / \text{mV vs. ECS}$
H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$	$-54,9 \pm 2,9$ (7)
$[\text{SDS}] = 1.10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$	$-95,87 \pm 3,6$ (5)
$[\text{BTAH}] = 2.10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$	$-7,2 \pm 2,7$ (4)
$[\text{SDS}] = 1.10^{-3} \text{ mol L}^{-1} + [\text{BTAH}] = 2.10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$	$-25,1 \pm 1,6$ (4)

Os valores entre parêntesis mostra o número de vezes em que os experimentos foram repetidos.

1.3 Curvas de polarização potencioestáticas e potenciodinâmicas anódicas e catódicas.

a) efeito do SDS sobre as curvas de polarização catódica a partir do E_{corr}

Na Figura 17, apresentam-se as curvas de polarização potenciodinâmica catódica do eletrodo de cobre em meio de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ para concentrações de SDS abaixo da cmc. Estas curvas foram feitas após a interfase ter atingido o valor estacionário de potencial, isto é, o E_{corr} . Os experimentos foram realizados a temperatura ambiente de $(25 \pm 1)^\circ\text{C}$.

Figura 17 : Efeito do SDS nas curvas de polarização potenciodinâmica catódica do cobre em meio de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$. [SDS]: (a) 0, (b) $3 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, (c) $5 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, (d) $7 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ e (e) $8 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$. $v_v = 1 \text{ mV/s}$ a partir do E_{corr}/aerado .

Observa-se que a densidade de corrente para um potencial fixo decresce com o incremento da concentração de SDS, evidenciando-se o efeito inibidor do SDS sobre os processos catódicos, em particular a reação de desprendimento de hidrogênio (H^+/H_2)*.

* Esta é a reação mais importante, que mais contribui para o valor de j . No entanto há outras reações a considerar, como os processos de redução do O_2 e do Cu_2O .

Valores de j (densidade de corrente) foram comparados na ausência e presença de SDS. O grau de cobertura θ foi calculado a partir da equação:

$$\theta = (j_s - j_c) / j_s \quad (2)$$

onde:

j_s - densidade de corrente na ausência de SDS.

j_c - densidade de corrente na presença de SDS.

Pode-se ver na Tabela 7 o incremento do grau de cobertura θ_{SDS} quando a concentração do SDS aumenta. Foi escolhido o valor constante de -750 mV vs. ECS para o potencial.

Tabela 7: Valores do grau de cobertura θ do SDS a um potencial fixo de -750 mV vs. ECS obtidos das curvas de polarização catódica (Figura 7).

$10^4 [\text{SDS}] / \text{mol L}^{-1}$	% θ
0,5	5,6
0,7	7,5
1	10,6
2	20,0
3	27,1
4	34,8
5	39,4
6	45,9
7	51,4
8	55,2

b) Determinação da isoterma de adsorção do SDS

i) através das curvas de polarização catódica a partir do E_{corr}

Os valores de θ apresentados na Tabela 7 foram aplicados ao modelo de isoterma de adsorção de Langmuir. Com este propósito a isoterma de adsorção do SDS (do filme passivo) foi obtida para um potencial constante (-750 mV vs. ECS), isto é, a partir da curva de polarização potenciodinâmica catódica (Figura 17) sob a condição do eletrodo de cobre parado.

O modelo de Langmuir é dado pela equação,

$$C/\theta = 1/K_{\text{ads}} + C \quad (3)$$

onde :

C- concentração de SDS

θ - grau de cobertura

K_{ads} - constante de equilíbrio de adsorção.

Em toda a tese as constantes de equilíbrio de adsorção serão acompanhadas da unidade L mol^{-1} para deixar claro que a concentração do inibidor foi expressa em mol L^{-1} .

O modelo supõe que uma molécula ocupa só um sítio ativo, para o qual se deve esperar um coeficiente angular igual a 1.

A Figura 18 mostra o teste da isoterma de adsorção do SDS sobre cobre em meio de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ obtido a partir das curvas de polarização (Figura 17). O coeficiente angular observado experimentalmente foi de 1,2, distinto do esperado pelo modelo de Langmuir, conforme equação (3).

Figura 18: Isoterma de adsorção do SDS no cobre em meio de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ a 25°C (eletrodo parado e aerado naturalmente)

Em trabalho anterior feito no mesmo laboratório[12], partiu-se da hipótese de que a molécula possa ocupar mais de um sítio de adsorção. Sob esta suposição, considerou-se como n o número de sítios ocupados por cada molécula. Neste caso a equação pode ser reescrita da seguinte forma:

$$C/\theta = n/K_{\text{ads}} + nC \quad (4)$$

A isoterma experimental obtida a um potencial fixo (-750 mV) apresenta o grau de correlação de 0,99 e o coeficiente angular é 1,2. Este valor sugere que uma molécula adsorvida do SDS na superfície do cobre ocupe em média 1,2 sítios ativos (Esquema 1). A constante de equilíbrio de adsorção experimental (K_{ads}) é igual a $1,7 \times 10^3 \text{ L mol}^{-1}$ e $\Delta G^\circ_{\text{ads}} = -18,4 \text{ kJ/mol}$ sugerindo que a adsorção do SDS é de natureza química.

O modelo de Langmuir modificado tem sido aplicado a diferentes sistemas em nosso laboratório. O SDBS[12] nos eletrodos de níquel e de cobre em meio de NaCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ mostrou que o coeficiente angular é próximo de 3, indicando que o surfatante ocupe três sítios ativos da superfície.

Esquema 1. Esquema representativo de modelos de isotermas de adsorção.

i) obedecendo ao modelo de Langmuir, $n = 1$. ii) Adsorção para $n > 1$.

ii) Através da curva de polarização catódica a partir de -500 mV vs. ECS

O objetivo destes estudos foi o de, antes de levantar a isoterma, polarizar o eletrodo catodicamente a -500 mV vs. ECS, ao ponto de reduzir os óxidos superficialmente formados. Curvas de polarização catódica foram levantadas após a verificação do estabelecimento do valor de corrente residual no potencial de -500 mV vs. ECS. Variou-se o potencial entre -500 mV e -800 mV vs. ECS e se escolheu o potencial de -750 mV vs. ECS para o teste da isoterma.

Na Figura 19 são apresentadas as curvas de polarização na presença de SDS (A) de BTAH (B) e de SDS + BTAH (C) a várias concentrações de SDS (A e C) e de BTAH (B). Pode-se ver pelas Figuras 19 A, B e C, respectivamente, a ação inibidora na região de desprendimento de hidrogênio para todas as concentrações estudadas de SDS, BTAH e da mistura SDS + BTAH, quando o eletrodo de cobre se encontra parado e em soluções

aeradas de ácido sulfúrico $0,5 \text{ mol L}^{-1}$. Observando a Tabela 8, verifica-se o efeito sinérgico da mistura SDS + BTAH $2 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ para concentrações iguais ou acima de $2 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ de SDS. Comparando-se os valores de grau de cobertura para o SDS, observa-se que o valor do $\theta_{\text{SDS}} = 56,4$ da Tabela 8 corresponde ao dobro do valor observado para θ na mesma concentração de SDS da Tabela 7. Estes resultados mostram claramente que o SDS se adsorve melhor sobre os sítios ativos do cobre na ausência do óxido. O SDS apresenta o coeficiente angular, n igual a 1,7, a constante de equilíbrio de adsorção, K_{ads} igual a $2 \cdot 10^4 \text{ L mol}^{-1}$ e a energia livre de adsorção, $\Delta G^{\circ}_{\text{ads}} = -24,54 \text{ kJ mol}^{-1}$. Estes valores de K_{ads} são maiores quando a superfície está livre de óxidos, quando comparada com os resultados observados anteriormente já apresentados no item (i) para o eletrodo de cobre não sujeito a tratamento catódico.

Figura 19. Efeito do (A) SDS, do (B) BTAH, e da mistura (C) SDS + BTAH $2 \cdot 10^{-4}$ mol L⁻¹ na região de desprendimento de hidrogênio através das curvas de polarização catódica na interfase Cu/H₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹. (aerado)

Tabela 8: Valores do grau de cobertura θ do SDS, do BTAH e da mistura SDS + BTAH a um potencial fixo de -750 mV, obtidos da Figura 19.

$10^4 [X] / \text{mol L}^{-1}$	θ_{SDS}	θ_{BTAH}	$\theta_{\text{SDS} + 2 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1} \text{ BTAH}}$
0,05	17,5	45,0	14,1
0,1	18,2	58,4	24,8
0,3	27,5	72,8	42,1
0,5	34,4	78,3	59,1
0,8	43,4	80,0	65,6
1	48,7	80,3	70,2
2	51,4	80,5	90,6
3	56,4	80,7	93,5

X; corresponde a concentração variada de SDS, ou BTAH, ou da mistura SDS + BTAH

As Figuras 20 A, B e C mostram as isotermas de adsorção quando a superfície do eletrodo de cobre está livre de óxidos tanto na presença do SDS, BTAH assim como da mistura SDS + BTAH $2 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$. Os resultados para n apresentados na Tabela 9 sugerem que a molécula de SDS ocupe 1,7 sítios ativos da superfície, enquanto o BTAH ocupa 1,2. (Esquema 2) Resultados semelhantes foram obtidos por Aranha[90] para o BTAH na interfase aço inoxidável em meio de HCl $2,78 \text{ mol L}^{-1}$ onde o coeficiente angular foi igual a 1,23.

Os valores termodinâmicos como constante de equilíbrio de adsorção e a energia livre de adsorção apresentados na Tabela 9, sugerem que o SDS de maneira semelhante ao BTAH se adsorve quimicamente na superfície do cobre.

Esquema 2. Esquema simples da adsorção do SDS, BTAH e da mistura SDS + BTAH.

A Figura 20 C apresenta um teste da isoterma para concentrações variáveis de SDS na presença de BTAH $2.10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$. É interessante notar que um simples tratamento de $\{[\text{SDS}] + [\text{BTAH}]\}/\theta$ em função de $[\text{SDS}] + [\text{BTAH}]$ dá uma reta, com 0,995 de fator de correlação e um coeficiente angular igual a 0,95, isto é, muito próximo da unidade. Se se admitir que os processos de adsorção são aditivos estes resultados sugerem que o modelo de Langmuir passa a ser obedecido, com uma constante de equilíbrio de adsorção média igual a $2,5 \times 10^4 \text{ L mol}^{-1}$. A partir destes resultados, com n diminuindo de 1,7 (só SDS) para 1,2 (só BTAH) e para 1,0 (quando existe a mistura), pode-se pensar numa reorientação das espécies adsorvidas. No presente momento, a partir apenas de técnicas eletroquímicas potenciodinâmicas, não é possível interpretar satisfatoriamente como ocorre a adsorção na interfase.

Tabela 9 : Valores da constante de equilíbrio de adsorção e da energia livre de adsorção do SDS sobre cobre em meio aerado de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$, quando se emprega eletrodo parado.

Espécie	n	$10^{-4} K_{\text{ads}}$	$\Delta G_{\text{ads}}^{\circ} / \text{kJ mol}^{-1}$
SDS	1,7	2	- 24,54
BTAH	1,2	25	- 30,79
SDS + BTAH	1,0	2,5	- 25,09

Figura 20. Isotermas de Adsorção de Langmuir para o SDS (A), BTAH (B) e para a mistura SDS + BTAH $2 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ (C) obtidas a partir da Figura 19. (para $E = -750 \text{ mV}$ vs. ECS)

c) efeito da temperatura do meio na reação anódica

Apresentam-se nas Figuras 21 e 22 o efeito da temperatura nas curvas de polarização potencioestática anódica do cobre na ausência e presença de SDS em meio aerado de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ empregando eletrodo parado. Foram usadas soluções recém preparadas de SDS. Os experimentos foram realizados de 25°C a 55°C

Figura 21 : Efeito da temperatura do meio na dissolução do eletrodo de cobre em meio de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$.

Figura 22 : Efeito da temperatura do meio na dissolução do eletrodo de cobre em meio de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ + SDS $1.10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$.

Verifica-se pelas Figuras 21 e 22 que o aumento da temperatura eleva a densidade de corrente do eletrodo de cobre tanto na ausência quanto na presença de SDS. Para $T < 35\text{ }^{\circ}\text{C}$, o SDS atua como inibidor de eletrodissolução, no entanto, para temperaturas maiores os valores de densidade de corrente se encontram coincidentes, dentro da precisão experimental, na presença de SDS. (Tabela 10)

Tabela 10. Efeito da temperatura no grau de cobertura do SDS para um potencial fixo de 65 mV vs. ECS. Os dados foram obtidos das Figuras 21 e 22.

T / $^{\circ}\text{C}$	j / mA cm^{-2}		% θ
	$\text{H}_2\text{SO}_4\text{ }0,5\text{ mol L}^{-1}$	$\text{SDS } 1 \times 10^{-3}\text{ mol L}^{-1}$	
25	5	3,9	22
30	5,7	4,8	16
35	6,8	6,8	-
45	8,1	9,0	-
55	9,5	9,7	-

A partir dos dados da Tabela 10 foram construídos os gráficos de Arrhenius, apresentados nas Figuras 23 e 24, a baixas e elevadas sobretensões. Para melhor entendimento é importante lembrar que 1 $^{\circ}$) a densidade de corrente é diretamente proporcional à velocidade de oxidação do metal; 2 $^{\circ}$) mantidos constantes os valores de atividade das espécies químicas envolvidas no processo, existe também uma proporcionalidade entre v (velocidade da reação) e k (constante de velocidade no potencial considerado). Por estas razões, a equação de Arrhenius (equação 5), originalmente dada por

$$\ln k = \ln k_0 - \Delta E_a / RT \quad (5)$$

Pode ser considerada, neste trabalho, como

$$\ln j = \ln j_0 - \Delta E_a / RT \quad (6)$$

Onde $k_0 = A$ = fator de frequência

$j_0 = kA$; k = constante de proporcionalidade

Observa-se experimentalmente, nas Figuras 23 e 24, que a equação de Arrhenius descreve o comportamento anódico do cobre em meio de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ tanto na ausência quanto na presença de SDS, a baixas e elevadas sobretensões.

Figura 23 : Gráfico de Arrhenius para o sistema cobre em meio aerado de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ na ausência (a) e presença de SDS (b), para $E = + 30 \text{ mV}$ vs. ECS.

Figura 24 : Gráfico de Arrhenius para o sistema cobre em meio aerado de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ na ausência (a) e presença de SDS (b) para $E = + 60 \text{ mV}$ vs. ECS.

Na presença do SDS, as pendentes de Arrhenius são maiores do que na ausência: conclui-se que há um incremento na energia de ativação para a reação de dissolução do cobre (Tabela 11) na presença do surfatante. Nota-se que, tanto na ausência como na presença de SDS, os valores de ΔE_a são muito diferentes a 30 mV e 60 mV. Estes resultados sugerem uma mudança no mecanismo de dissolução do cobre com o aumento do potencial. Conforme apresentado na literatura[14], a baixas sobretensões o mecanismo proposto sob condição estacionária é dado por

enquanto que a elevadas sobretensões, embora o mecanismo seja o mesmo, há uma mudança na etapa limitante da velocidade, passando a

A presença de SDS, pelos resultados obtidos, não parece mudar o mecanismo do processo Cu/Cu(II) mas dificulta o processo, elevando o valor de ΔE_a .

Tabela 11: Valores de energia de ativação para a dissolução do cobre em meio de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ na ausência e presença de SDS $1.10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$. (obtidos a partir das Figuras 23 e 24).

E / mV	$\Delta E_a / \text{kJmol}^{-1}$	
	sem SDS	com SDS
30	16,2	19,92
60	26,1	34,10

d) efeito da agitação do eletrodo

Apresentam-se nas Figuras 25, 26, 27 e 28 o efeito da agitação nas curvas de polarização potencioestática anódica e catódica do cobre na ausência e presença de SDS em meio aerado de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$. Foram usadas soluções recém preparadas de SDS. Os experimentos foram realizados a $(25 \pm 1)^\circ \text{C}$.

Figura 25 : Curva de polarização potencioestática anódica do cobre em meio de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ na ausência e presença do SDS (eletrodo parado e aerado naturalmente)

Figura 26 : Curva de polarização potencioestática catódica do cobre em meio de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ na ausência e presença do SDS (eletrodo parado e aerado naturalmente)

A Figura 25 apresenta a curva de polarização anódica para o eletrodo de cobre parado em meio de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ na ausência e presença de SDS $1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$. Nota-se que as densidades de corrente são menores quando o SDS está na solução. Observa-se o efeito inibidor do SDS em toda a faixa de potenciais estudada, tanto para oxidação do cobre quanto para a reação H^+/H_2 (Figuras 25 e 26 respectivamente). A Figura 27 apresenta o emprego do EDR em soluções aeradas de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ + SDS $1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$. Nota-se que o SDS atua pouco como inibidor na faixa de polarização anódica correspondente a baixas sobretensões. Na Figura 28 vê-se que o SDS atua como inibidor da redução do oxigênio em toda faixa de potencial compreendida entre -100 mV e -510 mV vs. ECS mas não modifica o patamar de corrente de redução. A potenciais mais negativos do que $-0,6 \text{ V}$ observa-se a reação de desprendimento de hidrogênio, onde o SDS em vez de inibir, favorece o processo. Este resultado com EDR é exatamente o oposto ao observado com eletrodo parado.

A Figura 29 mostra que empregando o EDR as curvas catódicas na ausência e presença de SDS praticamente coincidem, isto é, o SDS deixa de exercer efeito sobre o processo H^+/H_2 .

Quando se comparam os resultados com eletrodo parado e agitado, em meios aerados, se observa que a ação do SDS é menor quando se emprega convecção forçada. O mesmo resultado foi observado também para o SDS sobre platina em diferentes meios, na região de potenciais correspondente à reação H^+/H_2 [10].

Figura 27 : Curva de polarização potenciodinâmica anódica do cobre em meio de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ na (a) ausência e (b) presença do SDS a $v_v = 1 \text{ mV/s}$, utilizando EDR a 1000 rpm.

Figura 28 : Curva de polarização potencioestática catódica do cobre em meio de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ na (a) ausência e (b) presença do SDS, utilizando EDR a 1000 rpm e soluções aeradas.

Figura 29: Curva de polarização potenciodinâmica catódica do cobre em meio de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ na ausência (a) e presença (b) do SDS a $v_v = 1 \text{ mV/s}$. (EDR a 1000 rpm e em soluções desaeradas)

A Figura 30 apresenta o efeito da frequência de rotação (f) na ausência e presença de SDS em soluções desaeradas de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$. As frequências empregadas foram 16,7 Hz; 12,5 Hz e 8,3 Hz. (as soluções foram desaeradas por 30 minutos)

Figura 30: Curva de polarização potenciodinâmica anódica do cobre em meio de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ na ausência (a) e (b) na presença do SDS mostrando o efeito da frequência de rotação do eletrodo em soluções desaeradas. $v_v = 1 \text{ mV / s}$. (soluções desaeradas)

Observa-se na Figura 30 o aumento da densidade de corrente a partir de um potencial de 55 mV quando se aumenta f . Estes resultados sugerem que o transporte de massa é uma etapa cinética importante na dissolução do cobre tanto na ausência como na presença de SDS, a sobretensões mais elevadas.

Tabela 12. Grau de cobertura (θ_{SDS}) para um potencial fixo de 210 mV. Estes dados foram obtidos das Figuras 30 variando a frequência de rotação (f).

f / Hz	$j / \text{mA cm}^{-2}$		% θ_{SDS}
	sem SDS	Com SDS	
8,3	58	57,7	0,5
12,5	68,3	60,9	10,8
16,7	88,4	79,9	9,6

Com o objetivo de verificar se o SDS afeta o mecanismo de dissolução do cobre (reação Cu/Cu^{2+}) em meio de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ foram escolhidas as curvas de polarização da Figura 30, com EDR a 1000 rpm.

Figura 31: Curva de polarização potenciodinâmica anódica do cobre em meio de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ na ausência (a) e (b) presença do SDS a $v_v = 1 \text{ mV/s}$, utilizando EDR a 1000 rpm. (soluções desaeradas)

Tabela 13: Parâmetros cinéticos para a reação Cu/Cu^{2+} em meio de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ na ausência e presença do SDS em mVdec^{-1} .

Sobretensões	b_a teórico	b_a experimental	b_a experimental
	sem SDS	sem SDS	com SDS
Baixas	40	39,3	37,0
Elevadas	120	117,3	108

Vêem-se pelas Figuras 32 e 33 duas regiões lineares do potencial em função do $\log j$ na ausência e presença do SDS, para sobretensões baixas e elevadas. O trecho linear a baixas sobretensões é também chamado de “pseudo-Tafel” onde é observada uma inclinação igual a 39,3 mV e 37 mV respectivamente na ausência e presença de SDS e a região de sobretensões elevadas apresenta um coeficiente de Tafel de 117,3 mV e 108 mV, respectivamente (Tabela 13).

O mecanismo em duas etapas de um elétron para condição estacionária [63,91], prevê duas regiões lineares na curva de polarização anódica, desde que a relação $[\text{Cu}] / [\text{Cu}^{2+}] \gg 1$ seja observada, como é o caso em estudo.

A baixas sobretensões tem-se a cinética

e o coeficiente angular da reta “pseudo-Tafel” seria igual a $2,3 \text{ RT} / (1 + \beta_2) \text{ F}$, onde β_2 é o fator de simetria da etapa 2, limitante da velocidade. Admitindo $\beta_2 = 0,5$ se tem o valor teórico de 40 mV dec^{-1} .

A sobretensões elevadas tem-se a cinética

o coeficiente de Tafel seria igual a $2,3 \text{ RT} / \beta_1 \text{ F}$. Admitindo $\beta_1 = 0,5$ se tem o valor teórico de 120 mV dec^{-1} , onde β_1 é o fator de simetria da etapa 1.

Figura 32: Verificação do mecanismo de reação Cu/Cu^{2+} em meio de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ a 1000 rpm: A- curva de polarização completa, B- curva a baixas sobretensões e C- curva a elevadas sobretensões.

Figura 33: Verificação do mecanismo de reação Cu/Cu^{2+} em meio de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ + SDS $1.10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ a 1000 rpm: A- curva de polarização completa, B- curva a baixas sobretensões e C- curva a elevadas sobretensões.

Os valores experimentais na ausência do SDS quando comparados com os valores teóricos apresentam uma boa concordância. Observa-se que tanto os coeficientes pseudo-Tafel quanto os de Tafel são comparáveis na ausência e presença de SDS, dentro da precisão experimental. Estes resultados sugerem que o SDS não modifica o mecanismo da reação Cu/Cu^{2+} . Estes resultados serão confirmados por técnicas não estacionárias de impedância eletroquímica.

e) efeito sinérgico do SDS sobre a ação inibidora do BTAH

Considerou-se haver sinergismo quando a ação da mistura SDS + BTAH fosse maior do que a observada para os inibidores separadamente, nas mesmas concentrações da mistura. As Figuras 34 e a Tabela 14 mostram o efeito sinérgico do SDS sobre a ação inibidora do BTAH no eletrodo de cobre em meio de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$. Empregou-se o eletrodo parado e em soluções aeradas naturalmente.

Tabela 14: Valores de θ_{SDS} , θ_{BTAH} e $\theta_{\text{SDS} + \text{BTAH}}$ a potenciais anódicos e catódicos. Dados obtidos da Figura 34 (A e B). $[\text{SDS}] = 1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$; $[\text{BTAH}] = 2 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$.

E / mV vs. ECS	% θ_{SDS}	% θ_{BTAH}	% $\theta_{\text{SDS} + \text{BTAH}}$
+ 90	4,91	54,87	97,92
+ 180	7,68	0,02	30,29
- 800	20,52	9,07	68,03
- 865	8,85	-	39,81

Figura 34: Curvas de polarização potenciodinâmica para o eletrodo de cobre em meio de (a) H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$, (b) H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ + SDS $1.10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, (c) H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ + BTAH $2.10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ e (d) H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ + SDS $1.10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ + BTAH $2.10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$. A- Curva anódica, B- Curva catódica. $v_v = 1 \text{ mV/s}$.

Vale a pena mencionar que sob condições potenciodinâmicas, o SDS não apresenta efeito inibidor para a reação Cu/Cu^{2+} , a baixas sobretensões. (Figura 34A) O SDS apresenta um pequeno efeito inibidor sobre as reações anódicas e catódicas a sobretensões elevadas (Figuras 34 A e 34 B). Soluções contendo unicamente BTAH apresentam efeito inibidor para a reação anódica e é mais intenso para sobretensões baixas onde o mecanismo observado [13,14] apresenta, como etapa lenta, a semi reação,

O BTAH atua através de um filme com Cu (I): em consequência, a permanência do intermediário Cu(I) na superfície favorece a formação do filme. No entanto, quando a solução contém SDS e BTAH (Figura 34 A e B) observa-se um efeito sinérgico significativo: o efeito inibidor é considerado para a reação anódica como para a catódica e ocorre para uma ampla faixa de potencial. Para elevadas sobretensões anódicas o mecanismo de dissolução sob a condição de estado estacionário é

onde não é favorecida a formação do complexo [Cu(I)BTAH]. A presença de SDS, neste caso, deve favorecer a adsorção do BTAH. Esta hipótese será confirmada por medidas Raman “in situ”.

A Figura 35 mostra o efeito sinérgico do SDS sobre a ação inibidora do BTAH quando se emprega o eletrodo de disco rotativo (EDR) a 1000 rpm em meio naturalmente aerado de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ a $v_v = 1 \text{ mV/s}$.

Observa-se, um pequeno efeito sinérgico SDS + BTAH. É importante comparar os valores de θ para o BTAH, quando se emprega o EDR (Figura 35) e com eletrodo parado (Figura 34 A). Fixando $E = 110 \text{ mV vs ECS}$, se verificam os valores de $\theta = 0,60$ com EDR e $\theta = 0,17$ com eletrodo parado. Estes resultados, além de mostrarem a importância da convecção forçada na ação do BTAH, contribuem para justificar os valores mais negativos do E_{corr} , quando se adiciona BTAH ao sistema com eletrodo parado. Talvez o EDR, ao favorecer a dissolução do óxido de cobre, deixe a superfície mais disponível para o BTAH. É importante lembrar que a ausência de óxido também favorece a adsorção do BTAH na região catódica. Com efeito os resultados apresentados na Tabela 9 mostram $K_{\text{ads}} = 2,5 \times 10^5 \text{ L mol}^{-1}$ enquanto nos estudos de Nobe[26], sem a redução prévia do filme de óxido, apresenta $K_{\text{ads}} = 1,7 \times 10^3 \text{ L mol}^{-1}$.

Figura 35: Curvas de polarização potenciodinâmica para o eletrodo de cobre em meio de (a) H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$, (b) H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ + SDS $1.10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, (c) H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ + BTAH $2.10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ e (d) H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ + SDS $1.10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ + BTAH $2.10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$. Empregou-se EDR a 1000 rpm.

1.4. Estudo da interfase Cu/H₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹ na ausência e presença do SDS, BTAH e da mistura SDS + BTAH por impedância eletroquímica

As medidas de impedância eletroquímica foram feitas com o propósito de estudar o efeito do SDS no mecanismo de dissolução do cobre em meio de H₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹ bem como o efeito do SDS sobre a ação do BTAH na interfase cobre/H₂SO₄. Foram escolhidos três potenciais: o E_{corr} e dois potenciais a baixas e altas sobretensões (80 mV e 110 mV com eletrodo parado e 80 mV e 180 mV com EDR a 1000 rpm)

a) Efeito do SDS

As Figuras 36 (a) a 36 (d) apresentam os diagramas de impedância, no potencial de corrosão (E_{corr}) para o eletrodo de cobre usando o eletrodo parado (Figuras 36 a e 36 b) e empregando o eletrodo de disco rotativo (Figuras 36 c e 36 d) em meio de H₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹ na ausência (a e c) e na presença (b e d) do SDS 1.10⁻³ mol L⁻¹.

Observa-se, a partir das Figuras 36 (a) e 36 (b), um comportamento semelhante, na ausência e na presença do SDS, quando se emprega o eletrodo parado. Vêem-se um arco capacitivo um pouco deformado em mais altas frequências e uma impedância de Warburg devida a processos difusionais a frequências baixas. O processo difusional, no E_{corr} , pode ser atribuído ao processo catódico de redução do O₂, em baixa concentração na solução. Com efeito, a Figura 36 (e) mostra as curvas de polarização anódica do cobre em H₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹ com eletrodo parado (curva A) e com EDR a 1000 rpm (curva B). Vê-se que a baixas sobretensões a corrente resultante é maior com eletrodo parado, evidenciando a contribuição do transporte difusivo-convectivo à parcela catódica. É importante notar que a potenciais mais elevados, isto é, a sobretensões elevadas, o efeito da agitação se inverte: o processo anódico (neste caso, com $j_c \approx 0$) é que se mostra, ao menos em parte, controlado por transporte de massa.

Figura 36 (a). Curva de impedância no eletrodo de cobre em meio de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ no E_{corr} com eletrodo parado.

Figura 36 (b). Curva de Impedância do eletrodo de cobre em meio de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ + SDS $1.10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ no E_{corr} com eletrodo parado.

É interessante notar um comportamento completamente diferente quando se emprega o eletrodo de disco rotativo (Figuras 36 (c) e 36 (d)). Observa-se um único arco capacitivo, este achatado tanto na ausência quanto na presença do SDS. Este arco corresponde basicamente à relaxação da dupla camada elétrica acoplada à relaxação do intermediário Cu(I) como foi observado por Cordeiro[49]. Pode-se verificar que o SDS não modifica o mecanismo no potencial de corrosão do cobre em meio de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ tanto empregando o eletrodo parado como agitado a 1000 rpm.

Figura 36 (c). Curva de impedância no eletrodo de cobre em meio de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ no E_{corr} empregando o eletrodo de disco rotativo a 1000 rpm.

Figura 36 (d). Curva de Impedância do eletrodo de cobre em meio de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ + $\text{SDS } 1.10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ no E_{corr} empregando o eletrodo de disco rotativo a 1000 rpm.

Figura 36 (e). Curvas de polarização potenciodinâmica anódica do cobre em meio de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ usando: (A)-eletrodo parado e (B)-EDR a 1000 rpm. (soluções aeradas)

As Figuras 37 (a) a 37 (d) apresentam as curvas de impedância eletroquímica do eletrodo de cobre em meio de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ na ausência (a e c) e presença (b e d) de

1.10^{-3} mol L⁻¹ de SDS, nas seguintes condições: Figura 37 (a) e 37 (b) usando eletrodo parado e Figuras 37 (c) e 37 (d) usando o eletrodo de disco rotativo a 1000 rpm. Nos dois casos foi aplicado um potencial correspondente a uma sobretensão média de 80 mV. Muito embora se defina sobretensão como a diferença entre o potencial aplicado e o potencial de equilíbrio, neste trabalho a sobretensão, η , é dada por $\eta = E_{\text{aplicado}} - E_{\text{corr}}$.

Pode-se ver, a partir das Figuras 37 (a) e 37 (b) um arco capacitivo a frequências altas, seguido de um arco indutivo a frequências intermediárias e um segundo arco capacitivo a baixas frequências. Observa-se uma melhor definição na presença do SDS. É interessante notar que os resultados na presença do SDS (neste trabalho com eletrodo parado) concordam qualitativamente com os diagramas obtidos por Cordeiro [49] em meio de H₂SO₄ 1 mol L⁻¹: um arco capacitivo, a mais altas frequências, associado à relaxação da dupla camada elétrica, seguido de um arco indutivo associado a relaxação da espécie Cu(I) adsorvido, e um segundo arco capacitivo correspondendo à relaxação do Cu (II) adsorvida. Deve-se salientar que neste valor de sobretensão o processo de oxidação Cu/Cu(II) é ainda controlado pela reação de transferência de carga, razão por que não se observa a impedância de Warburg. Com efeito, os estudos realizados por Cordeiro a várias frequências de rotação[49] mostraram que processos difusionais só começaram a ser observados a sobretensões mais elevadas. Na Figura 36(e), deste trabalho é observado o mesmo comportamento.

Figura 37 (a). Curva de Impedância do eletrodo de cobre em meio de H_2SO_4 a uma sobretensão de 80 mV.

Figura 37 (b). Curva de Impedância do eletrodo de cobre em meio de H_2SO_4 0,5 mol L^{-1} + SDS 1.10⁻³ mol L^{-1} a uma sobretensão de 80 mV.

Figura 37 (c). Curva de Impedância do eletrodo de cobre em meio de H₂SO₄ a uma sobretensão de 80 mV empregando o eletrodo de disco rotativo a 1000 rpm.

Figura 37 (d). Curva de Impedância do eletrodo de cobre em meio de H₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹ + SDS 1.10⁻³ mol L⁻¹ a uma sobretensão de 80 mV empregando o eletrodo de disco rotativo a 1000 rpm.

As curvas de impedância eletroquímica empregando o eletrodo de disco rotativo a 1000 rpm são observadas nas Figuras 37 (c) e 37 (d) na ausência e presença do SDS, respectivamente. Observam-se, tanto na ausência quanto na presença de SDS, dois arcos capacitivos. Na ausência do SDS o comportamento foi qualitativamente semelhante ao obtido por Cordeiro[49] para uma concentração de H_2SO_4 1 mol L^{-1} , $\text{pH} = 0$, para uma rotação de 1600 rpm e uma sobretensão comparável ($\eta \approx 75 \text{ mV}$). Muito embora haja uma pequena mudança nos valores das frequências características na presença e ausência de SDS, os espectros de impedância sugerem que o mecanismo de dissolução do cobre seja o mesmo na ausência e presença do SDS, nesta faixa de polarização.

As Figuras 38 (a) a 38 (d) apresentam as curvas de impedância eletroquímica de cobre em meio de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ na ausência e presença de $1.10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ de SDS, nas seguintes condições: Figura 38 (a) e 38 (b) empregando eletrodo parado e Figuras 38 (c) e 38 (d) usando o eletrodo de disco rotativo, a 1000 rpm. Nos dois casos as medidas foram feitas a uma sobretensão média de 110 mV (eletrodo parado) e a 180 mV (EDR).

Observam-se, pelas Figuras 38 (a) e 38 (b) novamente, diagramas semelhantes com um arco capacitivo a frequências mais elevadas, seguido de um arco indutivo a frequências intermediárias e um segundo arco capacitivo a mais baixas frequências. Os resultados concordam com os diagramas obtidos por Cordeiro[49] conforme discutido anteriormente. Valores ligeiramente mais altos da resistência de polarização (R_p) na presença de SDS podem indicar a pequena ação inibidora do surfatante sobre o processo $\text{Cu}/\text{Cu(II)}$ a altas sobretensões, concordando com as curvas de polarização (Figura 27).

Figura 38 (a). Curva de Impedância do eletrodo de cobre em meio de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ a uma sobretensão de 110 mV com eletrodo parado.

Figura 38 (b). Curva de impedância do eletrodo de cobre em meio de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ + SDS $1.10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ a uma sobretensão de 110 mV com eletrodo parado.

Figura 38 (c). Curva de Impedância do eletrodo de cobre em meio de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ a uma sobretensão de 180 mV empregando o eletrodo de disco rotativo a 1000 rpm.

Figura 38 (d). Curva de impedância do eletrodo de cobre em meio de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ + SDS $1.10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ a uma sobretensão de 180 mV empregando o eletrodo de disco rotativo a 1000 rpm.

As Figuras 38(c) e 38(d) mostram diagramas de impedância praticamente idênticos, com iguais valores de frequências características. Os valores resistivos para as mesmas frequências são também comparáveis. Estes resultados mostram que o SDS não exerce efeito algum sobre o processo de dissolução do cobre a elevadas sobretensões concordando com o observado por medidas potenciodinâmicas com EDR a 1000 rpm a baixas velocidades de varredura (Figura 27). Tais resultados sugerem que o emprego de convecção “retira” as moléculas de SDS da interfase. Pode-se concluir, que o SDS não altera o mecanismo de dissolução do cobre em meio de H_2SO_4 em toda a faixa de potencial estudada. Conclusões semelhantes podem ser obtidas por curvas de polarização potencioestática com EDR de cobre, em que se observaram pendentes de Tafel (a altas sobretensões) e “pseudo” Tafel (a baixas sobretensões) da ordem de 120 mV e de 40 mV respectivamente, tanto na ausência como na presença de SDS, confirmando os resultados obtidos, na ausência de SDS, por outros autores[44].

b) Efeito do SDS nas curvas de impedância do BTAH

Apresentam-se nas Figuras 39 (a) a 39 (d) os diagramas de impedância das interfase Cu/H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ + BTAH $2.10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ na ausência e presença do SDS $1.10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ nas seguintes condições: empregando eletrodo parado (Figuras 39 (a) e 39 (b)) e empregando EDR a 1000 rpm (Figuras 39 (c) e 39 (d)), no E_{corr} .

Figura 39 (a). Curva de Impedância do eletrodo de cobre em meio de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ + BTAH $2.10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ no E_{corr} com eletrodo parado.

Figura 39 (b). Curva de Impedância do eletrodo de cobre em meio de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ + SDS $1.10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ + BTAH $2.10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ no E_{corr} com eletrodo parado.

Observam-se pela Figura 39 (a) dois arcos cujas frequências características são iguais a 25,4 Hz e 200 mHz respectivamente, já no potencial de corrosão. O primeiro arco capacitivo é devida à relaxação da dupla camada elétrica e um segundo arco é devido a relaxação do intermediário $\text{Cu(I)}_{\text{ads}}$ na presença do BTAH. A comparação entre as Figuras 36 (a), 36 (b) e 39 (a) sugere que o BTAH estabiliza o Cu(I) e permite a observação do segundo arco, referente à relaxação do Cu(I) adsorvido mesmo com eletrodo parado, em virtude da formação do filme Cu(I)BTAH ao contrário das interfaces $\text{Cu/H}_2\text{SO}_4$ e $\text{Cu/H}_2\text{SO}_4 + \text{SDS}$ que exibem na faixa de frequências intermediárias o comportamento típico de impedância de Warburg. Estes resultados se encontram em perfeita concordância com D'Elia [49,51] onde se observou um arco capacitivo a altas frequências e um segundo a frequências intermediárias empregando o EDR a 1600 rpm. A presença do filme Cu(I)BTAH é evidenciada pelo alto valor da resistência de polarização R_p , maior do que $2 \text{ k}\Omega \text{ cm}^{-2}$.

A Figura 39 (b) apresenta o diagrama de impedância da interface $\text{Cu/H}_2\text{SO}_4$ $0,5 \text{ mol L}^{-1} + \text{SDS } 1.10^{-3} \text{ mol L}^{-1} + \text{BTAH } 2.10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$. Observa-se um arco capacitivo bem achatado em relação a um semi-círculo. Um comportamento semelhante foi obtido por Cordeiro[49], este na ausência da mistura $\text{SDS} + \text{BTAH}$ no E_{corr} . Este resultado sugere o acoplamento do arco capacitivo relativo a relaxação da dupla camada elétrica e à relaxação da espécie $\text{Cu(I)}_{\text{ads}}$. Esta é uma comparação qualitativa. Comparando-se as Figuras 39(a) e 39(b) verifica-se um aumento significativo dos valores resistivos para cada valor de frequência empregado na presença da mistura $\text{SDS} + \text{BTAH}$ mostrando o efeito sinérgico da mistura no E_{corr} . Este resultado está em perfeita concordância com os resultados eletroquímicos estacionárias e com técnicas espectroscópicas Raman “in situ” no E_{corr} .

Quando empregado o eletrodo de disco rotativo (EDR) a 1000 rpm na ausência e presença de SDS (Figuras 39 (c) e 39 (d)) observa-se um arco capacitivo distorcido comparável ao observado por D'Elia[51] quando estudou a interface contendo só BTAH. Observam-se frequências características iguais a 0,63 Hz na presença do BTAH e 1 Hz na presença da mistura $\text{SDS} + \text{BTAH}$.

Os estudos de impedância da mistura SDS + BTAH no E_{corr} empregando eletrodo parado e EDR mostram um resultado bem compatível com o observado por técnicas estacionárias: com emprego da convecção forçada não é mais observado o sinergismo, ao contrário, os valores resistivos para o mesmo valor de frequência são bem mais baixos na presença do SDS + BTAH do que quando se tem apenas BTAH. Estudos do efeito do SDS em processos sobre platina empregando EDR e eletrodo parado mostraram que a ação inibidora do surfatante sobre a reação H^+/H_2 [40] só é observada com eletrodo parado.

Figura 39 (c). Curva de Impedância do eletrodo de cobre em meio de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ + BTAH $2.10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ no E_{corr} empregando o eletrodo de disco rotativo a 1000 rpm.

Figura 39 (d). Curva de Impedância do eletrodo de cobre em meio de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ + SDS $1.10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ + BTAH $2.10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ no E_{corr} empregando o eletrodo de disco rotativo a 1000 rpm.

Estes resultados sugerem que:

- o SDS está organizado diferentemente na interfase, em relação ao meio da solução e numa região tridimensional em dimensões comparáveis a espessura da camada de difusão.
- o SDS interage com o BTAH e, quando sai da superfície por efeito da convecção forçada leva consigo parte das moléculas de BTAH.

Medidas de tensão superficial de soluções de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ na ausência e presença de SDS, abaixo da cmc, mostraram que a adição de BTAH não muda o valor da cmc, não muda a tensão superficial na ausência de SDS mas, na presença do surfatante torna os valores de γ sistematicamente menores, como se vê pela Tabela 15. Estes resultados colaboram com a hipótese de interação SDS-BTAH mesmo na ausência do eletrodo, na interfase solução aquosa-ar e, provavelmente no interior da solução.

Tabela 15: Medidas de tensão superficial do SDS e da mistura SDS + BTAH $2 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$.

$10^3 [\text{SDS}]$	$\gamma_{\text{SDS}} / \text{dyna cm}^{-1}$	$\gamma_{\text{SDS} + \text{BTAH}} / \text{dyna cm}^{-1}$
3×10^{-3}	68,24	67,5
5×10^{-3}	67,53	66,99
1×10^{-2}	64,4	63,64
3×10^{-2}	56,87	56,6
5×10^{-2}	54,05	52,27
1×10^{-1}	42,67	44,58
3×10^{-1}	37,54	37,66
5×10^{-1}	36,33	36,12
8×10^{-1}	35,58	35,44
1	35,78	35,58

1.5. Estudo da interfase Cu/H₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹ na ausência e presença do SDS 1.10⁻³ mol L⁻¹, BTAH 2.10⁻⁴ mol L⁻¹ e da mistura SDS + BTAH por espectroscopia Raman “in situ”

O objetivo das medidas Raman “in situ” (SERS) é elucidar a natureza do filme formado e a distribuição espacial das moléculas de SDS, do BTAH e da mistura SDS + BTAH na superfície do eletrodo de cobre.

a) SERS do SDS

Os espectros SERS do eletrodo de cobre em meio de H₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹, no potencial de circuito aberto, na ausência e presença do SDS são apresentados na Figura 40.

Figura 40. Espectro SERS do eletrodo de cobre em meio de H₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹, no potencial de corrosão, na ausência (a) e presença (b) de SDS 1x10⁻³ mol L⁻¹.

Pode-se ver uma banda em cerca de 527 cm⁻¹ na presença e na ausência do SDS, indicando em ambos os casos a presença do óxido de cobre (I) (Cu₂O) na superfície do eletrodo de cobre [92-93]. Pode-se também notar que a banda é menos intensa na presença do SDS, sugerindo que o surfatante favorece a dissolução do filme de Cu₂O

instável em meio de H_2SO_4 . Estes resultados estão de acordo com os obtidos nas medidas de potencial de circuito aberto onde a presença de SDS torna o E_{ca} mais negativo e num menor intervalo de tempo, indicando que a superfície se torna mais ativa, isto é, livre de óxidos.

Figura 41. Espectro SERS do eletrodo de cobre em meio de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ na ausência (a) e presença (b) de SDS $1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ a potenciais aplicados. (c) espectro Raman do SDS no estado sólido.

A Figura 41 mostra o espectro SERS do eletrodo de cobre em meio de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ na ausência (a) e presença (b) de SDS $1.10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ para dois valores de potencial aplicado: $-0,15 \text{ V}$ (região catódica) e $0,10 \text{ V}$ (região anódica). Estes espectros foram obtidos após a ativação do eletrodo, isto é, após ciclos de oxidação e redução.

Na ausência do SDS observa-se uma banda em 541 cm^{-1} com um ombro em 520 cm^{-1} tanto na região catódica quanto na anódica, a qual pode ser atribuída ao óxido de cobre (Cu_2O). Essa região do espectro também mostra as bandas do óxido, na presença do SDS em meio aquoso, Figura 41 (b), onde se observa um pico em 545 cm^{-1} com um “ombro” em 505 cm^{-1} . A presença do SDS faz surgirem novas bandas no espectro SERS, em ambos os potenciais aplicados. Em $-0,15 \text{ V}$, são observadas novas bandas como a de 298 cm^{-1} , 1385 cm^{-1} , 2875 cm^{-1} , 2927 cm^{-1} e 2965 cm^{-1} . A banda em torno de 1600 cm^{-1} ,

visível em + 0,10 V, deve-se provavelmente a modos de deformação de ângulo da água (HOH). As mudanças mais significativas ocorrem no potencial de +0,1V onde se observa intensificação relativa dos modos em 298 cm^{-1} , 2875 cm^{-1} , 2927 cm^{-1} e 2965 cm^{-1} em relação ao observado no potencial de - 0,15 V.

A Figura 41 apresenta também o espectro Raman do SDS sólido (c). A comparação deste espectro com aqueles obtidos na interfase cobre-solução mostra que o SDS está adsorvido sobre o eletrodo de cobre. No espectro do SDS sólido observam-se bandas fortes como o duplete em 2845 cm^{-1} e 2879 cm^{-1} com um ombro em 2933 cm^{-1} . Esta região do espectro corresponde aos modos de estiramento da cadeia alifática CH. Comparando estes valores com os observados no espectro SERS pode-se ver que são bandas deslocadas para frequências mais altas quando o SDS está adsorvido na superfície. De acordo com a literatura referente ao espectro Raman do SDS[77-85], estas bandas correspondem ao modo de estiramento simétrico do CH do SDS pela ressonância de Fermi, se desdobra em duas componentes, em 2874 e 2934 cm^{-1} . Por outro lado, a banda em 2962 cm^{-1} é atribuída ao estiramento antissimétrico do CH. Nota-se que os valores das frequências Raman do espectro do SDS sólido se encontram próximas às observadas no espectro SERS da Figura 41. Por esta razão, foram tentativamente atribuídas as bandas SERS de 2876 e 2930 cm^{-1} e 2966 cm^{-1} como sendo os modos de estiramento antissimétricos e simétricos do CH.

O espectro SERS em torno de 1380 cm^{-1} pode ser atribuído ao modos de estiramento antissimétrico O-SO₃ do SDS adsorvido[77,82]. Vale a pena mencionar que a banda em 300 cm^{-1} no espectro SERS não é observada no espectro do SDS sólido. Sabe-se que o modo de estiramento Ag-Cl é observado em 220 cm^{-1} no espectro SERS do eletrodo de prata em meio de cloreto[94,95]. O modo de estiramento Cu-Cl para o eletrodo de cobre em meio de cloreto foi observado em 290 cm^{-1} [96]. A mudança para frequência mais alta, neste trabalho pode ser devida ao decréscimo na massa atômica da Ag para Cu. Por outro lado, tem se observado que eletrodos de prata em soluções de sulfato em potenciais positivos apresentam uma banda em 230 cm^{-1} , que foi atribuída ao modo de estiramento simétrico Ag-OSO₃, $\nu(\text{Ag-O})$ [97]. Portanto poder-se-ia, no caso deste trabalho, o modo $\nu(\text{Cu-O})$ aparecendo a frequências mais altas do que o $\nu(\text{Ag-O})$,

justificar a presença da banda em 300 cm^{-1} . Por estes resultados se conclui que o SDS se encontra adsorvido na superfície e que o grupo OSO_3^- está na superfície do eletrodo de cobre. Esta banda não pode ser atribuída ao íon sulfato do eletrólito, uma vez que, na ausência do SDS, esta banda não é observada nos potenciais estudados. Todos estes resultados estão em perfeita concordância com os valores obtidos da constante de equilíbrio de adsorção ($K_{\text{ads}} = 1,7 \times 10^3\text{ L mol}^{-1}$) que suporta a hipótese de que o SDS esteja fortemente adsorvido sobre a superfície do cobre.

Observaram-se claramente os modos de estiramento CH e os modos vibracionais envolvendo OSO_3^- . Diante destes fatos, podemos afirmar que o SDS se encontra adsorvido na superfície do eletrodo de cobre por ambas as partes, pela cabeça polar e pela cadeia hidrocarbônica apolar, interagindo com a superfície metálica. Não podemos porém descartar a possibilidade de algumas moléculas na forma de micelas também estarem adsorvidas no eletrodo de cobre. Neste caso a interação com a superfície talvez seja unicamente através do grupo OSO_3^- . Esta suposição é válida se lembrarmos que as micelas estão em equilíbrio dinâmico com seus monômeros e a sua cinética (associação $\rightleftharpoons$ dissociação), isto é, o tempo que a micela leva para se dissociar é aproximadamente $1 \times 10^{-5}\text{ s}$ próximo a cmc[98,99].

b) Efeito do SDS sobre o espectro SERS do BTAH

A Figura 42 apresenta o espectro SERS sobre o eletrodo de cobre em meio de H_2SO_4 $0,5\text{ mol L}^{-1}$ + BTAH $2 \times 10^{-4}\text{ mol L}^{-1}$ na ausência (a) e presença (b) de SDS $1 \times 10^{-3}\text{ mol L}^{-1}$, ambos no potencial de circuito aberto. A superfície do eletrodo de cobre não foi ativada (ciclos de oxidação-redução). Observa-se claramente a presença da banda de Cu_2O em 528 cm^{-1} tanto na ausência quanto na presença do SDS. Comparando as bandas Raman observadas na ausência do SDS (Figura 42 (a)), com o espectro Raman já conhecido das espécies do BTAH e de seus complexos com Cu (I) e Cu (II) [15,32-34,100], podemos concluir que a espécie $[\text{Cu(I) BTA}]_n$ se encontra na superfície. Os modos vibracionais característicos do BTAH no eletrodo de cobre e uma atribuição tentativa das bandas, observadas neste trabalho são apresentadas na Tabela 16.

Os equilíbrios do BTAH em solução aquosa [101] são dados pelas equações:

Verifica-se, a partir dessas constantes de equilíbrio, que no pH da solução de trabalho ($< 0,3$) a espécie preponderante em solução é o BTAH_2^+ .

Embora a superfície do eletrodo de cobre não tenha sido ativada por ciclos de oxidação-redução, o espectro Raman mostra a presença na superfície do filme polimérico $[\text{Cu(I)BTA}]_n$. Tem-se observado que no E_{corr} , o Cu(I) pode estar formando e reagindo com as espécies BTA^- (proporcionando ao equilíbrio um deslocamento na direção do BTA^- devido à formação do complexo polimérico $[\text{Cu(I)BTA}]_n$ insolúvel) formando o filme passivo.

Figura 42. Espectro SERS do eletrodo de cobre em meio de H_2SO_3 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ + BTAH $2 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, no potencial de circuito aberto, na presença (a) e ausência (b) de SDS $1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$.

A partir dos resultados da Figura 42 pode-se ver que na presença do SDS, a banda de Cu_2O é quase dez vezes mais fraca do que na ausência do SDS, enquanto as bandas do $[\text{Cu(I)BTH}]_n$ praticamente desaparecem. O SDS, portanto, compete com o inibidor BTAH na adsorção de sítios ativos nas condições de potencial de circuito aberto.

Após ativação do eletrodo de cobre (ciclos sucessivos de oxidação e redução), na solução de trabalho contendo BTAH, o espectro apresenta mudanças significativas.

Tabela 16. Frequências Raman (em cm^{-1}) observadas no espectro SERS da Figura 43(a) and 43(b) e no espectro Raman do complexos $[\text{Cu(I)BTA}]_n$ com seus respectivas atribuições[32].

$[\text{Cu(I)BTA}]_n$	Figura 43(b) E = 0.1 V	Figura 43(d) E = -0.15 V	Atribuições
		1596(w)	estiramento do anel Bz ^(a)
1576(m) ^d	1579(ms)	1576(vw)	estiramento do anel bz
		1512(w)	estiramento do anel bz
		1455(w)	estiramento do anel bz
1445(m)	1445(m)		estiramento do anel bz
1391(vs)	1392(vs)	1392(vs)	estiramento do anel Bz + tz ^(b)
1375(sh)	1375(sh)	1375(sh)	estiramento do anel bz
1298(m)	1298(m)	1298(sh)	δ^c CH
		1277(w)	δ CH
		1211(vw)	respiração do anel tz
1182 (s,br)	1190(s,br)	1190(vw,sh)	respiração do anel tz
		1120(s,br)	δ NH
1050(s,br)	1048(s,br)		bz + tz estiramento do anel
		1025(s)	estiramento do anel bz + tz
790(s)	789(s)	784(s)	bz. respiração do anel
654(m)	646(w)	632(w)	deformação de ângulo do anel tz
560(m)	563(m)	550(m)	torção do anel tz

bz = benzeno; ^(b) tz = triazol; ^(c) δ = deformação do ângulo no plano; ^(d) intensidades relativas como: vs = muito forte; s = forte; ms = média forte; m = média; w = fraca; vw = muito fraca; sh = ombro; br = larga.

Na Figura 43 apresenta-se o espectro SERS no eletrodo de cobre ativado em meio de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ + BTAH $2 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ na presença [(a) e (c)] e ausência [(b) e (d)] de SDS $1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ a potenciais mais negativos ($-0,15 \text{ V}$) e a potenciais mais positivos ($+0,1 \text{ V}$) do que o E_{corr} .

Figura 43. Espectro SERS do eletrodo de cobre em meio de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ + BTAH $2 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ na presença [(a) e (c)] e ausência [(b) e (d)] de SDS $1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ a potenciais aplicados. O espectro mais acima é o espectro SERS do SDS (e) adsorvido na superfície do cobre. (sob as condições da Figura 41(b)).

Os valores das frequências Raman marcadas com asterisco na Figura 43 são frequências Raman características do complexo polimérico $[\text{Cu(I)BTA}]_n$. Estas bandas são mais intensas no potencial anódico ($0,1 \text{ V}$) do que no potencial catódico ($-0,15 \text{ V}$). As bandas Raman que aparecem a 1597 cm^{-1} , 1455 cm^{-1} , 1277 cm^{-1} , 1120 cm^{-1} , 1025 cm^{-1} , 632 cm^{-1} e 550 cm^{-1} são características da molécula benzotriazol, isto é, do BTAH (Tabela 16). A banda mais característica da molécula BTAH corresponde a de formação do ângulo $\delta(\text{NH})$, em 1120 cm^{-1} . Assim, podemos concluir que em potenciais positivos, o benzotriazol se adsorve formando o filme polimérico $[\text{Cu(I)BTA}]_n$ e a potenciais mais negativos adsorve-se a molécula BTAH. Vale a pena mencionar que em ambos os

potenciais o SDS tem o efeito de intensificar o espectro SERS do BTAH, isto é, a sua presença torna as bandas quase três vezes mais intensas. Estes resultados confirmam o efeito sinérgico do SDS, como já foi observado por medidas eletroquímicas.

A propósito de comparação apresenta-se o espectro SERS do SDS adsorvido no eletrodo de cobre (Figura 43 (e)) no mesmo meio. Nota-se que a banda do Cu_2O (para 548 cm^{-1}) e os modos de estiramento $\nu(\text{Cu-O})$ (pico em 300 cm^{-1} , que relatam a adsorção do SDS através da interação da cabeça polar com a superfície) não são mais observados na Figura 43. Estes resultados sugerem uma reorientação do SDS na superfície quando na presença de BTAH.

A evidência da presença do SDS na superfície pode ser vista na Figura 44. Esta Figura mostra o espectro SERS do eletrodo de cobre em meio de H_2SO_4 $0,5\text{ mol L}^{-1}$ + BTAH $2 \times 10^{-4}\text{ mol L}^{-1}$ na presença (a) e ausência (b) de SDS $1 \times 10^{-3}\text{ mol L}^{-1}$ no potencial catódico ($-0,15\text{ V}$). O espectro mostra a região de estiramento CH. Com o propósito de comparação apresenta-se o espectro Raman do SDS no estado sólido, Figura 44 (d), e o espectro SERS do SDS adsorvido na superfície do cobre na ausência do BTAH, (Figura 44 (c)). Observa-se uma banda intensa em 3067 cm^{-1} , atribuída ao modo de estiramento CH do benzotriazol. Na presença do SDS a intensidade relativa dos modos de estiramento do CH estão em torno de 3000 cm^{-1} (ν_{CH} do SDS), diferentes das bandas observadas na adsorção do SDS sobre o cobre (Figura 44 (c)), mas se parecem com espectro do SDS no estado sólido Figura 44 (d). Estes resultados sugerem que na presença do BTAH, o SDS também se adsorve sobre a superfície do cobre fazendo parte do filme passivo, mas a estrutura da adsorção é diferente da que se observa quando o SDS está sozinho.

Vale a pena mencionar que a maioria das moléculas do BTAH na solução estão protonadas formando espécies BTAH_2^+ . Por este motivo é razoável supor que o SDS esteja adsorvido na superfície do cobre formando pares iônicos com as espécies BTAH_2^+ . Este fato é verificado observando as bandas Raman características das espécies BTAH, isto é, em 1120 cm^{-1} e 1596 cm^{-1} em potenciais positivos quando o SDS está presente na solução de trabalho. A possibilidade é que a espécie BTAH esteja carregada estabilizando a carga negativa do ânion dodecilsulfato. Uma argumentação mais fundamentada de que

o par iônico esteja na superfície do eletrodo é a intensificação dos modos do BTA^- e da molécula BTAH quando o SDS está presente na solução. O estudo através da técnica FTICR mostrou a presença dessas espécies na superfície (item 1,6).

Figura 44. Espectro SERS, na região do estiramento CH para o eletrodo de cobre em meio de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ + BTAAH $2 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ na presença (a) e ausência (b) de SDS $1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ a potenciais aplicados. O espectro (c) é o espectro SERS do SDS adsorvido na superfície do cobre. (sob as condições da Figura 41 (b); e (d) é o espectro Raman do SDS no estado sólido)

1.6. Estudo por FTICR das superfícies de cobre após imersão em soluções aquosas de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ contendo SDS $1.10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, BTAH $2.10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ e a mistura SDS + BTAH

O objetivo é estudar a dessorção das espécies formadas na interface cobre-solução aquosa de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ contendo SDS $1.10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, BTAH $2.10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ e a mistura SDS + BTAH empregando a técnica de ressonância ciclotrônica de íons acoplada a um espectrômetro de massas (FTICR).

Na Figura 45 são apresentados os espectros de massa “ex situ” do SDS $1.10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ na superfície do cobre em meio de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ quando analisados os ânions. Verifica-se a presença dos ânions SO_4^{2-} , HSO_4^- e $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{OSO}_3^-$ na superfície do cobre com intensidades relativas apresentadas na Tabela 17. A intensidade relativa do ânion dodecilsulfato é de 11, 4 % e este resultado é significativo. Podemos concluir que o SDS se adsorve na superfície durante a imersão do cobre na solução, confirmando os resultados obtidos pelas outras técnicas empregadas.

Figura 45. Espectros de massas do cobre mergulhado em SDS $1.10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ em meio de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$.

Na Figura 46 apresentam-se os espectros de massas “ex situ” do cobre em meio de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ + BTAH $2.10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, caracterizados pelos ânions dessorvidos. Observam-se os ânions HSO_4^- , BTA^- , $\text{Cu}(\text{BTA})_2^-$ e $\text{Cu}_2(\text{BTA})_3^-$. As intensidade relativas destes ânions são apresentados na Tabela 17. É interessante notar que estes resultados confirmam a existência do filme do complexo polimérico de benzotriazolato cuproso $[\text{Cu}(\text{I})\text{BTAH}]_n$ na superfície do cobre em meio ácido. Estes resultados também confirmam os já observados nesta interfase pelas medidas eletroquímicas e espectroscópicas.

Figura 46. Espectros de massas do cobre mergulhado em BTAH $2.10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ em meio de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$.

Nas Figuras 47 são apresentados os espectros de massa do cobre em meio de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ contendo a mistura SDS + BTAH nas regiões: A região dos ânions e B região dos cátions. Pode-se ver, através dos espectros, os ânions BTA^- , HSO_4^- , $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{OSO}_3^-$ e na região dos cátions o BTAH^+ . Observa-se que quando o SDS está na solução com o BTAH, a intensidade relativa do ânion $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{OSO}_3^-$ é maior e igual a 24,5 % (Tabela 17). É interessante notar que quando o dodecilsulfato de sódio e o benzotriazol estão juntos, na solução, se adsorvem simultaneamente na superfície do

cobre, mas as espécies $\text{Cu}(\text{BTA})_2^-$ e as espécies poliméricas como $\text{Cu}_2(\text{BTA})_3^-$, não são mais detectadas, sugerindo uma adsorção diferente do BTAH, na presença do SDS. Estes resultados estão em perfeita concordância com os resultados eletroquímicos e espectroscópicos já apresentados.

Tabela 17. Intensidades relativas das espécies SDS $1.10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, BTAH $2.10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ e na mistura SDS +BTAH adsorvidos no cobre em meio de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$.

Espécie	Massa medida/uma	Intensidade		
		SDS	BTAH	%
				SDS + BTAH
BTAH_2^+	119,88530	-	-	8,0579
HSO_4^-	96,94399	20,8683	7,6858	100,0000
$\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{OSO}_3^-$	265,10095	11,3906	-	24,5504
BTA^-	118,01759	-	24,8023	3,5249
$\text{Cu}(\text{BTA})_2^-$	298,92833	-	33,4019	-
$\text{Cu}_2(\text{BTA})_3^-$	479,78672	-	99,65978	-

Figuras 47: Espectro de massas da mistura SDS + BTAH no cobre em meio de H₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹ nas regiões: A- na região dos ânions e B- na região do cátions.

Capítulo 2.

Estudos espectroeletroquímicos da interfase cobre-dodecilsulfato de sódio em meio de HCl 1 mol L⁻¹ na ausência e presença do benzotriazol

De maneira semelhante ao estudo em meio de ácido sulfúrico, foi feito o estudo do SDS como inibidor de corrosão para o cobre em meio de HCl 1 mol L⁻¹ através de medidas eletroquímicas, espectroscopia Raman “in situ” e espectrometria de massa “ex-situ”.

2.1. Determinação da cmc do SDS em meio de HCl 1 mol L⁻¹.

Apresentam-se, na Figura 48, as medidas de tensão superficial em função da concentração do SDS em meio de HCl 1 mol L⁻¹. Pode-se ver que a cmc do SDS obtida a partir da intersecção das retas, é igual a 3×10^{-4} mol L⁻¹.

Figura 48. Determinação da cmc do SDS em meio de HCl 1 mol L⁻¹.

2.2. Medidas de potencial de circuito aberto

a) efeito da agitação do eletrodo

Mostram-se, a partir das Figuras 49 e 50, os transitórios de potencial de circuito aberto até o atendimento do valor estacionário de potencial, isto é, E_{corr} , para o eletrodo de cobre em meio de HCl 1 mol L^{-1} na (a) ausência e (b) presença de SDS $1.10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ quando se empregam: eletrodo parado/soluções naturalmente aeradas (Figura 49) e EDR e soluções aeradas e desaeradas (Figuras 49 e 50).

Figura 49: Potencial de circuito aberto do eletrodo de cobre em meio de HCl 1 mol L^{-1} na (a) ausência e (b) presença de SDS $1.10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ (eletrodo parado e solução aerada).

Figura 50. Potencial de circuito aberto do cobre em meio de HCl 1 mol L⁻¹ na (a) ausência e (b) na presença de SDS 1.10⁻³ mol L⁻¹ utilizando EDR a 1000 rpm. (aerado)

Figura 51. Potencial de circuito aberto do cobre em meio de HCl 1 mol L⁻¹ na (a) ausência e (b) na presença de SDS 1.10⁻³ mol L⁻¹ utilizando EDR a 1000 rpm. (desaerado)

Observa-se pelas Figuras 49 e 50 que, em meios aerados, tanto com eletrodo parado como com EDR, o potencial decresce com o tempo, atingindo um E_{corr} que depende pouco da presença de SDS, e é mais negativo do que o potencial de imersão. O SDS por outro lado, leva a interfase a valores mais negativos de potencial num menor intervalo de tempo. Os resultados sugerem que o surfatante favorece a dissolução do óxido cuproso, Cu_2O , formado ao ar. Os espectros SERS virão a confirmar estes resultados, conforme já ocorreu em meio de H_2SO_4 . Na presença do SDS, com eletrodo parado (Figura 49) o potencial cai e volta a subir, sugerindo a formação de um segundo filme no intervalo de tempo de 8 a 15 min.

É interessante notar que no caso do EDR e em meio desaerado, na presença do SDS o valor de E_{corr} em meio de HCl é apenas 6 mV mais positivo do que na ausência, isto é, o deslocamento do potencial de corrosão é pequeno dentro da precisão experimental. Este resultado sugere que o SDS não forma filme neste meio. Esta hipótese é confirmada através das medidas de polarização. (conforme 2.2.), em que se verifica a

não influência do SDS nos processos anódico e catódico de eletrodo quando se emprega o EDR.

Comparando-se as Figuras 49, 50 e 51 verifica-se que os valores de E_{corr} são bem mais negativos quando se emprega o eletrodo de disco rotativo do que quando se emprega o eletrodo parado (Tabela 18). O EDR favorece a dissolução do óxido de cobre tanto na ausência quanto na presença do SDS, tornando a superfície do cobre mais ativa. Em todos os sistemas estudados a adição de SDS não modifica significativamente o valor do E_{corr} .

Tabela 18: Efeito da agitação sobre os valores de E_{corr} no eletrodo de cobre em meio de HCl 1 mol L⁻¹ naturalmente aerado ou desaerado, na ausência e na presença de SDS. (parado e agitado a 1000 rpm)

Eletrodo / solução	E_{corr} / mV vs. ECS	
	sem SDS	com SDS
Parado / aerado	- 243,5 ± 0,9 (8)	- 240,6 ± 0,5 (8)
Agitado / aerado	- 311,0 ± 0,8 (2)	- 326 ± 1 (3)
Agitado / desaerado	- 313 ± 1 (4)	- 307,2 ± 0,8 (3)

Os valores entre parêntesis mostram o número de vezes em que o experimento foi repetido.

b) Medidas na presença de misturas SDS-BTAH

Apresentam-se, na Figura 52, os transitórios de potencial até atingir o valor estacionário de potencial de circuito aberto, isto é, o E_{corr} , para o eletrodo de cobre em meio de (a) HCl 1 mol L⁻¹, (b) HCl 1 mol L⁻¹ + SDS 1.10⁻³ mol L⁻¹, (c) HCl 1 mol L⁻¹ + BTAH 2.10⁻⁴ mol L⁻¹ e d) HCl 1 mol L⁻¹ + SDS 1.10⁻³ mol L⁻¹ + BTAH 2.10⁻⁴ mol L⁻¹, para eletrodo parado e solução naturalmente aerada.

Figura 52: Potencial de circuito aberto do cobre em meio de (a) HCl 1 mol L⁻¹, (b) HCl 1 mol L⁻¹ + SDS 1.10⁻³ mol L⁻¹, (c) HCl 1 mol L⁻¹ + BTAH 2.10⁻⁴ mol L⁻¹ e d) HCl 1 mol L⁻¹ + SDS 1.10⁻³ mol L⁻¹ + BTAH 2.10⁻⁴ mol L⁻¹.

Observa-se pela Figura 52 que o E_{corr} na ausência e presença do SDS, BTAH e da mistura SDS + BTAH são comparáveis, diferindo no máximo de 10 mV (Tabela 19). Nota-se que é favorecido o atendimento rápido da condição estacionária na presença de SDS (b), do BTAH (c) e da mistura SDS + BTAH (d). Verifica-se para os primeiros tempos de imersão do eletrodo (inferiores a 5 minutos) a dissolução da camada de óxido da superfície, tanto na ausência quanto na presença das espécies estudadas. Na presença de SDS, BTAH ou da mistura SDS + BTAH o valor do potencial de circuito aberto diminui e depois volta a se elevar, sugerindo a dissolução do óxido seguida da formação de um segundo filme. Estes resultados mostram a adsorção do SDS e do BTAH, bem como da mistura dos dois na interfase.

Tabela 19: Valores do potencial de corrosão (E_{corr}) para o eletrodo de cobre em meio de HCl 1 mol L⁻¹ na presença e ausência do SDS, BTAH e da mistura SDS + BTAH. (eletrodo parado e soluções aeradas)

Sistema	$\bar{E}_{\text{corr}} / \text{mV vs. ECS}$
H ₂ SO ₄ 0,5 mol L ⁻¹	- 243,5 ± 0,9 (8)
[SDS] = 1.10 ⁻³ mol L ⁻¹	- 253,3 ± 1 (8)
[BTAH] = 2.10 ⁻⁴ mol L ⁻¹	- 250,4 ± 0,6 (5)
[SDS] + [BTAH]	- 240,6 ± 1,2 (5)

Os valores entre parêntesis mostram o número de vezes em que o experimento foi repetido.

2.3 Curvas de polarização potencioestáticas e potenciodinâmicas anódicas e catódicas.

a) Efeito da agitação do eletrodo

As curvas de polarização potenciodinâmica anódica do eletrodo de cobre em meio de HCl 1 mol L⁻¹ são apresentadas nas Figuras 51, 52 e 53 na (a) ausência e (b) presença de SDS 1.10⁻³ mol L⁻¹, quando se emprega: eletrodo parado e soluções naturalmente aeradas (Figura 51), EDR em soluções aeradas (Figura 52) e EDR em soluções desaeradas (Figura 53). A velocidade de varredura foi de 1 mV s⁻¹.

Observa-se através das Figuras 53, 54 e 55 que os valores de densidade de corrente na ausência e presença de SDS diferem dentro da precisão experimental, isto é, o efeito inibidor do SDS é pequeno. Vêem-se, na Figura 53, os seguintes trechos: (A), região ativa, correspondendo a reação $\text{Cu} \rightarrow \text{Cu}^{+1} + 1\text{e}^{-}$, (B), onde se salienta a formação do filme de cloreto cuproso, seguida de queda brusca de densidade de corrente; e (C) região de existência da reação $\text{Cu} \rightarrow \text{Cu}^{+2} + 1\text{e}^{-}$.

De acordo com trabalhos anteriores [15,24,103] verifica-se que o íon Cu^{1+} é produto estável da corrosão do cobre para $[\text{Cl}^{-}] > 0,1 \text{ mol L}^{-1}$. Em soluções de pH = 0 os

complexos cuprosos CuCl_n^{1-n} são solúveis e para $[\text{Cl}^-] = 1 \text{ mol L}^{-1}$ ocorre predominância do complexo CuCl_3^{2-} [102].

Figura 53. Curvas de polarização potenciodinâmica anódica do cobre em meio de $\text{HCl } 1 \text{ mol L}^{-1}$ (a) na ausência e (b) na presença do $\text{SDS } 1.10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$. (eletrodo parado / solução aerada)

Figura 54. Curvas de polarização potenciodinâmica anódica do cobre em meio de $\text{HCl } 1 \text{ mol L}^{-1}$ (a) na ausência e (b) na presença do $\text{SDS } 1.10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$. (EDR a 1000 rpm / soluções aeradas)

Figura 55 Curvas de polarização potenciodinâmica anódica do cobre em meio de HCl 1 mol L⁻¹ (a) na ausência e (b) na presença do SDS 1.10⁻³ mol L⁻¹. (EDR a 1000 rpm / soluções desaeradas)

Na Figura 54 se observa, na presença de SDS, a intensificação do mecanismo de dissolução precipitação do filme de cloreto cuproso. Estes resultados sugerem que os ânions SDS⁻ e Cl⁻ competem na superfície do eletrodo. Será mostrado, mais adiante, por FTICR, que além do cloreto, o ânion dodecilsulfato também forma complexos com Cu(I). Quando se empregam soluções desaeradas o SDS não atua sobre o processo, as correntes são comparáveis na ausência e presença do surfatante para qualquer valor de potencial, inclusive na região de dissolução-precipitação.

Na Figura 55 observa-se a redução da corrente atribuída à formação de um filme de cloreto cuproso neste meio; assim, também se observam máximos e mínimos de corrente, que caracterizam processos de dissolução e de precipitação.

Comparando as Figuras 53 e 54, observa-se um aumento significativo da densidade de corrente, quando é utilizado o EDR em lugar do eletrodo parado. Tais resultados revelam que o processo é controlado pelo transporte de massa: com EDR a espessura da camada de difusão diminui favorecendo o aumento da densidade de corrente. Além disso, com o emprego do EDR se verificam processos de dissolução e precipitação do cloreto cuproso. Este mesmo resultado é observado na presença do SDS. As Figuras 54a e 55a, na ausência de SDS, são praticamente coincidentes, mostrando que a presença

de oxigênio não afeta a curva de polarização anódica do cobre. Por outro lado, quando se usa EDR, o SDS só atua, isto é, só modifica a interfase, se o meio for aerado.

Apresentam-se, nas Figuras 56, 57 e 58 as curvas de polarização potenciodinâmica catódica do eletrodo de cobre em meio de $\text{HCl } 1 \text{ mol L}^{-1}$ na (a) ausência e (b) presença de $\text{SDS } 1.10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ quando se empregam: eletrodo parado e soluções naturalmente aeradas (Figura 56), EDR e soluções aeradas (Figura 57) e EDR e soluções desaeradas (Figura 58). $\nu\nu = 1 \text{ mV/s}$.

Figura 56. Curvas de polarização potenciodinâmica catódica do cobre em meio de $\text{HCl } 1 \text{ mol L}^{-1}$ (a) na ausência e (b) na presença do $\text{SDS } 1.10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$. $\nu\nu = 1 \text{ mV/s}$. (eletrodo parado / solução aerada)

Figura 57. Curvas de polarização potenciodinâmica catódica do cobre em meio de HCl 1 mol L⁻¹ (a) na ausência e (b) na presença do SDS 1.10⁻³ mol L⁻¹. vv = 1 mV/s. (EDR a 1000 rpm / soluções aeradas)

Figura 58. Curvas de polarização potenciodinâmicas catódicas do cobre em meio de HCl 1 mol L⁻¹ (a) na ausência e (b) na presença do SDS 1.10⁻³ mol L⁻¹. vv = 1 mV/s. (EDR a 1000 rpm / soluções desaeradas)

Da análise das curvas de polarização catódicas (Figuras 56, 57), verifica-se o efeito inibidor do SDS na região de desprendimento de hidrogênio, isto é, quando as soluções estão naturalmente aeradas empregando-se ou não convecção forçada. Um efeito diferente é observado quando é empregado o EDR em soluções desaeradas: os valores de

densidade de corrente com e sem SDS se encontram comparáveis dentro da precisão experimental. (Figura 58). A adsorção do SDS na superfície não é notável, tanto na região anódica quanto na catódica de potencial, quando o eletrodo é agitado e as soluções são desaeradas. As medidas de E_{cor} também apresentam este comportamento no potencial de circuito aberto.

b) Determinação da Isoterma de adsorção do SDS

De maneira semelhante ao estudo feito em meio de ácido sulfúrico, foi levantada a isoterma de adsorção a partir da curva de polarização catódica do eletrodo de cobre em HCl 1 mol L⁻¹. As curvas de polarização catódica foram levantadas após verificação do valor de corrente residual no potencial de - 500 mV / ECS. Variou-se o potencial entre - 500 mV e - 800 mV e se escolheu o potencial de - 750 mV / ECS para o teste da isoterma

Na Figura 59 são apresentadas as curvas de polarização na presença de SDS (A) de BTAH (B) e de SDS + BTAH (C) a várias concentrações de SDS (A e C) e de BTAH (B)

Observa-se, pelas Figuras 59 A, B e C, respectivamente, a ação inibidora do SDS, BTAH e da mistura SDS + BTAH na região de desprendimento de hidrogênio para todas as concentrações estudadas. Ao contrário do observado em meio de H₂SO₄, o SDS em meio de HCl apresenta ação inibidora significativa, mesmo na ausência do BTAH. Verifica-se pela Tabela 20 que não há efeito sinérgico para a mistura SDS + BTAH nos valores de concentrações estudadas.

Tabela 20: Valores da porcentagem do grau de cobertura (% θ) do SDS, do BTAH e da mistura SDS + BTAH a um potencial fixo de -750 mV, obtidos da Figura 59.

$10^4 [X] / \text{mol L}^{-1}$	% θ_{SDS}	% θ_{BTAH}	% $\theta_{\text{SDS} + \text{BTAH}}$
0,05	41,5	49,3	23,9
0,1	46,4	44,9	44,0
0,3	52,1	50,7	51,6
0,5	57,3	51,4	65,1
0,8	61,6	60,3	71,6
1	73,9	62,9	76,7
2	78,6	75,0	77,0
3	83,2	82,5	77,4

X; corresponde à concentração variada de SDS, do BTAH, e da mistura SDS + BTAH onde o $[\text{BTAH}] = 2 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ e $\theta = 0,75$.

Figura 59. Efeito do SDS (A), do BTAH (B) e da mistura SDS + BTAH $2 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ (C) na região de desprendimento de hidrogênio através das curvas de polarização catódica do eletrodo de cobre em meio de HCl 1 mol L^{-1} na ausência (a) e presença de: (b) $1 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, (c) $5 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, (d) $1 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, (e) $3 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$.

As Figuras 60 A, B e C mostram aplicação da isoterma de Langmuir para um potencial fixo de -750 mV vs. ECS quando a superfície está livre de óxidos, na presença do SDS, BTAH e SDS + BTAH. A Figura 60 A apresenta um coeficiente angular, n , igual a 1,2 sugerindo que uma molécula de SDS ocupe em média 1,2 sítios ativos. A constante de equilíbrio de adsorção é apresentada na tabela 21. Estes dados sugerem que a adsorção do SDS na superfície do cobre se dá através de uma ligação química. Um coeficiente angular semelhante ao do SDS é encontrado para o BTAH (Figura 59 B) e uma constante de equilíbrio de adsorção maior do que para o SDS. Este resultado também sugere que o BTAH se adsorva quimicamente, como foi verificado por Nobe[26].

De maneira semelhante ao estudo em meio de ácido sulfúrico, foi testada a isoterma para o HCl, com, concentrações variáveis de SDS na presença de BTAH 2.10^{-4} mol L⁻¹. É interessante notar que o valor de n , também neste caso, é igual a 1,2. (Tabela 21).

Os iguais valores de n , para SDS, BTAH e para a mistura SDS + BTAH, aliados aos valores comparáveis de K_{ads} , e da ausência de sinergismo, sugerem que em meio de HCl a interação eletrostática SDS-BTAH é muito menor do que em meio de H₂SO₄.

Tabela 21 : Valores da constante de equilíbrio de adsorção e da energia livre de adsorção do SDS no cobre em meio aerado de HCl 1 mol L⁻¹, quando se emprega eletrodo parado.

Espécie	n	$10^{-4} K_{ads}$	$\Delta G_{ads}^0 / \text{kJ K}^{-1} \text{mol}^{-1}$
SDS	1,2	5	- 26,81
BTAH	1,2	10	- 28,52
SDS + BTAH	1,2	5	- 26,81

Figura 60. Isotermas de Adsorção para o SDS (A), BTAH (B) e para a mistura SDS + BTAH $2 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ (C), obtidas a partir da Figura 59. (para um $E = -750 \text{ mV vs. ECS}$)

c) Efeito sinérgico do SDS sobre a ação inibidora do BTAH

Apresentam-se na Figura 61 as curvas de polarização potenciodinâmica anódica do eletrodo de cobre em meio de HCl 1 mol L⁻¹ na ausência e presença de SDS, BTAH e na mistura SDS + BTAH, em meio aerado e utilizando o eletrodo parado. Foram usadas soluções recém preparadas de SDS e $v_v = 1 \text{ mV/s}$. As Figuras 62A, B e C apresentam regiões ampliadas da Figura 61.

Figura 61: Curva de polarização potenciodinâmica anódica do cobre em meio (a) HCl 1 mol L⁻¹, (b) HCl 1 mol L⁻¹ + SDS 1.10⁻³ mol L⁻¹, (c) HCl 1 mol L⁻¹ + BTAH 2.10⁻⁴ mol L⁻¹ e d) HCl 1 mol L⁻¹ + SDS 1.10⁻³ mol L⁻¹ + BTAH 2.10⁻⁴ mol L⁻¹. (eletrodo parado e aerado)

Observa-se pela Figura 62 A (região de dissolução Cu/Cu (I)) o efeito inibidor do BTAH, pequeno efeito inibidor do SDS e o pequeno efeito sinérgico da mistura SDS + BTAH, pela comparação dos valores de j muito próximos dos observados nas soluções com BTAH. Na Figura 62 B (região de formação de filmes de CuCl) só é observado o efeito sinérgico na faixa de potencial de - 68 mV a - 58 mV vs. ECS, isto é, após a formação do filme de cloreto cuproso. O BTAH incrementa o valor da densidade de corrente, acelerando o processo (Figura 62 C) quando se tem Cu/Cu(II). Por outro lado, observa-se nesta faixa que o SDS se mostra inibidor.

Figura 62: Ampliação da Figura 61 nas seguintes regiões: A (-105 a -95 mV), B (-95 a 50 mV) e C (50 a 130 mV).

A não inibição do processo de oxidação do cobre por BTAH em meio de HCl ocorre quando o produto estável é o cobre (II). Este resultado mostra que complexos Cu(II)-BTAH são solúveis e não formam filme passivante. Ao contrário, compete com os complexos Cu(II)-cloreto no sentido de favorecer ainda mais a dissolução do cobre (notar que as correntes de dissolução são maiores, a elevadas sobretensões, na presença de BTAH). Estes resultados também concordam com os observados em meio de H₂SO₄, onde o BTAH só atua como inibidor a baixas sobretensões, quando há permanência do intermediário Cu(I) na interface.

Na Figura 63 observa-se um efeito sinérgico significativo, sobre as reações catódicas, da mistura SDS + BTAH. Verifica-se ação inibidora do SDS, BTAH e da mistura SDS + BTAH sobre a reação de desprendimento de hidrogênio. É interessante notar um efeito sinérgico significativo no potencial de - 600 mV vs. ECS. (Tabela 22) . É importante lembrar que, neste caso a superfície contem os filmes naturalmente formados no E_{corr}.

A Tabela 22 ilustra alguns valores de eficiência inibidora para SDS, BTAH e mistura SDS + BTAH a diferentes valores de potencial, estudados a partir das curvas de polarização. Procura-se salientar o sinergismo na região catódica (- 750 e - 600 mV vs. ECS); e na anódica (-100 e - 60 mV vs. ECS), e o efeito inibidor apenas do SDS a sobretensões anódicas elevadas (+ 130 mV vs. ECS).

Tabela 22: Grau de cobertura do θ_{SDS} , θ_{BTAH} e $\theta_{\text{SDS} + \text{BTAH}}$. Dados obtidos da Figura 61 ou 62 A, B e C e da Figura 63.

E / mV vs. ECS	% θ_{SDS}	% θ_{BTAH}	% $\theta_{\text{SDS} + \text{BTAH}}$
-750	66,1	61,7	76,6
-600	14,0	49,5	70,0
-100	0,7	15,04	16,26
- 60	-	-	38,10
+ 130	9,4	-	-

Figura 63: Curvas de polarização potenciodinâmica catódica do cobre em meio (a) $\text{HCl } 1 \text{ mol L}^{-1}$, (b) $\text{HCl } 1 \text{ mol L}^{-1} + \text{SDS } 1.10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, (c) $\text{HCl } 1 \text{ mol L}^{-1} + \text{BTAH } 2.10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ e (d) $\text{HCl } 1 \text{ mol L}^{-1} + \text{SDS } 1.10^{-3} \text{ mol L}^{-1} + \text{BTAH } 2.10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$. (eletrodo parado e aerado)

2.4. Estudo da interfase Cu/HCl 1 mol L⁻¹ na ausência e presença do SDS 1.10⁻³ mol L⁻¹, BTAH 2.10⁻⁴ mol L⁻¹ e da mistura SDS + BTAH por espectroscopia Raman “in situ”

De maneira semelhante ao estudo em meio de H₂SO₄, foram feitas as medidas Raman “in situ” do eletrodo de cobre em meio de HCl 1 mol L⁻¹.

Na Figura 64 apresentam-se os espectros Raman “in situ” do eletrodo de cobre em meio de HCl 1 mol L⁻¹ tanto na ausência quanto na presença do SDS no potencial de circuito aberto (E_{ca}), sem ativação prévia do eletrodo. Observa-se uma banda em 298 cm⁻¹ na presença do SDS, a qual não é observada na ausência do surfatante. Esta banda caracteriza o modo Cu-OSO₃ devido ao SDS adsorvido na superfície do cobre como já foi observado em meio de H₂SO₄. Em torno de 500 cm⁻¹ continua não aparecendo nenhuma banda, o que sugere que neste meio, no E_{ca}, o óxido de cobre não está presente, diferente do meio de H₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹. Tudo parece indicar que, em meio de HCl 1 mol L⁻¹ o óxido cuproso, Cu₂O se dissolve e forma o cloreto cuproso desde os primeiros instantes de imersão do eletrodo. Estes resultados justificam a diminuição do E_{ca} para Cu/HCl após a imersão do eletrodo. Não há evidências da presença da cadeia hidrocarbônica do SDS na interfase.

Figura 64. Espectro SERS do eletrodo de cobre em meio de HCl 1 mol L⁻¹, no potencial de circuito aberto, na ausência (a) e presença (b) de SDS 1x10⁻³ mol L⁻¹.

a) SERS do SDS

Nas Figuras 65 mostram-se o efeito SERS do eletrodo de cobre em meio de HCl 1 mol L⁻¹ (a) na ausência e (b) presença do SDS 1.10⁻³ mol L⁻¹ para diferentes potenciais, - 600 mV (região catódica) e - 100 mV (região anódica). Esses espectros foram obtidos após ativação do eletrodo de cobre (ciclos de oxidação e redução).

Figura 65. Espectro SERS do eletrodo de cobre em meio de HCl 1 mol L⁻¹ na ausência (a) e presença (b) de SDS 1x10⁻³ mol L⁻¹ a potenciais aplicados.

Em - 600 mV são observadas as bandas em 298 cm⁻¹, 1085 cm⁻¹, 1329 cm⁻¹, 1445 cm⁻¹, 1600 cm⁻¹, 2875 cm⁻¹, 2930 cm⁻¹ e 2969 cm⁻¹ na presença do SDS. As bandas em torno de 1600 cm⁻¹ correspondem provavelmente aos modos vibracionais da água (HOH). Comparando o espectro do SDS sólido apresentado já em meio de H₂SO₄ (Figura 41 (c)) com os do eletrodo de cobre na presença do SDS em solução, verifica-se que o SDS está adsorvido na superfície do eletrodo de cobre. No espectro do SDS sólido observam-se sinais muito fracos em 1087 cm⁻¹ e 1445 cm⁻¹ e bandas fortes, como o duplete em 2845 cm⁻¹ e 2879 cm⁻¹ com um “ombro” em 2933 cm⁻¹. Comparando-se esses valores com os observados no espectro SERS, observa-se que os sinais SERS são

deslocados para frequências mais altas quando o SDS está adsorvido no eletrodo. É interessante notar que as bandas em 1087 cm^{-1} e 1445 cm^{-1} observadas no espectro do SDS sólido também são observadas no espectro “in situ” do SDS na superfície do cobre. De maneira semelhante ao estudo em meio de H_2SO_4 , foi atribuído aos modos de estiramento simétrico do CH e pela ressonância de Fermi em dois componentes, em 2874 cm^{-1} e 2934 cm^{-1} e a banda em 2962 cm^{-1} ao modo de estiramento antissimétrico do CH [77-85]. Não foi observada a banda em 1380 cm^{-1} responsável pelo estiramento antissimétrico do OSO_3^- [25-26], mas se observam bandas próximas como em 1329 cm^{-1} e 1445 cm^{-1} . A banda intensa em 298 cm^{-1} no espectro “in situ” do SDS não é observada no espectro do SDS sólido. Da literatura é conhecido o modo de estiramento da Ag-Cl cerca de 220 cm^{-1} no espectro SERS do eletrodo de prata em meio de HCl [94-95], assim como o modo de estiramento Cu-Cl em 290 cm^{-1} para o eletrodo de cobre em meio de HCl[96]. Comparando este ultimo valor com nossos espectros SERS, observa-se esta mesma banda nos espectros “in situ” (Figuras 64 (a)) correspondendo ao estiramento do Cu-Cl. É interessante notar pelas Figuras 64 (b) que continua se observando a banda em 298 cm^{-1} como foi observado também em meio de H_2SO_4 e de maneira análoga podemos atribuir ao estiramento $\nu(\text{Cu-O})$. Esta é a principal evidência de que o SDS está adsorvido pela cabeça do surfatante. Pode se concluir que o SDS está adsorvido na superfície do eletrodo de cobre através da parte hidrofílica (OSO_3^-) assim como pela parte hidrofóbica (CH) sugerindo que o SDS (de maneira semelhante ao observado em meio de H_2SO_4) esteja na superfície na forma “flat” (horizontal).

(b) Efeito do SDS sobre o espectro SERS do BTAH

A Figura 67 apresenta o espectro SERS do eletrodo de cobre em meio de HCl 1 mol L^{-1} + BTAH $2 \times 10^{-4}\text{ mol L}^{-1}$ na ausência (a) e presença (b) de SDS $1 \times 10^{-3}\text{ mol L}^{-1}$, ambos no potencial de circuito aberto (sem ativar o eletrodo). Observam-se bandas largas em 456 cm^{-1} e 1559 cm^{-1} . A banda do estiramento Cu-Cl em 290 cm^{-1} não é observada. Observa-se, também, ausência de espécies características do BTAH dentro do pequeno intervalo de tempo de imersão (~ 3 minutos). A banda em torno de 1559 cm^{-1} deve-se

provavelmente ao modo de deformação de ângulo da água (HOH). Esta banda também foi observada em meio de H_2SO_4 .

Figura 66. Espectro SERS do eletrodo de cobre em meio de $\text{HCl } 1 \text{ mol L}^{-1} + \text{BTAH } 2 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, no potencial de circuito aberto, na presença (a) e ausência (b) de $\text{SDS } 1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$.

Os espectros após a ativação nos meios estudados são diferentes como se pode ver nas Figuras 67 e 68. Na Figura 66 apresenta-se o espectro SERS no eletrodo de cobre ativado em meio de $\text{HCl } 1 \text{ mol L}^{-1} + \text{BTAH } 2 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ na presença (a) e ausência (b) de $\text{SDS } 1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ a potenciais catódicos (-600 mV) e a potenciais anódicos (-100 mV).

Figura 67. Espectro SERS do eletrodo de cobre em meio de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ + BTAH $2 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ na ausência (a) e presença (b) de SDS $1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ a potenciais aplicados.

Na Figura 67 (a) observam-se as bandas em 291 cm^{-1} , 547 cm^{-1} , 641 cm^{-1} , 787 cm^{-1} , 1026 cm^{-1} , 1124 cm^{-1} , 1158 cm^{-1} , 1282 cm^{-1} , 1375 cm^{-1} , 1390 cm^{-1} , 1460 cm^{-1} , 1516 cm^{-1} e 1597 cm^{-1} . A banda em 290 cm^{-1} corresponde ao estiramento Cu-Cl. As bandas que aparecem em 1597 cm^{-1} , 1455 cm^{-1} , 1277 cm^{-1} , 1120 cm^{-1} , 1025 cm^{-1} , 632 cm^{-1} e 550 cm^{-1} são características dos modos de estiramento da molécula do BTAH em estado neutro. A principal característica da presença do BTAH é o modo de estiramento do NH em 1120 cm^{-1} (Tabela 23). Comparando os sinais Raman observados na ausência do SDS (Figura 65(a)), com o espectro Raman já conhecido na literatura [13,14] das espécies do BTAH e de seus complexos com Cu(I) e Cu(II), pode-se verificar que as espécies da superfície correspondem ao filme tetramérico $[\text{Cu(I)ClBTAAH}]_4$ (Tabela 23). Os sinais do $[\text{Cu(I)ClBTAAH}]_4$ (a 1597 cm^{-1} , 1516 cm^{-1} , 1460 cm^{-1} , 1390 cm^{-1} , 1375 cm^{-1}) são bem mais fortes no potencial catódico ($E = -600 \text{ mV}$) do que no potencial anódico ($E = 100 \text{ mV}$). Pode-se verificar claramente que na presença do SDS o efeito SERS do BTAH na superfície do cobre é mais intenso do que na ausência tanto a

– 600 mV quanto a –100 mV. Estes resultados sugerem que há interação SDS-BTAH na interface com favorecimento da adsorção do BTAH. O efeito do SDS em meio de H_2SO_4 , sobre o espectro do BTAH, foi maior a potenciais mais anódicos do que catódicos. Em meio de HCl ocorre o contrário. O que existe de diferente em meio de HCl? A presença do íon cloreto: este ânion além de se adsorver mais fortemente do que o íon sulfato [15], ele forma complexos com o cobre (I) estabilizando o cobre neste estado de oxidação e em consequência, o íon Cl^- enfraquece a ação do BTAH, além de formar o complexo misto CuClBTAAH , tetramérico, diferente do complexo polimérico $[\text{Cu(I)BTA}]_n$ presente em meio de H_2SO_4 . Por que o SDS age diferentemente em meio de H_2SO_4 e de HCl...? Será que o HSO_4^- não interage ou interage mais fracamente do que o Cl^- com o SDS....?

Figura 68. Espectro SERS, na região do estiramento CH para o eletrodo de cobre em meio de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ + BTAH $2 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ na ausência (a) e presença (b) de SDS $1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ a potenciais aplicados.

É interessante notar que a banda em 300 cm^{-1} é observada na presença do SDS (Figura 67(b)). Esta banda corresponde ao $\nu(\text{Cu-O})$ Cu-OSO_3^- já observada nos espectros “in situ” das Figuras 66 (B). Por outro lado, observa-se a presença de bandas entre 2500 e 3100 cm^{-1} (Figura 68), região correspondente aos modos de estiramento CH já discutida no espectro SERS do SDS. Tais bandas indicam a adsorção do SDS através da cadeia

hidrocarbônica. Pode-se concluir que, mesmo na presença de BTAH, o SDS se encontra adsorvido na superfície do eletrodo de cobre através das partes hidrofóbica e hidrofílica.

Table 23. Frequências Raman (em cm^{-1}) observadas no espectro SERS da Figura 67 (a) no espectro Raman do complexos $[\text{Cu(I)BTA}]_n$ e $[\text{Cu(I)ClBTAH}]_4$ com suas respectivas atribuições.

$[\text{Cu(I)BTA}]_n$	$[\text{Cu(I)ClBTAH}]_4$	Figura 67(a) E = -100 m V	Figura 67(a) E = - 600 m V	Atribuições
	1597(w)		1597(w)	estiramento do anel Bz ^(a)
1576(m) ^d		1587(ms)	1576(vw)	estiramento do anel bz
	1513(w)		1510(w)	estiramento do anel bz
	1460(w)		1456(w)	estiramento do anel bz
1445(m)		1445(m)		estiramento do anel bz
1391(vs)	1390(vs)	1390(vs)	1396(vs)	estiramento do anel bz + tz ^(b)
1375(sh)	1375(sh)	1375(sh)	1379(sh)	estiramento do anel bz
1298(m)		1282(m)		δ° CH
	1277(m)		1276(w)	δ CH
	1210(m)			respiração tz
1182 (s,br)		1156(s,br)	1157(vw,sh)	respiração do anel tz
	1116(vs,br)	1124(s)	1124(s,br)	δ NH
1050(s,br)				estiramento do anel bz + tz
	1020(s)	1026(s)	1026(s)	estiramento do anel bz + tz
790(s)	780(s)	787(s)	787(s)	respiração do anel bz
654(m)	645(m)	646(w)	635(w)	deformação de ângulo tz
560(m)	542(m)	547(m)	548(m)	torção do anel tz

bz = benzeno; ^(b) tz = triazol; ^(c) δ = deformação do ângulo no plano; ^(d) intensidades relativas como: vs = muito forte; s = forte; ms = média forte; m = média; w = fraca; vw = muito fraca; sh = ombro; br = larga.

2.5. Estudo por FTICR das superfícies de cobre após imersão em soluções aquosas de HCl 1 mol L⁻¹ contendo SDS 1.10⁻³ mol L⁻¹, BTAH 2.10⁻⁴ mol L⁻¹ e a mistura SDS + BTAH

As medidas de FTICR “ex situ” através da espectroscopia de massas em meio de HCl 1 mol L⁻¹ são apresentadas nas Figuras 69 a 71 na presença do SDS, BTAH e da mistura SDS + BTAH.

Figura 69. Espectros de massas “ex situ” do cobre, após imersão em SDS 1.10⁻³ mol L⁻¹ em meio de HCl 1 mol L⁻¹.

A Figura 69 mostra a presença do ânion dodecilsulfato na superfície do cobre com uma intensidade relativa de 22,9 %. Observam-se também os complexos CuCl₂⁻, Cu₂Cl₃⁻, Cu₃Cl₄⁻ e CuCl₅⁻ com intensidades muito fracas. Observam-se ainda na região dos cátions vários complexos com cloro, como por exemplo CuCl⁺, Cu₂Cl⁺, Cu₃Cl₂⁺, Cu₃Cl₃⁺, etc. que apresentam intensidades relativas muito fracas como são mostradas na Tabela 6. Pode-se concluir que o SDS está adsorvido quimicamente na superfície do cobre. Este resultado confirma as medidas eletroquímicas e de espectroscopia Raman “in situ”.

As Figuras 70 A e 70 B mostram os espectros de massas “ex situ” do eletrodo de cobre em meio de $\text{HCl } 1 \text{ mol L}^{-1} + \text{BTAH } 2.10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$. Observam-se os picos dos complexos CuCl_2^- , Cu_2Cl_3^- , CuClBTA^- e BTAH_2^+ na superfície do eletrodo de cobre; as intensidades relativas são apresentadas na Tabela 24. Verifica-se que o benzotriazol está adsorvido quimicamente na superfície do cobre através do cloro complexo com BTAH.

A Figuras 71 A e 71 B mostram os espectros de massas “ex situ” do eletrodo de cobre em meio de $\text{HCl } 1 \text{ mol L}^{-1} + \text{SDS } 1.10^{-3} \text{ mol L}^{-1} + \text{BTAH } 2.10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$.

Verifica-se pelas Figuras 71 A e 71 B, a presença do ânion dodecilsulfato e do cátion BTAH_2^+ respectivamente na superfície do cobre, e suas intensidades relativas são apresentadas na tabela 24. Este resultados confirmam o efeito sinérgico já observado pelas medidas eletroquímicas e espectroscópicas Raman “in situ”. No entanto, a presença do SDS, em meio de HCL, é menos nítida se confundindo com o próprio ruído. Neste meio o destaque se dá para os cloro complexos de cobre.

Figura 70. Espectros de massas “ex situ” do cobre mergulhado em meio de $\text{HCl } 1 \text{ mol L}^{-1}$ + $\text{BT}_A\text{H } 2.10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ nas regiões: A- na região dos ânions e B- região dos cátions.

Figura 71. Espectros de massas “ex situ” do eletrodo de cobre em meio de $\text{HCl } 1 \text{ mol L}^{-1}$ + $\text{SDS } 1.10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ + $\text{BTAH } 2.10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ nas regiões: A- na região dos ânions e B- região dos cátions.

Tabela 24. Intensidades relativas das espécies SDS 1.10^{-3} mol L⁻¹, BTAH 2.10^{-4} mol L⁻¹ e na mistura SDS +BTAH adsorvidos no cobre em meio de HCl 1 mol L⁻¹.

Espécie	Massa medida/uma	Intensidade Relativa/ %		
		SDS	BTAH	SDS + BTAH
Cu ⁺	62,91917	100,0	100,0	100,0
CuCl ⁺	97,88534	2,2		
Cu ₂ ⁺	125,83991	2,5		
Cu ₂ Cl ⁺	160,68532	1,7		
Cu ₃ ⁺	188,76951	2,8		
Cu ₃ Cl ₂ ⁺	258,70313	36,7		
Cu ₃ Cl ₃ ⁺	293,66579	2,5		
Cu ₄ Cl ₃ ⁺	356,59985	1,9		
CuClSOSH ⁺	364,60301	4,5		
Cu ₅ Cl ₄ ⁺	454,44748	1,5		
CuCl ₂ ⁻	134,83462	3,2	25,7	20,2
CuCl ₃ ⁻	170,02516		1,9	
Cu ₂ Cl ₃ ⁻	230,69110	4,1	53,1	
Cu ₃ Cl ₄ ⁻	328,57722	34,6	2,7	16,3
Cu ₄ Cl ₅ ⁻	428,45438	2,4		
BTA ⁻	118,04646		0,9	
CuClBTA ⁻	218,00091		7,2	
NaBTAH ⁺	142,01642			1,2
C ₁₂ H ₂₅ OSO ₃ ⁻	264,68928	58,9		3,5
BTAH ₂ ⁺	121,39378		4,9	11,1592

CONCLUSÕES

1) Os estudos espectroeletroquímicos da interfase Cu/H₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹ na ausência e presença de SDS, BTAH e da mistura SDS+ BTAH permitiram tirar as seguintes conclusões:

- 1.- A cmc do SDS em meio de H₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹ é igual a $1,2 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹.
- 2.- O SDS não modifica o E_{corr} da interfase Cu/H₂SO₄ mas facilita a dissolução do óxido formado ao ar.
3. A mudança da temperatura no intervalo de 25 °C a 55 °C não afeta o E_{corr} , tanto na ausência quanto na presença de SDS.
4. A dissolução do filme formado ao ar é controlada por transporte de massa, ao menos parcialmente, tanto na ausência quanto na presença de SDS.
5. A constante de equilíbrio de adsorção (K_{ads}) experimental do SDS é $1,7 \times 10^3$ L mol⁻¹ e $\Delta G^{\circ}_{\text{ads}} = -18,4$ kJ/ mol, sugerindo adsorção química. A constante de equilíbrio de adsorção do SDS é maior quando a superfície está livre de óxidos.
6. O SDS aumenta a energia de ativação para a reação de dissolução do cobre, tanto a baixas quanto a elevadas sobretensões.
7. O SDS inibe a reação H⁺/H₂ quando se emprega o EDR de cobre em soluções aeradas de H₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹.
8. O SDS inibe a redução do oxigênio na faixa de potencial compreendida entre - 100 mV e - 510 mV vs. ECS, mas não modifica os patamares de transporte de massa do O₂.

9. O efeito do SDS nos processos que ocorrem na interfase é menor quando se emprega convecção forçada.
10. O SDS não afeta o mecanismo de dissolução anódica do cobre em toda a faixa de potenciais investigada, a baixas e altas sobretensões.
11. O SDS apresenta efeito sinérgico sobre a ação inibidora do BTAH quando se emprega eletrodo parado e em soluções aeradas naturalmente. O efeito sinérgico da mistura SDS + BTAH é significativo a sobretensões elevadas.
12. O SDS está adsorvido na superfície do eletrodo de cobre através da cabeça polar e pela cadeia hidrocarbônica apolar na ausência do BTAH. Na presença do BTAH os resultados experimentais sugerem uma reorientação da espécies adsorvidas.
13. O SDS compete com o inibidor BTAH na adsorção de sítios ativos no potencial de circuito aberto.
14. No E_{corr} e a potenciais mais positivos do que este, o benzotriazol se adsorve formando o filme polimérico $[\text{Cu(I)BTA}]_n$, e a potenciais mais negativos se adsorve como a molécula BTAH.

II) Os estudos espectroeletroquímicos do eletrodo de cobre em meio de HCl 1 mol L⁻¹ na ausência e presença do 1.10⁻³ mol L⁻¹ SDS , 2.10⁻⁴ mol L⁻¹ BTAH e a mistura SDS + BTAH, permitem tirar as seguintes conclusões:

1. A cmc do SDS obtida é igual a 3x10⁻⁴ mol L⁻¹ em meio de HCl 1 mol L⁻¹.
2. O SDS, o BTAH e a mistura SDS + BTAH favorecem a dissolução do óxido formado ao ar.
3. A dissolução do óxido formado ao ar é controlada por transporte de massa.
4. O SDS, o BTAH ou a mistura SDS + BTAH apresentam a formação de um segundo filme, no potencial de circuito aberto.
5. O efeito do SDS só é observado quando o eletrodo está parado e em meio aerado.
6. O SDS, BTAH e a mistura SDS + BTAH exercem ação inibidora para a reação H⁺/H₂ em todas as concentrações estudadas.
7. O efeito sinérgico da mistura SDS + BTAH foi verificado na região catódica (- 750 mV e - 600 mV vs. ECS); e na anódica (-100 e - 60 mV vs. ECS), e o efeito inibidor apenas do SDS foi observado a sobretensões anódicas elevadas (+ 130 mV vs. ECS).
8. A adsorção do SDS se dá pela parte hidrofílica (OSO₃⁻) assim como pela parte hidrofóbica (CH). O SDS se encontra adsorvido na superfície do eletrodo de cobre através da partes hidrofílica e hidrofóbica também, quando o BTAH está presente.

9. O SDS e o BTAH se adsorvem simultaneamente na superfície do cobre. A mistura SDS-BTAH favorece a adsorção do BTAH e permite, também, a presença de cloro complexos.
10. O SDS está adsorvido quimicamente na superfície do cobre formando complexos com o Cu(I). O BTAH está adsorvido quimicamente na superfície do cobre através de cloro complexo, e do cátion BTAH_2^+ .
11. O SDS se adsorve sobre mais de um sítio ativo ($n = 1,2$), com $K_{\text{ads}} = 5 \times 10^4 \text{ L mol}^{-1}$ e $\Delta G_{\text{ads}}^\circ = 27 \text{ kJ mol}^{-1}$.
12. Dentro da precisão experimental da medida de intensidade SERS, o óxido cuproso se dissolve completamente em meio de HCl 1 mol L^{-1} .
13. A maior presença na interfase do BTAH_2^+ , além do ânion dodecilsulfato, reforça a idéia de formação de pares iônicos.

Referências Bibliográficas

1. J. F. Rusling; *"Molecular aspects of electron transfer at electrodes in micellar solutions"* Colloids and Surfaces 123-124, 81-88, 1997.
2. S. M. Reshetnikov; *"Mechanism Of Inhibition Of Cathodic Evolution Of Hydrogen On Nickel By Quaternary Ammonium Salts"*; Protect. Metals., 16, 5, 503-506, 1980.
3. A. N. Correia, S. T. Gouveia, B. F. Romero, P. De Lima Neto; *"Ação De Surfatantes Na Cinética De Corrosão Metálica"*; Química Nova, 16, 6, 524-528, 1993.
4. N. Hajjaji, I. Rico, A. Srhiri, A. Lattes, M. Soufiaoui, A.B. Bachir; *"Effect Of N-Alkylbetaines On The Corrosion Of Iron In 1M HCl Solution"*; Corrosion Science, 49, 4, 326-334, 1993.
5. G. N. Mu, T. P. Zhao, M. Liu, T. Gu; *"Effect of metallic Cations on Corrosion Inhibition of an Anionic Surfactant for Mild Steel"*, Corrosion Science, 52, 11, 853-856, 1996.
6. H. Luo, Y. C. Guan, K. N. Han; *"Inhibition of Mild Steel Corrosion by Sodium Dodecyl Benzene Sulfonate and Sodium Oleate in Acidic Solutions"* Corrosion Science, 54, 8, 619-627, 1998.
7. Y. Ling, Y. Guan, K. N. Han; *"Corrosion Inhibition of Copper with Benzotriazole and Other Organic Surfactants"*, Corrosion Science, 51, 5, 367-375, 1995.
8. V.M. Munteanu, M. Maftai, F.P.E. Vusuiox.- Rom. RO 83,858 (C.C23CI/080), 30 May, 1984, Appl. 105,988,17 Dec 1981;2pp.
9. S. Nowak; H. Et Al. Guensschel.- DD 211,242 (Ci. C23F11/04). 04 jul 1984; Appl. 239,305,26 Apr 1982, 12pp.

10. R. F. V. Villamil, "*Efeito Do Dodecilsulfato De Sódio Em Diferentes Interfaces Eletroquímicas Metal-Solução Eletrolítica*", Dissertação de Mestrado do IQUSP, Março 1996.
11. M. F. P. Lamas, "*Estudos eletroquímicos do gálio em meio alcalino*" Dissertação de Mestrado do IQUSP, 1997.
12. M. M. P. Da Silva, "*Estudo comparativo do comportamento eletroquímico do níquel e do cobre em ausência e presença de surfatantes aniônicos*", dissertação de Mestrado do IQUSP, 1997.
13. S. L. F. A. Costa, S. M. L. Agostinho; "*Electrochemical Behavior Of Copper In 0,5 M H₂SO₄ Solution In The Absence And Presence Of Fe(III) And Benzotriazole (BTAH)*". Corrosion, 45, 6, 472, 1989.
14. S. L. F. A. Costa, S. M. L. Agostinho, H. C. Chagas, J.C. Rubim; "*Inhibiting action of Benzotriazole On Copper Corrosion In "Deaerated Sulfuric Acid Containing Ferric Ions By Rotating Disk Electrode, Fluorescence And Raman Spectrocopies"*". Corrosion 43, 3, 149, 1987.
15. S. L. F. A. Costa, S. M. L. Agostinho; "*Electrochemical Behavior Of Copper In Desaturated 1 M HCl Solutions In The Absence And Presence Of Fe(III) And Benzotriazole (BTAH)*". J. Electroanal. Chem., 296, 203, 1990.
16. A. Frignani, L. Tommesani, M. Fogagnolo; "*Influence of the chain on the protective effects of 1,2,3- benzotriazole towards copper corrosion. Part I: inhibition of the anodic and cathodic reactions*". Corrosion Science, 41, 6, 1205, 1999.
17. Y. -Z, Hao, M. Z. Yang, G. -D. Zhou; "*The effects of chloride ions and benzotriazole on photoresponses of copper electrodes*" Thin Solid Films, 347, ½, 289, 1999.

18. D. Papapanayiotou, H. Deligianni, R.C. Alkire; "*Effect of benzotriazole on the Anisotropic Electrolytic Etching of Copper*", J. Electrochemical Society, 145, 9, 3016, 1998.
19. L. Tommesani, G. Brunoro, M. Dal Colle; "*On the protective action of 1,2,3,-benzotriazole derivative films against copper corrosion*", Corrosion Science, 39, 7, 1221, 1997.
20. R. M. Souto, V. Fox, S. Gonzalez; "*Some experiments regarding the corrosion inhibition of copper by benzotriazole and potassium ethyl xanthate*", J. Electroanalytical Chemistry, 411, 1/2, 161, 1996.
22. A. D. Modestov, G.-D Zhou, D. P. Schwinsberg; "*A study of the electrochemical formation of Cu(I)-BTAH films on copper electrodes and the mechanism of copper corrosion inhibition in aqueous chloride/benzotriazole solutions*", Corrosion Science, 36, 11, 1931, 1994.
23. S. L. F. A. da Costa e S. M. L. Agostinho, 8^a Reunion Latinoamericana de Electroquímica y Corrosion, Cordoba, Argentina, 1988.
24. S. L. F. A. da Costa, S. M. L. Agostinho e K. Nobe, "*Totating Ring-Disk electrode studies of Cu-Zn Alloy electrodisolution en 1 M HCP*", J. Electrochemical Society, 140, 12, 3483-3487 1993.
25. F. Ammeloot, C. Fiaud, E. M. M. Sutter; "*Characterization of the oxide layers on a Cu-13Sn alloy in a NaCl aqueous solution without and with 0.1 M benzotriazole. Electrochemical and photoelectrochemical contributions*", Electrochimica Acta, 44, 15, 2549, 1999.
26. D. Altura, K. Nobe; "*Hydrogen Evolution on copper in H₂SO₄ containing Benzotriazole*" Corrosion, 28, 9, 345-347, 1972.

35. Ho Yeung, H. Chan, M. J. Weaver; "*A vibrational Structural analysis of Benzotriazole Adsorption and Phase Film Formation on Copper Using Surface-Enhanced Raman Spectroscopy*", *Langmuir*, 15, 3348-3355, 1999.
36. W. Roth, D. Spangenberg, M. Schmitt; "*The relative stability of benzotriazole tautomers determined by a rotational band contour analysis of the N-H stretching vibration*", *Chemical Physics*, 248, 1, 17, 1999.
37. M. R. Vogt, R. J. Nichols, R. J. Behm; "*Benzotriazole Adsorption an inhibition of Cu (100) Corrosion in HCl: A combined in situ STM and in Situ FTIR Spectroscopy Study*", *J. Physical Chemistry*, 102, 30, 5859, 1998.
38. M. Metikos-Hukovic, R. Babic, A. Marinovic; "*Spectrochemical characterization of benzotriazole on copper*", *J. Electrochemical Society*, 145, 12, 4045, 1998.
39. K. T. Carron, G. Xue, L. M. Lewis; "*A Surface Enhanced Raman Spectroscopy Study of the Corrosion-Inhibiting Properties of Benzimidazole and Benzotriazole on Copper*", *Langmuir*, 7, 1, 2, 1991.
40. R. F. V. Villamil, I. V. de Sousa, S. M. L. Agostinho, *Anais do 18º Congresso da Associação Brasileira de Corrosão (ABRACO)*; "*Efeito sinérgico do benzotriazol e do dodecilsulfato de sódio na inibição da corrosão do aço 304 em ácido sulfúrico 2 M*", 1, 186-193, 1995.
41. A. Frignani, M. Fonsati, G. Brunoro; "*Influecne of the alkyl chain on the protective effects of 1,2,3-benzotriazole towards copper corrosion*", Part II: Formation and Characterization of The Protective Films, *Corrosion Science*, 41, 6, 1217, 1999.

42. D. P. Schweinsberg, S. E. Bottle, V. Otieno-Alego; "*A near-infrared FT-Raman (SERS) and electrochemical study of the synergistic effect of 1-[1'2'-dicarboxy]ethyl-benzotriazole and KI on the dissolution of copper in aerated sulfuric acid*", J. Applied Electrochemistry, 27, 2, 161-168, 1997.
43. G. Xue, Y. Lu, Gaoquan Shi; "*SERS studies of synergetic effect in corrosion inhibition of Cu by a two-component inhibitor system of polyvinylimidazole and benzimidazole*", Applied Surface Science, 74, 37-41, 1994.
44. E. Mattsson e J. O. M. Bockris; "*Galvanostatic Studies of the Kinetics of the Deposition and Dissolution of copper + copper Sulphate System*" Trans. Faraday Soc., 40, 1586-1601, 1959.
45. Q. J. M. Slaiman, W. J. Lorenz; "*Investigation of the Kinetics of Cu/Cu(II) Electrode Using the Galvanostatic Fouble Pulse Method*", Electrochim Acta, 19, 791-798, 1974.
46. Z. D. Stankovic; "*The integral Capacitance, Kinetics and Mechanism of Cu/Cu(II) System in Sulphuric Acid Media*", Electrochim Acta, 28, 109-112, 1983.
47. T. N. Andersen, M. H. Chandehari e H. Eyring; "*The Electrochemical Reduction of Oxygen on Copper in Dilute Sulphuric Acid Solution*", Corrosion Science, 16, 126-135, 1976.
48. A. Agostini, E. Schmidt, W. J. Lorenz; "*A Rotating Ring-Disk Study of Dissolved Cu (I) at the Cu/Cu(II) Electrode in Sulphate Media*", Electrochim. Acta., 34, 1243-1248, 1989.
49. G. G. O. Cordeiro, "*Estudo da dissolução anódica do cobre em meio ácido via técnica de impedância eletroquímica*", Dissertação de mestrado da UFRJ, 1991.

50. G. G. O. Cordeiro, O. E. Barcia and O. R. Mattos; "*Copper electrodisolution Mechanism in a 1 M sulphate medium*", *Electrochimica Acta*, 38, 2/3, 319, 1993.
51. E. D'Elia, Dissertação de Mestrado; "*Estudo eletroquímico da inibição do cobre em H_2SO_4 1 M pelo Benzotriazol (BTAH)*", Rio de Janeiro, R. J., 1992.
52. R. Babic, M. Metikos-Hukovic, M. Loncar; "*Impedance and Photoelectrochemical Study of Surface Layers on Cu and Cu-10Ni in Acetate Solution Containing Benzotriazole*", *Electrochimica Acta*, 44, 14, 2413, 1999.
53. G. Zhou, S. Cai, L. Song; "*A comparative study of the inhibition effects of benzotriazole na 6-aniline- 1, 3, 5 –triazine- 2, 4-dithiol monosodium salt on the corrosion of copper by potentiodynamic polarization, AC impedance and surface-enhanced Raman spectroscopic techniques*", *Applied Surface Science*, 52, 3, 227, 1991.
54. R. Youda, H. Nishihara , K. Aramaki; "*SERS and Impedance study of the equilibrium between complex formation and adsorption of benzotriazole and 4-hydroxybenzotiazole on a copper electrode in sulphate solutions*" *Electrochimica Acta*, 35, 6, 1011, 1990.
55. O. R. Mattos, Thèse de doctorat D'État; Université Pierre et Marie Curie – Paris 6, France, 1981.
56. O. R. Mattos "*Caracterização dos processos de eletrodo com auxílio da técnica de impedância eletroquímica*", Apostila, COPPE/UFRJ.
57. C. Gabrielli, M. Keddam, O. R. Mattos, H. Takenouti; "*Charge Transfer Resistance measurements by Galvanostatic double Pulse and Impedance Methods*", *J. Electroanal. Chem*, 117,147-153, 1981.

58. V. Bouet, C. Gabrielli, G. Maurin; "*Application of electrochemical impedance analysis to the characterization of mass transfer in a submerged impinging jet cell*", J. Electroanal. Chem., 340, 1/2, 325, 1992.
59. O. E. Barcia, O. R. Mattos, N. Pébère, B. Tribollet, "*Anodic dissolution of metals under mass transport control*", Electrochimica Acta, 41, 7/8, 1385-1391, 1996.
60. C. Gabrielli, M. Keddam; "*Contribution of electrochemical impedance spectroscopy to the investigation of the electrochemical kinetics*", 41, 7/8, 957, 1996.
61. O. E. Barcia, O. R. Mattos, N. Pebere; "Mass-Transport Study for the electrodisolution of Copper in 1 M-Hydrochloric Acid Solution by Impedance", J. Electrochemical society, 140, 10, 2825, 1993.
62. A. M. O. Brett, C. M. A. Brett; "*Electroquímica: Principios, Métodos, e Aplicações*", Almedina, Coimbra, 1996.
63. V. V. Losev; "*Modern Aspects of electrochemistry*", 7, 314, Editado por B.G. Conway e J. O'M Bockris, Plenum Press, N.Y., 1972.
64. M. M. A. Pessoa, "*Ação da 1,10 fenantrolina sobre o comportamento eletroquímico do cobre em meio de ácido sulfúrico*" tese de doutorado do IQUSP , 1992.
65. Y. C. Wu, P. Zhang, H.W. Pickering, "*Effect of KI on Improving Copper Corrosion Inhibition efficiency of Benzotriazole in Sulfuric Acid Electrolytes*", J. Electrochem. Soc., 140, 10, 2791, 1993.
66. D. P. Schweinsberg, S. E. Bottle, T. Notoya, "A near- infrared FT-Raman (SERS) and electrochemical study of the synergistic effect of 1-[1',2'-dicarboxy]ethyl]-benzotriazole and KI on the dissolution of copper in aerated sulfuric acid", J. Applied electrochem., 27, 2, 161, 1997.

67. D. Thomns, J. C. Silva; "*Anodic Behavior of Copper in Chloride/Tolytriazole and Chloride/Benzotriazole Solutions*", Corrosion Science, 53, 1, 16-25, 1997.
68. M. Fleischmann, P. J. Hendra, A. J. McQuillam; Chem. Phys. Lett., 26, 123, 1974.
69. D. L. Jeanmaire, R. P. Van Duyne; J. Electroanal. Chem., 26, 123, 1977.
70. M. G. Albrecht, J. A Creighton; J. Am. Chem. Soc., 84, 1, 1977.
71. M. Fleischmann, I. R. Hill, G. Mengoli, M. M. Musiani, & Akhavan; J. Electrochim. Acta, 30, 879, 1985.
72. P. Corio; "A contribuição do Mecanismo de Transferência de carga para o efeito SERS em Interfaces Eletroquímicas", Tese de Doutorado, IQUSP, 1998.
73. J. E. Pemberton, S. L. Joa; "*Water and electrolyte structure at Ag electrodes in nonaqueous butanol solution using surface-enhanced Raman Scattering*"; J. Electroanal. Chem. 378, 1/2 149,21, 1994.
74. R. J. Aroca; "Vibrational Spectroscopy (SERS and SERRS), J. Mol. Struc. 292, 17-28, 1993.
75. I. Nabiev, I. Chourpa, M. Manfait; "Review: *Application of Raman and Surface-enhanced Raman Scattering spectroscopy in medicine* ", J. Raman Spec. 25, 13, 1994.
76. P. Corio, J. C. Rubim, R. Aroca; "*On the contribution of the Herzberg-Teller Mechanism in the Surface Enhanced Raman Intensities of Iron Phthalocyanine Adsorbed on a Silver Electrode*", 14, 15, 4162, 1998.
77. R. P. Sperline; "*Infrared spectroscopic study of the crystalline phases of sodium dodecyl sulfate*"; Langmuir, 13, 3715-3715, 1997.

78. R. P. Sperline, Y. Song, H. Freiser; *"Temperature Dependent Structure of Adsorbed Sodium Dodecyl Sulfate at the Al_2O_3 /Water Interface"*, *Langmuir*, 13, 3727-3732, 1997.
79. R. P. Sperline, Y. Song, H. Freiser; *"Fourier Transform Infrared Attenuated Total Reflection Spectroscopy Linear Dichroism Study of Sodium Dodecyl Sulfate Adsorption at the Al_2O_3 / Water Interface Using Al_2O_3 -Coated Optics"*, *Langmuir*, 9, 2183-2191, 1992.
80. R. P. Sperline, Y. Song, H. Freiser; *"Fourier Transform Infrared Attenuated Total Reflection Spectroscopy Linear Dichroism Study of Sodium Dodecylbenzenesulfonate Adsorption at the Al_2O_3 / Water Interface Using Al_2O_3 -Coated Optics"*, *Langmuir*, 10, 37-44, 1994.
81. R. P. Sperline, Y. Song and H. Freiser; *"FTIR-ATR study of the co-adsorption of benzophenone with sodium dodecyl sulfate and sodium dodecylbenzenesulfonate using Al_2O_3 -coated optics"*, *Colloids Surfaces, A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 93, 111-126, 1994.
82. P. Somasundaran, J. T. Kunjappu, C. V. Kumar, J. T. Nicholas and J. K. Barton; *"Excited-state Resonance Raman Spectroscopy as a Probe of Alumina-Sodium Dodecyl Sulfate Hemimicelles"*; *Langmuir*, 5, 215-218, 1989.
83. C. D. Bain, P. D. Davies and R. N. Ward; *"In-situ Sum-Frequency Spectroscopy of Sodium Dodecyl Sulfate and Dodecanol Coadsorbed at a Hydrophobic Surface"*, *Langmuir*, 10, 2060-2063, 1994.
84. S. M. Kreisig, A. Tarazona, E. Koglin, and M. J. Schwuger; *"In Situ analysis of Cationic Surfactants on Electrode surfaces by FT-SERS Microprobe Spectroscopy. I. Adsorption of Cetylpyridinium Bromide"*, *Langmuir*, 12, 5279-5288, 1996.

85. S. Sun, R. L. Birke, J. R. Lombardi; “ *Surface-Enhanced Raman Spectroscopy of Surfactants on Silver electrodes*”, J. Phys. Chem. 94, 2005-2010, **1990**.
86. M. V. Buchanan, M. B. Comisarow; “*Principles and Features of Fourier Transform Mass Spectrometry*”, 192nd Meeting of the American Chemical Society, Anaheim, California 7, 12, 1-20, **1986**.
87. A. G. Marshall, T. C. L. Wang, L. Chen, T. L. Ricca; “*New Excitation and Detection Techniques in Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance Mass spectrometry*”, 192nd Meeting of the American Chemical Society, Anaheim, California 7, 12, 21-33, **1986**.
88. G. P. Power and I. M. Ritchie; *Electrochim. Acta*, 26, 1973, **1981**.
89. J. M. Maciel; “*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, **1996**.
90. H. Aranha; “*Viabilidade do emprego do inibidor de corrosão benzotriazol para o aço inoxidável 304 em banhos de decapagem utilizados em indústrias siderúrgicas*”, Tese de Doutorado, São Paulo, **1998**.
91. J. O. M. Bockris , M. Enyo; *Trans. Faraday Soc.*, 58, 1187-1202, **1962**.
92. D. Smith, D. E. Irish, P. Kedzierzawski and J. Augustynski; “*A surface enhanced Raman Scattering study of the intermediate and poisoning species formed during the electrochemical reduction of CO₂ on Copper*”, *J. Electrochem. Soc.*, 144, 4288-4296, **1997**.
93. A. Kudelski, W. Grochala, M. JanikCzachor, J. Bukowska, A. Szummer and M. Dolata; “*Surface-enhanced Raman scattering (SERS) at copper (I) oxide*”, *J. Raman Spectrosc.*, 29, 431, **1998**.

94. R. Dornhaus and R.K. Chang, *Solid State Commun.*, 34, 811, 1980.
95. B. Pettinger and H. Wetzel, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, 85, 473, 1981.
96. G. Niaura and A. Malinauskas, "Surface-Enhanced Raman Scattering from Chloride on copper electrodes", *Chem Phys. Letters*, 207, 455-460, 1993.
97. W. J. Barreto, P. S. Santos and J. C. Rubim, "SERS of the bis (4,5-dimercapto- 1,3-dithiole-2-thionato) nickelate (III) complex ion and of its inclusion compound in γ -cyclodextrin adsorbed on a silver electrode", *Vibrat. Spectrosc.*, 6, 87-93, 1994.
98. Y. Moroi; "Micelles, Theoretical and Applied Aspects", Plenum Press, New York And London, 1992.
99. Y. Moroi, N. Yoshida; "A New Approach to Micellization Parameters: Its Application to Sodium Dodecyl Sulfate Micelle", *Langmuir* 13, 3909-3912, 1997.
100. K. T. Carrom, Gi Xue, M. L. Lewis; "A Surface Enhanced Raman Spectroscopy Study of the Corrosion-Inhibiting properties of Benzimidazole and Benzotriazole on Copper", *Langmuir*, 7, 2-4, 1991.
101. A. Albert, R. Goldacre and J. Phillips. *J. Chem. Soc.*, p.2240, 1948.
102. C. Cachet, I. Epelboin, M. Keddam e R. Wiart; *Electroanal. Chem.* 100, 899-908, 1983.